



**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"
FACULDADE DE ENGENHARIA DE ILHA SOLTEIRA
DEPARTAMENTO DE FÍSICA E QUÍMICA
PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS**

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO DO PROCESSO DE
ADSORÇÃO DE FILMES DE NANOCOMPÓSITOS DE
PVDF/ARGILA**

LUIZ AFFONSO SOUZA FARIA

**Ilha Solteira - SP
Dezembro/2015**



**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
FACULDADE DE ENGENHARIA DE ILHA SOLTEIRA
DEPARTAMENTO DE FÍSICA E QUÍMICA
PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS**

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO DO PROCESSO DE
ADSORÇÃO DE FILMES DE NANOCOMPÓSITOS DE
PVDF/ARGILA**

LUIZ AFFONSO SOUZA FARIA

Orientadora: Prof. Dr^a. Mirian Cristina dos Santos

Co-orientador: Prof. Dr. Luiz Francisco Malmonge

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia - UNESP - Campus de Ilha Solteira, para obtenção do título de Mestre em Ciências dos Materiais.

Área de conhecimento: Química dos Materiais.

**Ilha Solteira - SP
Dezembro/2015**

FICHA CATALOGRÁFICA
Desenvolvido pelo Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação

- F224s Faria, Luiz Affonso Souza .
Síntese, caracterização e estudo do processo de adsorção de filmes de nanocompósitos de PVDF/argila / Luiz Affonso Souza Faria. -- Ilha Solteira: [s.n.], 2015
61 f. : il.
- Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira. Área de conhecimento: Química dos Materiais, 2015
- Orientador: Mirian Cristina dos Santos
Co-orientador: Luiz Francisco Malmonge
Inclui bibliografia
1. Membrana fibrosa. 2. Fiação por sopro. 3. PVDF. 4. Argila K10.
5. Adsorção de metais.



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
CAMPUS DE ILHA SOLTEIRA
FACULDADE DE ENGENHARIA DE ILHA SOLTEIRA

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO: Síntese, caracterização e estudo do processo de adsorção de filmes de nanocompósitos de PVDF/argila

AUTOR: LUIZ AFFONSO SOUZA FARIA

ORIENTADORA: Profa. Dra. MIRIAN CRISTINA DOS SANTOS

CO-ORIENTADOR: Prof. Dr. LUIZ FRANCISCO MALMONGE

Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de Mestre em Ciência dos Materiais ,
Área: QUÍMICA DOS MATERIAIS, pela Comissão Examinadora:

Prof. Dra. MIRIAN CRISTINA DOS SANTOS
Departamento de Química Analítica / Instituto de Química de Araraquara

Prof. Dr. JOSÉ ANTONIO MALMONGE
Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira

Profa. Dra. ANDREA PIRES FERNANDES
Instituto de Química e Biotecnologia (IQB) / Universidade Federal de Alagoas

Data da realização: 18 de dezembro de 2015.

Com amor à minha família, que sempre me apoiou
em todos os momentos da minha vida.

Aos meus pais Donizeti, Luiz Carlos e Lucimeire
Pelo amor e compreensão...

Aos meus irmãos, João Octavio e Luiz Gustavo.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar queria agradecer a Deus, por ter me dado forças para enfrentar os desafios da vida. Mesmo quando não somos fiéis, Ele jamais nos abandona.

Agradeço aos meus pais, pela paciência em minhas decisões, compreensão pelos meus erros (que não foram poucos) e acertos. Aos meus irmãos, mesmo apesar da distância, sempre estaremos juntos. “Não tenho palavras para expressar toda a gratidão e amor que tenho por vocês”.

Aos meus avós paternos e maternos que deram muitos conselhos durante esse período de pós - graduação.

A minha família tios, tias, primos e primas que sempre me ajudaram e de maneira a especial ao meu tio Claudinei (*in memoriam*), pois através do senhor aprendi a valorizar mais nossa família e que unidos seremos mais fortes, pois como diz a letra: "A minha família é benção do Senhor, me ensina a tratar minha família com amor edifica minha casa para o Teu louvor, a minha família é um presente do Senhor..."

A Prof^a. Dra. Mirian Cristina dos Santos, pela paciência, ensinamentos e principalmente pelos "puxões de orelha" mesmo à distância.

Ao Prof. Dr. Luiz Francisco Malmonge pela co-orientação, conselhos, amizade e até as chamadas de atenção que me fizeram refletir.

A todos os professores e alunos do grupo de polímeros em especial ao Ms. Lincon Zadorosny, Ms. Alex Otávio Sanshes e as minhas pequenas no tamanho, mas grande em sabedoria Nádia Souza e Ana Caroline Soncin que foram vitoriosos em me aturar (algo que não é fácil).

Aos professores do Departamento de Física e Química da UNESP de Ilha Solteira pela atenção e amizade.

Aos amigos e amigas que fiz durante esse período de pós - graduação aqui na universidade em especial Mariana, Maiara, Vanessa, Luciano, Danilo "Menino Dan", Eduardo, Isaac, Felipe "Coveiro", Eder "Risada" e Maykon "Mika" o meu muito obrigado por tudo galera.

A galera da república "Vô Nela" Alexsander "Bocão", Tiago "Enéias", Willian e Fernando "Toca". Muito obrigado por me agregarem na república, pelas parcerias nos estudos. Também agradeço à moradora mais especial da casa, a pequena grande Aika, por nossos "Coopers" nos fins de tarde.

Não posso esquecer - me de agradecer as meninas da república "Nada Santa" Fernanda Franco, Julianne "Rolinha", Thais Lana "Risólis", Thaisla "Detenta", Nataly "Isaura" e Naiara "Trupika" e aos agregados Izabela "Menina do Pé Sujo" e Leonardo. Muchas gracias por me aturarem 24 horas por dia nos últimos meses, amo cada um de vocês (mentiraaaaaaaaa).

A Universidade Estadual Paulista por ter me oferecido as condições para realizar este trabalho.

Por fim, à agência de financiamento CAPES, que tornou a pesquisa viável.

***"Quanto menos pessoas souberem de sua
vida e seus projetos, mais feliz e bem
sucedido você será."
(Evandro Guedes)***

RESUMO

Este trabalho consiste na preparação de filmes por meio de soluções contendo poli(fluoreto de vinilideno) – PVDF dissolvido em N, N Dimetilformamida (DMF) e material cerâmico como argila montmorilonita (K10), pelo método de Fiação por Sopros em Solução (FSS). As partículas de argila foram introduzidas como um aditivo para filmes de PVDF. Os filmes obtidos foram caracterizados por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), que mostrou que a introdução da argila ao PDVF não afetou a sua morfologia, as mesmas se apresentaram aleatoriamente dispersas, homogêneas, e sem uma direção preferencial. Os resultados obtidos por Difratação de Raio – X (DRX) mostrou pico mais intenso em $2\theta = 20,8^\circ$ característico da fase β polar e um ombro em $2\theta = 18,8^\circ$ característico da fase cristalina α do PVDF, porém para argila K10 apresenta um pico em $2\theta = 8,9^\circ$ correspondendo a um espaçamento basal de $9,9 \text{ \AA}$ e outros picos correspondentes ao mineral muscovita e também referente ao quartzo. Análises termogravimétricas (TGA) revelaram que o PVDF possui um comportamento estável até próximo de 420°C , para argila a perda ocorre abaixo de 120°C devido às moléculas de água e também a desidroxilação argilomineral. A determinação do pH_{PCZ} é o ponto onde a curva experimental de $\text{pH}_{\text{final}} \times \text{pH}_{\text{inicial}}$ encontra a reta correspondente ao $\text{pH}_{\text{final}} = \text{pH}_{\text{inicial}}$, assim o ponto obtido foi de 6,57, pois neste ponto a carga da superfície do material é zero. A Espectrometria de Absorção Atômica de Alta Resolução com fonte contínua (HR – CS AAS - do inglês: High - resolution Continuum Source Atomic Absorption Spectrometry) foi utilizada para determinar a concentração dos íons metálicos de Pb e Cu nos estudos de adsorção. As concentrações das soluções em contato com o material PVDF/Argila k10 foram medidas para a determinação da capacidade de adsorção através de isotermas com diferentes concentrações molares dos íons metálicos. No estudo de adsorção de Pb e Cu, ambos apresentaram capacidade máxima de adsorção pelo adsorvente ($N_f^{\text{máx}}$) foram satisfatórios, no qual os valores $N_f^{\text{máx}}$ (teórico) estiveram próximos do N_f (experimental) de $0,1804 \times 10^{-5}$ para o Cu e de $0,2416 \times 10^{-5}$ para o Pb e que o tempo necessário para que o equilíbrio fosse atingido é de 10h. O estudo cinético revelou que os dados experimentais no meio aquoso e seus respectivos íons metálicos podem ser descrito pelo modelo pseudo - segunda - ordem com um coeficiente de determinação (R^2) de 0,9992 para o Pb e 0,9994 para o Cu.

Palavras chaves: Membrana Fibrosa. Fiação por Sopros. PVDF. Argila K10. Adsorção de Metais

ABSTRACT

This work is the preparation of films by means of solutions containing poly (vinylidene fluoride) - PVDF dissolved in N, N-dimethyl formamide (DMF) and ceramic material such as montmorillonite clay (K10), the wiring method Blow solution (FSS). The clay particles were introduced as an additive to PVDF films. The films were characterized by scanning electron microscopy (MEV), which showed that the introduction of the clay PDVF did not affect their morphology, they performed randomly dispersed, homogeneous, and without a preferred direction. The results obtained by diffraction of ray - X (XRD) showed the most intense peak at $2\theta = 20,8^\circ$ characteristic of β -polar phase and one shoulder at $2\theta = 18,8^\circ$ characteristic of the α crystal phase of PVDF, but to present a K10 clay peak at $2\theta = 8,9^\circ$ corresponding to a basal spacing of $9.9 \text{ \AA}$ and other peaks corresponding to the mineral muscovite and also related to quartz. Thermogravimetric Analysis (TGA) revealed that the PVDF has a stable performance up to near 420°C to clay loss occurs below 120°C due to water molecules and also clay mineral dehydroxylation. The determination of pH_{PCZ} is the point where the experimental curve $\text{pH}_{\text{end}} \times \text{pH}_{\text{early}}$ finds the line corresponding to the $\text{pH}_{\text{end}} = \text{pH}_{\text{early}}$ therefore the point obtained was 6.57 because at this point the material surface charge is zero. The High - resolution Continuum Source Atomic Absorption Spectrometry (HR - CS ASS) it was used to determine the concentration of metallic Pb and Cu ion in the adsorption studies. The concentrations of the solutions in contact with the PVDF/K10 clay material were measured to determine the adsorption capacity through isotherms with different molar concentrations of metal ions. In the study of Pb and Cu adsorption, both showed adsorption capacity of the adsorbent ($N_f^{\text{máx}}$) were satisfactory in which values $N_f^{\text{máx}}$ (theoretical) were close to N_f (experimental) from 0.1804×10^{-5} to Cu and from 0.2416×10^{-5} to Pb and the time required for equilibrium to be reached is 10h. The kinetic study showed that the experimental data in the aqueous medium and the respective metal ions can be described by the model pseudo - second - order with a coefficient of determination (R^2) from 0.9992 for Pb and 0.9994 for Cu.

Keywords: Fibrous Membrane. Solution Blow Spinning. PVDF. Clay K10. Adsorção de Metais

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Mecanismo do processo de fiação por sopro em solução.....	18
Figura 2 - Bocal utilizado na FSS.....	19
Figura 3 - Monômero VDF e unidade repetitiva do PVDF.....	19
Figura 4 - PVDF semicristalino mostrando as regiões cristalinas lamelares com segmento normal a lamela.	20
Figura 5 - Representação das cadeias na fase α	21
Figura 6 - Representação das cadeias na fase β	22
Figura 7 - Estrutura esquemática da montmorilonita.	24
Figura 8 - Representação do fenômeno de adsorção.	25
Figura 9 - Tipos de isotermas de adsorção.	27
Figura 10 - Representação esquemática de um espectrômetro de HR-CS AAS, onde: (1) lâmpada de arco curto de xenônio, (2) lâmpada de neônio, (3) espelhos elipsoidais focalizadores, (4) atomizador, (5) fenda de entrada, (6) espelhos parabolóides, (7) prisma, (8) fenda intermediária ajustável, (9) rede <i>echelle</i> e (10) detector CCD.....	30
Figura 11 - Foto do aparato experimental.	34
Figura 12 - Frascos com as soluções de pH.	36
Figura 13 - Espectrômetro de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua ContrAA 300 (AnalytikJena [®] , Germany).....	37
Figura 14 - Micrografias obtidas por MEV do PVDF puro. Ampliações (a) 15000 vezes e (b) 400 vezes. Parâmetros experimentais: $\beta = 76 \mu\text{L}/\text{min}$, $D = 21 \text{ cm}$ e $P = 140 \text{ kPa}$. Na parte central têm-se a distribuição dos diâmetros das fibras com seus valores médios.	38
Figura 15 - Micrografias obtidas por MEV do compósito PVDF/argila contendo 10% de argila com ampliações: (a) 15000 vezes e (b) 400 vezes. Parâmetros experimentais: β	

= 76 $\mu\text{L}/\text{min}$, D = 21 cm e P = 140 kPa. Na parte central têm-se a distribuição dos diâmetros das fibras com seus valores médios.	39
Figura 16 - Micrografias obtidas por MEV do compósito PVDF/argila contendo 20% de argila com ampliações: (a) 15000 vezes e (b) 400 vezes. Parâmetros experimentais: β = 76 $\mu\text{L}/\text{min}$, D = 21 cm e P = 140 kPa. Na parte central têm-se a distribuição dos diâmetros das fibras com seus valores médios.	39
Figura 17 - Micrografias obtidas por MEV do compósito PVDF/argila contendo 30% de argila com ampliações: (a) 15000 vezes e (b) 400 vezes. Parâmetros experimentais: β = 76 $\mu\text{L}/\text{min}$, D = 21 cm e P = 140 kPa. Na parte central têm-se a distribuição dos diâmetros das fibras com seus valores médios.	40
Figura 18 - Micrografias obtidas por MEV do compósito PVDF/argila contendo 40% de argila com ampliações: (a) 15000 vezes e (b) 400 vezes. Parâmetros experimentais: β = 76 $\mu\text{L}/\text{min}$, D = 21 cm e P = 140 kPa. Na parte central têm-se a distribuição dos diâmetros das fibras com seus valores médios.	40
Figura 19 - Espectro de EDS do PVDF puro.	41
Figura 20 - Espectro de EDS da argila K10 pura.	41
Figura 21 - Espectro de EDS para a membrana PVDF/Argila 10%.....	42
Figura 22 - Espectro de EDS para a membrana PVDF/Argila 20%.....	42
Figura 23 - Espectro de EDS para a membrana PVDF/Argila 30%.....	43
Figura 24 - Espectro de EDS para a membrana PVDF/Argila 40%.....	43
Figura 25 - Difrátogramas de raios X da argila K10 pura e do filme de PVDF puro. ..	44
Figura 26 - Difrátogramas de raios X dos filmes dos compósitos de PVDF/argila com diferentes concentrações de argila.	45
Figura 27 - Curva de TGA para argila e os filmes de PVDF e PVDF/Argila 30%.....	45

Figura 28 - Isoterma apresentando o comportamento da adsorção da membrana PVDF/Argila (30% de argila em relação à massa do PVDF) sobre os íons Cu^{2+} em função do tempo.	50
Figura 29 - Isoterma apresentando o comportamento da adsorção da membrana PVDF/Argila (30% de argila em relação à massa do PVDF) sobre os íons Pb^{2+} em função do tempo.	50
Figura 30 - Ajuste ao modelo cinético de pseudo - primeiro ordem.	52
Figura 31 - Ajuste ao modelo cinético de pseudo - segunda ordem.....	53
Figura 32 - Determinação do pH_{PCZ} do PVDF/Argila k10.	48

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Principais diferenças entre adsorção física e química.	26
Tabela 2 - Dados das quantidades de PVDF, argila e DMF utilizados na preparação das soluções.	33
Tabela 3 - Composição química da MMT obtida por fluorescência de raios X FRX... ..	43
Tabela 4 - Valores de tempo de contato da membrana com a solução com suas massas, adsorção e a quantidade de íons adsorvidos Cu.	49
Tabela 5 - Valores de tempo de contato da membrana com a solução com suas massas, adsorção e a quantidade de íons adsorvidos de Pb.	49
Tabela 6 - Parâmetros dos modelos cinéticos pseudo - primeira ordem.	52
Tabela 7 - Parâmetros dos modelos cinéticos pseudo - segunda ordem.....	53
Tabela 8 - Valores dos pHs inicial e final.	47

LISTA DE ABREVIACÕES

PVDF	Poli(fluoreto de vinilideno)
DMF	Dimetilformamida
MMT	Montmorilonita
FSS	Fiação por Sopros em Solução
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
DRX	Difratometria por Raios X
TGA	Análise Termogravimétrica
PSM	Processos de Separação por Membrana
HR – CS AAS Spectrometry	High - resolution Continuum Source Atomic Absorption Spectrometry
HNO ₃	Ácido Nítrico
NaOH	Hidróxido de Sódio
pH _{PCZ}	pH de Ponto de Carga Zero
Pb	Chumbo
Cu	Cobre
N _f	Quantidade de íons metálicos adsorvidos

SUMÁRIO

1 - INTRODUÇÃO	15
2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	17
2.1 - MEMBRANA	17
2.1.1 - FIAÇÃO POR SOPRO EM SOLUÇÃO (FSS)	17
2.2 - POLI(FLUORETO DE VINILIDENO) - PVDF	19
2.3 - ARGILA.....	22
2.3.1 - ARGILA MONTMORILONITA.....	23
2.4 - ADSORÇÃO.....	24
2.4.1 - Adsorção Física	25
2.4.2 - Adsorção Química.....	26
2.4.3 - Isotermas de adsorção	26
2.4.4 - Cinética de Adsorção	28
2.5 - Espectrometria de Absorção Atômica de Alta Resolução com fonte contínua.....	29
3 - MATERIAIS E MÉTODOS	32
3.1 - MATERIAIS	32
3.2 - MÉTODOS	32
3.2.1 - Preparo das amostras.....	32
3.3 - Caracterização	34
3.3.1 - Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectrometria de Energia Dispersiva de raios X - EDS.....	34
3.4.2 - Difratometria de raios X.....	35
3.4.3 - Análise Termogravimétrica (TGA).....	35
3.5 – Estudos de adsorção	35
3.5.1 - Determinação do pH de ponto de carga zero (pH _{PCZ}).....	36
3.5.2 - Espectrometria de Absorção Atômica de Alta Resolução com fonte contínua	37
4. - RESULTADOS E DISCUSSÕES	38
4.1 - Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV	38
4.2 - Espectrometria de Energia Dispersiva de Raio X - EDS	40
4.3 - Difratometria de Raio X - DRX	44
4.2 - Análise Termogravimétrica.....	45
4.3–Estudos de Adsorção	46
4.3.1. Tempo de Equilíbrio.....	46

4.2.2 - Cinética de adsorção.....	51
4.3.2 - Ponto de Carga Zero - pH_{PCZ}	46
5 - CONCLUSÃO	55
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	56

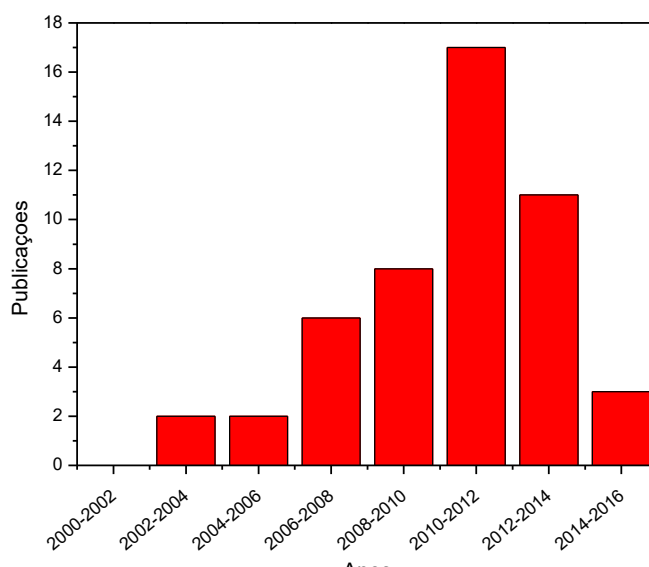
1 - INTRODUÇÃO

A poluição decorrente de íons metálicos tóxicos é um problema para a saúde da população em geral assim como o meio ambiente. A presença desses metais em águas tem sido motivo de crescentes preocupações e objeto de diversos estudos e nessa direção o tratamento da água com os referidos íons metálicos tóxicos tem atraído interesses consideráveis. Alguns íons de metais, tal como o cobre, são conhecidos por serem essenciais para a vida, no entanto, eles não são biodegradáveis, tendem a acumular-se em órgãos vitais e causar diversas doenças em humanos e animais, quando excedem um determinado valor limite. Muitos processos físico - químico, tais como a troca iônica, precipitação química, eletrodialise, floculação, extração em fase sólida e separação por membrana, estão sendo utilizados na remoção de íons do meio ambiente aquático¹⁻³.

Com destaque para a técnica de separação por membrana que tem um papel importante no tratamento de águas residuais, um material empregado com êxito tanto na técnica de separação por membrana como em processos de microfiltração, ultrafiltração e pervaporação é o polímero Poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF) devido a sua alta resistência mecânica e química a produtos químicos corrosivos tais como ácidos, bases, oxidantes e halogênios. No entanto, a sua natureza hidrofóbica resulta muitas vezes em alta incrustação da membrana e a permeabilidade diminui, limitando sua aplicação em processo de separação. Desta forma, muitas pesquisas têm como objetivo diminuir tal característica melhorando o desempenho das membranas de PVDF através de métodos, como: mistura física, química de enxerto e modificação da superfície⁴⁻⁶.

As inúmeras aplicações existentes neste ramo estão relacionadas com amplo desenvolvimento de nanocompósitos, isto faz com que um grande destaque tem sido dado para esta área, ou seja, muitas pesquisas vem sendo realizadas o que faz com que o números de Publicações realizadas cresça nos últimos anos, como pode ser visto na **Figura 1**.

Figura 1 - Publicações relacionadas à nanocompósitos nos últimos anos.



Fonte: Próprio Autor

No presente trabalho foram produzidos nanocompósitos de Poli(Fluoreto de Vinilideno) (PVDF) na forma de fibras a partir da solução de Dimetilformamida (DMF), tendo como carga a argila Montmorilonita K10, produzidos pela técnica de fiação por sopro em solução (FSS). Foram avaliadas as propriedades estruturais, morfológicas e também feito testes de adsorção dos íons chumbo e cobre em soluções aquosas.

Na seção 2 está apresentada a revisão bibliográfica a respeito dos nanocompósitos PVDF e Argila Montmorilonita K10. Os conceitos básicos sobre a técnica de FSS bem como conceitos sobre adsorção também são abordados. A seguir, na seção 3, está descrito o procedimento experimental, os materiais utilizados e ainda as técnicas empregadas para caracterização do material.

Já na seção 4 são apresentados os resultados de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Difractometria por Raios-X (DRX), Análise Termogravimétrica (TGA), estudos sobre adsorção e o ponto de carga zero. As conclusões são apresentadas na seção 5 e ao final localizam-se as referências bibliográficas.

2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 - MEMBRANA

Membranas são definidas como sendo materiais com camadas seletivas, sendo determinante na eficiência e qualidade dos processos de separação a serem realizados, além de possuir resistência mecânica, química e térmica, comumente sendo usadas na separação de íons, micro e macromoléculas, vírus, bactérias, colóides e substâncias particulares de águas residuais. Processos de separação por membrana (PSM) caracterizam-se pela passagem de uma suspensão (ou solução) através de uma membrana, ocorrendo separação seletiva dos componentes⁷.

As membranas são produzidas a partir de um material polimérico (como: PVDF Poli(Fluoreto de Vinilideno), o PTFE (Politetrafluoretileno), PES (Polietersulfona), entre outros), podem ser chamadas de porosas, ou seja, apresentam poros de tamanhos variados. Estes poros são os responsáveis por todas as propriedades que torna as membranas úteis em suas diversas aplicações^{7,8}.

Nos últimos anos o PSM desenvolveu-se muito, de maneira que o campo de aplicação atual se amplia desde a escala laboratorial até mesmo a industrial. O princípio do PSM utilizado como adsorventes consiste em adsorver nos sítios de ligação da membrana e coletar o composto de interesse, não adsorvido⁸.

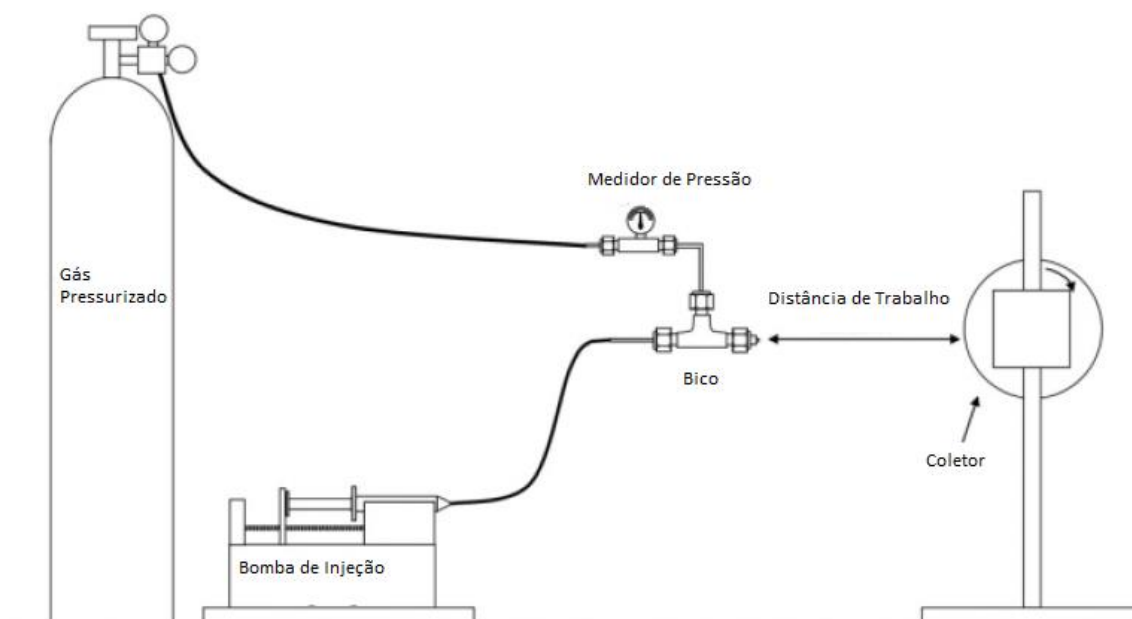
Uma forma para produzir membranas para esta finalidade é a partir da técnica denominada FSS, que foi desenvolvida em 2009 e tem sido amplamente estudada⁹.

2.1.1 - FIAÇÃO POR SOPRO EM SOLUÇÃO (FSS)

Recentemente foi desenvolvido um novo método para obtenção de filmes fibrosos, denominado Fiação por Sopro em Solução (FSS), que é considerada uma técnica simples e de baixo custo.

O mecanismo empregado nesse processo é simples, Figura 2, no qual utiliza-se um gás pressurizado (nitrogênio, argônio ou ar), um regulador de pressão para controlar a saída do gás pressurizado, uma bomba de seringa para monitorar a taxa de injeção da solução polimérica através de um bico concêntrico e um coletor com uma velocidade de rotação controlável⁹.

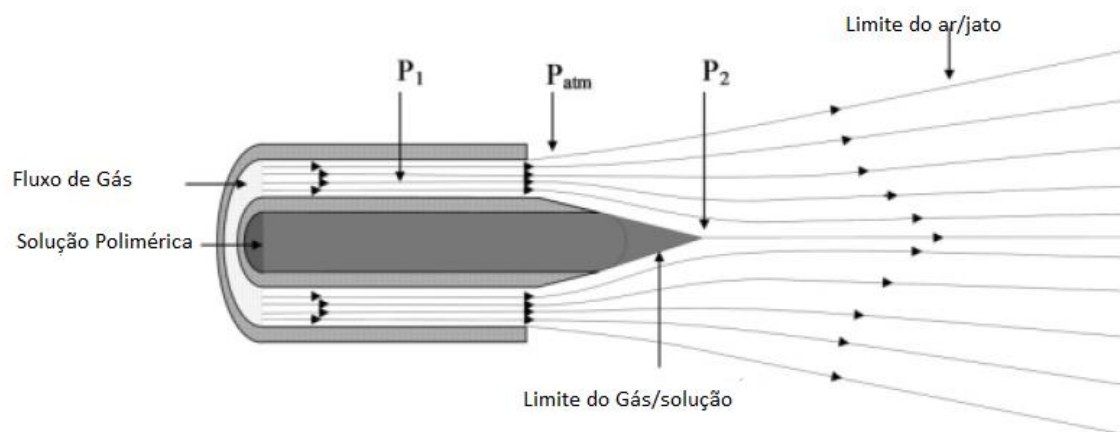
Figura 2 - Mecanismo do processo de fiação por sopro em solução.



FONTE: Medeiros⁹

O principal componente do aparato experimental é o bico concêntrico, Figura 3, no qual a solução polimérica é bombeada através do tubo interno até o bico externo por onde passa uma corrente de gás acelerado à alta pressão (P_1). Devido à geometria do bico cria-se uma região de baixa pressão ao redor do tubo interno (P_2) que ajuda a desenhar a solução polimérica em um cone. Neste percurso, o solvente evapora e as fibras são formadas e depositadas no coletor que se encontra em rotação a uma velocidade controlada¹⁰. Variáveis como: tipo de polímero, concentração da solução, taxa de injeção, distância do bico ao coletor, fluxo do gás e velocidade do coletor são parâmetros que influenciam tanto a formação como o diâmetro das fibras¹⁰. A característica específica desta técnica é viabilizar a produção de membranas em grande escala e de forma rápida.

Figura 3 - Bico utilizado na FSS.



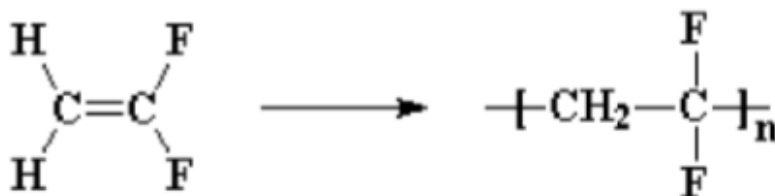
FONTE: Medeiros⁹

Um dos polímeros utilizados com sucesso na obtenção de filmes fibrosos por esta técnica é o poli (fluoreto de vinilideno) – PVDF¹⁰. Este apresenta excelentes propriedades químicas e mecânicas podendo ser aplicado em sensores, filtros, atuadores etc.

2.2 - POLI(FLUORETO DE VINILIDENO) - PVDF

O PVDF é um polímero termoplástico semicristalino de grande importância científica e tecnológica, apresenta uma massa molar da ordem de 10^5 g/mol. É formado a partir do monômero Fluoreto de Vinilideno - VDF constituído por unidades repetitivas ($-H_2C-CF_2-$), Figura 4, numa cadeia que possui em média 2000 unidades de repetições - n ^{11,12}.

Figura 4 - Monômero VDF e unidade repetitiva do PVDF.



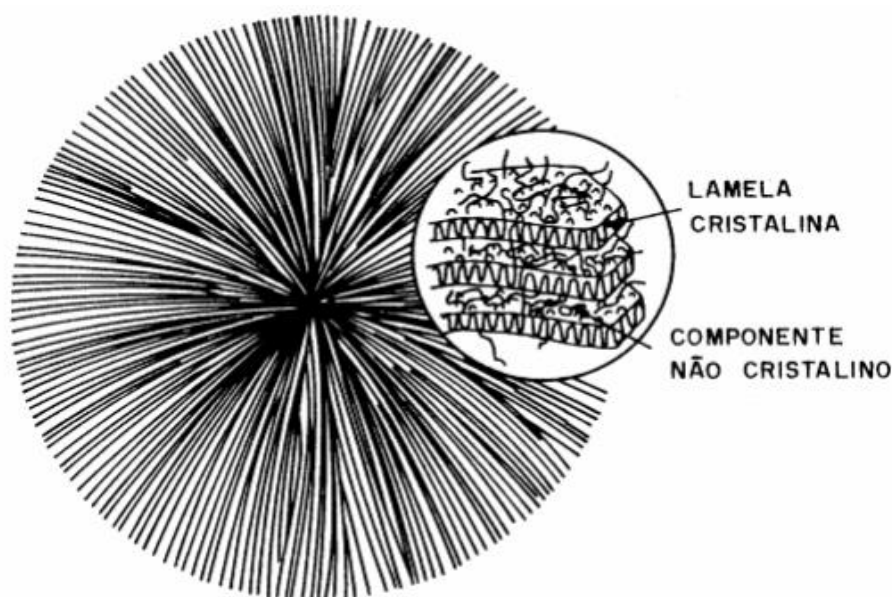
FONTE: Canevarolo Jr¹³

A cristalinidade do PVDF pode variar de 40% à 60% dependendo de sua preparação. Suas aplicações são favorecidas por ele ser facilmente processável na forma

de filmes flexíveis, com excelentes propriedades mecânicas, ópticas e térmicas, além de ser altamente resistente ao ataque de produtos químicos^{14, 15}.

O PVDF apresenta uma morfologia de cristalização formada por estruturas denominadas esferulitos, como ilustrado na Figura 5. Os esferulitos consistem em um conjunto de finas lâminas (ou lamelas) que crescem do centro para as extremidades do esferulito na direção radial durante a cristalização¹⁶.

Figura 5 - PVDF semicristalino mostrando as regiões cristalinas lamelares com segmento normal a lamela.



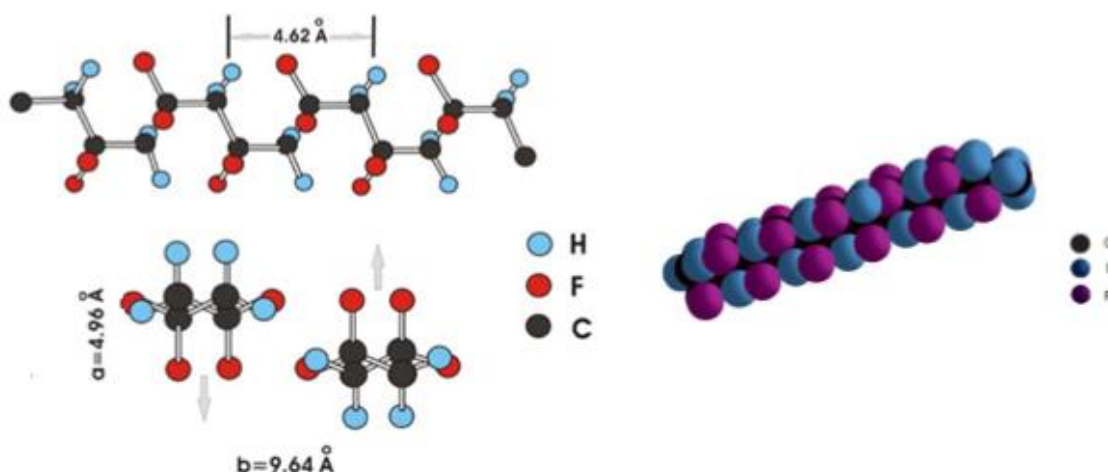
FONTE: Gregório Jr¹⁶

Gregório Jr e colaboradores observaram que as condições de processamento tais como taxa de resfriamento, temperatura e tipo de solvente determinam as fases cristalinas do PDVF¹⁶.

Quanto aos modos de conformação, o PVDF pode apresentar quatro tipos de fases cristalinas, sendo elas alfa - α , beta - β , gama - γ e delta - δ (ou, correspondentemente às formas II, I, III e IV), que podem ser interconvertidas pela aplicação de energia mecânica, térmica ou elétrica. Cada fase determina diferentes características do material, atribuindo-lhe, dessa forma, aplicações distintas. Dependendo da fase cristalina o PDVF pode apresentar variações em sua temperatura de transição vítrea (T_g) e temperatura de fusão (T_m) em torno de -34°C e 160°C à 190°C , respectivamente¹⁶.

A fase mais comum do PVDF é a α (apolar), normalmente obtida pela cristalização a partir do resfriamento do estado fundido. Nesta fase as cadeias coordenam-se em uma configuração *trans-cis* (tg^+tg^-) dispostas numa forma *helicoidal*, Figura 6, permitindo uma maior separação entre os átomos de flúor dispostos ao longo da cadeia¹⁶.

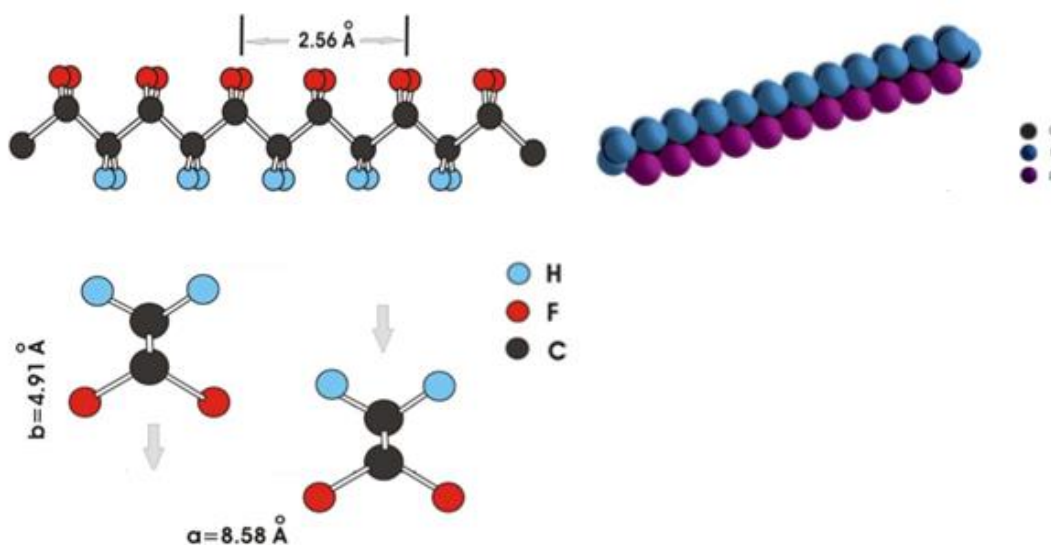
Figura 6 - Representação das cadeias na fase α .



FONTE: Adaptado [11]

A fase β (polar) é a mais importante por apresentar elevadas atividades piro e piezoelétrica. Esta fase pode ser obtida através do estiramento mecânico da fase α a temperaturas inferiores à 100°C como explicado por Gregório Jr e colaboradores¹⁶. Nesta fase as cadeias coordenam - se em uma configuração *all trans*, na forma planar *zig - zag* (TT), Figura 7.

Figura 7 - Representação das cadeias na fase β .



FONTE: Adaptado [11]

Gregório e Borges demonstraram que usando o solvente N,N, Dimetilformamida - DMF para baixas taxas de evaporação do solvente (baixas temperaturas $< 70^\circ\text{C}$) favorecem as configurações *all trans* (fase β) e as altas taxas (altas temperaturas $> 110^\circ\text{C}$) favorecem as configurações *trans-cis* (fase α)¹⁵.

2.3 - ARGILA

Historicamente desde os tempos antigos argila já era utilizada pelo homem na produção de objetos do tipo "barro cozido" como tijolos, estatuetas, vasos, etc. Hoje em dia argila possui várias aplicações desde para cuidar da beleza, tanto em tratamentos estéticos como em terapias até como catalisadores, tijolos refratários, fertilizantes, agentes descorantes e clarificantes de óleos e gorduras, tintas, adsorventes, agentes de filtração, entre outros. Utiliza-se a argila como material adsorvente, pois possui alta capacidade de remover contaminantes hidrofóbicos de soluções aquosas e por isso é agente promissor de controle ambiental¹⁷⁻¹⁹.

Argila consiste em um material natural sendo sua textura terrosa, de granulação fina, com partículas pequenas com diâmetro inferior a $2 \mu\text{m}$, o que a difere de outros materiais granulares dispersos, como por exemplo a areia que apresenta partículas com diâmetro entre $20 \mu\text{m}$ e 2 mm , e também é constituída essencialmente de partículas de um ou mais membros de um certo grupo de substâncias designado argilominerais. Os

argilominerais são silicatos hidratados de magnésio e/ou alumínio, contendo teores significativos de cromo, níquel, ferro e outros cátions, podendo conter outros minerais que não são argilominerais (quartzo, mica, pirita, hematita, etc), matéria orgânica e outras impurezas^{17 - 19}.

As argilas classificam-se em duas categorias:

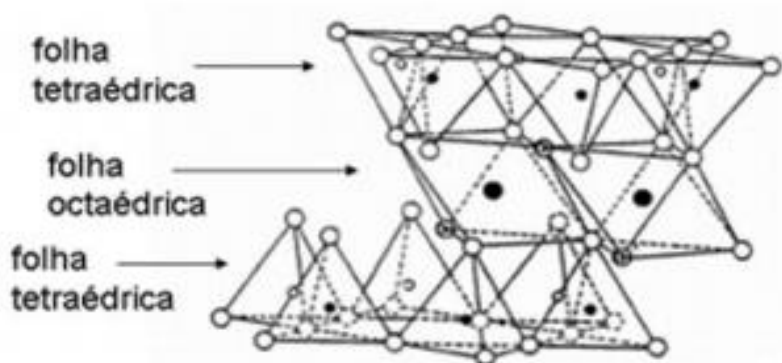
- Argilas Primárias: são argilas que possuem tonalidade mais clara e partículas grossas, são formadas no mesmo local da rocha mãe e têm sido pouco atacadas pelos agentes atmosféricos, porém de ampla pureza e possui elevado nível de fusão. O caulim é um exemplo de argilas desse tipo²⁰;
- Argilas Secundárias/Sedimentares: são argilas que sofrem pelos agentes atmosféricos como à água, vento e ainda o degelo. As argilas secundárias são mais finas e plásticas que as primárias, podendo conter impurezas ao se misturarem com outras matérias orgânicas²⁰.

2.3.1 - ARGILA MONTMORILONITA

A montmorilonita (MTT) é o nome dado à argila que foi identificada por Knight em 1896 em Montmorillon, uma cidade na região de Poitou na França. É um argilomineral pertencente ao grupo das esmectitas (possui alto índice de adsorção de água e apresenta apresentando distância interplanar basal da ordem de 15Å à 17Å, e espessura da camada 2:1 da ordem de 8,97Å), suas lâminas são compostas por aluminossilicatos dividido em camadas e a quantidade de folhas por camada as divide em dois grupo^{17, 21, 22} ;

- Difórmicos, com camadas 1:1, ou seja, cada camada do argilomineral é composta de uma folha de tetraedro ligada a uma folha de octaedro²¹;
- Trifórmicos, com camadas 2:1, ou seja, duas folhas de tetraédricas de silício MO_4 (camadas T:O:T) a uma folha octaédrica de hidróxido de alumínio (ou outro metal) $(\text{MO}_4(\text{OH})_2)$ (Figura 8)²¹.

Figura 8 - Estrutura esquemática da montmorilonita.



FONTE: Neto¹⁸

A fórmula química da montmorilonita é expressa pela função:



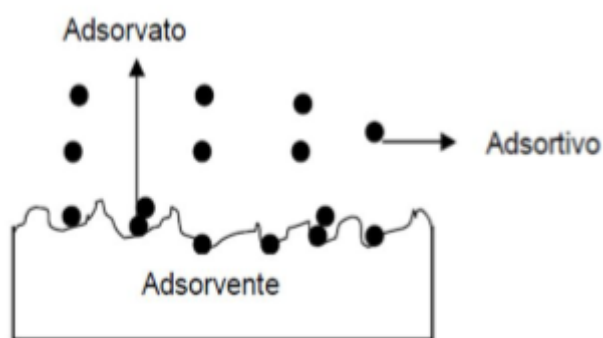
onde M^{+1} é um cátion monovalente e têm-se mudanças isomórficas do Al^{3+} por Si^{4+} na folha de tetraedros e Mg^{2+} ou Fe^{2+} por Al^{3+} na folha de octaedros ocorrem no desenvolvimento geológico das argilas, resultando em carga negativa na superfície das mesmas. Essa carga negativa é compensada pela presença de cátions no espaço interlamelar²¹.

Sendo uma das principais argilas devido a sua ampla utilidade e importância em catálise ou como suporte para uma grande variedade de reações orgânicas, a montmorilonita K10, é um tipo de argila usada numa gama de aplicações devido a sua capacidade de troca de cátions, capacidade de expansão, alta área específica e por possuírem fortes capacidades de adsorção^{17, 22}.

2.4 - ADSORÇÃO

Têm-se o conhecimento de adsorção desde o século XVIII e pode ser enunciada como sendo a descrição do fenômeno que consiste na acumulação de uma substância em uma interface, ou seja, um enriquecimento de um ou mais componentes numa camada interfacial. A Figura 9 ilustra o processo de adsorção, no qual as moléculas (*adsortivo*) estão contidas em uma substância líquida ou gasosa, quando estas concentram-se espontaneamente sobre uma superfície sólida (*adsorvente*) elas são denominadas *adsorvatos*²³.

Figura 9 - Representação do fenômeno de adsorção.



FONTE: Zuim²³

A adsorção pode ocorrer nos tipos de interface solução - sólida e gás - sólido. Sendo um processo espontâneo, a adsorção depende de diversos fatores como o pH, tipo e concentração do metal a ser adsorvido, tempo de adsorção, força iônica da solução, além das características físicas e químicas do adsorvente usado^{24 - 26}.

A adsorção pode ser quantificada e a quantidade de íons metálicos adsorvidos (N_f) pode ser calculada através da diferença entre o número de mols inicial (N_a), ou seja, antes do equilíbrio, e o número de mols do íon em solução (N_s) após o equilíbrio, dividida pela massa do adsorvente (w), em gramas, utilizada no processo, como mostrado na equação 1²⁷.

$$N_f = \frac{N_a - N_s}{w} \quad (1)$$

Dependendo das forças envolvidas entre o adsorvato e o adsorvente, e pelo valor da energia envolvida no fenômeno essa atração pode ocorrer de duas formas: adsorção física (fisissorção) e adsorção química (quimissorção).

2.4.1 - Adsorção Física

Adsorção física se dá quando forças intermoleculares de atração das moléculas na fase fluida (*adsorvato*) e da superfície sólida (*adsorvente*) são maiores que as forças entre as moléculas do próprio fluido. As moléculas do fluido incorporam à superfície do adsorvente sólido e fica instituído um equilíbrio entre a fase fluida restante e o fluido adsorvido. As forças físicas que atuam na adsorção são relativamente fracas e da mesma ordem de grandeza, como as forças de Van der Waals ou como interações eletrostáticas,

sendo utilizada nos processos de separação de compostos de misturas, por ser rápida e facilmente reversível²⁸.

Assim na adsorção física podem formar diversas camadas (adsorção multimolecular) sobrepostas e a força de adsorção vai diminuindo à medida que o número de camadas aumenta^{28, 29}.

2.4.2 - Adsorção Química

Na adsorção química têm-se a interação química, troca de elétrons entre as moléculas (*adsorvato*) existentes na superfície do sólido (*adsorvente*) por forças de valência. 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, irreversibilidade e liberação de energia considerável²⁹. Na Tabela 1, são apresentadas as principais diferenças entre adsorção física e química.

Tabela 1 - Principais diferenças entre adsorção física e química.

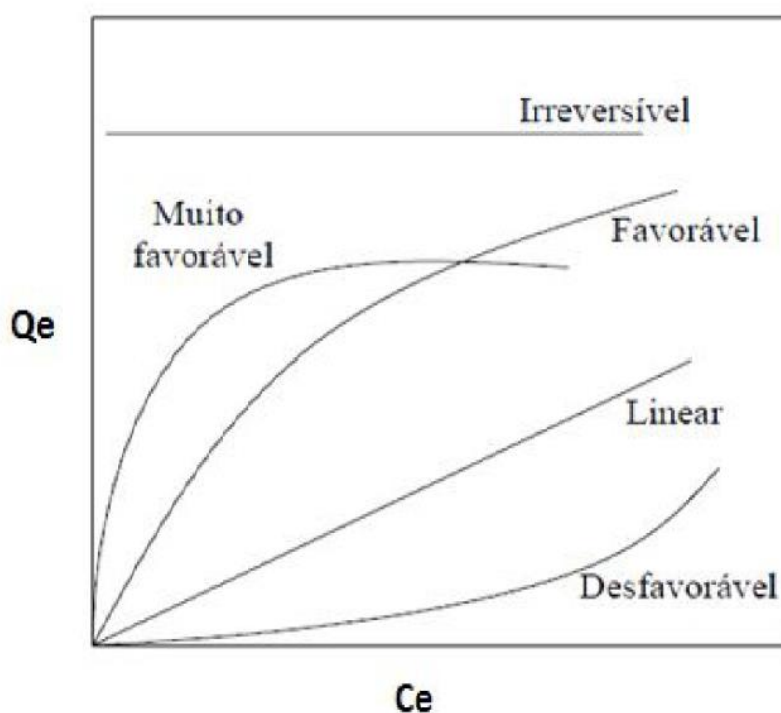
Adsorção Física	Adsorção Química
Causada por forças de Van der Waals	Causadas por forças eletrostáticas e ligações covalentes
Não há transferência de elétrons	Há transferências de elétrons
Fenômeno geral para qualquer espécie	Fenômeno específico e seletivo
A camada adsorvida pode ser removida por aplicação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

FONTE: Teixeira²⁹

2.4.3 - Isotermas de adsorção

A adsorção pode ser avaliada quantitativamente através das isotermas de adsorção que reflete fundamentalmente na interação entre o soluto e o adsorvente até o ponto em que o estado de equilíbrio seja atingido. Vários modelos de isoterma, ajustados aos dados de isoterma, têm sido relatados na literatura para verificar a eficácia dos adsorventes como: Freundlich e Langmuir. O adsorvente possui uma particularidade importante que refere-se à fartura de substâncias que pode ser acumulada ou retirada do mesmo. Uma maneira de descrever essa fartura é expressar a quantidade adsorvida (Q_e) em função da concentração na fase fluída (C_e) em uma solução a temperatura constante³⁰. A Figura 10 mostra determinadas formas de isotermas.

Figura 10 - Tipos de isotermas de adsorção.



FONTE: Qu, *et. al*³¹

A isoterma linear indica a quantidade adsorvida é proporcional à concentração do fluido, não indicando um alcance máximo para adsorção. As isotermas côncavas, denominadas favoráveis, são nomeadas por remover quantidades elevadas mesmo em baixos níveis de concentração de adsorvato na solução. As isotermas convexas são chamadas desfavoráveis ou não favoráveis devido à sua baixa capacidade de remoção em baixas concentrações. Isotermas desfavoráveis são incomuns, porém importantes para entender o procedimento de reestruturação, ou seja, a transferência de massa do

sólido de volta para a fase fluída. A isoterma constante ou irreversível é independente da concentração sendo o caso limite das isotermas favoráveis, onde com valores muito baixos de concentração, são obtidas excelentes capacidades de remoção^{30, 31}.

2.4.4 - Cinética de Adsorção

A cinética de adsorção descreve a velocidade com que as moléculas do adsorvato são adsorvidas pelo adsorvente, ou seja, esta velocidade depende das particularidades físico - químicas do adsorvato (peso molecular, solubilidade, natureza do adsorvato, etc.), da solução (pH, temperatura e concentração) e do adsorvente (estrutura dos poros, natureza,)^{30, 32}.

O mecanismo de adsorção de um adsorvato em sólidos porosos pode ser descrito como:

- Adsorção nos sítios da superfície externa;
- Adsorção das moléculas do adsorvato nos sítios disponíveis na superfície interna;
- Contato entre as moléculas do adsorvato e a superfície externa do adsorvente;
- Difusão das moléculas do adsorvato nos poros.

Têm-se muitos modelos cinéticos que podem ser empregados para descrever a adsorção de um adsorvato sobre um adsorvente, como os modelos Pseudo-primeira ordem e Pseudo-segunda ordem. Tais modelos foram escolhidos por apresentarem bons resultados de cinética de adsorção de íons metálicos^{30, 32}.

2.4.4.1 - Modelo Pseudo - Primeira Ordem

O modelo pseudo-primeira ordem foi sugerido por Langergren, em 1898, para velocidade de adsorção de um sistema líquido/sólido, expressa por^{30, 32}:

$$\ln(N_f - N_t) = \ln N_f - \frac{k_1}{2,303} t \quad (2)$$

Na qual N_f e N_t são as quantidades adsorvidas no equilíbrio e no tempo t dado em mmol/g, k_1 é a constante da velocidade de adsorção de Pseudo-Primeira Ordem (L min⁻¹) e t é o tempo da adsorção em minutos³⁰.

2.4.4.2 - Modelo Pseudo - Segunda Ordem

Fundamentado na adsorção de estabilização, representada pela expressão matemática, Equação 3, representa a cinética de Pseudo- segunda ordem^{30, 32}.

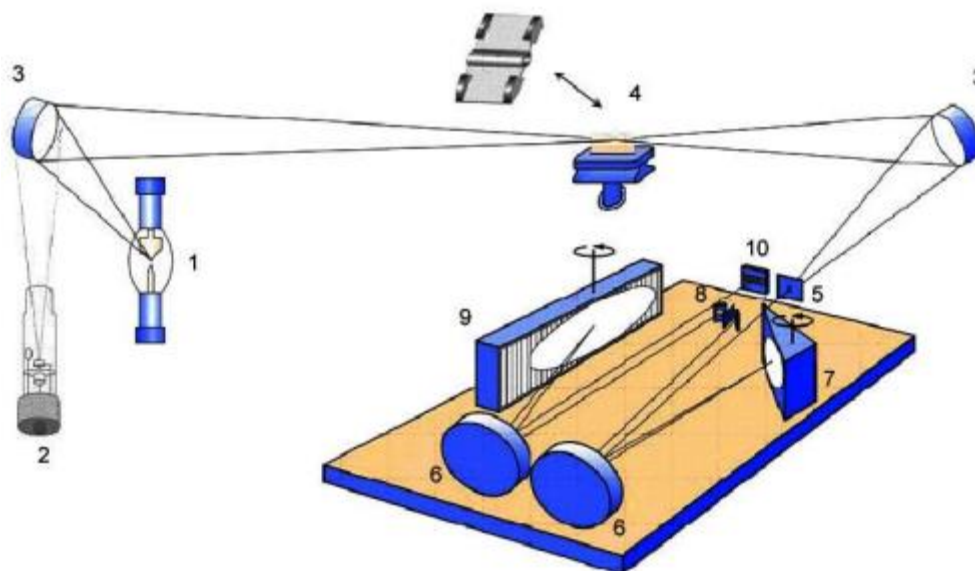
$$\frac{t}{N_t} = \frac{1}{N_f} t + \frac{1}{K_2 N_f^2} \quad (3)$$

Onde k_2 é a constante da velocidade de adsorção de Pseudo-segunda ordem (g/mg.min^{-1}), N_f é a quantidade de adsorvato adsorvido no equilíbrio e N_t a quantidade de adsorvato adsorvido no tempo dados em mg/g . Os valores de k_2 e N_f podem ser obtidos do gráfico de t/N_t versus t .

2.5 - Espectrometria de Absorção Atômica de Alta Resolução com Fonte Contínua

Por volta de 1996, o grupo de pesquisa de Becker - Ross recomendou a Espectrometria de Absorção Atômica de Alta Resolução com Fonte Contínua (HR – CS AAS - do inglês: High - resolution Continuum Source Atomic Absorption Spectrometry) como sendo uma nova definição para a Espectrometria de Absorção Atômica (AAS - Atomic Absorption Spectrometry), reestabelecendo o uso de fontes contínuas de radiação, o que exigiu adequações instrumentais. A Figura 11 apresenta um arranjo esquemático de um espectrômetro de HR – CS AAS, com a configuração utilizada atualmente^{33, 34}. A técnica consiste em medir a absorção provenientes de átomos no estado fundamental gasoso produzido por um sistema de atomização específico, através da atenuação da radiação proveniente de uma fonte contínua de radiação.

Figura 11 - Representação esquemática de um espectrômetro de HR-CS AAS, onde: (1) lâmpada de arco curto de xenônio, (2) lâmpada de neônio, (3) espelhos elipsoidais focalizadores, (4) atomizador, (5) fenda de entrada, (6) espelhos parabolóides, (7) prisma, (8) fenda intermediária ajustável, (9) rede *echelle* e (10) detector CCD.



FONTE: Dessuy³³

Este novo instrumento funciona com uma lâmpada de arco curto de xenônio de alta pressão (15 bar quando fria), com 300 W de potência e dois eletrodos de tungstênio com uma distância de 1mm entre si, opera no modo hot spot, o qual permite que temperaturas da ordem de 10.000 K sejam alcançadas, ocasionando a formação de um plasma muito pequeno, próximo do cátodo e emitindo radiação contínua entre 150 e 900 nm. As altas temperaturas atingidas aumentam a intensidade da radiação proveniente da lâmpada em cerca de 1 a 3 ordens de grandeza, principalmente na região do ultravioleta. E, mesmo os arcos dessa fonte sendo instáveis, esse impasse é resolvido com a correção do posicionamento, por sistema computacional, que movimenta um espelho para que o feixe da radiação esteja sempre incidindo no centro do atomizador³³.

Entre as inúmeras vantagens que permitem a este novo conceito da AAS uma excelência no que concerne a qualidade analítica, as principais são [33, 35]:

- o emprego de apenas uma fonte de radiação para todos os elementos de interesse analítico;
- habilidade de correção de flutuações de intensidade da lâmpada e na transmissão da radiação, sem prejudicar a razão sinal/ruído, devido ao sistema de feixe duplo simultâneo;

- se for utilizado um detector bidimensional apropriado é passível a determinações multielementares;
- a lâmpada de arco curto de Xe, com a sua alta intensidade de emissão, beneficia a razão sinal/ruído;
- como se utiliza uma fonte de radiação contínua, não existem linhas fracas e, assim, a intensidade é praticamente uniforme nas diferentes regiões do espectro UV-Vis;
- é possível obter informações sobre a estrutura de fundo e de toda a região espectral na vizinhança da linha analítica;
- reparação simultânea do fundo nas proximidades da linha analítica;
- pixels de referência, bem como a definição de limites de integração podem ser escolhidos graças ao software que possibilita o processamento total após a leitura dos dados;
- sistema de correção de fundo com base em um algoritmo de mínimos quadrados, em que os espectros de referência de absorção de fundo armazenados são subtraídos do espectro da amostra através desse sistema algorítmico;
- a absorção molecular e outros fenômenos de banda larga, como emissão dos atomizados, podem ser solucionados, bem como todos os eventos contínuos são corrigidos automaticamente;
- variação de até cinco ordens de magnitude na faixa de calibração;
- elevado desempenho nas análises de quantificação de elementos traço em amostras complexas;
- e, é uma forte concorrente no que diz respeito ao custo/benefício, com o equipamento ContrAA 300 produzido pela Analytik Jena AG, quando comparada à espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado.

Com a competência analítica a HR - CS AAS se sobressai devido a intensidade da radiação proveniente da fonte ser maior em uma a três ordens de magnitude, o que garante uma melhora na razão sinal/ruído e LOD em fatores de três a dez. Entretanto, se o ruído proveniente da chama for predominante, bem como houver outros fatores interferentes, essas grandezas não são alcançadas³⁵.

3 - MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 - MATERIAIS

O polímero utilizado foi o Poli(Fluoreto de Vinilideno) – PVDF, adquirido da SOLEF 1008/1001 (Solvay fluoropolymers) na forma de pó. Como solvente foi utilizado o N,N-Dimetilformamida – DMF fabricado pela LabSynth produtos para laboratório Ltda. A argila utilizada foi a Montmorilonita K10 adquirida da Sigma Adrich (área superficial de 250 m²/g).

Todas as soluções foram preparadas a partir de reagentes de grau analítico e água deionizada (Milli - Q 18 MΩ cm, Millipore, Bedford, MA, EUA). A vidraria e os materiais de polietileno (tubos de teflon) utilizados foram lavados com água e sabão, depois com água deionizada e, em seguida, foram imersos em um banho 10% HNO₃ por 24 h. Posteriormente, esses materiais foram lavados com água deionizada (Milli-Q).

As soluções analíticas de referência de Cu e Pb foram preparadas por diluições sucessivas dos respectivos padrões (Spex Sample Preparation, Metuchen, NJ, EUA).

O gás utilizado foi argônio com grau de pureza 99,999% (White Martins, Sertãozinho, SP, Brasil).

3.2 - MÉTODOS

3.2.1 - Preparo das amostras

3.2.1.1 - Preparação das soluções

Primeiramente foi preparada a dispersão contendo a Argila K10/DMF adicionando uma quantidade de argila específica em um determinado volume de DMF e deixando 20 horas sob agitação mecânica a temperatura ambiente. A quantidade de argila utilizada foi calculada em relação à massa do PVDF.

Posteriormente foi preparada a solução PVDF/DMF (30%) (m/v) dissolvendo 1,5 g de PVDF em 5,0 mL de DMF a temperatura de 70 °C sob agitação constante por 2 horas e posterior resfriamento a temperatura ambiente.

Após o preparo das duas soluções, estas foram misturadas e deixadas sob agitação constante por 30 minutos a temperatura ambiente, para posterior fabricação das

membranas. Foram preparadas diferentes amostras variando a quantidade de argila. Na Tabela 2 estão as informações das quantidades de PVDF, argila e DMF utilizadas no preparo das soluções.

Tabela 2 - Dados das quantidades de PVDF, argila e DMF utilizados na preparação das soluções.

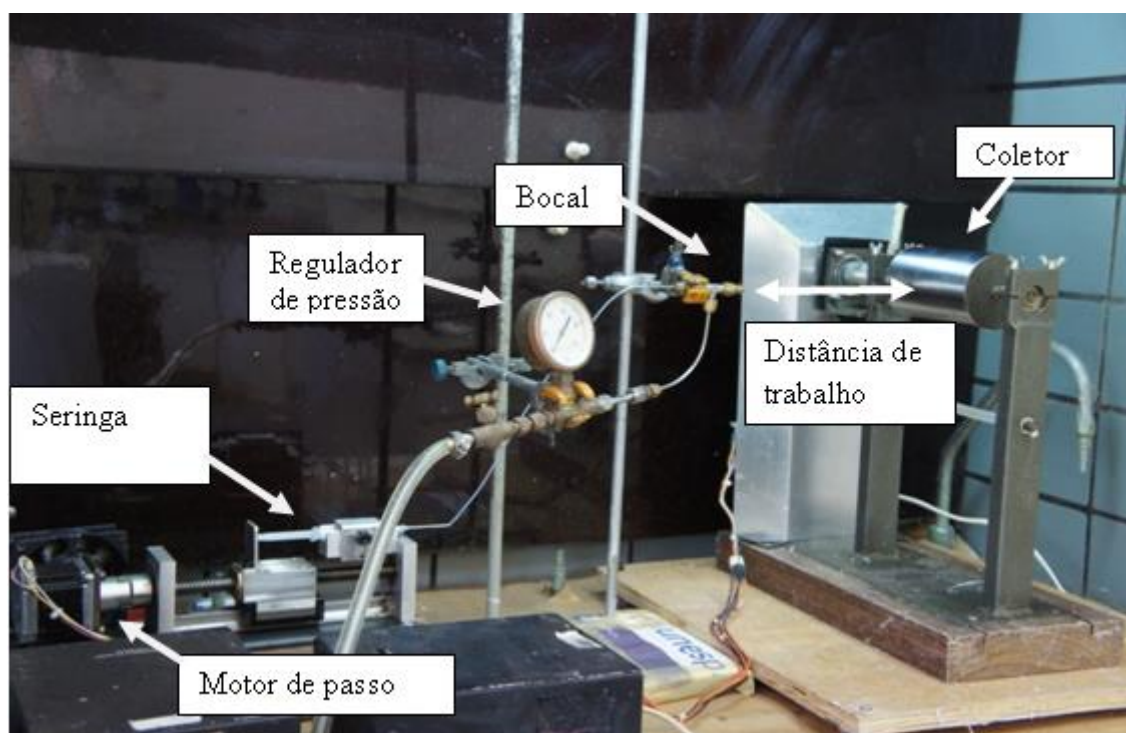
Amostra	PVDF(g)/DMF(mL)	Argila(g)/DMF(mL)
1	1,5/5	0/0
2	1,5/5	0,15/0,75
3	1,5/5	0,30/1,00
4	1,5/5	0,45/1,50
5	1,5/5	0,60/2,00

FONTE: Próprio autor

3.2.1.2 - Obtenção das membranas

As membranas foram obtidas pelo método de fiação por sopro em solução (FSS). Na Figura 12 ilustra-se o aparato experimental utilizado o qual é constituído de uma fonte de ar comprimido, equipado com um regulador de pressão (P), uma seringa hipodérmica de 3,0 mL e dois motores de passo: um para controlar a taxa de injeção (β) da solução e outro para controlar a velocidade de rotação do coletor. O coletor foi posicionado a uma distância de trabalho (D) a partir do bocal (Figura 12). A formação das membranas fibrosas, homogeneidade e tamanho das fibras dependem dos parâmetros experimentais tais como: distância de trabalho, concentração da solução, taxa de alimentação e pressão do gás. O estudo desses parâmetros já foi realizado em um trabalho anterior¹¹, parâmetros estes que serão utilizados neste trabalho. São eles: Concentração (c) = 30% (m/v), taxa de injeção (β) = 76 μ L/min, distância do bico ao coletor (D) = 21 cm e pressão do fluxo do gás (P) = 140 kPa.

Figura 12 - Foto do aparato experimental.



FONTE: Zadarosny¹⁰

3.3 - Caracterização

Os métodos de caracterização empregados foram realizados na Universidade Estadual "Julio de Mesquita Filho", no departamento de Física e Química, campus de Ilha Solteira/SP.

3.3.1 - Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectrometria de Energia Dispersiva de raios X - EDS

A morfologia dos filmes foi analisada utilizando um microscópio eletrônico de varredura – MEV, da marca Zeiss, modelo EVO LS15, operando com voltagem de 10 kV a 20kV. As amostras foram recobertas com ouro utilizando um sputter coater e o diâmetro médio das fibras nas micrografias foi calculado utilizando-se um programa de análise de imagens, denominado Image J 1.45, de origem gratuita¹¹. A análise qualitativa dos elementos químicos presentes na superfície do material foi realizada por Energia Dispersiva de Raios – X (EDS).

3.4.2 - Difractometria de raios X

Medidas de Difração de raios X foram efetuadas utilizando um difratômetro de raios X da empresa Shimadzu, modelo XRD-6000, com radiação Cu K α ($\lambda=1,54$ Å) uma taxa de 1°/min na faixa angular 2 θ de 5 à 50°.

3.4.3 - Análise Termogravimétrica (TGA)

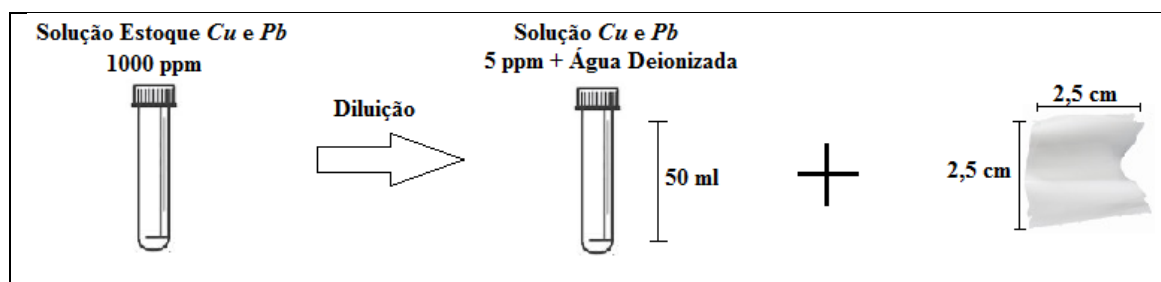
As análises termogravimétricas foram realizadas em um equipamento TA Instruments TGA, modelo SDT Q600, na faixa de temperatura entre 30°C a 800°C, com uma taxa de aquecimento de 10°C/min.

3.5 – Experimento de adsorção

Para todos os experimentos de adsorção de íons metálicos utilizou-se amostras quadradas da membrana com tamanho de 2,5 cm x 2,5 cm e massa média de 50 mg.

As soluções contendo os íons metálicos (chumbo e cobre) foram preparadas a partir de diluições de uma solução estoque com concentração de 1000 ppm. Essas soluções contendo 5ppm de cada íon metálico foram colocadas em tubos de teflon de 50mL (**Figura 13**). Os experimentos de adsorção foram realizados colocando as amostras das membranas imersas nessas soluções por tempos pré-determinados. Após esse tempo (diferentes para cada experimento) a membrana foi retirada na solução e assim foi analisada a solução pela HS - CS AAS. Todos os experimentos foram realizados em triplicata.

Figura 13 - Preparo das soluções de íons metálicos



FONTE: Próprio autor

Para o experimento de cinética de adsorção as amostras permaneceram imersas nas soluções por 2, 4, 6, 8, 10 e 24 horas. Nestes experimentos foi utilizada a membrana PVDF/Argila K10 com 30% em massa de argila.

3.5.1 - Determinação do pH de ponto de carga zero (pH_{PCZ})

A fim de se obter mais informação sobre a superfície do material, foi realizado um experimento para obtenção do seu ponto de carga zero (pH_{PCZ}). O procedimento para análise do pH_{PCZ} consistiu no preparo de 11 soluções com pHs variando (1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 e 12) empregando HNO_3 e $NaOH$ para os ajustes dos pH e assim foi medido o $pH_{inicial}$ das soluções com pHmetro. Após a medida dos $pH_{inicial}$, colocou 20 ml (**Figura 14**) de cada uma das soluções em frascos de 100 ml e foi adicionado um pedaço correspondente a 30% da membrana de PVDF/Argila k10 em cada um dos frascos.

Figura 14 - Frascos com as soluções de pH.



FONTE: Próprio Autor

Depois de 24h de agitação separou a membrana da solução e mediu-se o pH das soluções novamente e posteriormente plotou - se um gráfico com os dados pH_{final} versus $pH_{inicial}$ e determinou o ponto de carga zero.

3.5.2 - Espectrometria de Absorção Atômica de Alta Resolução com fonte contínua

As determinações dos íons foram feitas em um espectrômetro de absorção atômica em chama de alta resolução com fonte contínua ContrAA 300 (AnalytikJena[®], Germany) (Figura 15), também equipado com lâmpada de arco curto de xenônio de 300 W (XBO 301, GLE[®], Germany) com emissão contínua.

Figura 15 - Espectrômetro de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua ContrAA 300 (AnalytikJena[®], Germany).



Fonte: Próprio Autor

4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

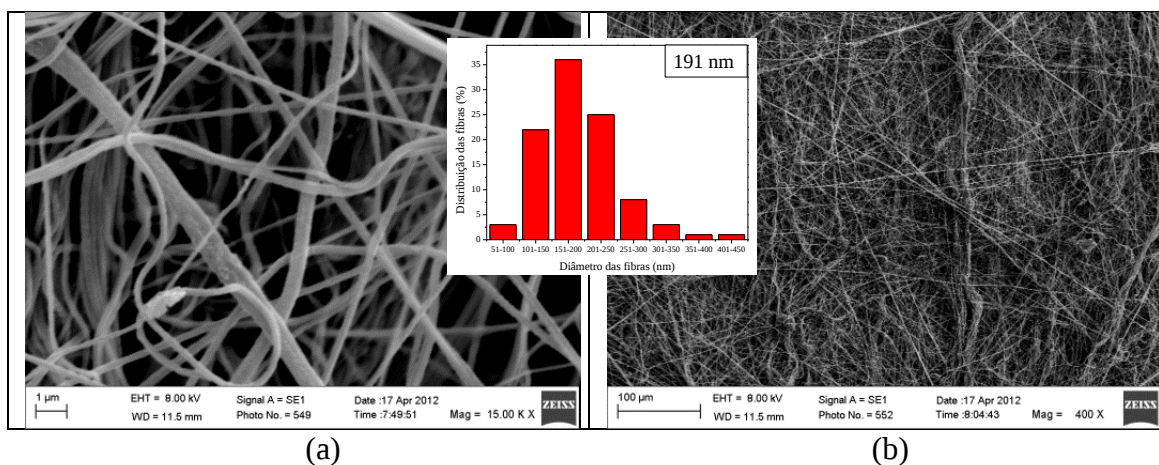
4.1 - Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV

Nas Figuras 16 à 20 ilustram-se as micrografias obtidas por MEV das amostras de PVDF sem adição de argila como também PVDF/Argila K10 com 10, 20, 30 e 40 % de argila em relação à massa do PVDF, respectivamente.

Nas Figuras 16b à 20b tem-se o aspecto geral da morfologia das amostras obtidas, onde foi possível comprovar a formação de filmes fibrosos confirmando a efetividade da técnica utilizada na constituição de filmes. Nas Figuras 16a à 20a que possui uma ampliação maior, podemos verificar para todas as amostras a presença de fibras lisas em grande quantidade e sem uma direção preferencial. Aparentemente a presença da argila (Figuras 17 à 20) não interferiu no processo de formação das fibras poliméricas do PVDF. No entanto, nas micrografias das amostras contendo argila pode-se verificar a presença de gotas e contas (beads), causadas por instabilidades geradas nos jatos poliméricos durante o processo de fiação.

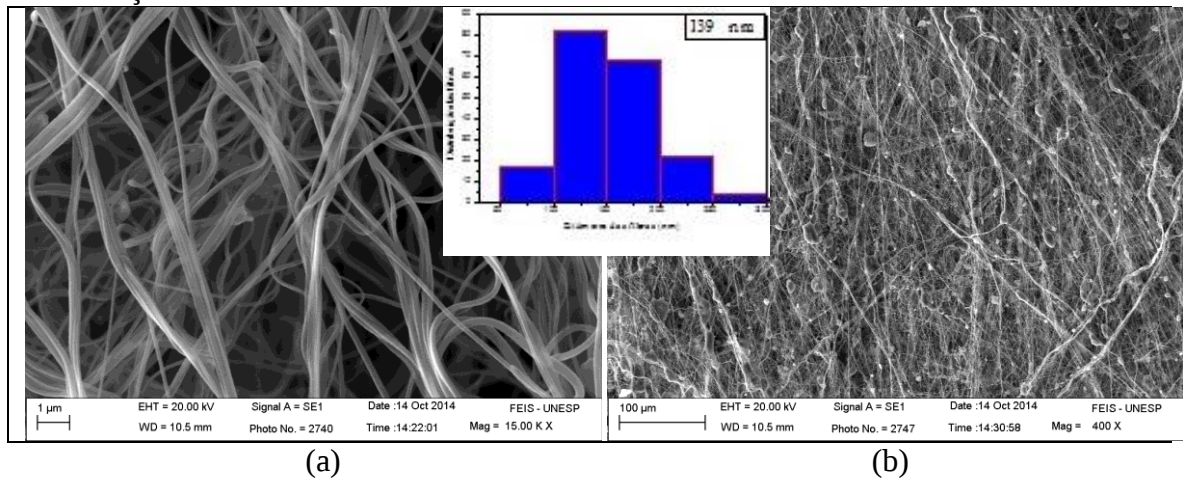
Nos *insets* das Figuras 16 à 20 são apresentados à distribuição nos valores dos diâmetros bem como seus valores médios. Podemos verificar de forma geral um decréscimo, em relação ao PVDF puro, do diâmetro das fibras com a presença da argila. Esse decréscimo provavelmente está relacionado com a diminuição da concentração do PVDF na solução como verificado por ZADOROSNY¹⁰.

Figura 16 - Micrografias obtidas por MEV do PVDF puro. Ampliações (a) 15000 vezes e (b) 400 vezes. Na parte central têm-se a distribuição dos diâmetros das fibras com seus valores médios.



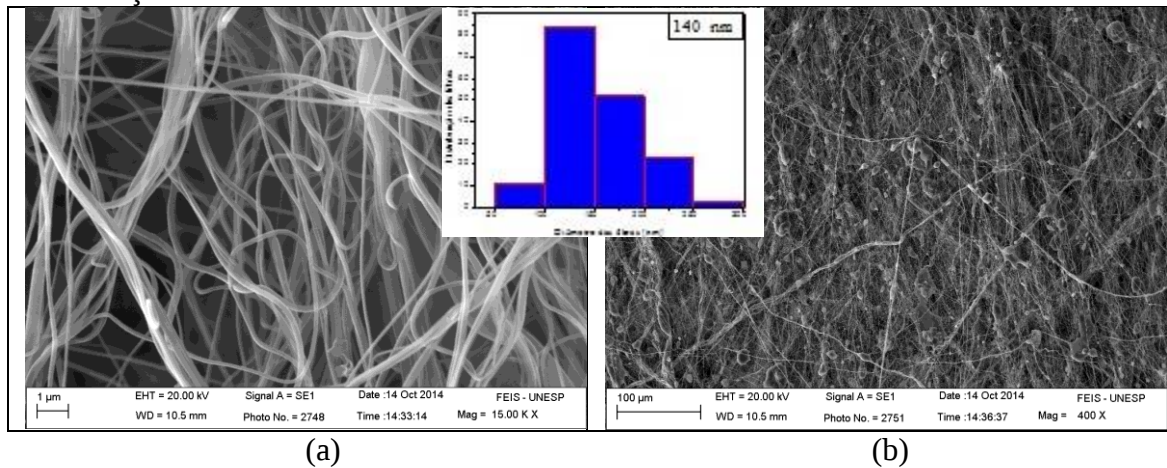
Fonte: Zadarosny¹¹

Figura 17 - Micrografias obtidas por MEV do compósito PVDF/argila contendo 10% de argila com ampliações: (a) 15000 vezes e (b) 400 vezes. Na parte central têm-se a distribuição dos diâmetros das fibras com seus valores médios.



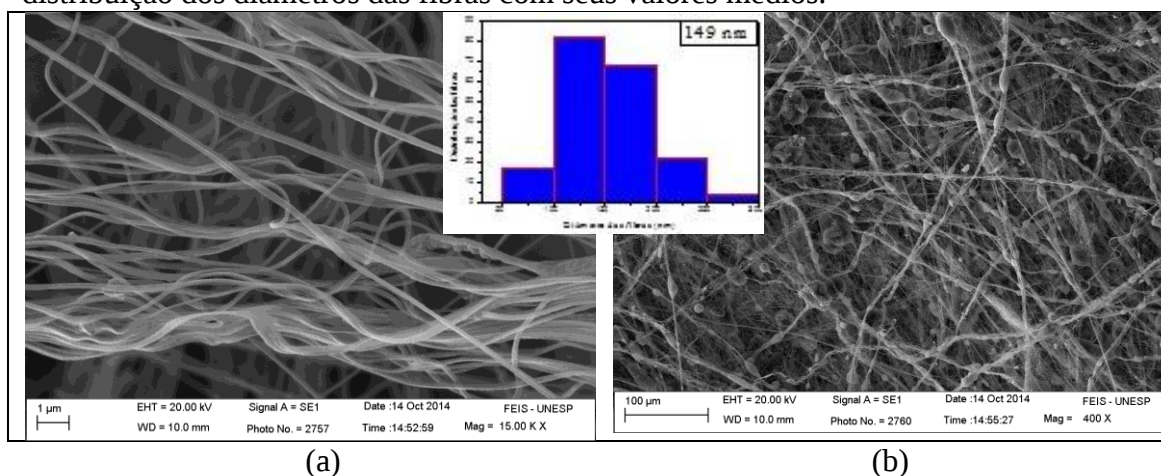
Fonte: Próprio Autor

Figura 18 - Micrografias obtidas por MEV do compósito PVDF/argila contendo 20% de argila com ampliações: (a) 15000 vezes e (b) 400 vezes. Na parte central têm-se a distribuição dos diâmetros das fibras com seus valores médios.



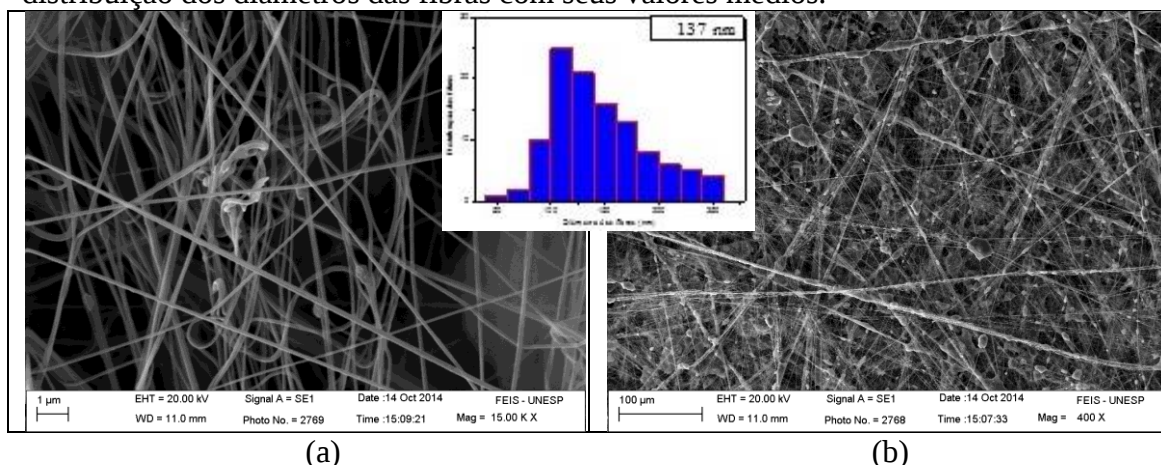
Fonte: Próprio Autor

Figura 19 - Micrografias obtidas por MEV do compósito PVDF/argila contendo 30% de argila com ampliações: (a) 15000 vezes e (b) 400 vezes. Na parte central têm-se a distribuição dos diâmetros das fibras com seus valores médios.



Fonte: Próprio Autor

Figura 20 - Micrografias obtidas por MEV do compósito PVDF/argila contendo 40% de argila com ampliações: (a) 15000 vezes e (b) 400 vezes. Na parte central têm-se a distribuição dos diâmetros das fibras com seus valores médios.



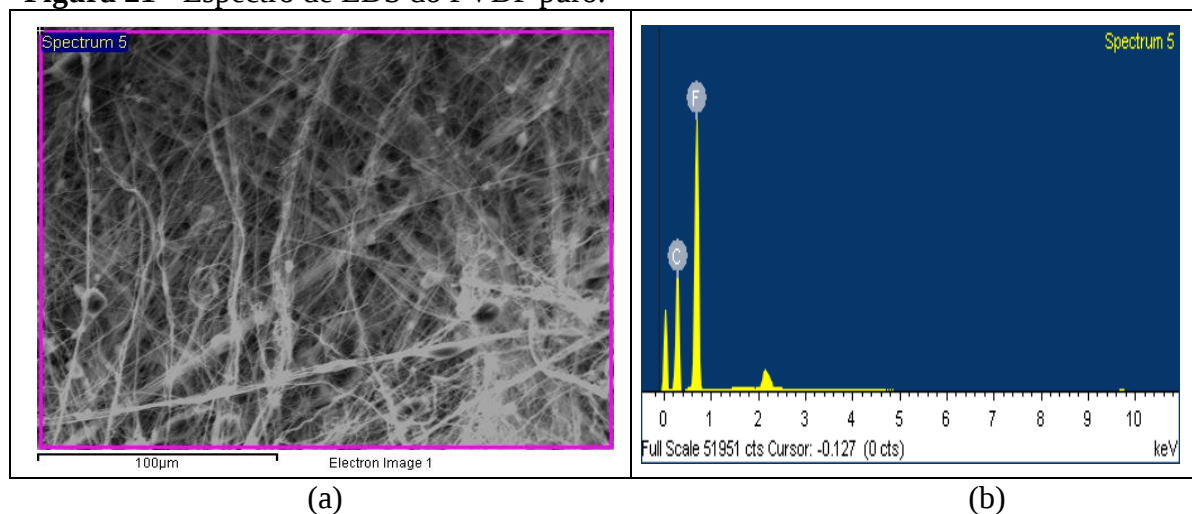
Fonte: Próprio Autor

4.2 - Espectrometria de Energia Dispersiva de Raio X - EDS

Nas Figuras 21b e 22b encontram-se a análise qualitativa da composição química do material por meio da EDS, da região mostrada nas Figuras 21a e 22a, das amostras de PVDF e Argila K10 puros, respectivamente. Verifica-se que no espectro do PVDF a presença dos elementos flúor (F) e carbono (C) correspondente à estrutura ($\text{H}_2\text{C}-\text{CF}_2$ -) do PVDF. Para a Argila K10 o espectro indica a presença dos elementos Si, Al, Fe, Ti, Ca, Mg e K. Esses elementos são provenientes da composição química da Argila K10 apresentados na Tabela 3, obtidos por Younssi et al.³⁶.

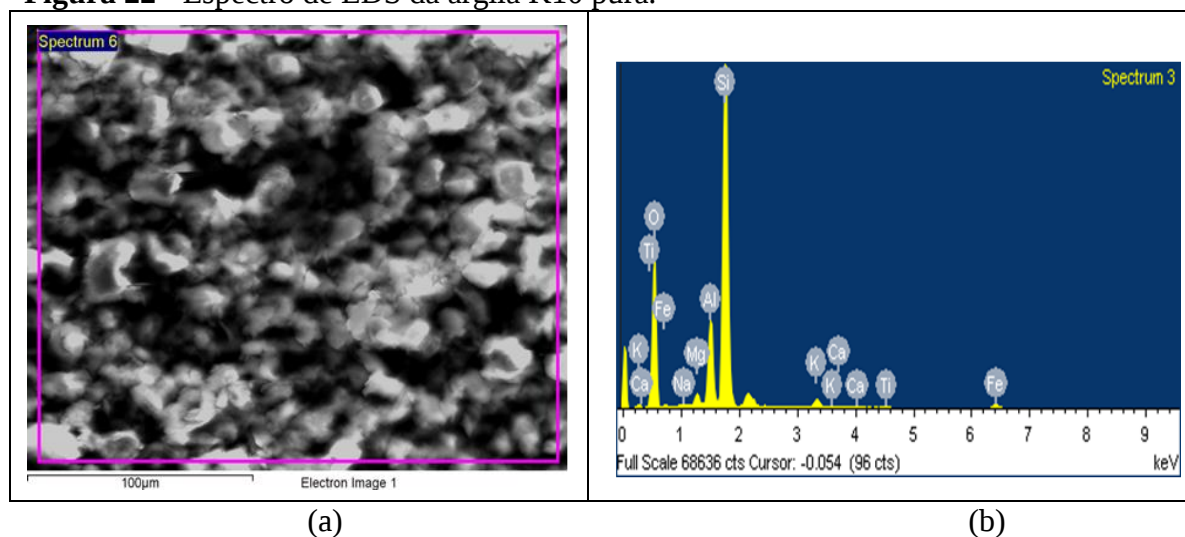
Nas Figuras 23b - 26b tem-se a análise qualitativa da composição química através do EDS, da região mostrada nas Figuras 23a – 26a, das amostras dos nanocompósitos de PVDF/Argila K10 com 10, 20, 30 e 40% de argila, respectivamente. Verifica-se em todos os espectros a presença dos elementos Si, Fe, Al e K presentes no espectro da argila.

Figura 21 - Espectro de EDS do PVDF puro.



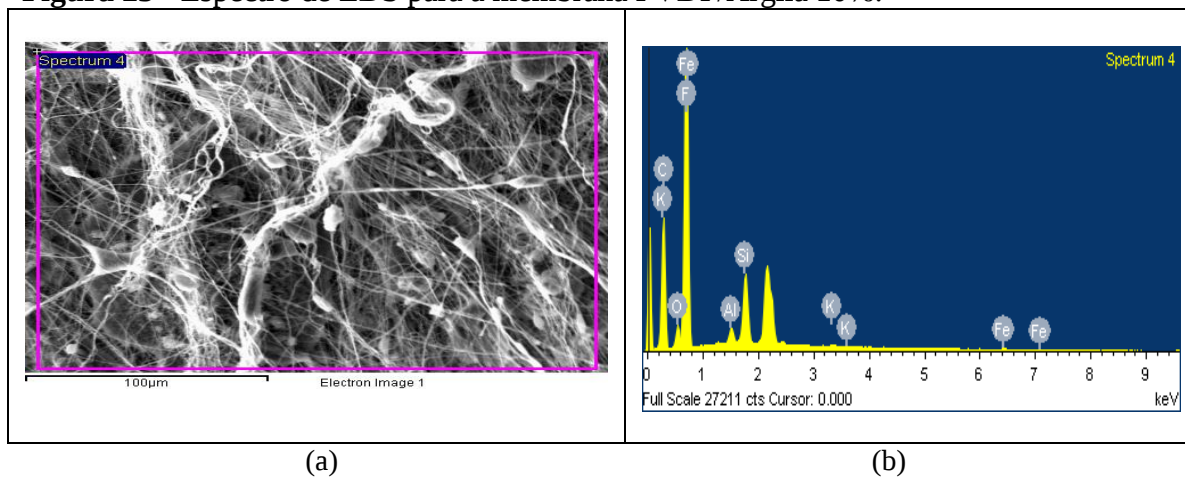
Fonte: Próprio autor

Figura 22 - Espectro de EDS da argila K10 pura.



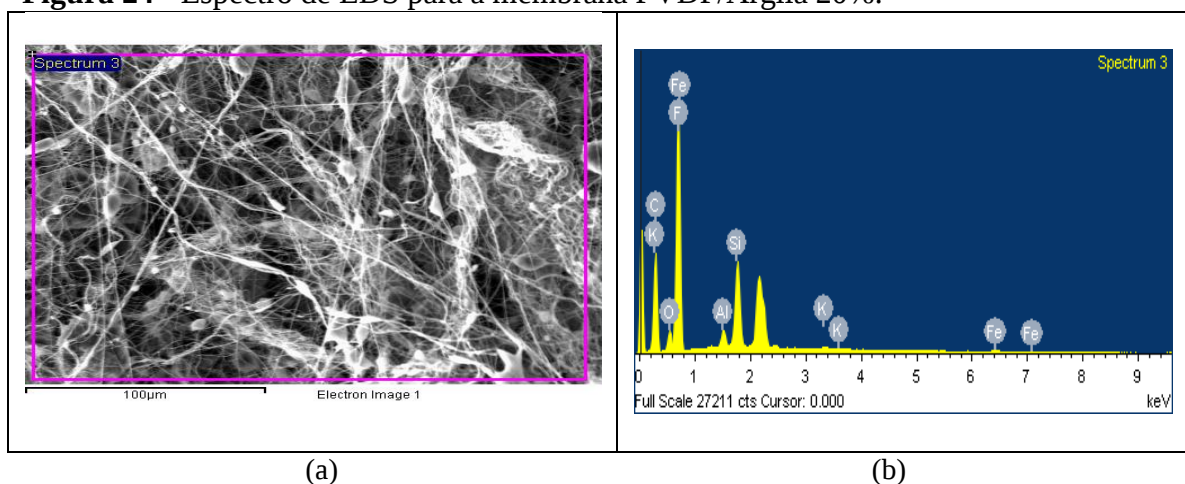
Fonte: Próprio autor

Figura 23 - Espectro de EDS para a membrana PVDF/Argila 10%.



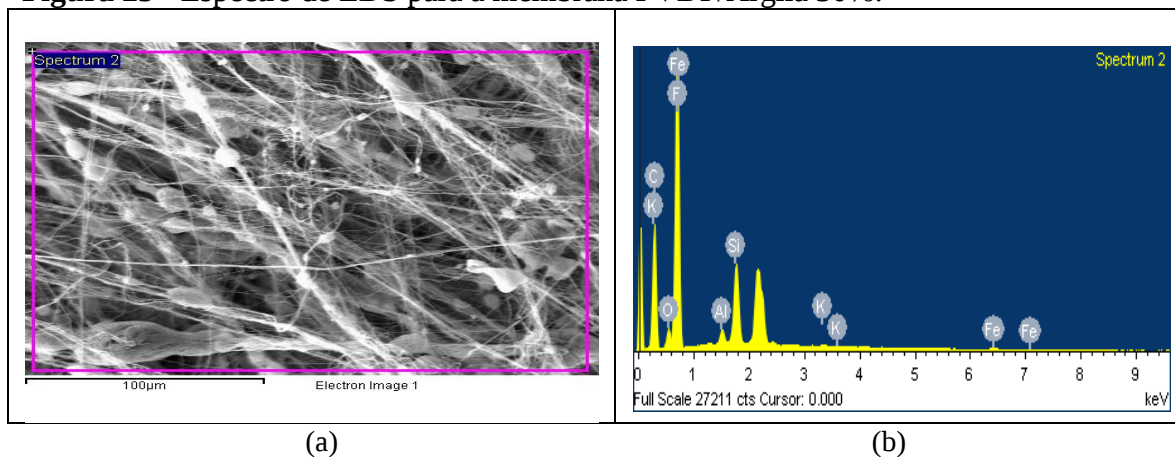
Fonte: Próprio autor

Figura 24 - Espectro de EDS para a membrana PVDF/Argila 20%.



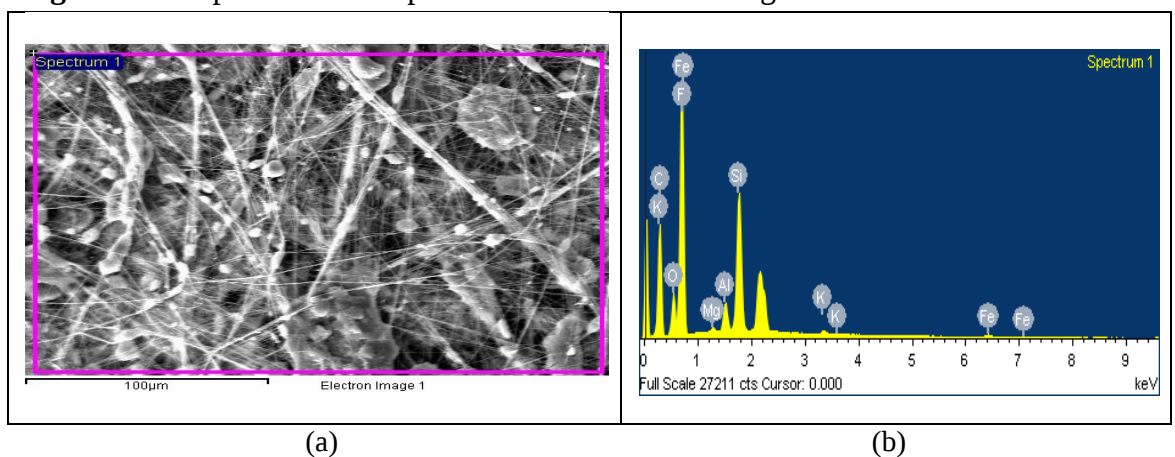
Fonte: Próprio autor

Figura 25 - Espectro de EDS para a membrana PVDF/Argila 30%.



Fonte: Próprio autor

Figura 26 - Espectro de EDS para a membrana PVDF/Argila 40%.



Fonte: Próprio autor

Tabela 3 - Composição química da MMT obtida por fluorescência de raios X FRX.

Composição química	(%)
SiO ₂	82,67
Al ₂ O ₃	13,93
Fe ₂ O ₃	1,61
K ₂ O	1,32
TiO ₂	0,32
CaO	0,10

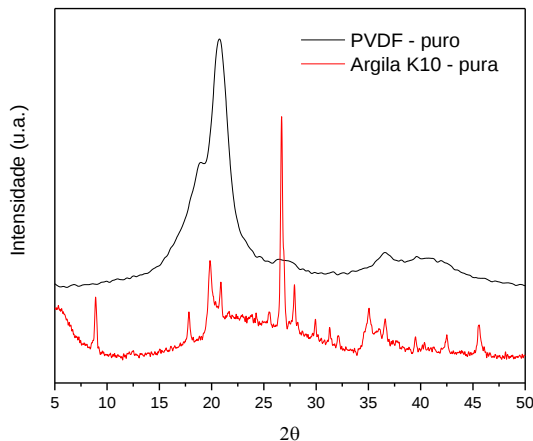
Fonte: Younssi³⁶

4.3 - Difratometria de Raio X - DRX

Na Figura 27 são apresentados os difratogramas de raios X da argila pura e do filme de PVDF puro. Nota-se no difratograma do PVDF a presença de um pico mais intenso em $2\theta = 20,8^\circ$ característico da fase cristalina β e um ombro em $2\theta = 18,8^\circ$ característico da fase cristalina α . Para o difratograma da argila K10, apresenta um pico em $2\theta = 8,9^\circ$ correspondendo a um espaçamento basal de $9,9 \text{ \AA}$. São também verificados outros picos para argila correspondentes ao mineral muscovita e também referente ao quartzo e caulunita, resultados estes que estão de acordo com a literatura Pinto *et. al.*³⁷ e Farias *et. al.*³⁸.

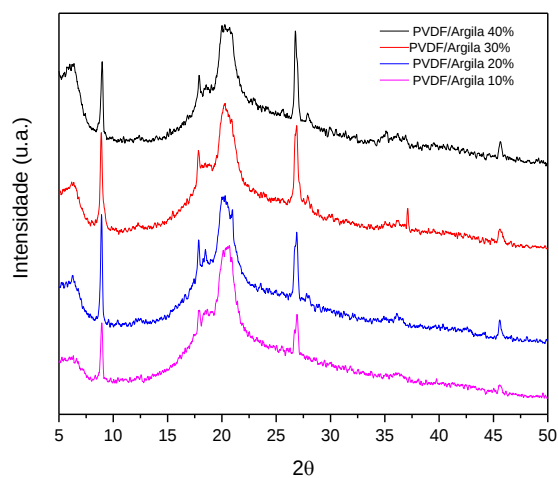
A Figura 28 têm-se os difratogramas dos filmes dos nanocompósitos de PVDF/Argila K10 com 10, 20, 30 e 40 % em massa de argila. Podemos verificar nos difratogramas a presença dos picos característicos do PVDF e também da argila K10. Este resultado confirma a presença da argila na matriz PVDF.

Figura 27 - Difratomogramas de raios X da argila K10 pura e da membrana de PVDF puro.



Fonte: Próprio autor

Figura 28 - Difratomogramas de raios X das membranas dos compósitos de PVDF/Argila K10 com diferentes concentrações de argila.

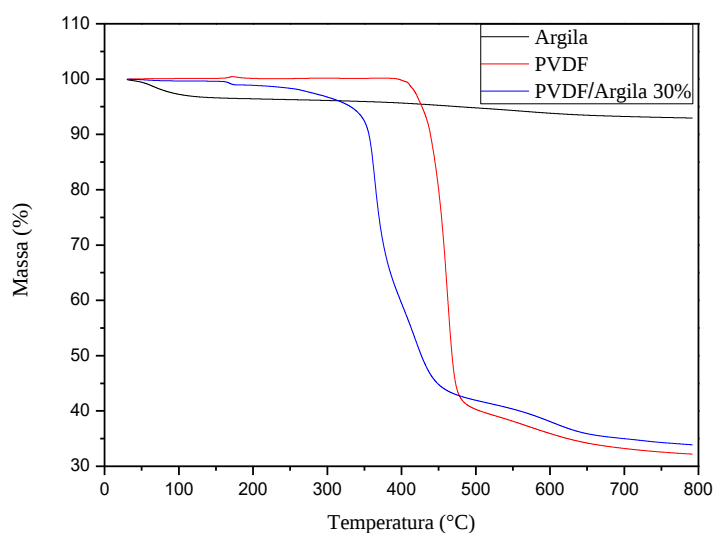


Fonte: Próprio autor

4.2 - Análise Termogravimétrica - TGA

Na Figura 29, são exibidas as curvas de TGA da perda de massa em função da temperatura para argila montmorilonita e para as membranas de PVDF puro e PVDF/Argila K10 30%.

Figura 29 - Curva de TGA para argila K10 e as membranas de PVDF e PVDF/Argila K10 30%.



Fonte: Próprio Autor

Nota-se pela curva de argila que a primeira perda ocorre abaixo de 120°C atribuído a perda às moléculas de água e também à desidroxilação argilomineral¹⁷. O PVDF possui um comportamento estável até próximo de 420°C e a única perda de massa ocorre entre 420°C e 460°, pois no procedimento de degradação do PVDF há liberação de hidrogênio (H) e flúor (F) desta forma, os átomos de carbono (C) tornam-se livres para juntarem entre si, produzindo o monômero (-H₂C-CF₂-). Um terceiro resíduo gerado em pequena quantidade é o C₄H₃F₃¹⁰.

A curva do PVDF com adição da argila K10 mostra uma perda abaixo de 370°C, este resultado indica que o processo de fabricação dos filmes do PVDF/Argila K10 30%, não interfere na estabilidade térmica característica do material.

4.3–Estudos de Adsorção

A fim de verificar as propriedades adsorptivas do material PVDF/Argila k10, foram investigados parâmetros importantes, tais como efeito do pH, equilíbrio cinético e capacidade máxima de adsorção do material.

Os experimentos foram realizados com aproximadamente 2,5 cm x 2,5 cm e massa média de 50 mg de material adsorvente em contato com 20 mL das soluções de metal, sob condições controladas. Em seguida o sobrenadante foi separado e recolhido para posterior análise através HR-CS FAAS.

4.3.1 - Ponto de Carga Zero - pH_{PCZ}

Em uma suspensão o balanço de cargas elétricas pode ser negativo, positivo ou nulo, dependendo do pH do meio. Quando o balanço é nulo temos o PCZ, ou seja, ponto de carga zero e o pH nesse ponto é denominado de pH_{PCZ}. O pH_{PCZ} do adsorvente, permite prever a carga superficial predominante na superfície do material em diferentes condições, sendo positiva se pH < pH_{PCZ}, ou negativa, se pH > pH_{PCZ}³⁹.

Em processos de remoção/extração em fase sólida de cátions metálicos, a adsorção pode ser prejudicada ou favorecida dependendo do pH do meio. Se o pH do meio for menor que o pH_{PCZ} (pH < pH_{PCZ}) a adsorção é diminuída, pois haverá concorrência entre os íons positivos, H⁺ e os cátions metálicos (M⁺) de interesse, podendo ainda haver forças de repulsão eletrostáticas entre a superfície protonada do material e os cátions metálicos. No entanto, se o pH for neutro ou levemente alcalino

($\text{pH} = \text{ou} > \text{pH}_{\text{PCZ}}$) a adsorção é favorecida, pois haverá atração eletrostática entre a superfície do material, carregada negativamente, e os cátions metálicos positivos. No entanto, se o meio for fortemente alcalino, pode haver a formação de óxiânions, influenciando negativamente na adsorção, devido à repulsão eletrostática entre a espécie metálica e o ligante³⁸.

A determinação do pH_{PCZ} é o ponto onde a curva experimental de pH_{final} x $\text{pH}_{\text{inicial}}$ encontra a reta correspondente ao $\text{pH}_{\text{final}} = \text{pH}_{\text{inicial}}$, pois neste ponto a carga da superfície do material é zero. A seguir têm-se os valores obtidos dos pHs para a determinação do pH_{PCZ} , Tabela 4.

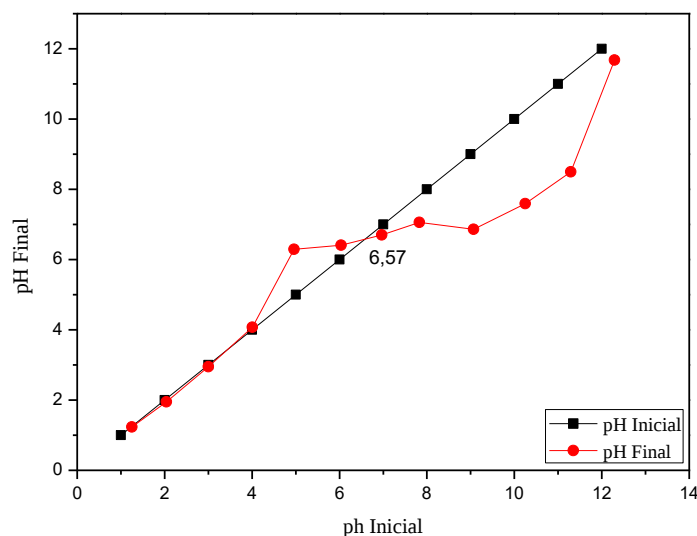
Tabela 4 - Valores dos pHs inicial e final.

pH	pH (inicial)	pH (final)
1	1,25	1,23
2	2,04	1,95
3	3,0	2,95
4	4,01	4,07
5	4,96	6,29
6	6,04	6,41
7	6,97	6,70
8	7,83	7,06
9	9,07	6,86
10	10,25	7,59
11	11,29	8,50
12	12,29	11,68

FONTE: Próprio Autor

Através dos valores obtidos pela Tabela 4, foi construído o gráfico pH final versus o pH inicial, onde o ponto de interseção da curva está em 6,57, como observado na Figura 30. Este valor foi registrado como pH_{PCZ} da superfície da membrana.

Figura 30 - Determinação do pH_{PCZ} do PVDF/Argila k10.



FONTE: Próprio Autor

De acordo com Silva³⁰ e Andrade Jr⁴⁰ neste valor o adsorvente atua como uma solução tampão, ou seja, quando um material sólido entrar em contato com uma solução líquida com pH abaixo do pH_{PCZ} , a superfície é carregada positivamente e um grande número de ânions é adsorvido para balancear as cargas positivas e com o pH maior do pH_{PCZ} o adsorvente tem carga negativa favorecendo a adsorção de cátions.

4.3.2. Tempo de Equilíbrio

A adsorção dos íons metálicos pode ser maior ou menor conforme a variação do tempo. Isso ocorre porque quanto maior o tempo, maior o contato dos íons metálicos com o material adsorvente e maior a possibilidade de que o íon seja coordenado por algum sítio disponível. A velocidade com que os materiais adsorventes atingem o equilíbrio varia bastante, alguns materiais têm cinética de adsorção rápida, ou seja, em pouco tempo seus sítios de adsorção estarão ocupados. Outros materiais possuem cinética lenta, o que pode ser resultado do difícil acesso dos íons aos sítios de adsorção, sendo necessário um tempo de contato dinâmico para que o equilíbrio seja atingido³⁰.

A partir do experimento cinético, foi possível descobrir o tempo de contato dinâmico mínimo necessário para que o material atinja o equilíbrio. Nas Tabelas 5 e 6 estão apresentados os valores do tempo de contato da membrana com a solução

contendo íons metálicos, além da adsorção e a quantidade de íons metálicos adsorvidos (N_f).

Tabela 5 - Valores de tempo de contato da membrana com a solução com suas massas, adsorção e a quantidade de íons adsorvidos Cu.

Tempo (h)	Adsorção	$N_f (x10^{-5}) (g.mol^{-1})$
2	2,19	0,12336
4	2,26	0,15021
6	2,26	0,16883
8	2,13	0,17665
10	2,45	0,18047
24	2,01	0,18052

Fonte: Próprio autor

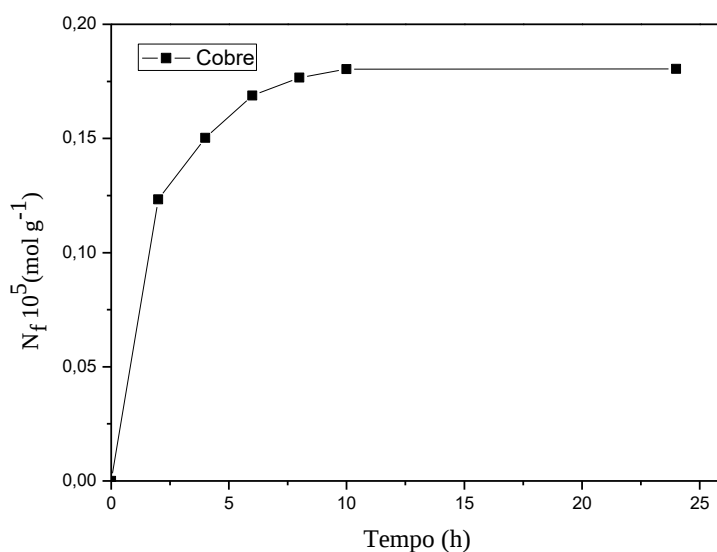
Tabela 6 - Valores de tempo de contato da membrana com a solução com suas massas, adsorção e a quantidade de íons adsorvidos de Pb.

Tempo (h)	Adsorção	$N_f (x10^{-5}) (g.mol^{-1})$
2	2,30	0,12754
4	2,67	0,19713
6	2,33	0,22081
8	2,93	0,23917
10	2,49	0,24165
24	2,79	0,24623

Fonte: Próprio autor

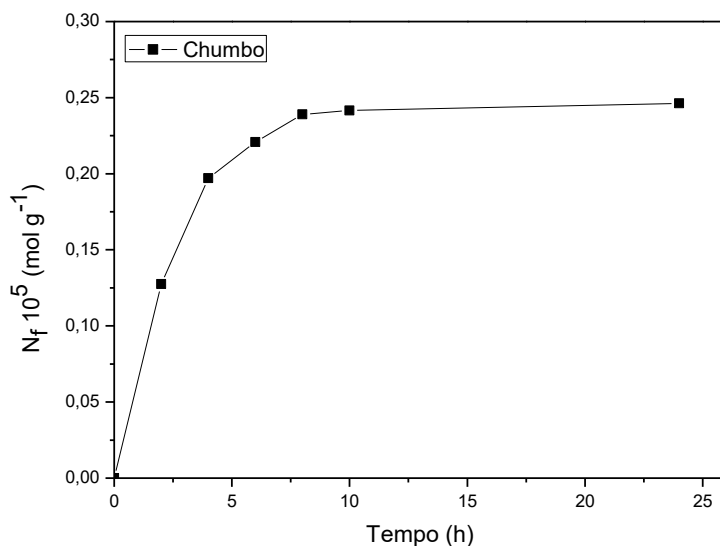
Com os valores apresentados nas Tabelas 5 e 6, foram construídas as isotermas de adsorção para avaliar o tempo de contato entre o adsorvente e adsorvato suficiente para alcançar o equilíbrio. Os resultados obtidos estão apresentados nas Figuras 31 e 32.

Figura 31 - Isoterma apresentando o comportamento da adsorção da membrana PVDF/Argila K10 (30% de argila em relação à massa do PVDF) sobre os íons Cu^{2+} em função do tempo.



Fonte: Próprio autor

Figura 32 - Isoterma apresentando o comportamento da adsorção da membrana PVDF/Argila K10 (30% de argila em relação à massa do PVDF) sobre os íons Pb^{2+} em função do tempo.



Fonte: Próprio autor

Comparando-se as Figuras 31 e 32, observa-se que o Pb(II) adsorve mais que o Cu(II) e o N_f de ambos aumenta em função do tempo até um determinado momento e

permanecendo constante, a partir de um momento os valores tornaram-se constantes, ou seja, ocorre uma saturação. Com isso, pode ser observado que o tempo necessário para que o equilíbrio seja atingido é de 10h, evidenciando uma cinética lenta.

Pode-se observar que a velocidade de adsorção é mais rápida nos estágios iniciais do processo, ao passo que é mais lenta próxima ao equilíbrio. Este comportamento ocorre, pois no início, há uma boa quantidade de sítios vazios para a adsorção de acordo com Fakhri et al⁴¹.

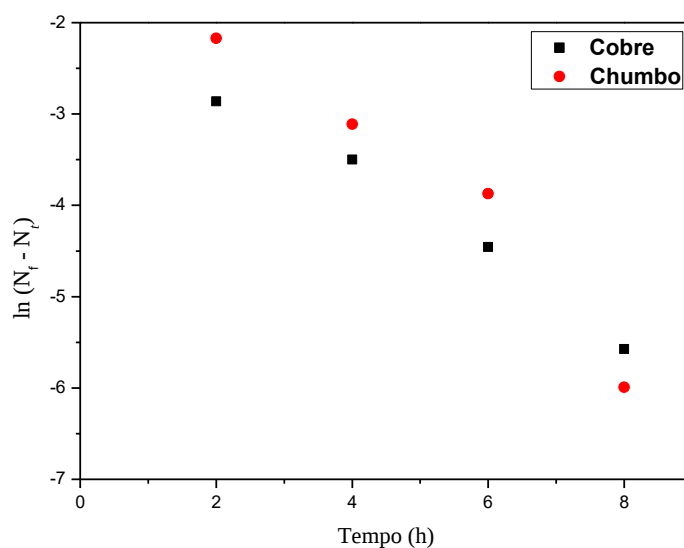
4.3.3 - Cinética de adsorção

O tempo de contato possui importância significativa para estudos de adsorção. A rápida adsorção de poluentes e o estabelecimento do equilíbrio em um curto período significam a eficácia do adsorvente. Os modelos cinéticos foram ajustados utilizando-se das isotermas de tempo de equilíbrio, nas quais foram aplicadas os modelos pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.

Com a finalidade de caracterizar o processo de adsorção de Cu(II) e Pb(II) pelo material PVDF/Argila k10, modelos matemáticos foram aplicados aos resultados experimentais. Para isso, foi utilizado o modelo cinético de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.

Os gráficos dos ajustes do modelo cinético de adsorção de pseudo-primeira ordem estão representados na Figura 33. Os valores de K_1 , N_f e os coeficientes de determinação são apresentados na Tabela 7. Os coeficientes de determinação (R^2) são relativamente baixos, variando de 0,9861 para Cu e 0,9414 para Pb.

Figura 33 - Ajuste ao modelo cinético de pseudo - primeiro ordem.



Fonte: Próprio autor

Tabela 7 - Parâmetros dos modelos cinéticos pseudo - primeira ordem.

Modelo	Solução	Parâmetros	Cu	Pb
Pseudo-primeira - ordem	Água	N_f (mol/g) experimental	$0,1804 \times 10^{-5}$	$0,2416 \times 10^{-5}$
		N_f^{max} (mol/g) Teórico	$0,1609 \times 10^{-5}$	$0,4814 \times 10^{-5}$
		K_l (1. h ⁻¹)	-0,1972	-0,2653
		R^2	0,9861	0,9414

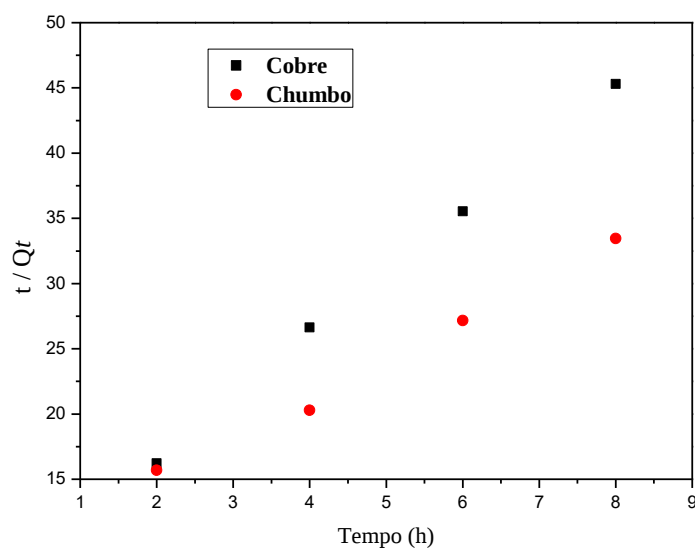
Fonte: Próprio autor

Os coeficientes de determinação (R^2) de primeira ordem do estudo cinético de Cu(II) e Pb(II) foram baixos. Dessa forma, esses resultados sugerem que a adsorção de Cu(II) e Pb(II) no material PVDF/Argila K10 não ocorre por uma reação de primeira ordem. De acordo com Silva³⁰ o modelo de pseudo- primeira ordem não se ajusta aos dados cinéticos e geralmente despreza os valores de Q_e experimental.

O gráfico de t/Q_t versus t para o modelo de pseudo-segunda ordem está apresentado na Figura 34. Os valores de K_l , N_f e os coeficientes de determinação são

apresentados na Tabela 8. Através da equação 3 foram calculados, o coeficiente angular e o coeficiente linear e a partir do qual pode-se calcular a constante de pseudo-segunda ordem (K_2).

Figura 34 - Ajuste ao modelo cinético de pseudo - segunda ordem.



Fonte: Próprio autor

Tabela 8 - Parâmetros dos modelos cinéticos pseudo - segunda ordem.

Modelo	Solução	Parâmetros	Cu	Pb
Pseudo-segunda - ordem	Água	N_f (mol/g) experimental	$0,1804 \times 10^{-5}$	$0,2416 \times 10^{-5}$
		$N_f^{máx}$ (mol/g) Teórico	$0,2081 \times 10^{-5}$	$0,3322 \times 10^{-5}$
		K_2 ($1. h^{-1}$)	06982	0,9952
		h (mol/g/h)	0,0302	0,1098
		$t^{1/2}$	6,8852	3,0247
		R^2	0,9992	0,9994

Fonte: Próprio autor

Como observado na Tabela 8, o $N_f^{\text{máx}}$ (teórico) tanto para o Pb(II) como para o Cu(II) ficaram próximo do N_f (experimental), também vale ressaltar que Pb(II) em $t^{1/2}$ adsorve mais rápido que o Cu(II), ou seja, após o valor de 3,0247 para Pb(II) sua cinética passa ser mais lenta em relação ao Cu(II) que possui 6,8852. Pelo coeficiente de determinação (R^2) de Pb e Cu os valores 0,9992 e 0,9994 ficaram mais próximo de 1, porém pela Tabela 7 os coeficientes de Pb e Cu não estiveram próximo de 1. De acordo com Petroni⁴² parte dos estudos apontam o modelo cinético pseudo de segunda ordem como um dos mais apropriado para representar a adsorção de metais, isto fica evidente através do R^2 dos modelos cinéticos.

5 - CONCLUSÃO

Membranas poliméricas de PVDF/Argila k10 a partir da solução DMF foram obtidas com sucesso através da técnica de Fiação por Sopros de Solução - FSS. A partir da MEV foi possível comprovar a formação de filmes fibrosos de PVDF/Argila k10 confirmando a eficácia da técnica utilizada na constituição de filmes. A composição química do material foi determinada pela técnica de EDS, onde foi verificada a presença dos elementos F e C, correspondente à estrutura $-\text{CH}_2-\text{CF}_2-$ do PVDF, além da presença dos elementos Si, Al, Fe, Ti, Ca, Mg e K indicando, mais uma vez, a formação de filmes fibrosos de PVDF/Argila k10.

A cristalinidade do material PVDF/Argila k10 foi verificada pela técnica DRX. O material investigado apresentou os picos característicos do PVDF puro (um pico mais intenso em $2\theta = 20,8^\circ$ característico da fase cristalina β e um ombro em $2\theta = 18,8^\circ$ característico da fase cristalina α) como os da argila (um pico em $2\theta = 8,9^\circ$ correspondendo a um espaçamento basal de $9,9 \text{ \AA}$ e outros picos correspondentes ao mineral muscovita e ao quartzo).

Estudos prévios para investigar a estabilidade térmica do PVDF com a adição da argila K10 foi realizado empregando a técnica TGA. A adição da argila ao PVDF mostrou uma perda abaixo de 370°C , isto mostra que adição da argila K10 ao PVDF no processo de fabricação dos filmes, não interferiu na estabilidade térmica característica do PVDF.

Nos estudos de adsorção, o Pb(II) e Cu(II) apresentaram boa capacidade de adsorção pelo adsorvente. Os valores de N_f mostraram que o Pb(II) foi mais adsorvido pelo material que o Cu(II). O tempo de contato necessário para que se atinja o equilíbrio foi de 10h.

O estudo cinético indicou que a cinética de adsorção entre o íons metálicos e o material adsorvente foi controlada por adsorção química, conforme o mecanismo de adsorção de pseudo-segunda ordem. Os valores da capacidade máxima de adsorção ($N_f^{\text{máx}}$) foram satisfatórios, no qual os valores $N_f^{\text{máx}}$ (teórico) estiveram próximos do N_f (experimental) de $0,1804 \times 10^{-5}$ para o Cu e de $0,2416 \times 10^{-5}$ para o Pb.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] 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* 46 (2012) 419–425.
- [2] LAN, S. H., JU, F., WU, X. W. Treatment of wastewater containing EDTACu(II) using the combined process of interior microelectrolysis and fentonoxidation–coagulation, *Separation and Purification Technology* 89 (2012) 117–124.
- [3] 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* 48 (2010) 577–591.
- [4] YULIWATI, E., ISMAIL, A. F. Effect of additives concentration on the surface properties and performance of PVDF ultrafiltration membranes for refinery produced wastewater treatment, *Desalination* 273 (2011) 226–234.
- [5] WANG, K. Y., FOO, S. W., CHUNG, T. S. Mixed matrix PVDF hollow fiber membranes with nanoscale pores for desalination through direct contact membrane distillation, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 48 (2009) 4474–4483.
- [6] LIU, F. HASHIM, N. A., LIU, Y. T., ABED, M. R. M., LI, K. Progress in the production and modification of PVDF membranes, *Journal of Membrane Science* 375 (2011) 1–27.
- [7] 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
- [8] 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.
- [9] MEDEIROS, E. S., GLENN, G. M., KLAMCZYNSKI, A. P., WILLIAM, K. O., MATTOSO, L. H. C. Solution blow spinning: a new method to produce micro- and

nanofibers from polymer solutions. Journal of Applied Polymer Science, Hoboken, v. 113, n. 4, p. 2322-2330, 2009.

[10] ZADOROSNY, L. Produção e caracterização de micro e nanofibras de poli(fluoreto de vinilideno) - PVDF obtidos pela técnica de Fiação por Sopros. Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira/SP, 2013.

[11] LOVINGER, A. J. Developments in Crystalline Polymers-1, D. C. Bassett Ed. London: Applied Science Publishers, p. 195-273, 1982.

[12] NALWA, H. S. (Ed.). Ferroelectric polymers: chemistry, physics, and applications. New York: Marcel Dekker, 1995.

[13] CANEVAROLO Jr. S. V. Ciências dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros. São Paulo: Artliber, 2002.

[14] BROADHURST, M. G.; DAVIS, G. T.; MCKINNEY, J. E.; COLLINS, R. E. Piezoelectricity and pyroelectricity in polyvinylidene fluoride: a model. Journal Applied Physics, College Park, v. 49, n. 10, p. 4992-4997, 1978.

[15] GREGORIO JR, R.; BORGES, D. S. Effect of crystallization rate on the formation of the polymorphs of solution cast poly(vinylidene fluoride). Polymer, Oxford, v. 49, n. 18, p. 4009-4016, 2008.

[16] GREGORIO JR, R.; CAPITÃO, R. C. Morphology and phase transition of high melt temperature crystallized poly(vinylidene fluoride). Journal of Materials Science, New York, v. 35, p. 299-306, 2000.

[17] PAIVA, L. B. de, MORALES, A. R., DÍAZ, F. R. V. Argilas organofílicas: características, metodologias de preparação, compostos de intercalação e técnicas de caracterização. Cerâmica vol.54 no.330 São Paulo Apr./June 2008.

[18] NETO, E. T., NETO, A. A. T. Modificação química de argilas: desafios científicos e Tecnológicos para obtenção de novos produtos com maior valor agregado. Quim. Nova, Vol. 32, No. 3, 809-817, 2009.

[19] DAL BOSCO, S. M., CARVALHO, W. A. Adsorção de MN(II) e CD(II) por argilas *in natura* e modificadas com pirrolidinaditiocarbamato de amônio. Geochimica Brasiliensis, 20(3)219-232, 2006.

- [20] <http://www.portorossi.art.br/as_argilas.htm>. Acessado em 19/10/2014 às 15h48min .
- [21] A. A. Silva; F. R. Valenzuela-Diaz; G. S. V. Martins; M. G. F. Rodrigues. Preparação de argilas organofílicas usando diferentes concentrações de sal quaternário de amônio. *Cerâmica* vol.53 no.328 São Paulo Oct./Dec. 2007
- [22] NÓBREGA, K. C. et al. Obtenção e caracterização de argilas organofílicas visando à aplicação em nanocompósitos poliméricos. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, Campina Grande - Brasil, v. 6, p.84-90, 2011.
- [23] ZUIM, D. R. Estudo da adsorção de componentes do aroma do café (Benzaldeído e ácido acético) perdidos durante o processo de produção do café solúvel. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2010.
- [24] 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
- [25] SANCHEZ, A.G.; AYUSO, E.A.; BLAS, O.J. Sorption of heavy metals from industrial waste by low-cost mineral silicates. *Clay Minerals*, v.34, p.469-477, 1999b.
- [26] TITO, G. A., CHAVES, L. H. G., RIBEIRO, S., SOUZA, R. S. Isotermas de adsorção de cobre bentonita. *REVISTA CAATINGA*— ISSN 0100-316X.
- [27] YIN, P.; TIAN, Y.; WANG, Z.; QU, R.; LIU, X.; XU, Q.; TANG, Q. Synthesis of functionalized silica gel with poly(diethylenetriamine bis(methylene phosphonic acid)) and its adsorption properties of transition metal ions. *Materials Chemistry and Physics*, New York, v. 129, p. 168-175, 2011
- [28] RUTHVEN, D. M. Principles of adsorption and adsorption processes. New York: Wiley, 1984.
- [29] TEIXEIRA V.G, COUTINHO F.M.B., GOMES A.S. Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas a base de divinilbenzeno. *Quím. Nova*, v.24, n.6, p.808-818, 2001.

- [30] SILVA, N. C. Remoção de Antibióticos de água por meio de processo de adsorção em carvão ativado. Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2012.
- [31] AGUADO, J.; ARSUAGA, J. M.; ARENCIBIA, A.; LINDO, M.; GASCÓN, V. Aqueous heavy metals removal by adsorption on amine-functionalized mesoporous silica. *Journal of Hazardous Materials*, Amsterdam, v. 163, p. 213-221, 2009.
- [32] QU, R.; NIU, Y.; LIU, J.; SUN, C.; ZHANG, Y.; CHEN, H.; JI, C. Adsorption and desorption behaviors of Pd (II) on silica-gel functionalized with ester- and amino-terminated dendrimer-like polyamidoamine polymers. *Reactive and Functional Polymers*, Amsterdam, v. 68, p. 1272-1280, 2008.
- [33] DESSUY, M. B. Investigação do comportamento de modificadores químicos para fósforo em forno de grafite usando espectrometria de absorção atômica de fonte de linha e fonte contínua de alta resolução. 2007. 88 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Departamento de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007.
- [34] BORGES, D. L. G., et al. fundamentos da espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua. *Revista Analytica*, São Paulo, v. 18, p.58-67, set. 2005.
- [35] SILVA, Erik G. P. et al. Determination of manganese and zinc in powdered chocolate samples by slurry sampling using sequential multi-element flame atomic absorption spectrometry. *Microchemical Journal*, [S.l.], v. 82, p.159-162, 2006
- [36] EL YOUNSSI, I., RHADFI, T., ATLAMSANI, A., QUISEFIT, J. P., HERBST, F., DRAOUI, K. K-10 montmorillonite: An efficient and reusable catalyst for the aerobic C-C bond cleavage of α -substituted ketones. *Journal of Molecular Catalysis: Chemical*. Volumes 363–364, November 2012, Pag. 437 – 445.
- [37] PINTO, A. C.; OLIVEIRA, C. H.; RIBEIRO, N. M. Efeito de microondas na estrutura cristalina e na atividade catalítica de argilas. *Química Nova*. 31, 3, 562-568, 2008.

[38] FARIAS, M.; MARTINELLI, M.; HOFF, S. 31ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2008.

[39][45] JORGETTO, A. O. et al. Castro. Cassava root husks powder as green adsorbent for the removal of Cu(II) from natural river water. *Applied Surface Science*, v. 288, p. 356-362, Jan. 2014.

[40][46] ANDRADE Jr., M. A. S. Síntese e caracterização de um novo adsorvente a base de sílica - epóxi - quitosana para remoção de Hg(II) em meio aquoso. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Sergipe, São Cristovão/SE, 2012.

[41][45] FAKHRI, A.; ADAMI, S. Adsorption and thermodynamic study of Cephalosporins antibiotics from aqueous solution onto MgO nanoparticles. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, Taipei, v. 45, n. 3, p. 1001–1006, 2014.

[42][46] PETRONI, S. L. G. Avaliação cinética e de equilíbrio do processo de adsorção dos íons dos metais cádmio, cobre e níquel em turfa. Tese (Doutorado) - IPEN/SP, 2004.