

**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
FACULDADE DE ENGENHARIA
CÂMPUS DE ILHA SOLTEIRA**

FELIPE RAMALHO DE OLIVEIRA

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS DE P(VDF-
HFP)/PVA/ARGILA VISANDO REMOÇÃO DE CONTAMINANTES ORGÂNICOS
EM MEIO AQUOSO.**

ILHA SOLTEIRA

2023

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

Felipe Ramalho de Oliveira

OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS DE P(VDF-HFP)/PVA/ARGILA VISANDO REMOÇÃO DE CONTAMINANTES ORGÂNICOS EM MEIO AQUOSO.

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais – UNESP, Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira – SP.

Área de concentração: Física da Matéria Condensada.

Prof. Dr. Luiz Francisco Malmonge
Orientador

Profa. Dra. Mirian Cristina dos Santos
Coorientadora

Ilha Solteira

2023

FICHA CATALOGRÁFICA

Desenvolvido pelo Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação

O48o Oliveira, Felipe Ramalho de.
Obtenção e caracterização de compósitos de P(VDF-HFP)/PVA/argila visando remoção de contaminantes orgânicos em meio aquoso / Felipe Ramalho de Oliveira. -- Ilha Solteira: [s.n.], 2023
104 f. : il.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira. Área de conhecimento: Física da Matéria Condensada, 2023

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

1. P(VDF-HFP). 2. Adsorvente. 3. Compósito. 4. Contaminantes orgânicos.

Impacto potencial desta pesquisa

Como o objetivo da pesquisa é a produção de um compósito capaz de remover contaminantes orgânicos, espera-se um impacto potencial sobre o desenvolvimento de um novo material que poderia ser utilizado para futuras pesquisas, mas também um impacto a sociedade com a remoção de contaminantes que seriam despejados em rios e solos, que desse modo melhoraria questões ambientais e sanitárias.

Potential impact of this research

As the goal of the research is the production of a composite capable of removing organic contaminants, a potential impact on the development of a new material that could be used for future research is expected, but also an impact to society with the removal of contaminants that would be discharged into rivers and soils, which would in this way improve environmental and health issues.



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Câmpus de Ilha Solteira

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO: Obtenção e caracterização de compósitos de P(VDF-HFP)/PVA/Argila visando remoção de contaminantes orgânicos em meio aquoso

AUTOR: FELIPE RAMALHO DE OLIVEIRA

ORIENTADOR: LUIZ FRANCISCO MALMONGE

COORDINADORA: MIRIAN CRISTINA DOS SANTOS

Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de Mestre em Ciência dos Materiais, área: Física da Matéria Condensada pela Comissão Examinadora:

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

Documento assinado digitalmente
LUIZ FRANCISCO MALMONGE
Data: 13/11/2023 08:41:43-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

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

Documento assinado digitalmente
ALEX OTAVIO SANCHES
Data: 10/11/2023 19:29:32-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Profa. Dra. ANDREA PIRES FERNANDES (Participação Virtual)
Instituto de Química e Biotecnologia / Universidade Federal de Alagoas - UFAL

Documento assinado digitalmente
ANDREA PIRES FERNANDES
Data: 10/11/2023 16:43:03-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Ilha Solteira, 10 de novembro de 2023

AGRADECIMENTOS

Agradeço à minha família, em especial aos meus pais Artur e Maria Izabel, por sempre estarem ao meu lado e por sempre incentivarem os meus estudos, sempre apoiando as minhas decisões.

Ao meu irmão Artur, por sempre me apoiar e sempre ter sido um amigo, que serviu de referência a minha vida toda, e a minha cunhada, Karen, por todo carinho.

Agradeço ao meu namorado Diego, por sempre estar presente quando precisei, me ouvindo e me tranquilizando, me motivando e apoiando todo dia.

Agradeço também a todos os meus tios e primos que de alguma maneira, me ajudaram a realizar esse sonho.

Agradeço as minhas amigas de Votuporanga Isabele, Carol, Ana e Daniela, que sempre me apoiaram, e aos meus amigos Gabriel, Odair, Marcos, e Felipe, por fazerem minhas noites e finais de semanas em ilha solteira menos solitárias.

Agradeço ao meu orientador Prof. Dr. Luiz Francisco Malmonge pelas orientações, ensinamentos e por me ajudar a solucionar os problemas que surgiram pelo caminho.

À minha coorientadora Prof. Dra. Mirian Cristina dos Santos por toda ajuda ao percorrer do trabalho.

Ao Programa da Pós-graduação em Ciências dos Materiais da Unesp, campus de Ilha Solteira.

Ao Grupo de Polímeros por permitir que a pesquisa fosse realizada e a todos os professores do grupo que me auxiliaram.

A todos os professores do Departamento de Física e Química que puderam me ajudar em algum momento dessa jornada.

Ao Grupo de Compósitos e Nanocompósitos Híbridos liderados pelos Profs. Drs. Fauze e Márcia, e ao aluno Giovanny, por sempre estarem dispostos a me ajudar.

Aos meus colegas de laboratório que me ajudaram em algum momento no decorrer da pesquisa: Josiane, Marcelo, Alex, Vilches e Guilherme.

Agradeço ao LMA-IQ pela disponibilidade de utilização do microscópio eletrônico de varredura.

Ao CAPES pela bolsa de estudos.

“O amor, em todas as suas formas, é a arma mais poderosa que temos. Porque o amor é uma forma de esperança. E como a esperança, o amor permanece. Diante de tudo.”(Doctor Who)

RESUMO

O acúmulo de corantes não tratados em fontes de água pode afetar adversamente a saúde humana e o meio ambiente devido à complexa estrutura molecular desses corantes com propriedades tóxicas e cancerígenas. O desenvolvimento de novos materiais capazes de adsorver estes contaminantes é, sem dúvida, essencial. Nesse contexto, o objetivo da pesquisa foi produzir esferas adsorventes utilizando o método de gotejamento. Essas esferas foram produzidas a partir de uma matriz polimérica composta por poli(flúoreto de vinilideno-hexafluoropropileno) [P(VDF-HFP)], combinado com poli(álcool vinílico) (PVA). O PVA foi utilizado principalmente como agente poroso, enquanto a presença da argila foi fundamental para melhorar a capacidade de adsorção, resultando na formulação [P(VDF-HFP)/PVA/argila]. A avaliação da eficiência de adsorção do compósito foi realizada por meio de estudos cinéticos, em meio aquoso, do contaminante orgânico, azul de metileno - AM. A concentração do contaminante azul de metileno não adsorvido pelas amostras foi determinada por meio da técnica UV-visível. Para os ensaios de adsorção foi utilizada uma concentração de 5ppm de azul de metileno. Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) mostraram que a incorporação do PVA originou a formação de esferas com uma morfologia mais porosa propiciando um aumento na adsorção de 25,62% para 56,67%. Os ensaios de adsorção por batelada indicaram que a amostra com teor de 50% de argila apresentou os melhores resultados removendo 91,07% do azul de metileno, em um tempo de 6 horas. Os modelos de pseudo-segunda ordem e Langmuir foram os mais apropriados para descrever os dados cinéticos e de isoterma de adsorção, respectivamente, indicando que a adsorção ocorreu por monocamada. O estudo dessas esferas adsorventes revelou um potencial significativo para mitigar os efeitos adversos do corante AM, e de possíveis outros corantes orgânicos, não tratados na água. Isso não apenas valida a eficácia das esferas, mas também estabelece uma base teórica para futuras pesquisas e aplicações mais abrangentes.

Palavras-chave: P(VDF-HFP); adsorvente; compósito; contaminantes orgânicos.

ABSTRACT

The accumulation of untreated dyes in water sources can adversely affect human health and the environment due to the complex molecular structure of these dyes, possessing toxic and carcinogenic properties. The development of new materials capable of adsorbing these contaminants is undoubtedly essential. In this context, the research aimed to produce adsorbent spheres using the drip method. These spheres were produced from a polymeric matrix composed of poly(vinylidene fluoride-hexafluoropropylene) [P(VDF-HFP)], combined with poly(vinyl alcohol) (PVA). PVA was primarily used as a porous agent, while the presence of clay was crucial to enhance the adsorption capacity, resulting in the formulation [P(VDF-HFP)/PVA/clay]. The evaluation of the composite's adsorption efficiency was conducted through kinetic studies in an aqueous medium of the organic contaminant, methylene blue - MB. The concentration of the unadsorbed methylene blue by the samples was determined using the UV-visible technique. Adsorption tests used a concentration of 5 ppm of methylene blue. Micrographs obtained by scanning electron microscopy (SEM) showed that the incorporation of PVA led to the formation of spheres with a more porous morphology, resulting in an increase in adsorption from 25.62% to 56.67%. Batch adsorption assays indicated that the sample with 50% clay content showed the best results, removing 91.07% of methylene blue within 6 hours. The pseudo-second-order and Langmuir models were the most suitable to describe the kinetic and adsorption isotherm data, respectively, indicating that the adsorption occurred in a monolayer. The study of these adsorbent spheres revealed a significant potential to mitigate the adverse effects of the MB dye, and potentially other untreated organic dyes in water. This not only validates the spheres' effectiveness but also establishes a theoretical basis for future broader research and applications

Keywords: P(VDF-HFP); adsorbent; composite; organic contaminants.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – MODELO E ESTRUTURA MOLECULAR DO CORANTE AZUL DE METILENO	21
FIGURA 2 – ESTRUTURAS DAS FOLHAS TETRAÉDRICAS E FOLHAS OCTAÉDRICAS DOS ARGILOMINERAIS	22
FIGURA 3 – ESTRUTURA DA ARGILA MONTMORILONITA, COMPOSTA POR SI, AL E O.	23
FIGURA 4 – FÓRMULA ESTRUTURAL DO MONÔMERO VDF E DA UNIDADE REPETITIVA DO P(VDF).....	24
FIGURA 5 – FÓRMULA ESTRUTURAL DO COPOLÍMERO P(VDF-HFP)	25
FIGURA 6 – FÓRMULA ESTRUTURAL DO ÁLCOOL POLIVINÍLICO PARCIALMENTE HIDROLISADO.....	26
FIGURA 7 – TÍPICAS CURVAS DE ISOTERMAS DE ADSORÇÃO, PARA ADSORÇÃO EXTREMAMENTE FAVORÁVEL; FAVORÁVEL; LINEAR E DESFAVORÁVEL	32
FIGURA 8 – (A) ADSORÇÃO DO ADSORVATO NA SUPERFÍCIE DO ADSORVENTE EM UMA ÚNICA CAMADA COMO HIPÓTESE DO MODELO DE LANGMUIR; (B) ADSORÇÃO DO ADSORVATO EM MULTICAMADAS COMO ACRESCENTADO PELO MODELO DE BET	35
FIGURA 9 – TIPO DE CURVAS DE ISOTERMAS DESCRITAS POR BRUNAUER .	36
FIGURA 10 – FLUXOGRAMA DO PROCEDIMENTO DO PREPARO DAS SOLUÇÕES DE P(VDF-HFP)/PVA/ARGILA.	40
FIGURA 11 – SISTEMA UTILIZADO NA PRODUÇÃO DAS ESFERAS DO COMPÓSITO DE P(VDF-HFP)/PVA/ARGILA PELO MÉTODO DE GOTEJAMENTO	42
FIGURA 12 – ESFERAS DE P(VDF-HFP)/PVA/ARGILA APÓS O PERÍODO DE 12 HORAS DE SECAGEM EM ESTUFA A UMA TEMPERATURA DE 60 °C.....	43
FIGURA 13 – FLUXOGRAMA DO MÉTODO APLICADO PARA SE DETERMINAR O POTENCIAL DE CARGA ZERO (PCZ)	46
FIGURA 14 – GRÁFICO DO RESULTADO DA CURVA DE CALIBRAÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DO CORANTE AZUL DE METILENO.....	48
FIGURA 15 – FLUXOGRAMA DA ANÁLISE DO PROCESSO ADSORÇÃO PARA DETERMINAR O TEMPO IDEAL DE ADSORÇÃO	49

FIGURA 16 – FLUXOGRAMA DA ANÁLISE DO PROCESSO ADSORÇÃO EM FUNÇÃO DA ARGILA	50
FIGURA 17 – FLUXOGRAMA DA ANÁLISE DO PROCESSO ADSORÇÃO EM FUNÇÃO DA MASSA DO ADSORVENTE	51
FIGURA 18 – FLUXOGRAMA DA ANÁLISE DO PROCESSO ADSORÇÃO EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DO AM.....	53
FIGURA 19 – CORANTE AZUL DE METILENO SOLUBILIZADO EM ÁGUA DEIONIZADA NAS CONCENTRAÇÕES DE 5, 10 E 20PPM.....	53
FIGURA 20 – FLUXOGRAMA DA ANÁLISE DO PROCESSO ADSORÇÃO EM ÁGUA DE TORNEIRA.....	55
FIGURA 21 – MICROGRAFIAS DE MEV. (A), (B) SUPERFÍCIE E (C), (D) CORTE TRANSVERSAL DAS ESFERAS DE P(VDF-HFP), RESPECTIVAMENTE	56
FIGURA 22 – MICROGRAFIAS DE MEV. (A), (B) SUPERFÍCIE E (C), (D) CORTE TRANSVERSAL DAS ESFERAS DE P(VDF-HFP)/PVA, RESPECTIVAMENTE	57
FIGURA 23 – MICROGRAFIAS DE MEV DAS ESFERAS DOS COMPÓSITOS DE P(VDF-HFP)/PVA/ARGILA COM DIFERENTES TEORES DE ARGILA: (A)5%; (B)10%; (C)20%; (D)30%; (E)40% E (F)50%. (1) SUPERFÍCIE; (2) CORTE TRANSVERSAL.	58
FIGURA 24 – ESPECTROS DOS ELEMENTOS QUÍMICOS OXIGÊNIO, SILÍCIO E ALUMÍNIO PRESENTES NA ARGILA MONTMORILONITA K-10	60
FIGURA 25 – ESPECTROS E MAPEAMENTO DOS ELEMENTOS QUÍMICOS O (AMARELO), SI (VERMELHO) E AL (AZUL) NOS COMPÓSITOS DE P(VDF-HFP)/PVA/ARGILA COM TEORES DE ARGILA DE 5%(A), 10%(B), 20%(C), 30%(D), 40%(E) E 50%(F)	61
FIGURA 26 – DIFRATOGRAMAS DE RAIO-X DA ARGILA MONTMORILONITA, P(VDF-HFP), PVA E P(VDF-HFP)/PVA.....	67
FIGURA 27 – DIFRATOGRAMAS DE RAIO-X DA BLENDAS DE P(VDF-HFP)/PVA E DOS COMPÓSITOS DE P(VDF-HFP)/PVA/ARGILA, NOS TEORES DE 5, 10, 20, 30, 40 E 50%.....	68
FIGURA 28 – TERMOGRAMAS DO P(VDF-HFP), PVA, ARGILA E DA BLENDAS DE P(VDF-HFP)/PVA.	70
FIGURA 29 – PRIMEIRAS DERIVADAS DOS TERMOGRAMAS (DTG) DO P(VDF-HFP), PVA, ARGILA E DA BLENDAS DE P(VDF-HFP)/PVA.	71

FIGURA 30 – TERMOGRAMAS DA BLENDAS DE P(VDF-HFP)/PVA E DOS COMPÓSITOS DE P(VDF-HFP)/PVA/ARGILA NOS TEORES DE 5, 10, 20, 30, 40 E 50%.....	73
FIGURA 31 – PRIMEIRAS DERIVAS DOS TERMOGRAMAS DA BLENDAS DE P(VDF-HFP)/PVA E DOS COMPÓSITOS DE P(VDF-HFP)/PVA/ARGILA NOS TEORES DE 5, 10, 20, 30, 40 E 50%.....	74
FIGURA 32 – CURVAS DE DSC OBTIDAS PARA P(VDF-HFP), PVA, ARGILA E BLENDAS DE P(VDF-HFP)/PVA.....	77
FIGURA 33 – CURVAS DE DSC OBTIDAS DOS COMPÓSITOS DE P(VDF-HFP)/PVA/ARGILA COM DIFERENTES TEORES DE ARGILA.....	78
FIGURA 34 – GRÁFICO DO POTENCIAL DE CARGA ZERO PARA OS COMPÓSITOS P(VDF-HFP)/PVA/ARGILA 50%.....	80
FIGURA 35 – EFEITO DO AUMENTO DO TEOR DE ARGILA NOS COMPÓSITOS SOBRE A ADSORÇÃO, ENQUANTO MANTIVERAM CONSTANTES O VOLUME DE 25 ML, A CONCENTRAÇÃO DE 5 PPM, A MASSA DE 200 MG, O TEMPO DE 12 HORAS E A TEMPERATURA AMBIENTE EM TORNO DE 27°C.....	81
FIGURA 36 – EFEITO DO AUMENTO DA MASSA DO ADSORVENTE SOBRE A ADSORÇÃO, ENQUANTO MANTIVERAM CONSTANTES O VOLUME DE 25 ML, A CONCENTRAÇÃO DE 5 PPM, O TEOR DE ARGILA EM 50%, O TEMPO DE 12 HORAS E A TEMPERATURA AMBIENTE EM TORNO DE 27°C.....	83
FIGURA 37 – REMOÇÃO DO AM EM FUNÇÃO DO TEMPO, MANTENDO FIXOS O VOLUME DE 25ML, CONCENTRAÇÃO EM 5PPM, MASSA DE 200MG, O TEOR DE ARGILA DE 50% E TEMPERATURA AMBIENTE EM TORNO DE 27°C.	84
FIGURA 38 – (A) SOLUÇÃO DE AZUL DE METILENO EM CONCENTRAÇÃO DE 5 PPM; (B) SOLUÇÃO DO AM APÓS AS 24 HORAS COM AMOSTRAS COM 50% DE TEOR DE ARGILA IMERSAS SOB AGITAÇÃO CONSTANTE	85
FIGURA 39 – GRÁFICO DO MODELO CINÉTICO DE PSEUDO-PRIMEIRA ORDEM APLICADO NO ESTUDO DA ADSORÇÃO	86
FIGURA 40 – GRÁFICO DO MODELO CINÉTICO DE PSEUDO-SEGUNDA ORDEM APLICADO NO ESTUDO DA ADSORÇÃO	87
FIGURA 41 – AJUSTE DOS DADOS EXPERIMENTAIS AO MODELO DE ISOTERMA DE LANGMUIR	89
FIGURA 42 – CURVA TEÓRICA DO MODELO DE ISOTERMA DE LANGMUIR PELOS PARÂMETROS OBTIDOS A PARTIR DOS DADOS EXPERIMENTAIS.....	90

FIGURA 43 – AJUSTE DOS DADOS EXPERIMENTAIS AO MODELO DE ISOTERMA DE FREUNDLICH	91
FIGURA 44 – CURVA TEÓRICA DO MODELO DE ISOTERMA DE FREUNDLICH PELOS PARÂMETROS OBTIDOS A PARTIR DOS DADOS EXPERIMENTAIS.....	92
FIGURA 45 – GRÁFICO COM A COMPARAÇÃO ENTRE OS MODELOS DE ISOTERMA DE LANGMUIR, FREUNDLICH E BET APLICADOS DE FORMA NÃO LINEARIZADA.....	93
FIGURA 46 – ERLLENMEYER CONTENDO: (A) 5 PPM DE AZUL DE METILENO SOLUBILIZADO EM ÁGUA DEIONIZADA, (B) 5 PPM DE AZUL DE METILENO SOLUBILIZADO EM ÁGUA DE TORNEIRA, (C) E (D) ÁGUA DEIONIZADA E ÁGUA DE TORNEIRA APÓS 12 HORAS.....	96

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - QUANTIFICAÇÃO DOS REAGENTES PARA A PRODUÇÃO DE 10 ML DE SOLUÇÃO DE P(VDF-HFP)/PVA/ARGILA.....	41
TABELA 2 – TEMPERATURAS DE DEGRADAÇÃO INICIAIS E FINAIS (A) E PERCENTUAL DE PERDA MÁSSICA (B) DOS ESTÁGIOS DE DEGRADAÇÃO DO P(VDF-HFP), PVA, ARGILA E DA BLENDAS P(VDF-HFP)/PVA.....	72
TABELA 3 – TEMPERATURAS DE DEGRADAÇÃO INICIAIS E FINAIS (A) E PERCENTUAL DE PERDA MÁSSICA (B) DOS ESTÁGIOS DE DEGRADAÇÃO DOS COMPÓSITOS P(VDF-HFP)/PVA/ARGILA COM TEORES DE 0, 5, 10, 20, 30, 40 E 50%.....	75
TABELA 4 - PARÂMETROS DOS MODELOS CINÉTICOS DE PSEUDO-PRIMEIRA ORDEM E PSEUDO-SEGUNDA ORDEM.....	87
TABELA 5 - PARÂMETROS DE LANGMUIR.....	90
TABELA 6 - PARÂMETROS DE FREUNDLICH.....	92
TABELA 7 – PARÂMETROS DOS MODELOS DE ISOTERMAS DE LANGMUIR, FREUNDLICH E BET DE FORMA NÃO LINEARIZADA.....	94
TABELA 8 – REMOÇÃO DO AZUL DE METILENO EM ÁGUA DEIONIZADA E ÁGUA DE TORNEIRA.....	95

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	17
2.	OBJETIVOS	19
2.1.	OBJETIVO GERAL	19
2.2.	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	19
3.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
3.1.	CONTAMINANTES ORGÂNICOS	20
3.2.	AZUL DE METILENO	21
3.3.	ARGILA	22
3.4.	POLI(FLUORETO DE VINILIDENO-HEXAFLUOROPROPILENO) [P(VDF-HFP)]	23
3.5.	ÁLCOOL POLIVINÍLICO (PVA)	25
3.6.	PROCESSO DE ADSORÇÃO	26
3.6.1	FATORES QUE INFLUENCIAM A ADSORÇÃO	28
3.7.	CINÉTICA DE ADSORÇÃO	28
3.7.1	MODELO DE PSEUDO-PRIMEIRA ORDEM	29
3.7.2	MODELO DE PSEUDO-SEGUNDA ORDEM	30
3.8.	EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO	30
3.8.1	MODELOS DE ISOTERMAS DE ADSORÇÃO	32
3.8.1.1	MODELO DE LANGMUIR	32
3.8.1.2	MODELO DE FREUNDLICH	34
3.8.1.3	MODELO DE BRUNAUER, EMMET E TELLER (BET)	35
4.	METODOLOGIA	38
4.1.	MATERIAIS	38
4.2.	MÉTODOS	38
4.2.1	PREPARO DAS AMOSTRAS	38
4.2.1.1	PREPARO DAS SOLUÇÕES	38
4.2.1.2	PRODUÇÃO DAS ESFERAS	41
4.3.	CARACTERIZAÇÃO	43
4.3.1	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA - MEV	43
4.3.2	DIFRATOMETRIA DE RAIOS X - DRX	44
4.3.3	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA - TG	44
4.3.4	CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL - DSC	44
4.4.	ESTUDOS DE ADSORÇÃO	45
4.4.1	DETERMINAÇÃO DO POTENCIAL DE CARGA ZERO - PCZ	45

4.4.2 DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DO AZUL DE METILENO	47
4.4.3 DETERMINAÇÃO DO TEMPO DE EQUILÍBRIO DA ADSORÇÃO	48
4.4.4 ADSORÇÃO EM FUNÇÃO DO TEOR DE ARGILA.....	49
4.4.5 ADSORÇÃO EM FUNÇÃO DA MASSA DO ADSORVENTE.....	50
4.4.6 ADSORÇÃO EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DO AZUL DE METILENO	52
4.4.6 ADSORÇÃO DO AZUL DE METILENO SOLUBILIZADO EM ÁGUA DE TORNEIRA	54
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	56
5.1. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA - MEV.....	56
5.2. DIFRATOMETRIA DE RAIOS X - DRX	66
5.3. TERMOGRAVIMETRIA - TG.....	69
5.4. CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL - DSC	75
5.5. ESTUDOS DE ADSORÇÃO	79
5.5.1 DETERMINAÇÃO DO POTENCIAL DE CARGA ZERO (PCZ)	79
5.5.2 ADSORÇÃO EM FUNÇÃO DO TEOR DE ARGILA.....	80
5.5.3 ADSORÇÃO EM FUNÇÃO DA MASSA DO ADSORVENTE.....	82
5.5.5 CINÉTICA DE ADSORÇÃO.....	83
5.5.4 ISOTERMAS	88
5.5.5 ADSORÇÃO DO AZUL DE METILENO SOLUBILIZADO EM ÁGUA DE TORNEIRA	95
CONCLUSÃO.....	97
REFERÊNCIAS.....	99

1. INTRODUÇÃO

Recentemente, a busca por água potável tem aumentado significativamente devido à industrialização e ao rápido crescimento populacional. Projeções apontam que a disponibilidade de água potável para a população em geral diminuirá até 2050, enquanto a demanda por essa água aumentará rapidamente, o que pode levar a uma possível escassez hídrica (ZANGO et al., 2022).

A contaminação dos corpos hídricos tem se tornado uma questão amplamente debatida nos últimos tempos, devido à crescente ocorrência de alta contaminação causada pelo descarte em larga escala de contaminantes orgânicos e inorgânicos. O descarte inadequado desses materiais acarreta sérios danos ao meio ambiente, afetando negativamente o ecossistema e contaminando animais. Além disso, representa uma ameaça à saúde humana, uma vez que a exposição prolongada a tais contaminantes pode causar doenças, falência de órgãos, náuseas e até mesmo favorecer o desenvolvimento de cânceres (AICHOUR et al., 2019; MANDAL, et al., 2021; RUDI, et al., 2020; SHARMA & NEGI, 2020).

Dentre as principais fontes de contaminação, destaca-se a indústria têxtil devido à ampla aplicação de corantes em tingimentos de algodão, couro, roupas e até mesmo em produtos plásticos. O corante azul de metileno (AM) foi extensivamente utilizado em diversas indústrias e considerado seguro em algumas aplicações medicinais, desde que a dose total administrada não exceda 7 mg/Kg. No entanto, se ingerido em grandes quantidades, o AM pode causar problemas respiratórios, náuseas, dores abdominais e tonturas (AICHOUR et al., 2019; SAEED et al., 2022; SELLAOUI et al., 2020; XUE et al., 2022).

Atualmente, diversos métodos têm sido amplamente estudados para o tratamento de efluentes contaminados com contaminantes orgânicos, incluindo precipitação química, coagulação, processos de separação por membranas, fotodegradação, troca iônica, oxidação química, biodegradação e adsorção. Entre esses métodos, a adsorção tem se destacado como a técnica mais popular devido à sua alta eficiência, fácil aplicação, seguro ao meio ambiente e seu custo-benefício (AL-GHOUTI & DA'ANA, 2020; NAUSHAD et al., 2019; ZANGO et al., 2022).

As argilas são consideradas agentes adsorventes poderosos devido à sua alta concentração de cargas em sua superfície, sua área superficial específica e sua

capacidade de troca iônica. Elas são aplicadas com grande eficácia na adsorção, e sua abundante disponibilidade facilita sua utilização. Devido a presença de silicatos a superfície dos minerais argilosos se encontra carregada negativamente, o que facilita a adsorção de corantes catiônicos (MUNIR, et al., 2021; ULLAH et al., 2022).

Devido a importância do desenvolvimento de novos materiais e métodos aplicados para a remoção de contaminantes orgânicos, como por exemplo o corante azul de metileno (AM), essa pesquisa teve como principal objetivo a produção e caracterização morfológica, estrutural e térmica de esferas dos compósitos de P(VDF-HFP)/PVA/argila. Objetivou-se também a avaliação de sua eficiência na adsorção do contaminante AM em meio aquoso por meio de testes de isotermas e estudos de modelos cinéticos.

A escolha do copolímero Poli(fluoreto de vinilideno-hexafluoropropileno) [P(VDF-HFP)] foi pelo fato de ser um termoplástico com boa resistência mecânica, solubilidade e estabilidade térmica e eletroquímica. No entanto, sua alta hidrofobicidade dificulta a penetração de água para seu interior, o que diminui a eficácia no processo de adsorção. Para superar essa limitação, foi introduzido o polímero Álcool polivinílico (PVA), um polímero hidrofílico que apresenta boa resistência química, baixa toxicidade e é biodegradável. O PVA atua como agente de porosidade em outros polímeros, melhorando a eficácia de diferentes compósitos durante o processo de adsorção. Desta forma, a blenda de P(VDF-HFP)/PVA foi a matriz polimérica do compósito.

Em suma, esta pesquisa destaca a importância e eficácia das esferas adsorventes desenvolvidas, apontando para uma perspectiva promissora na resolução dos desafios relacionados à presença de corantes não tratados em fontes de água, abrindo caminho para práticas de tratamento mais eficazes e ecologicamente sustentáveis. Esses resultados não só confirmam a viabilidade desses materiais adsorventes, mas também abrem portas para aplicações práticas na purificação da água.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

O Objetivo geral deste estudo foi a produção de esferas de P(VDF-HFP)/PVA/argila e avaliação de sua eficiência na adsorção do contaminante orgânico, azul de metileno, em meio aquoso.

2.2. Objetivos Específicos

1. Produzir esferas do compósito de P(VDF-HFP)/PVA/argila pela da técnica de gotejamento;
2. Estudar das propriedades morfológicas e estruturais por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Difração de Raio-X (DRX), respectivamente;
3. Estudar as propriedades térmicas do material por termogravimetria (TG) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC);
4. Avaliar, por meio de ensaios de adsorção, a eficiência destes compósitos na adsorção de Azul de Metileno em água realizando-se testes de isotermas, cinética e quantidade de argila no compósito, para futuras aplicações práticas;

3. Revisão Bibliográfica

3.1. Contaminantes orgânicos

Os contaminantes orgânicos são substâncias químicas de origem orgânicas que, quando presentes no meio ambiente em elevadas concentrações, poder ser prejudiciais para os seres vivos e ecossistemas. Compostos por átomos de carbonos, sendo geralmente ligados a outros elementos como Hidrogênio, Oxigênio e Enxofre (SHARMA & NEGI, 2020).

Tendo a habilidade de se ligar a outros materiais atribuindo cor a eles, são aplicados em produtos têxteis, materiais de papelaria, embalagens e até mesmo na indústria alimentícia. Os corantes vêm sendo cada vez mais utilizados, e devido ao seu crescente uso, o volume de resíduos gerados por este material, que são descartados em corpos hídricos sem tratamento prévio, também aumentou (SELLAOUI et al., 2020).

Levando em consideração a complexa estrutura molecular apresentada por corantes orgânicos, e suas características tóxicas e cancerígenas, sua presença em biomas aquáticos e terrestres deve ser fiscalizada e avaliada seus impactos a saúde humana e ao meio ambiente. A concentração de corantes orgânicos acima do normal em águas superficiais pode causar problemas com a saúde humana, como insuficiência renal, problemas no sistema reprodutivo, deficiência do fígado e até no sistema nervoso (HANAFI & SAPAWE, 2020).

Em questão do meio ambiente, os corantes orgânicos podem levar a um desequilíbrio no ecossistema, impedindo a passagem dos raios solares em leitos aquáticos, aumentando os níveis de animais contaminados e ocasionando a degradação do meio ambiente (TKACZYK, MITROWSKA, & POSYNIK, 2020).

Por conta desses fatores, a remoção desses contaminantes orgânicos de corpos hídricos é de grande importância e devido a isso vem sendo estudado, nos últimos anos, novos métodos e materiais capazes de remover o corante das águas. Entre os principais métodos estudados encontramos a floculação, filtração por membrana, processo de oxidação, troca iônica e a adsorção.

A adsorção ganha destaque entre os métodos estudados devido a ser um dos processos mais ecologicamente correto e por ser um dos métodos mais efetivos,

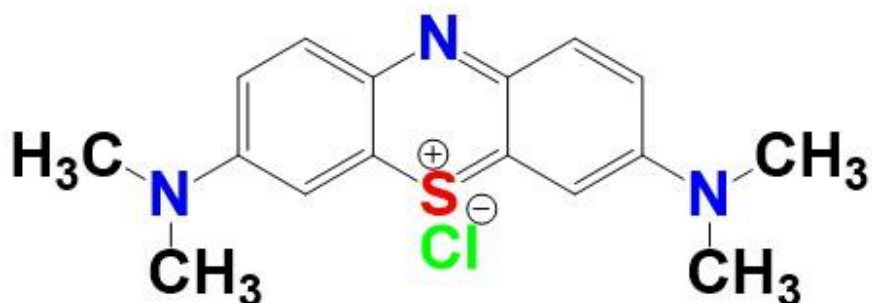
devido a sua alta eficácia na remoção dos corantes, fácil aplicação e uso de materiais provenientes de resíduos ou descartes (YU, TIAN, ZOU, et al., 2021).

Kuang, Zhang e Zhou (2020), estudaram a eficácia da remoção do contaminante orgânico Azul de metileno em água, utilizando o processo de adsorção, e aplicando o carvão ativado, modificado com três tipos de surfactantes diferentes, como adsorvente no processo de adsorção.

3.2. Azul de Metileno

O corante orgânico Azul de Metileno é uma Tiazina catiônica, com fórmula química de $C_{16}H_{18}N_3ClS$, e com uma massa molar de 319,85 g/mol, é altamente solúvel em água e com boa estabilidade química. É um dos corantes mais aplicados em diversos setores industriais, como no tingimento de algodão, couros, produtos têxteis e na indústria de plásticos (KHAN et al., 2022; SAEED et al., 2022). O modelo e a estrutura do Azul de Metileno estão apresentados na Figura 1.

Figura 1 – Modelo e estrutura molecular do corante Azul de Metileno



Fonte: Próprio Autor

Uma aplicação interessante do azul de metileno é no ramo da medicina, sendo o AM utilizado no tratamento de metemoglobina, que é a oxidação da hemoglobina e a perda da capacidade de se ligar ao oxigênio (IWUOZOR et al., 2021).

Segundo XUE et al. (2022), o composto apresenta propriedades tóxicas e cancerígenas que quando exposto a longos períodos aos seres humanos e a ecossistemas, causa impactos negativos para ambos. No caso dos seres vivos, como animais e humanos, pode causar náusea, câncer, dores abdominais, problemas de pele e insuficiência respiratória.

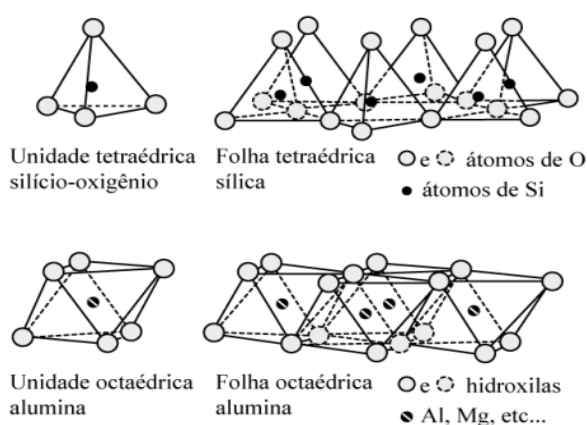
Devido à sua extensa aplicação em uma variedade de setores, uma crescente preocupação tem surgido em relação a esse poluente, que está se tornando cada vez mais presente em corpos d'água superficiais, especialmente aqueles que recebem descargas de resíduos da indústria têxtil.

3.3. Argila

A argila ou material argiloso, é definido com um material natural, inorgânico e proveniente do intemperismo, composta principalmente por minerais de silicato hidratado de alumínio, como caulinita e a montmorilonita. A argila é constituída de granulometria muito fina, sendo inferior a 2µm, elas também consistem em partículas cristalinas extremamente pequenas. Sendo elas produtos baratos, quimicamente estáveis, com propriedades não tóxicas e sendo biodegradáveis (MUNIR, et al., 2021).

Segundo Fazio (2018), argilominerais são constituídos por camadas empilhadas de uma ou duas folhas tetraédricas de silicato conectadas a uma folha octaédrica de hidróxido de alumínio. Sendo que em cada camada tetraédrica, um átomo de silício está ligado a quatro átomos de oxigênio. A camada octaédrica é composta de átomos de alumínio, magnésio ou ferro cercados por um arranjo de seis átomos de oxigênio (Figura 2).

Figura 2 – Estruturas das folhas tetraédricas e folhas octaédricas dos argilominerais



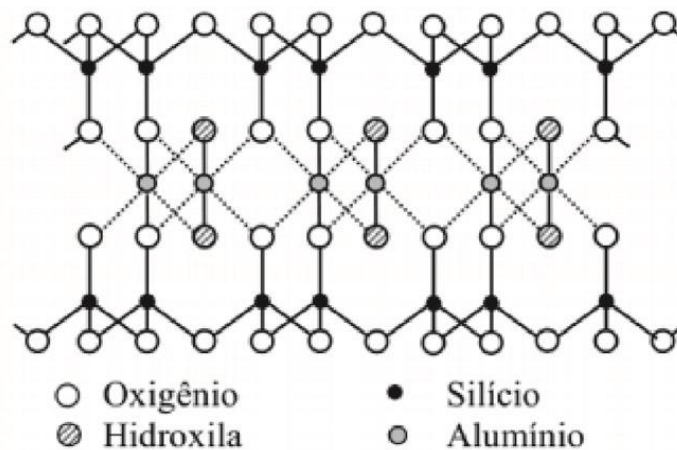
Fonte: Fazio (2018)

As argilas são poderosas adsorventes, pois apresentam características importantes para esse processo como um grande potencial para troca iônica, uma grande área superficial, porosidade, diferentes tipos de sítios ativos e sua superfície se

encontra carregada negativamente, devido a presença de silicatos em sua estrutura, facilitando a adsorção de cátions (ULLAH et al., 2022; BARAKAN & AGHAZADEH, 2021).

A Montmorilonita (MMT) vem ganhando destaque entre os tipos de argila aplicados na adsorção por conta de suas características favoráveis para o processo, sua abundância na natureza, sua grande área superficial e sua capacidade de troca com cátions (MUNIR, et al., 2021). A estrutura cristalina da MMT está representada na figura 3.

Figura 3 – Estrutura da argila montmorilonita, composta por Si, Al e O.



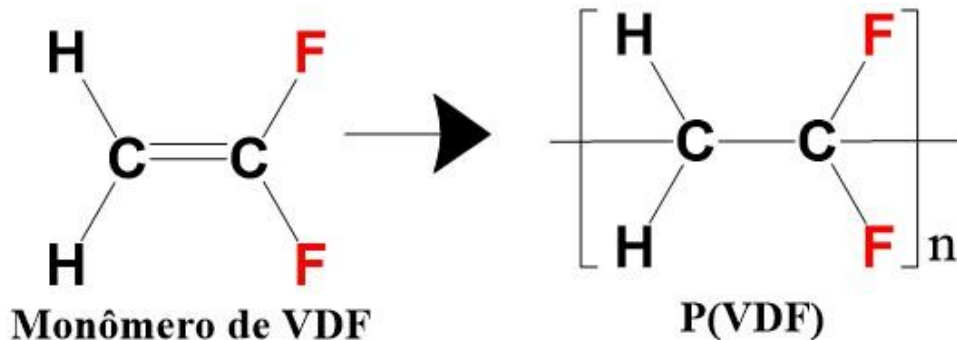
Fonte: Adaptado de De Oliveira & Dos Santos (2020)

3.4. Poli(fluoreto de vinilideno-hexafluoropropileno) [P(VDF-HFP)]

P(VDF) é a sigla para poli(fluoreto de vinilideno), que é um polímero termoplástico, obtido por polimerização do monômero fluoreto de vinilideno (VDF), que é uma molécula composta por dois átomos de flúor e um de carbono (Figura 4) (GORGUN, 2019).

Esse polímero é conhecido por suas características notáveis, como resistência química, tornando-o adequado para ambientes agressivos, resistência mecânica permitindo sua aplicação em diferentes contextos industriais, estabilidade térmica, mantendo suas propriedades em uma ampla faixa de temperatura, e propriedades ferroelétricas, sendo bons para ser aplicados em sensores, dispositivos de armazenamento de energia e na biomedicina (BORAH & DEKA, 2021; NAYAK, SHANKAR & SAMAL, 2023; SUKUMARAN et al., 2021).

Figura 4 – Fórmula estrutural do monômero VDF e da unidade repetitiva do P(VDF)



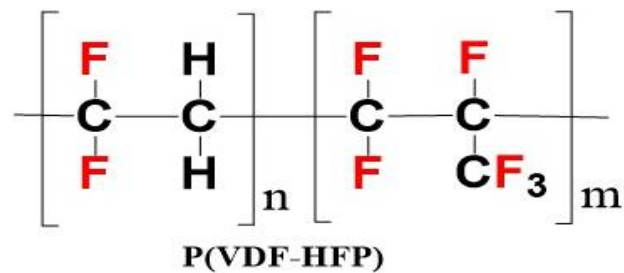
Fonte: Próprio Autor

O poli(fluoreto de vinilideno) é conhecido por exibir diferentes formas cristalinas, sendo elas α , β , γ , δ , e ϵ , essa propriedade do material é denominada de polimorfismo. Isso ocorre devido ao raio atômico do flúor ser pequeno, não tendo impedimentos para rearranjar as macromoléculas em diferentes fases cristalinas (CUI et al. 2015; TEOH et al. 2021).

Já os copolímeros do P(VDF) são formados pela introdução aleatória de monômeros distintos na cadeia do polímero, um desses copolímeros é o poli(fluoreto de vinilideno-hexafluoropropileno) [P(VDF-HFP)], que quando introduz o HFP no P(VDF) melhora algumas propriedades do material como melhor resistência mecânica, maiores solubilidade e condutividade iônica (NAYAK, SHANKAR & SAMAL, 2023).

Estas propriedades tornam este copolímero um dos mais utilizados como membranas de separação de materiais, dispositivos eletroquímicos e também aplicados como polímeros piezoelétricos em sensores e eletrônicos (BORAH & DEKA, 2021; SUKUMARAN et al., 2021; YUENNAN & MUENSIT, 2020). A fórmula estrutural do copolímero poli(fluoreto de vinilideno-hexafluoropropileno) [P(VDF-HFP)] está representada na figura 5.

Figura 5 – Fórmula estrutural do copolímero P(VDF-HFP)



Fonte: Próprio Autor

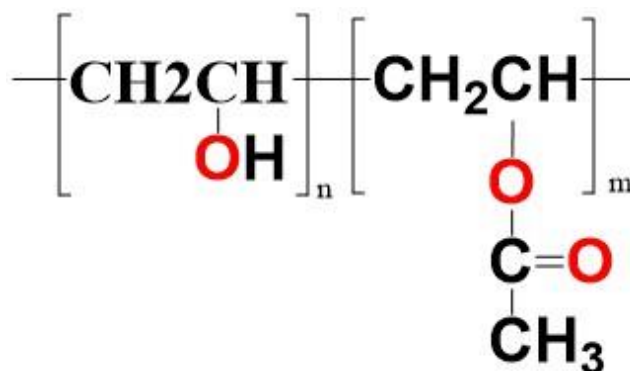
3.5. Álcool Polivinílico (PVA)

O Álcool polivinílico é um polímero semicristalino, hidrofílico, com boas propriedades mecânicas, sendo quimicamente e termicamente estável, com baixa toxicidade, fácil processamento, alta biocompatibilidade e biodegradável (WANG et al., 2023).

O PVA é sintetizado de forma indireta, sendo primeiro polimerizado o monômero do acetato de vinilideno em Poli (acetato de vinila) e então ocorre um processo de hidrólise dos grupos de acetato para a formação o álcool polivinílico. Estes processos são necessários, pois o monômero do PVA não é estável termodinamicamente para ser polimerizado (AREFIAN et al., 2020; ULLAH et al., 2020).

O nível de hidrólise pelo qual o PVA é processado, define suas propriedades físicas, químicas e mecânicas, devido a estas características do material estarem relacionadas com os grupos residuais de éster que permanecem em sua estrutura. A hidrólise do material se apresenta em três níveis, sendo parcialmente hidrolisado (84,2-89,0%), hidrolise moderada (92,5-96,5%) e a completamente hidrolisado (98,0-99,0%), e quanto maior for o processo de hidrólise, menor será sua cristalinidade e solubilidade (MOK et al., 2020). A Figura 6 apresenta a fórmula estrutural do PVA parcialmente hidrolisado.

Figura 6 – Fórmula estrutural do Álcool polivinílico parcialmente hidrolisado



Fonte: Próprio Autor

O PVA vem sendo aplicado na biomedicina e na engenharia, devido as suas propriedades que o favorecem, como a sua biocompatibilidade, resistência a degradação ambiental, sua solubilidade em água, resistência química e baixos níveis de toxicidade. O PVA é utilizado na produção de curativos, aventais cirúrgicos, e regeneração óssea no ramo da biomedicina, também sendo aplicado na produção de nanocompósitos biodegradáveis aplicados a sensores e capacitores, e na síntese de fibras poliméricas (SENGWA & DHATARWAL, 2021; ULLAH et al., 2020; WANG et al., 2023).

Outra aplicabilidade interessante do PVA é sua utilização como um agente de porosidade em blendas poliméricas com o intuito de aumentar a porosidade dos materiais favorecendo suas aplicabilidades, como na adsorção de contaminantes orgânicos e inorgânicos (AZHAR et al., 2021; CONSUMI et al., 2020; MAWUNTU & YUSUF, 2019).

3.6. Processo de Adsorção

O processo de adsorção é um fenômeno físico ou químico no qual átomos, moléculas ou íons de uma substância (conhecida como adsorvato) são retidos na superfície de outra substância (conhecida como adsorvente). A adsorção ocorre quando as moléculas adsorvidas interagem com as moléculas do adsorvente por meio de forças de van der Waals, forças eletrostáticas, ligações químicas ou outros tipos de interações (GUO & WANG, 2019; ZANGO et al., 2022).

As etapas do processo de adsorção podem variar dependendo do sistema específico e dos materiais envolvidos. Num material sem poros vai ocorrer a difusão do soluto até a superfície do adsorvente, onde, as moléculas ou íons adsorvatos presentes em uma fase líquida ou gasosa se movem e difundem em direção à superfície do adsorvente, quando as moléculas adsorvatos atingem a superfície do adsorvente, ocorre a interação entre elas e os sítios ativos (RUDI, et al., 2020; ZANGO et al., 2022).

Para materiais porosos, a difusão do soluto ocorre em sua superfície, entretanto ocorre também uma difusão nos poros, onde as moléculas adsorvatos, difundem-se até a superfície interna dos poros, assim, as moléculas adsorvatos interagem e se acumulam nas paredes dos poros e nas regiões internas da estrutura porosa do material adsorvente. Como os materiais porosos têm uma grande área superficial, eles proporcionam muitos sítios de adsorção disponíveis para as moléculas do adsorvato (AL-GHOUTI & DA'ANA, 2020; RUDI, et al., 2020).

O processo de adsorção pode ser classificado em dois tipos, sendo eles a adsorção física e adsorção química:

Na adsorção física (ou Fisissorção), as moléculas adsorvidas são atraídas para a superfície do adsorvente devido a forças de Van Der Waals, que são forças intermoleculares fracas. Essas forças são temporárias e não envolvem a formação de ligações químicas fortes, sendo que geralmente ocorrem em temperaturas mais baixas e são facilmente reversíveis. As moléculas adsorvidas não se ligam fortemente à superfície do adsorvente e podem ser desprendidas pela aplicação de calor ou redução da pressão, e ocorrendo a sobreposição de camadas entre as moléculas adsorvidas.

Por outro lado, na adsorção química (ou Quimissorção), ocorrem reações químicas entre as moléculas adsorvidas e os sítios ativos na superfície do adsorvente. Isso resulta na formação de ligações químicas mais fortes, como ligações covalentes ou iônicas. Sendo que esse processo geralmente ocorre em temperaturas mais altas e é mais difícil de se reverter, ocorrendo a sua ligação apenas entre o adsorvente e o adsorvato, assim ocorrendo apenas uma monocamada de moléculas de adsorvato (AL-GHOUTI & DA'ANA, 2020; ZANGO et al., 2022).

3.6.1 Fatores que influenciam a adsorção

A adsorção é um processo complexo e vários fatores podem influenciar a sua eficiência e comportamento, desse modo, a compreensão desses fatores é essencial para projetar e otimizar processos de adsorção.

Alguns dos principais fatores que afetam a adsorção são, as características do material adsorvente, como área superficial, porosidade, natureza das ligações químicas presentes na superfície, tamanho e distribuição dos poros. Outro fator é as propriedades do adsorvato, onde suas moléculas ou íons influenciam a adsorção, por conta de suas características físicas, como tamanho, forma, polaridade, massa molecular e concentração (RÁPÓ & TONK, 2021; UDDIN, AMPIAW, & LEE, 2021).

A temperatura do sistema afeta a adsorção de várias maneiras, geralmente, o aumento da temperatura pode aumentar a taxa de difusão das moléculas adsorvatos para a superfície do adsorvente, mas pode diminuir a capacidade de adsorção em alguns casos específicos (UDDIN, AMPIAW, & LEE, 2021).

O pH da solução influencia em sistemas de adsorção de íons, onde o pH do meio pode afetar a carga superficial do adsorvente e a carga dos íons adsorvatos, influenciando assim a adsorção (NATARAJAN, et al., 2022).

Outro fator é a competição entre adsorvatos, isso quer dizer que se houver diferentes espécies de adsorvatos presentes no meio, eles podem competir pelos sítios de adsorção no adsorvente, o que pode levar a uma seletividade preferencial para certas moléculas ou íons adsorvatos, dependendo de suas afinidades com o adsorvente (RÁPÓ & TONK, 2021).

3.7. Cinética de adsorção

A cinética de adsorção refere-se ao estudo da velocidade em que ocorre o processo de adsorção, ou seja, como a quantidade de moléculas adsorvidas na superfície de um adsorvente varia com o tempo. A cinética busca entender como as moléculas adsorvatos se difundem e interagem com os sítios ativos do adsorvente ao longo do tempo. Através da cinética de adsorção é possível avaliar a eficiência dos adsorventes no processo de separação, descrevendo a taxa de adsorção e o

mecanismo no qual está ocorrendo o processo (FU et al., 2021; NASCIMENTO et al., 2014).

Os modelos matemáticos, como as equações cinéticas de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, são comumente utilizados para descrever a cinética de adsorção experimentalmente.

3.7.1 Modelo de pseudo-primeira ordem

Em 1898, Lagergren propôs uma das primeiras equações de taxa para descrever a adsorção em superfícies sólidas em um sistema de adsorção sólido/líquido. Essa equação é conhecida como "equação cinética de pseudo-primeira ordem" e tem sido amplamente empregada em processos de adsorção de solutos em soluções líquidas. Essa abordagem baseia-se na capacidade de adsorção do sólido, sendo um valioso recurso para analisar e compreender tais fenômenos (HO & MCKAY, 1999).

A equação proposta por Lagergren é de suma importância para modelar o comportamento da adsorção, possibilitando a determinação de parâmetros cinéticos cruciais, tais como a constante de taxa de pseudo-primeira ordem (K_1) e a capacidade máxima de adsorção do sólido ($q_{máx}$). A aplicação dessa equação aos dados experimentais permite obter informações valiosas sobre a eficiência do processo de adsorção e o tempo necessário para atingir o equilíbrio de adsorção. O modelo cinético de pseudo-primeira ordem de Lagergren é expresso pela Equação 1. (AKZU et al., 2004).

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t) \quad (1)$$

Sendo:

K_1 : constante de velocidade da adsorção de pseudo-primeira ordem (1/min);

q_e : quantidade de espécies adsorvidas no equilíbrio (mg/g);

q_t : quantidade de espécies adsorvidas (mg/g) no tempo t .

A Equação 1 pode ser integrada de $t = 0$ a $t = t$ e de $q_t = 0$ a $q_t = q_t$ e em seguida rearranjando e linearizada para se obter a Equação 2:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (2)$$

Construindo um gráfico de $\ln(q_e - q_t)$ em função de t , pode-se obter pela inclinação da reta gerada, a constante de velocidade de adsorção de pseudo-primeira ordem. O modelo de pseudo-primeira ordem normalmente está associado a adsorção em múltiplas camadas.

3.7.2 Modelo de pseudo-segunda ordem

O modelo de pseudo-segunda ordem pode ser expresso de acordo com a Equação 3, (HO & MCKAY, 1999). Este modelo, como o anterior, determina a cinética controlada por difusão externa, e este é associado com adsorção em monocamadas.

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2 \quad (3)$$

Sendo:

K_2 : a constante da taxa de adsorção pseudo-segunda ordem (g/mg.min).

A integração da Equação 3 utilizando as condições iniciais de $q_t = 0$ em $t = 0$ e $q_t = q_t$ em $t = t$ fornece a seguinte expressão (Equação 4):

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (4)$$

Construindo um gráfico de t/q_t em função de t , pode-se obter, pelo coeficiente linear da reta, a constante de velocidade de adsorção de pseudo-segunda ordem K_2 . Se o modelo cinético de pseudo-segunda ordem for aplicável, a plotagem de (t/q_t) versus t deve apresentar uma relação linear próxima a 1 (NASCIMENTO et al., 2014).

3.8. Equilíbrio de Adsorção

O equilíbrio de adsorção refere-se ao estado em que o processo de adsorção atinge uma condição estável, onde a quantidade de moléculas adsorvidas na superfície do adsorvente permanece constante (AL-GHOUTI & DA'ANA, 2020).

As isotermas de adsorção são aplicadas no processo de adsorção com o intuito de compreender melhor o comportamento do processo, a afinidade entre o adsorvente e o adsorvato e as propriedades da superfície do material adsorvente. As isotermas são curvas que descrevem a quantidade de adsorção em função da concentração das moléculas adsorvidas na fase líquida (FU et al., 2021).

A adsorção ocorre quando moléculas ou íons fluem do meio aquoso em direção à superfície do adsorvente, até que a concentração do soluto na fase líquida alcance um valor constante (C_e). Nesse ponto, o sistema atingiu o equilíbrio de adsorção, permitindo a determinação da capacidade de adsorção do adsorvente (q_e). Para encontrar os valores de C_e e q_e , é mantida a massa do adsorvente (m) e o volume (V) fixos, variando-se as concentrações iniciais do adsorvato (C_0) (AICHOUR et al., 2019; Nascimento et al., 2014).

Para calcular q_e , é feito um balanço de massa, pois a quantidade de adsorvato no adsorvente deve ser igual à quantidade de adsorvato removido da solução através da Equação 5:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) * V}{m} \quad (5)$$

Sendo:

C_0 : concentração inicial do adsorvato (mg/L);

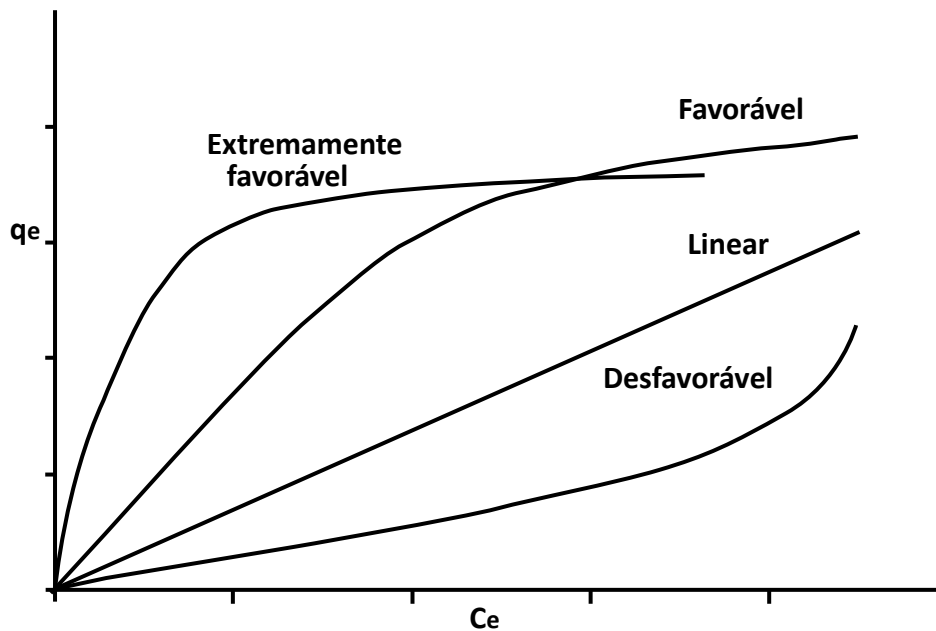
C_e : concentração do adsorvato no equilíbrio (mg/L);

V : volume da solução (L);

m : massa do adsorvente (mg).

Se uma isoterma é linear e passa pela origem, isso indica que a quantidade adsorvida é diretamente proporcional à concentração da solução. Isotermas côncavas são consideradas desfavoráveis, pois, independentemente das concentrações de equilíbrio encontradas no soluto, as quantidades retidas nos adsorventes para os adsorvatos são baixas. Em contraste, isotermas convexas são altamente favoráveis, pois indicam que grandes quantidades de soluto podem ser adsorvidas com baixas concentrações do mesmo (NASCIMENTO et al., 2014). A Figura 7 mostra as formas mais comuns das isotermas.

Figura 7 – Típicas curvas de isotermas de adsorção, para adsorção extremamente favorável; Favorável; Linear e Desfavorável



Fonte: Nascimento et al. (2014)

3.8.1 Modelos de Isotermas de adsorção

3.8.1.1 Modelo de Langmuir

O modelo de Langmuir é um dos mais conhecidos e utilizados para descrever as isotermas de adsorção em sistemas onde ocorre adsorção em uma única camada na superfície do adsorvente. Esse modelo foi proposto por Irving Langmuir em 1918 e é especialmente aplicado em sistemas onde as moléculas adsorvatas se ligam de forma homogênea e independentemente, aos sítios ativos do adsorvente (AICHOOR et al., 2019; AL-GHOUTI & DA'ANA, 2020). O modelo de Langmuir segue as seguintes suposições:

1. As moléculas adsorvatas se ligam ao adsorvente em uma única camada na superfície, formando uma monocamada completa, seguindo o mesmo mecanismo de adsorção.
2. Os sítios ativos na superfície do adsorvente são idênticos e equivalentes em afinidade.

3. A taxa de adsorção é proporcional ao número de sítios vazios disponíveis e à concentração de moléculas adsorvatos livres na fase líquida ou gasosa.

A Equação 6 apresenta a isoterma de Langmuir:

$$q_e = \frac{q_{m\acute{a}x}k_L C_e}{1+k_L C_e} \quad (6)$$

Sendo,

q_e : quantidade de soluto adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio (mg/g);

$q_{m\acute{a}x}$: capacidade máxima de adsorção (mg/g);

C_e : concentração de equilíbrio do adsorvato (mg/L);

K_L : constante de interação adsorvato/adsorvente (L/mg).

A Equação 7 apresenta o modelo de Langmuir rearranjada para a forma linear da Equação 6, desse modo é possível determinar os valores de K_L e $q_{m\acute{a}x}$ graficamente:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{m\acute{a}x}} C_e + \frac{1}{q_{m\acute{a}x}K_L} \quad (7)$$

Segundo Neto et al. (2011), o gráfico de C_e/q_e versus C_e segue uma função linear, permitindo-nos determinar os parâmetros $q_{m\acute{a}x}$ e K_L a partir dos coeficientes angular e linear da reta.

Um indicativo muito usado no modelo de Langmuir, correspondente ao grau de desenvolvimento do processo de adsorção, é o valor de R_L (fator de separação), o qual é calculado utilizando-se os resultados obtidos de $q_{m\acute{a}x}$ e K_L . Este parâmetro adimensional é determinado pela Equação 8.

$$R_L = \frac{1}{1+K_L C_0} \quad (8)$$

C_0 representa a concentração inicial da solução. Quando $R_L > 1$ há o indicativo de que o soluto prefere a fase líquida à sólida e a isoterma é desfavorável, $R_L = 1$ a

isoterma é linear, $0 < R_L < 1$ a isoterma é favorável e $R_L = 0$ a isoterma é irreversível (LEANDRO-SILVA et al., 2020).

3.8.1.2 Modelo de Freundlich

O modelo de Freundlich é outro modelo amplamente utilizado para descrever as isotermas de adsorção em sistemas onde ocorre adsorção em multicamadas ou quando a homogeneidade dos sítios ativos não é bem definida. Foi proposto pelo químico alemão Herbert Freundlich em 1906 (AL-GHOUTI & DA'ANA, 2020).

Ao contrário do modelo de Langmuir, o modelo de Freundlich não pressupõe uma adsorção limitada a uma monocamada completa e é mais adequado para sistemas em que a quantidade de adsorvato adsorvida aumenta continuamente (AICHOOR et al., 2019). A Equação 9 apresenta a isoterma de Freundlich.

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (9)$$

Sendo:

q_e : capacidade de adsorção do adsorvente (mg/g);

C_e : concentração da solução no equilíbrio (mg/L);

K_F : constante da capacidade de adsorção de Freundlich (mg/g);

$1/n$: constante relacionada à intensidade da adsorção (g/L).

A constante K_F reflete a força da adsorção, sendo que um valor mais elevado indica uma maior capacidade de adsorção do adsorvente. Por sua vez, o expoente $1/n$ está relacionado à energia de heterogeneidade da superfície do adsorvente e determina a curvatura da isoterma. Esse expoente também indica a favorabilidade da adsorção, onde valores menores de $1/n$ indicam uma interação mais forte entre o adsorvato e o adsorvente, tornando a adsorção mais favorável. Por outro lado, em casos em que o valor de $1/n$ é mais elevado, o adsorvato tem maior afinidade pelo solvente, resultando em uma adsorção desfavorável. Quando $1/n = 1$, a adsorção é linear, indicando que as energias são idênticas para todos os sítios de adsorção (LEANDRO-SILVA et al., 2020).

A linearização do modelo de Freundlich é dada pela Equação 10:

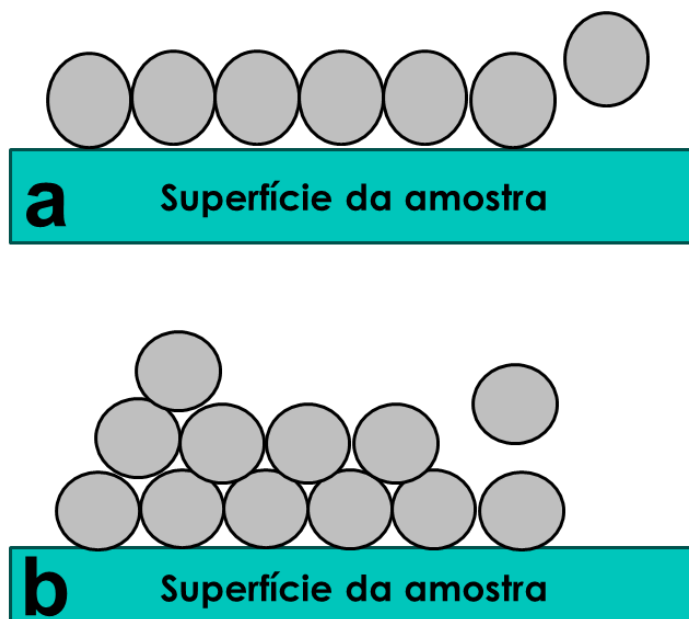
$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (10)$$

Dessa forma, através de uma regressão linear, o gráfico $\log(q_e)$ versus $\log(C_e)$ nos oferece um coeficiente angular que representa o valor de $1/n$, enquanto o coeficiente linear fornece o valor de $\log(K_F)$ (NASCIMENTO et al., 2014).

3.3.1.3 Modelo de Brunauer, Emmet e Teller (BET)

Em 1938, Brunauer, Emmett e Teller desenvolveram um modelo de estudo de adsorção com o objetivo de descrever, de forma quantitativa, a adsorção física de vapores. Eles propuseram uma teoria para o fenômeno de adsorção, baseada no princípio da isoterma de Langmuir, que considera um equilíbrio dinâmico entre adsorção e dessorção. Além disso, acrescentaram algumas hipóteses simplificadoras que permitiram a possibilidade de que uma camada tenha a capacidade de gerar sítios de adsorção, resultando na deposição de uma camada sobre a outra, conforme apresentado na Figura 8 (OSTERRIETH et al., 2022).

Figura 8 – (a) Adsorção do adsorvato na superfície do adsorvente em uma única camada como hipótese do Modelo de Langmuir; (b) Adsorção do adsorvato em multicamadas como acrescentado pelo modelo de BET



Fonte: Próprio Autor

A Equação 11 descreve a isoterma de BET:

$$q_e = \frac{q_s C_{BET} C_e}{(C_s - C_e)[1 + (C_{BET} - 1)(C_e / C_s)]} \quad (11)$$

Sendo:

q_e : capacidade de adsorção no equilíbrio (mg/g);

q_s : capacidade de adsorção teórica em condições de saturação (mg/g);

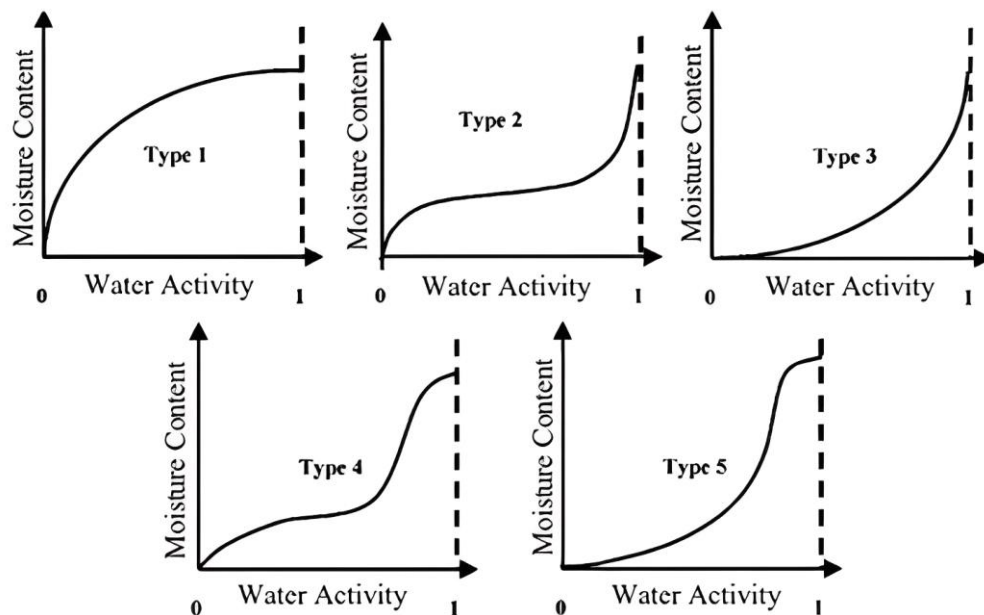
C_{BET} : constante de isoterma de adsorção BET (L/mg);

C_e : concentração do adsorvato em condição de equilíbrio (mg/L);

C_s : concentração do adsorvato em condição de saturação (mg/L)

Brunauer, Emmett e Teller classificou os vários tipos de curvas de isotermas de adsorção em 5 principais tipos (Figura 9):

Figura 9 – Tipo de curvas de isotermas descritas por Brunauer



Fonte: Lemus (2011)

Na Figura 9, as curvas do tipo 1 representa materiais microporosos, onde a isoterma aumenta até atingir a saturação, impossibilitando mais adsorção. Essa curva é tipicamente associada a adsorção em monocamada e, portanto, é uma isoterma de Langmuir (AL-GHOUTI & DA'ANA, 2020).

As curvas do tipo 2 é geralmente observada em adsorventes com alta quantidade de macroporos. Ela indica um processo de adsorção em multicamadas,

onde uma primeira camada de adsorvato é adsorvida e, em seguida, inicia-se uma segunda camada e assim por diante. Esse comportamento é típico do modelo de BET (BARDESTANI, PATIENCE & KALIAGUINE, 2019)

A curva do tipo 3, apresentada na Figura 9, indica uma adsorção desfavorável, ocorrendo uma interação relativamente fraca entre o adsorvato e o adsorvente (ATKINS, 2018).

As isotermas dos tipos 4 e 5 são características da adsorção de vapor por condensação capilar em pequenos poros adsorventes, onde a adsorção atinge valores muito altos conforme a pressão de saturação se aproxima (AL-GHOUTI & DA'ANA, 2020).

Por conta da dificuldade de se trabalhar com o modelo de Isoterma de BET para sistemas sólido-líquido, Ebadi et al. (2009), propôs um modelo que se adapta de melhor maneira para que possa ser aplicado os dados sem perigo de ocasionar erros. A Equação 12 apresenta esse modelo.

$$q_e = q_{m\acute{a}x} \frac{K_s C_e}{(1 - K_L C_e)(1 - K_L C_e + K_s C_e)} \quad (12)$$

Sendo:

K_s : constante de equilíbrio de adsorção para a primeira camada (L/mg);

K_L : constante de equilíbrio de adsorção para camadas subsequentes (L/mg);

$q_{m\acute{a}x}$: capacidade máxima de adsorção (mg/g);

C_e : concentração do adsorvato no equilíbrio (mg/L).

4. METODOLOGIA

4.1. Materiais

O copolímero utilizado foi o poli(fluoreto de vinilideno-hexafluorpropileno) – P(VDF-HFP), adquirido da Solef 11.008, na forma de pó com uma massa molecular de 214,06 g/mol, e o polímero Álcool polivinílico – PVA, produzido pela Dinâmica química contemporânea Ltda, com grau de hidrólise (% mol) 87,00 – 89,00, com massa molecular de 90,08 g/mol. O solvente utilizado foi o N, N-Dimetilformamida – (DMF), fabricado pela Labsynth Produtos para Laboratórios Ltda., com temperatura de ebulição de 153°C, todos utilizados conforme recebidos. A argila utilizada foi a Montmorilonita K-10 adquirida da Sigma Aldrich (área superficial de 250 g/m²). O corante Azul de metileno - AM, em forma de pó, foi sintetizado pela LabSynth produtos para laboratório Ltda. Hidróxido de sódio (NaOH) e ácido clorídrico (HCl), sendo os dois com pureza de no mínimo 99%, adquiridos da Labsynth Produtos para Laboratórios Ltda foram utilizados para ajustar os pHs do teste de Potencial de Carga Zero (PCZ).

4.2. Métodos

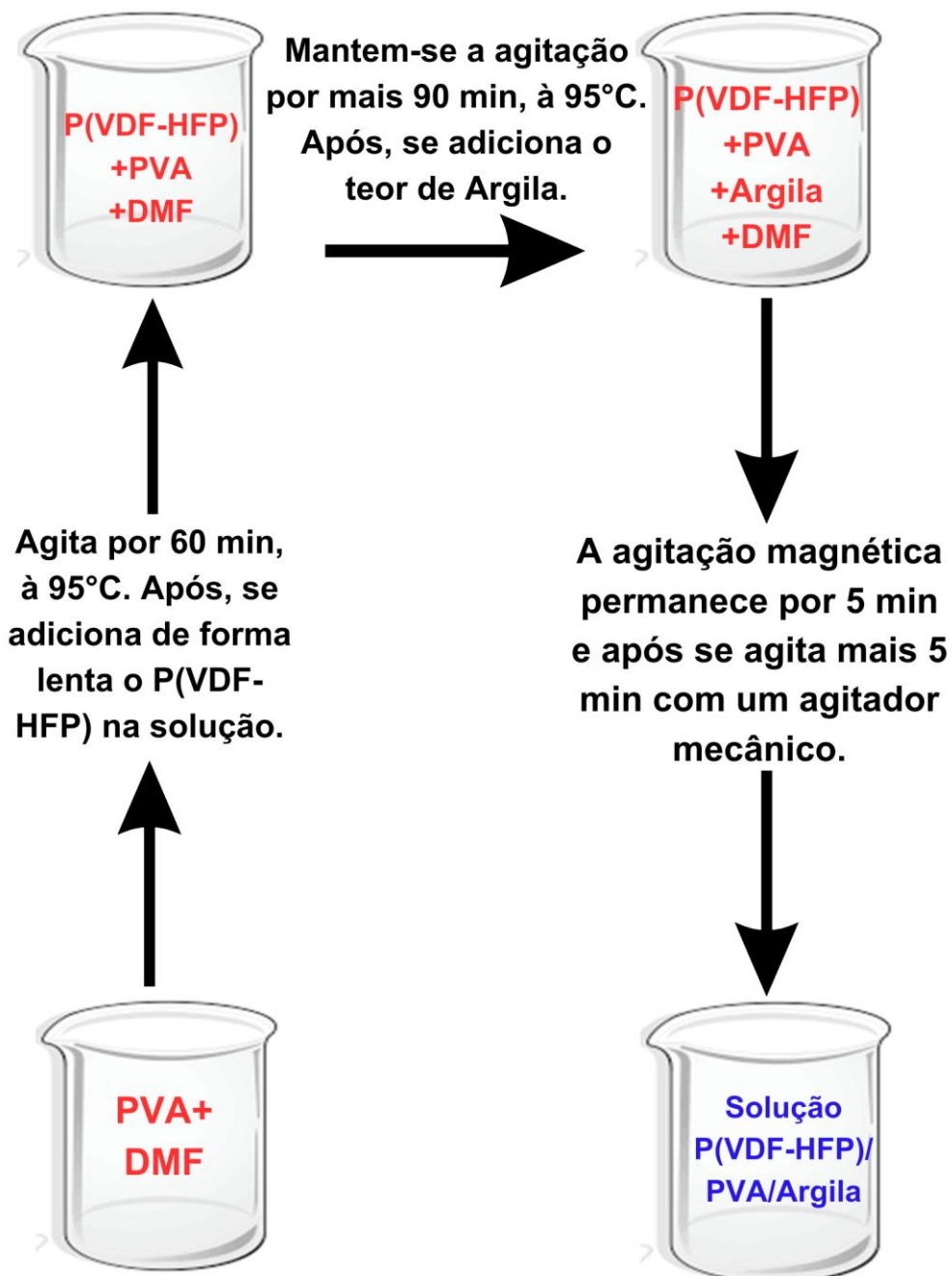
4.2.1 Preparo das Amostras

4.2.1.1 Preparo das Soluções

Antes da preparação das soluções dos compósitos, primeiro foi realizado um estudo prévio da compatibilidade entre P(VDF-HFP) e PVA, ou seja, qual a relação em massas entre eles que proporcionasse a formação das esferas e eficiência na adsorção. Os testes mostraram que 20% em massa de PVA foi adequada, ou seja, P(VDF-HFP)/PVA (80/20) (m/m). Acima dessa quantidade de PVA a sua dissolução não era completa inviabilizando a formação das esferas. Para valores abaixo de 20% de PVA apesar da formação das esferas, alguns resultados prévios mostraram ineficiência na adsorção. Desta forma, adotou-se como matriz do compósito a blenda P(VDF-HFP)/PVA na composição 80/20 (m/m).

A solução de P(VDF-HFP)/PVA/DMF foi preparada seguindo o seguinte procedimento: Preparou-se uma solução de PVA/DMF dissolvendo PVA (0,4g) em 10 mL de DMF, a uma temperatura de 95 °C sob agitação magnética por aproximadamente 60 minutos. Em seguida foi adicionado lentamente a essa solução, 2,0 g do copolímero P(VDF-HFP) mantendo-se a temperatura de 95 °C e sob agitação magnética constante, por um tempo de aproximadamente 90 minutos. Decorrido esse tempo, foi adicionado na solução a argila nos teores de 5, 10, 20, 30, 40 e 50% em massa. A solução foi homogeneizada por 5 minutos e, ainda quente, foi transferida para um agitador mecânico por mais 5 minutos. O fluxograma da Figura 10 ilustra o procedimento descrito no preparo das soluções. Devido ao caráter higroscópico da argila, a mesma permaneceu por 24 horas numa dessecadora com sílica gel, antes de ser dispersa na solução de P(VDF-HFP)/PVA/DMF. Esse procedimento foi necessário para a remoção da umidade presente na superfície da argila, que poderia precipitar o P(VDF-HFP).

Figura 10 – Fluxograma do procedimento do preparo das soluções de P(VDF-HFP)/PVA/Argila.



Fonte: Próprio autor

A Tabela 1 apresenta as quantidades de materiais utilizados na preparação das soluções dos compósitos. Os teores da argila estão associados aos valores de massa utilizados na produção da blenda polimérica.

Para as amostras com teores de 40% e 50% de argila, foi necessário fazer um ajuste na concentração de P(VDF-HFP)/DMF (m/V) para o valor de 15%. Essa alteração foi necessária uma vez que, nas condições iniciais, a solução ficou muito densa devido às altas concentrações de argila, o que impediu a formação adequada das esferas. O ajuste permitiu obter uma solução com a consistência apropriada para a produção das esferas.

TABELA 1 - Quantificação dos reagentes para a produção de 10 mL de solução de P(VDF-HFP)/PVA/argila

Solução P(VDF-HFP)/PVA/argila em 10mL					
Solução P(VDF-HFP)/DMF		Solução P(VDF-HFP)/PVA/DMF		Solução P(VDF-HFP)/PVA/Argila/DMF	
Concentração PVDF-HFP/DMF (%)	Massa PVDF-HFP (g)	Conc. PVDF-HFP/PVA (%)	Massa PVA (g)	Teor da argila(%)	Massa da Argila em relação a blenda polimérica (g)
20	2,00	20	0,40	0	0,00
20	2,00	20	0,40	5	0,12
20	2,00	20	0,40	10	0,24
20	2,00	20	0,40	20	0,48
20	2,00	20	0,40	30	0,72
15	1,50	20	0,30	40	0,72
15	1,50	20	0,30	50	0,90

Fonte: Próprio autor

4.2.1.2 Produção das esferas

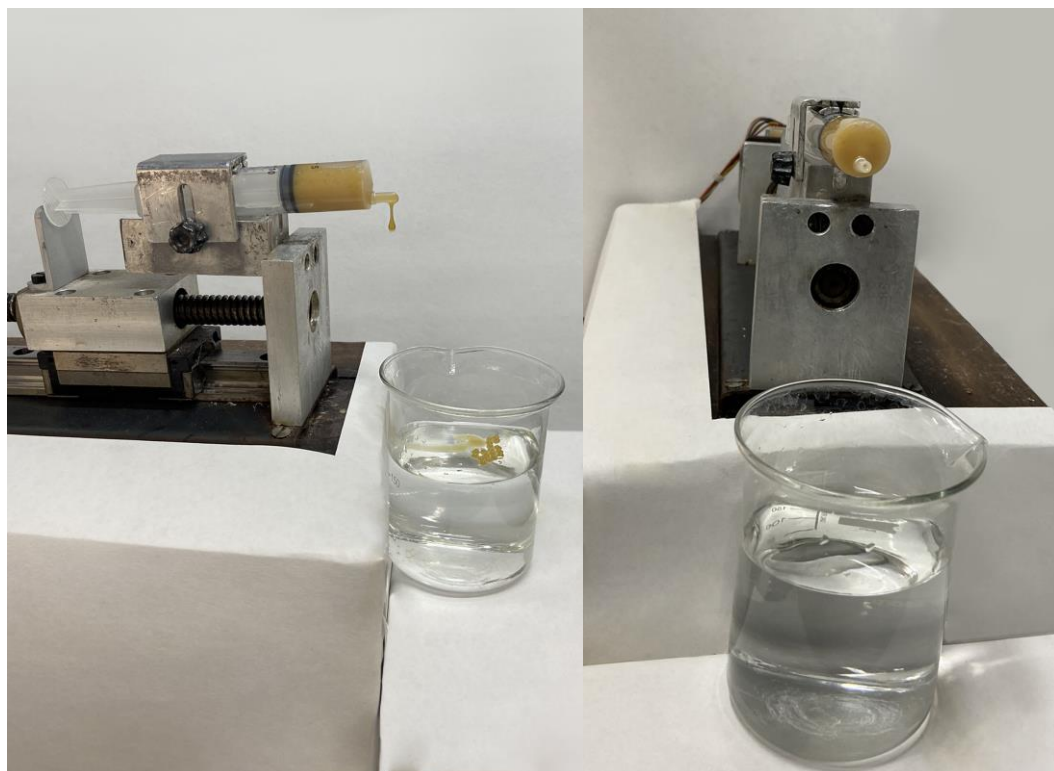
As esferas do compósito de P(VDF-HFP)/PVA/Argila foram produzidas pelo método de gotejamento, esse método consistiu em gotejar a solução polimérica, em uma solução coagulante onde ocorreu a formação das esferas.

Neste método, a solução polimérica, contendo P(VDF-HFP)/PVA/Argila/DMF, com um volume de 10 mL, foi aspirada para uma seringa de 20 mL e conectada a uma bomba de seringa controlada por um computador. A velocidade de gotejamento foi ajustada para 3 mm/s, resultando em uma vazão média de $13,89 \times 10^{-3}$ mL/s. O bico da seringa foi posicionado a cerca de 10 cm de altura em relação à superfície da solução coagulante, como ilustrado na Figura 11.

A solução coagulante, com um volume de 200 mL contida em um béquer de 250 mL, consiste em uma mistura de água deionizada e acetona, na proporção de

95/5, respectivamente. A adição de 5% de acetona foi necessária para proporcionar maior afinidade entre o DMF e o meio coagulante. Isso assegurou uma troca mais rápida do solvente, evitando a deformação nas esferas ao serem gotejadas na solução coagulante.

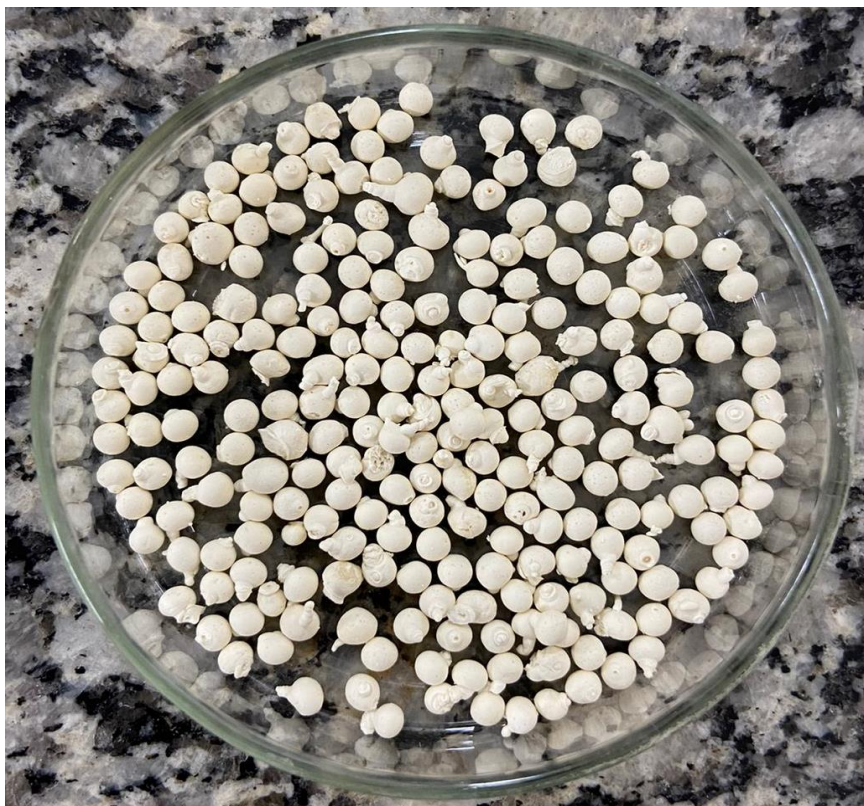
Figura 11 – Sistema utilizado na produção das esferas do compósito de P(VDF-HFP)/PVA/Argila pelo método de gotejamento



Fonte: Próprio autor

Após todo o processo de gotejamento da solução polimérica, as esferas ficaram imersas por um período de 4 horas para assegurar a completa eliminação do DMF das esferas. Após essa etapa, a solução contendo as esferas foi filtrada com o auxílio de uma peneira e, em seguida, as esferas foram levadas à estufa para secagem por 12 horas a uma temperatura de 60 °C. A Figura 12 ilustra as esferas após a secagem. O diâmetro médio das esferas foi de 2,5 mm.

Figura 12 – Esferas de P(VDF-HFP)/PVA/Argila após o período de 12 horas de secagem em estufa a uma temperatura de 60 °C



Fonte: Próprio autor

4.3. Caracterização

4.3.1 Microscopia eletrônica de varredura - MEV

Foram realizadas análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva de raio X (EDX) em um equipamento JEOL, modelo 7500F, com feixe de elétrons de 5 kV. O equipamento está localizado no Laboratório de Microscopia Avançada no Instituto de Química da UNESP de Araraquara.

Foram analisadas as superfícies das esferas e também o seu interior. Para essa última, as amostras foram fraturadas criogenicamente. As análises por EDS foram realizadas em amostras cortadas ao meio com auxílio de um estilete. Todas as amostras foram fixadas em stubs com fita de carbono condutora dupla face e recobertas com uma fina camada de ouro.

4.3.2 Difractometria de raios X - DRX

As amostras analisadas por Difractometria de raios X foram preparadas com as mesmas concentrações das soluções utilizadas para a produção das esferas. Essas soluções foram depositadas sobre lâminas de vidro e deixadas secar em temperatura ambiente em torno de 27°C. por 24 horas. Em seguida, as lâminas foram imersas em uma solução de água deionizada/acetona (95/5) por 4 horas e posteriormente deixadas secar a temperatura ambiente em torno de 27°C. por mais 12 horas.

A amostra de PVA puro foi preparada dissolvendo o polímero em água a uma temperatura de 80 °C e a solução foi depositada em uma placa de Petri, que foi colocada em estufa para secar a 37 °C por 4 dias.

As amostras foram fixadas em lâminas de vidro e levadas a um difratômetro de raios X da marca Shimadzu, modelo XRD-6000, localizado no Departamento de Física e Química da UNESP Ilha Solteira. A difratometria foi realizada utilizando radiação Cu - K α ($\lambda=1,54056\text{\AA}$), e uma velocidade de varredura de 2 °/min na faixa angular 2 θ de 5° a 40°, com filtro de níquel.

4.3.3 Análise Termogravimétrica - TG

As medidas de termogravimetria foram conduzidas utilizando um equipamento da TA Instruments, modelo SDT Q600, localizado no Departamento de Física e Química da UNESP Ilha Solteira. As análises foram realizadas em cadinho de alumina, com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, na faixa de temperatura de 30 a 800 °C, e sob atmosfera dinâmica de nitrogênio.

4.3.4 Calorimetria Exploratória Diferencial - DSC

As análises de DSC foram realizadas em um equipamento da TA Instruments Discovery Series, modelo DSC25, localizado no Departamento de Física e Química da Unesp, Campus de Ilha Solteira.

As medidas foram feitas na faixa de temperatura de 0 °C a 250 °C, com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, sob atmosfera dinâmica de nitrogênio. As amostras foram colocadas em painéis herméticos de alumínio, e o fluxo de nitrogênio foi

mantido constante (50mL/cm³) durante as medidas, sendo utilizada a primeira varredura.

4.4. Estudos de adsorção

Os ensaios de adsorção do corante azul de metileno pelas esferas de P(VDF-HFP)/PVA/Argila foram realizados em batelada. Antes dos ensaios, foi necessário determinar o pH ideal da solução por meio da determinação do potencial de carga zero (PCZ).

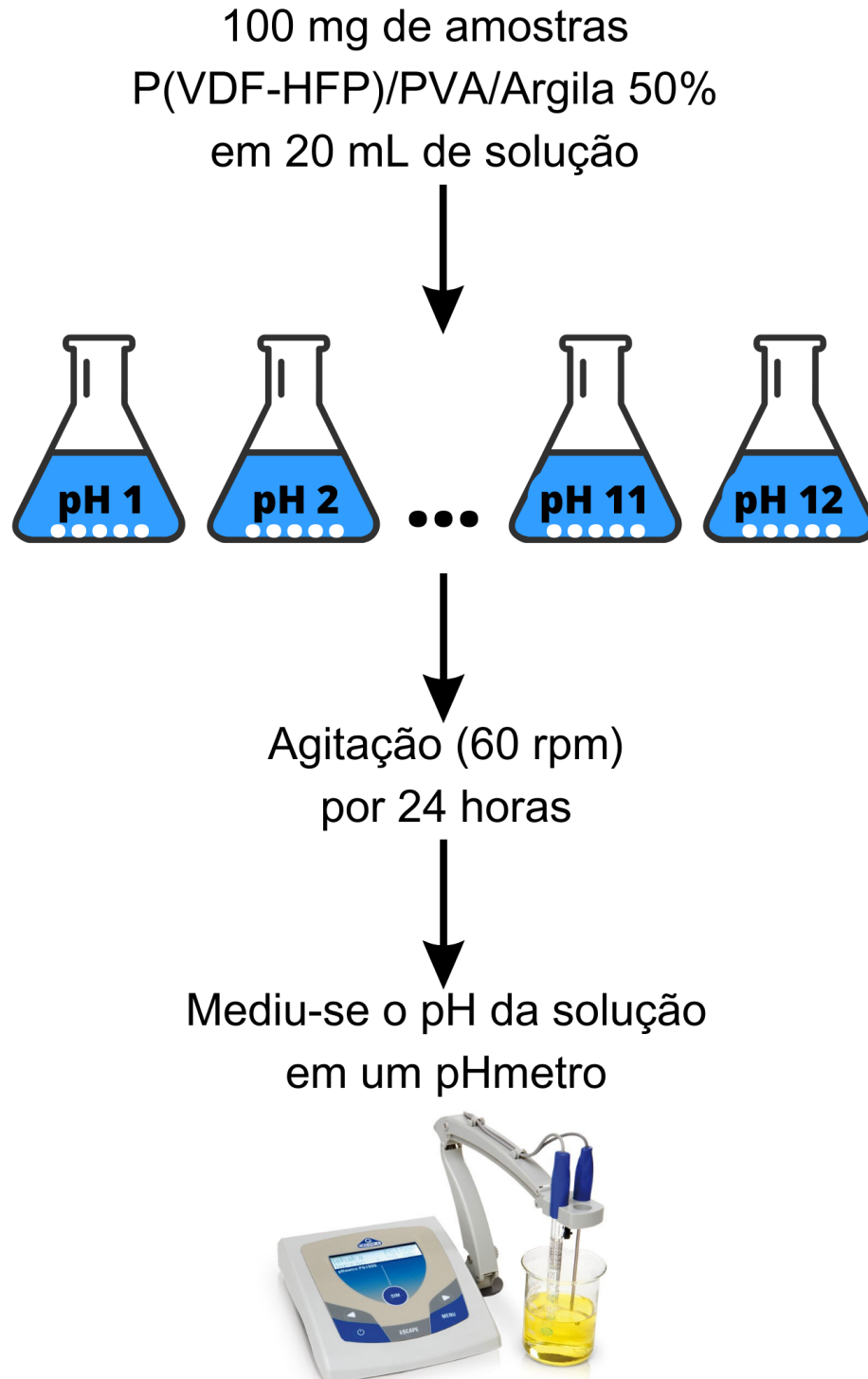
Os estudos de adsorção foram conduzidos em água deionizada, contendo o corante azul de metileno. As concentrações do AM foram determinadas por espectrofotometria de absorção molecular na região do Ultravioleta-Visível (espectrometria UV-Vis) utilizando um equipamento Varian modelo Cary 50 Conc, pertencente ao grupo de polímeros do Departamento de Física e Química da UNESP de Ilha Solteira.

4.4.1 Determinação do potencial de carga zero - PCZ

O potencial de carga zero é definido como o pH no qual uma substância ou superfície adquire uma carga elétrica líquida igual a zero. Assim, pode-se dizer que é o pH no qual íons positivos (cátions) e íons negativos (ânions) estão equilibrados na substância, resultando em uma carga elétrica líquida neutra (AL-MALIKY, GZAR & AL-AZAWY, 2021; LI et al., 2021).

A determinação do potencial de carga zero foi realizada pelo método potenciométrico. Esse método consistiu em preparar soluções de 20 mL com pHs variando de 1 a 12. Hidróxido de sódio (NaOH) foi utilizado para ajustar os pHs básicos, e ácido clorídrico (HCl) para os pHs ácidos. Em cada uma das soluções, foram imersos cerca de 100 mg de amostra de P(VDF)/PVA/Argila (50% de argila) e mantidos sob agitação constante a 60 rpm, por 24 horas, à temperatura ambiente em torno de 27°C. Após esse período, as esferas foram retiradas e o pH final foi medido utilizando um pHmetro da Gehaka, modelo PG 1.800, do Grupo de Compósitos e Nanocompósitos Híbridos (GCNH) da Unesp, Campus de Ilha Solteira. Pelo gráfico pH inicial x pH final, foi possível determinar o potencial de carga zero do material. O fluxograma da Figura 13 ilustra o processo realizado.

Figura 13 – Fluxograma do método aplicado para se determinar o potencial de carga zero (PCZ)



Fonte: Próprio autor

4.4.2 Determinação da concentração do Azul de Metileno

A concentração do corante azul de metileno não adsorvido pelas esferas foi determinada por espectrofotometria UV-visível à temperatura ambiente em torno de 27°C.

Para quantificar a concentração do AM no meio, foi construída uma curva de calibração utilizando soluções dos corantes em diversas concentrações, variando de 1, 2, 4, 5, 6, 8, 10, 15, 20, 25, e 30 ppm. A concentração de corante no meio foi determinada utilizando a Equação 13:

$$C_t = \frac{Abs \pm y}{a} \quad (13)$$

Sendo:

C_t : concentração obtida em um determinado tempo t , ou no equilíbrio;

Abs: absorvância obtida no espectro;

y : coeficiente linear da reta;

a : coeficiente angular da reta

A quantidade de material adsorvido por grama de compósito, bem como a porcentagem da concentração de material adsorvido, foram calculadas utilizando as Equações 14 e 15, respectivamente.

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{m} \quad (14)$$

$$ads(\%) = \frac{q_t}{q_{max}} \times 100 \quad (15)$$

Sendo

q_t : Massa de corante adsorvida (mg/g);

m : Massa da amostra imersa na solução;

V : Volume da solução adsorvente;

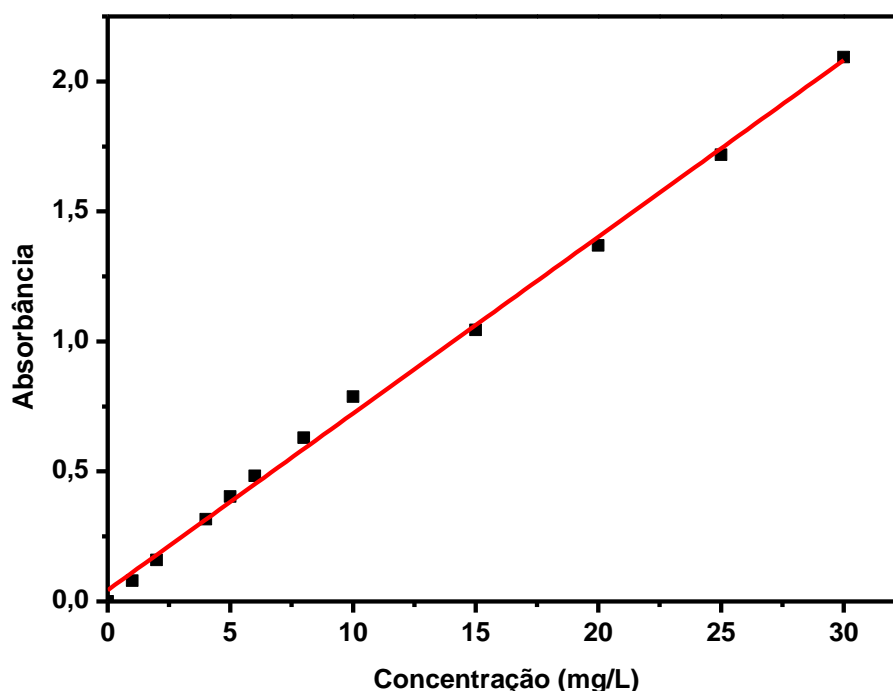
$q_{máx}$: quantidade máxima de corante adsorvido;

C_0 e C_t : Concentrações iniciais e de corantes nas soluções após um determinado tempo de adsorção, respectivamente.

A partir de curvas de absorvância de AM ($\lambda = 291 \text{ nm}$) foi possível quantificar de maneira indireta os valores de adsorção, bem como a capacidade do compósito e sua interação com as soluções.

A Figura 14 apresenta uma das curvas de calibração realizadas para encontrar as concentrações do corante.

Figura 14 – Gráfico do resultado da curva de calibração das concentrações do corante Azul de Metileno



Fonte: Próprio autor

4.4.3 Determinação do tempo de equilíbrio da adsorção

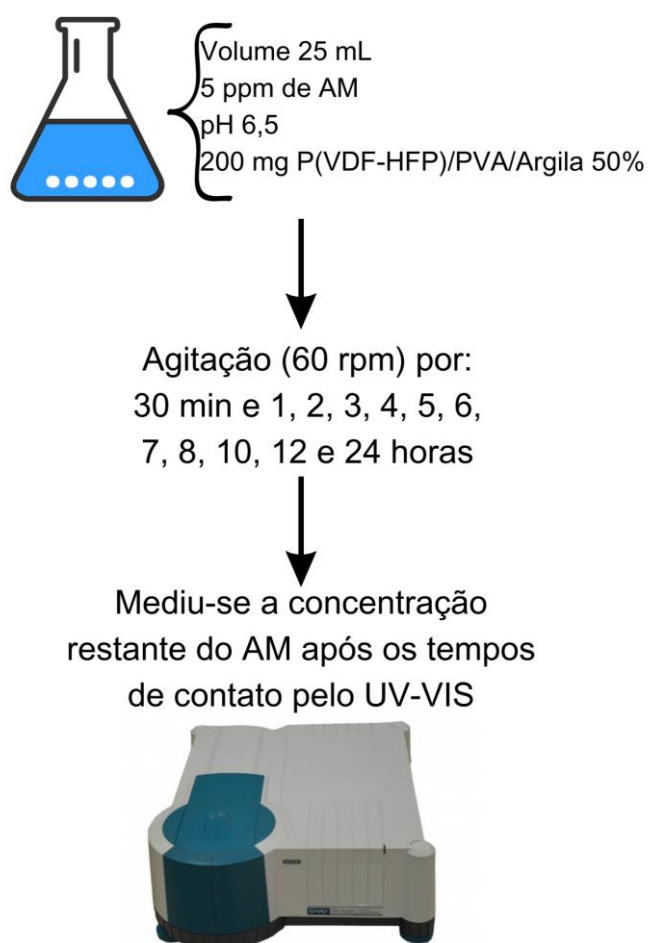
Para determinar o tempo ideal de adsorção, ou seja, quando ocorre a saturação do adsorvente, realizou-se o teste de equilíbrio de adsorção, também conhecido como cinética de adsorção. Nesse experimento, a quantidade de contaminante AM, que é o adsorvato, e a massa das esferas do compósito com teor de argila de 50% (m/m), que é o adsorvente, foram mantidas constantes em 5 ppm e 200 mg, respectivamente.

O tempo de contato entre o adsorvato e o adsorvente foi variado em intervalos de 30 minutos, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 10, 12 e 24 horas. Todos os experimentos foram conduzidos a temperatura ambiente em torno de 27°C e com pH ajustado para o valor

de 6,5 (determinado pelo PCZ) em uma mesa agitadora com rotação constante de aproximadamente 60 rpm. O volume da solução adotado foi de 25 mL.

A Figura 15 apresenta um fluxograma que ilustra o procedimento descrito para a realização da análise.

Figura 15 – Fluxograma da análise do processo adsorção para determinar o tempo ideal de adsorção



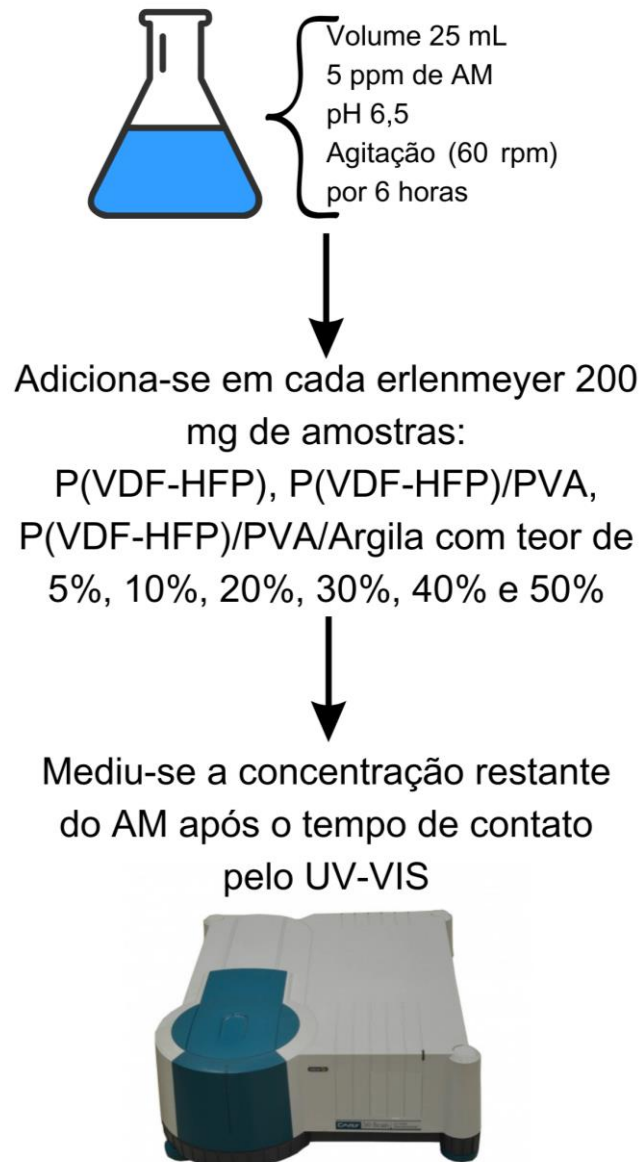
Fonte: Próprio autor

4.4.4 Adsorção em função do teor de argila

Foram realizados testes de adsorção por batelada, para verificar a influência da adição dos diferentes teores de argila, na adsorção do AM em meio aquoso. Foram utilizadas cerca de 200 mg de amostra de P(VDF-HFP) puro, P(DVF-HFP)/PVA e P(VDF-HFP)/PVA/argila nos teores de 5, 10, 20, 30, 40 e 50% (m/m).

A concentração do azul de metileno foi mantida a 5 ppm e o volume de 25 mL foi mantido para todos os experimentos. A agitação foi mantida constante por 6 horas e o experimento foi realizado em Erlenmeyer de 125 mL. A fluxograma da Figura 16, ilustra o processo da análise em relação ao teor de argila.

Figura 16 – Fluxograma da análise do processo adsorção em função da argila



Fonte: Próprio autor

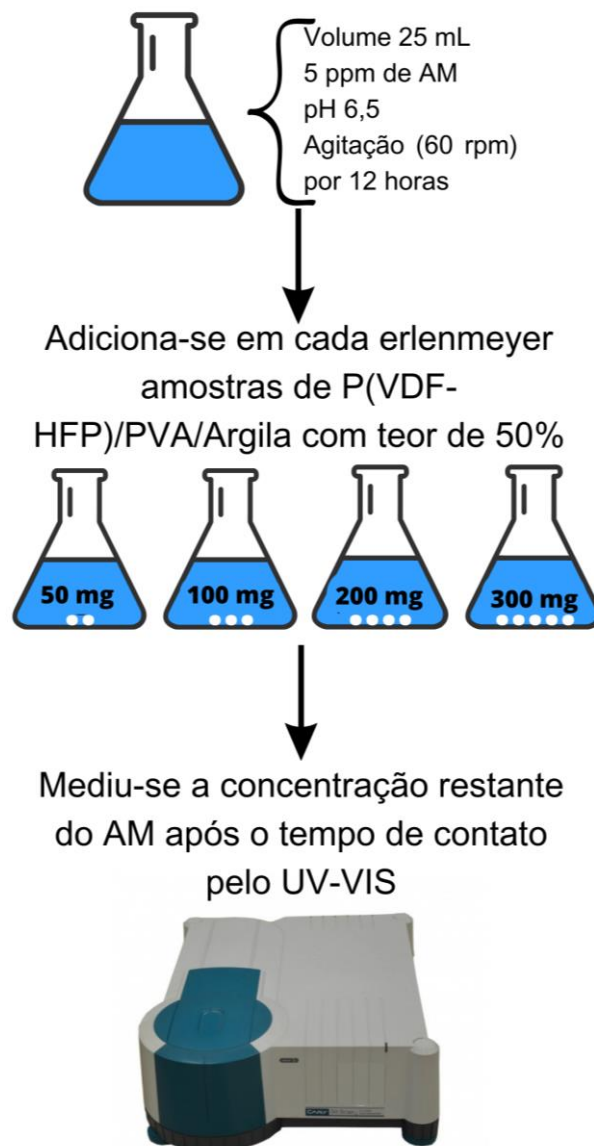
4.4.5 Adsorção em função da massa do adsorvente

Também foi avaliada a influência da quantidade de massa do adsorvente durante o processo de adsorção. Nesse teste, a concentração de corante foi mantida

fixa em 5 ppm, o tempo de adsorção foi de 12 horas, a temperatura em torno de 27°C e o pH foram mantidos em 6,5. O experimento foi realizado com diferentes massas de amostras contendo 50% de argila, sendo elas de 50, 100, 200 e 300 mg. O volume de solução foi mantido em 25 mL, e todos os testes foram conduzidos sob agitação constante.

A Figura 17 apresenta um fluxograma que ilustra o processo da análise da adsorção em função da massa do adsorvente.

Figura 17 – Fluxograma da análise do processo adsorção em função da massa do adsorvente



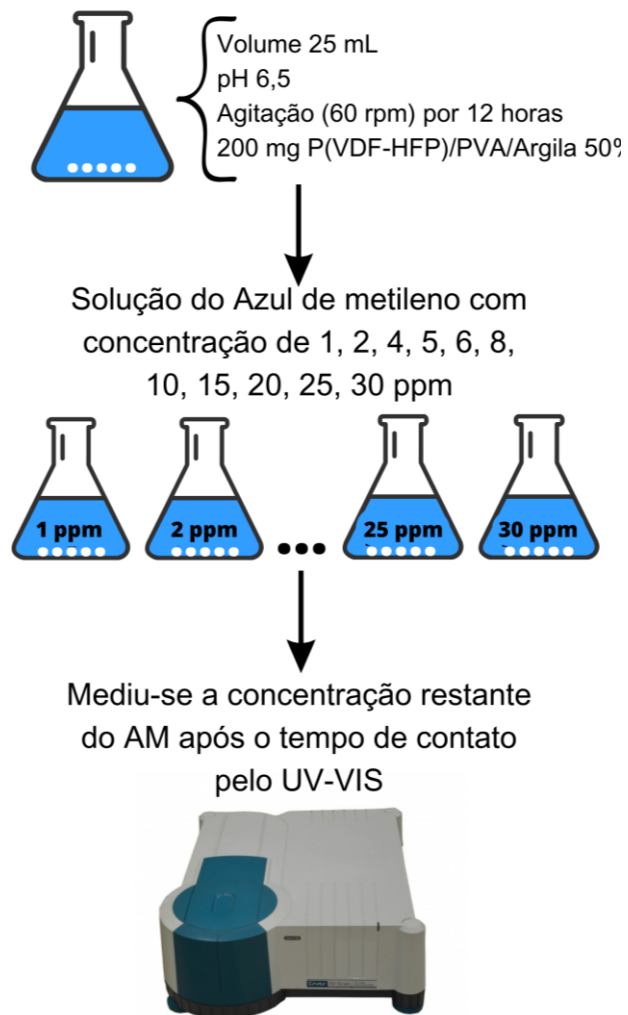
Fonte: Próprio autor

4.4.6 Adsorção em função da concentração do azul de metileno

Na determinação das isotermas de adsorção, que é a interação entre os solutos e os adsorventes, foram mantidos constantes a massa do adsorvente, o pH e a temperatura, variando apenas a concentração do adsorvato. Foram utilizados cerca de 200 mg de esferas do compósito P(VDF-HFP)/PVA/Argila com 50% (m/m) de teor de argila. Essa amostra foi escolhida com base nos resultados obtidos nos testes realizados no item 4.4.3, os quais indicaram um maior índice de adsorção para essa composição.

As concentrações de AM utilizadas foram de 1, 2, 4, 5, 6, 8, 10, 15, 20, 25 e 30 ppm, e o pH das soluções foi ajustado para 6,5. Os ensaios foram conduzidos em uma mesa agitadora com agitação de 60 rpm por 12 horas, a temperatura ambiente em torno de 27°C. A Figura 18 mostra o fluxograma do processo da análise da adsorção em função da concentração do AM e a Figura 19, mostra o corante azul de metileno diluído em diferentes concentrações.

Figura 18 – Fluxograma da análise do processo adsorção em função da concentração do AM



Fonte: Próprio autor

Figura 19 – Corante Azul de Metileno solubilizado em água deionizada nas concentrações de 5, 10 e 20ppm



Fonte: Próprio autor

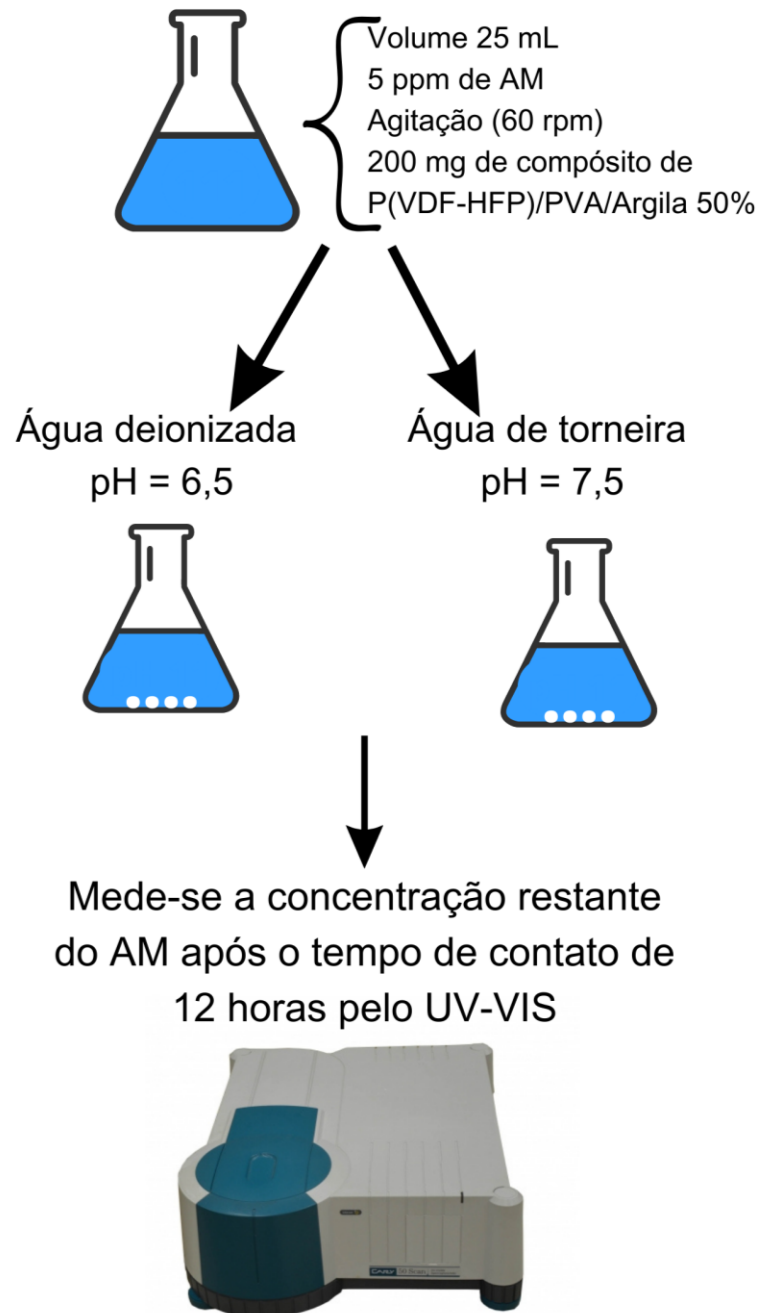
4.4.6 Adsorção do azul de metileno solubilizado em água de torneira

Foi conduzido um teste de aplicação das esferas do compósito P(VDF-HFP)/PVA/Argila 50% para a remoção do corante azul de metileno. Para isso, uma solução contendo 5 ppm de azul de metileno foi preparada em 25 mL de água da torneira do Departamento de Física e Química da Unesp do campus de Ilha Solteira.

O pH da água da torneira foi medido antes da aplicação e encontrado um valor igual a 7,5. A massa do adsorvente foi mantida em 200 mg, e a agitação e a temperatura foram mantidas constantes, o tempo de contato entre a amostra e o corante azul de metileno foi de 12 horas.

Para efeito de comparação, um teste paralelo foi conduzido utilizando água deionizada com pH ajustado para 6,5. Isso foi feito para verificar se a adsorção do corante seria afetada devido à concorrência com outros compostos na água. A Figura 20 apresenta o fluxograma dos processos das análises da adsorção em água deionizada e de torneira.

Figura 20 – Fluxograma da análise do processo adsorção em água de torneira



Fonte: Próprio autor

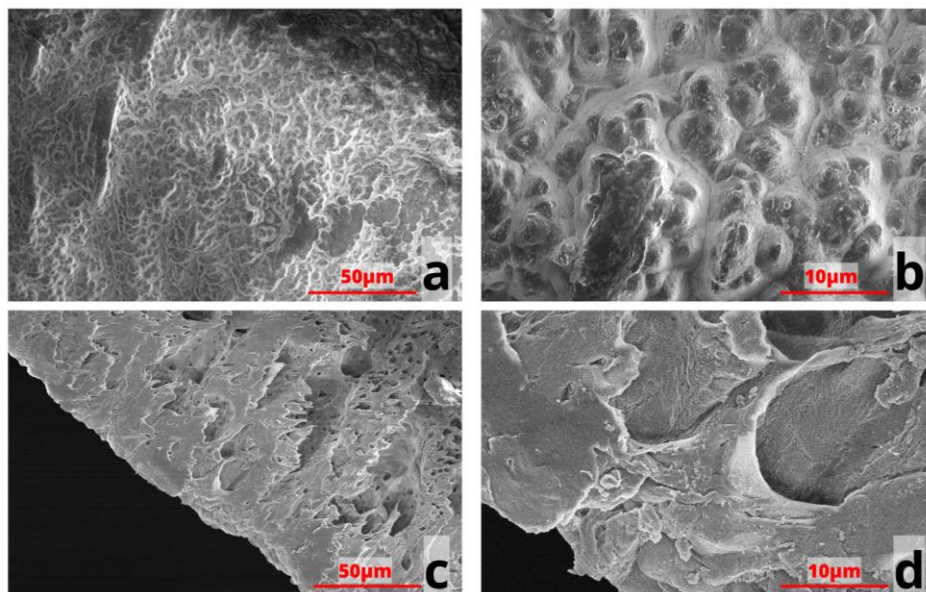
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV

As Figuras 21 e 22 ilustram as micrografias de MEV das esferas de P(VDF-HFP) puro e da blenda de P(VDF-HFP)/PVA, respectivamente.

As micrografias das superfícies das esferas de P(VDF-HFP) (Figuras 21a e 21b) mostram uma estrutura morfológica globular e densa. No interior das esferas, podem ser observados alguns poros com grandes cavidades, enquanto mais próximo da borda, a estrutura apresenta-se mais densa (Figuras 21c e 21d). Essa diferença na morfologia ocorre pelo fato do copolímero P(VDF-HFP) ser hidrofóbico e quando entra em contato com água, a solução precipita de forma rápida em sua superfície, assim forma a camada densa encontrada na borda da amostra. Já no interior a coagulação ocorre de forma mais lenta por haver uma maior dificuldade em se realizar a troca dos solventes, levando com isso a formação de poros. Essa interação entre a solução coagulante e a solução de P(VDF-HFP) é o que resulta na morfologia observada nas micrografias. Resultados semelhantes foram relatados por outros autores que trabalharam com o polímero P(VDF-HFP) em forma de filmes, como Bui et al. (2021) e Polat (2020).

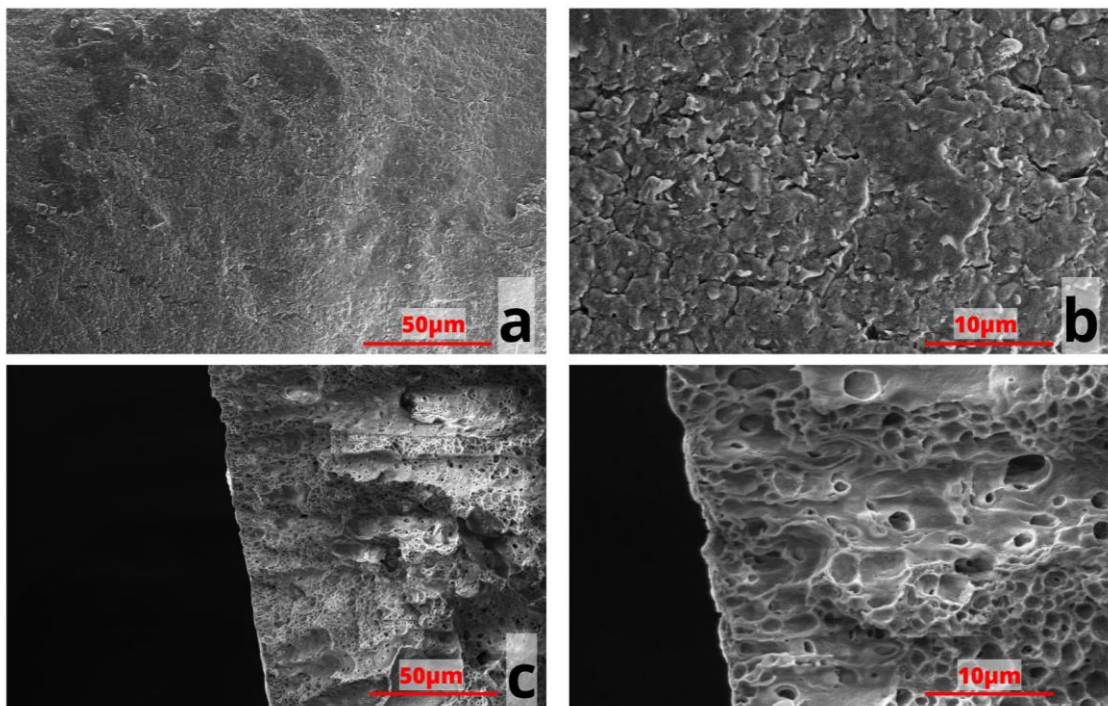
Figura 21 – Micrografias de MEV. (a), (b) superfície e (c), (d) corte transversal das esferas de P(VDF-HFP), respectivamente



Fonte: Próprio autor

A Figura 22 ilustra as micrografias de MEV da superfície (Figuras 22a-b) e da região interna (Figuras 22c-d) da esfera da blenda de P(VDF-HFP)/PVA. Verifica-se que a superfície da blenda (Figuras 22a e b) não apresenta uma morfologia densa e globular como a do P(VDF-HFP) puro, e sim uma superfície menos densa e com a presença de alguns poros. No seu interior (Figuras 22c e d) nota-se uma morfologia altamente porosa e também a ausência da camada densa próximo a superfície. Essa morfologia porosa, está relacionada ao aumento na taxa de precipitação do material e à natureza hidrofílica do PVA, o que melhora a difusão da água no sistema (Li et al., 2020; WANG et al., 2023). Segundo Karim (2021), que realizou testes com membranas de P(VDF-HFP) puro e com P(VDF-HFP)/PVA, as amostras de P(VDF-HFP) puras apresentaram superfícies sem poros, mas ao adicionar o PVA, surgiram poros por toda a membrana, devido às propriedades porogênicas do material.

Figura 22 – Micrografias de MEV. (a), (b) superfície e (c), (d) corte transversal das esferas de P(VDF-HFP)/PVA, respectivamente

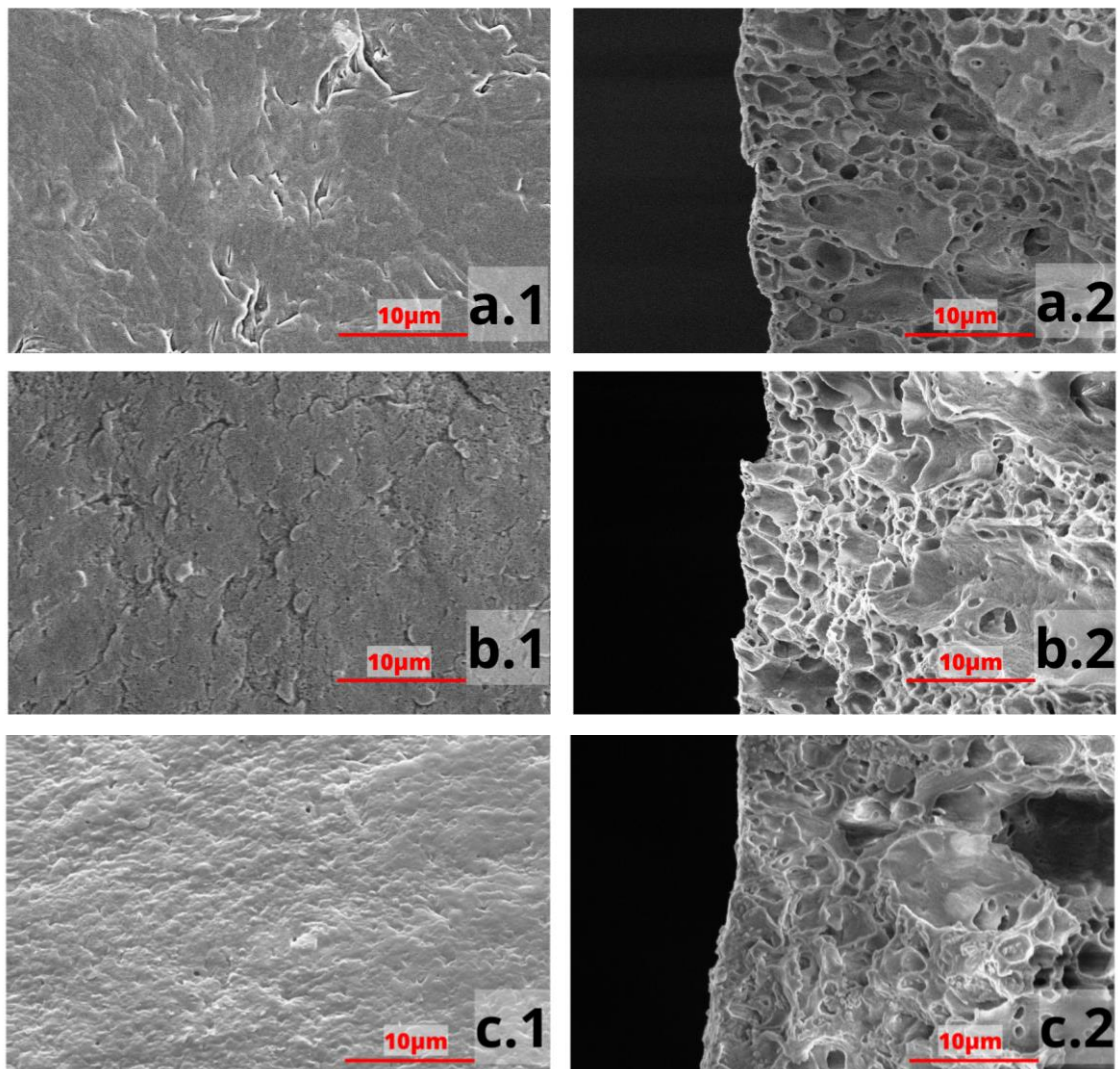


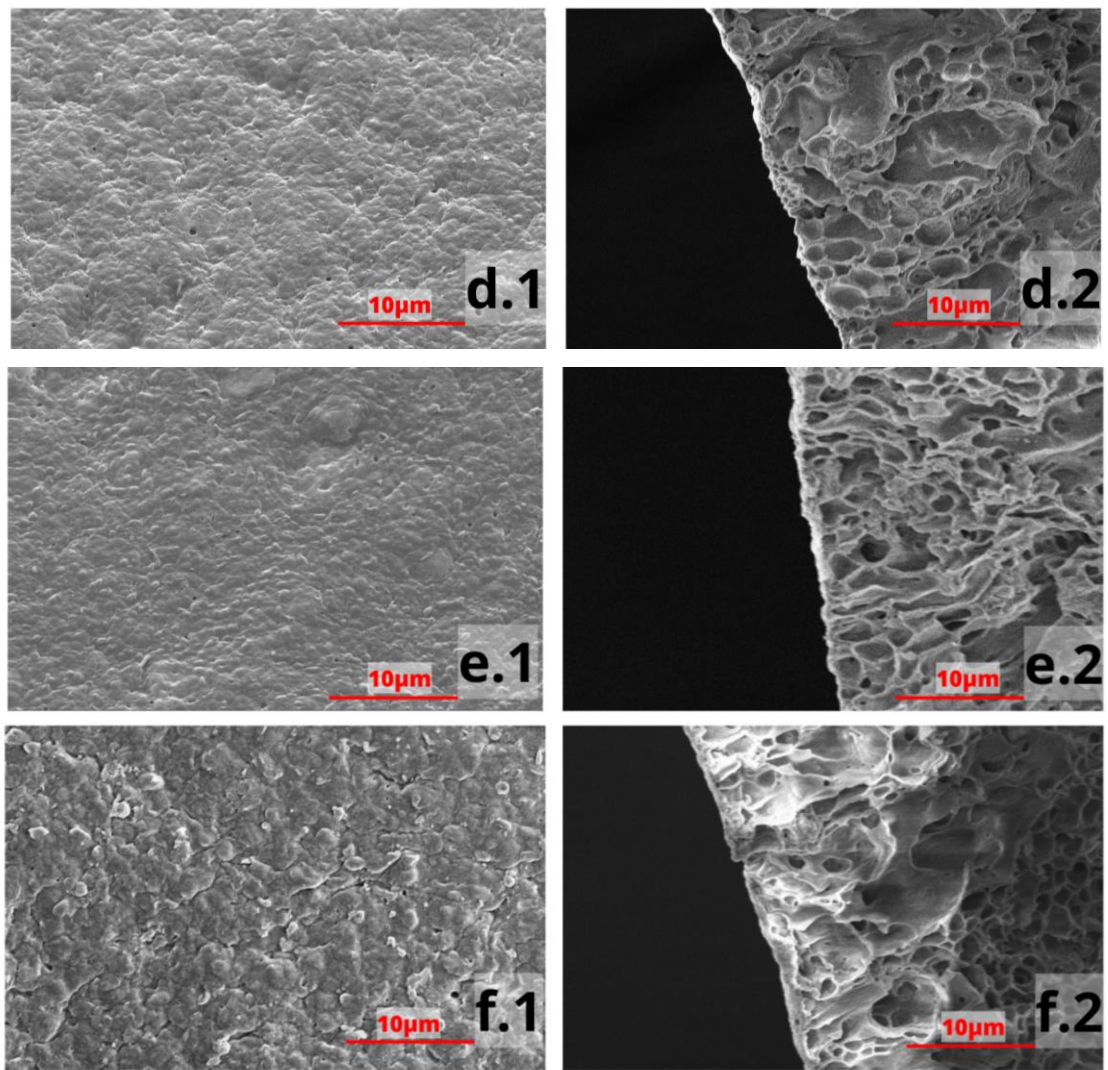
Fonte: Próprio autor

As imagens de MEV dos compósitos de P(VDF-HFP)/PVA/argila com diferentes teores de argila são apresentadas na Figura 23. Pode-se verificar nas micrografias, que a adição da argila não provocou alteração significativa na morfologia das esferas

dos compósitos, tanto na superfície quanto no seu interior em comparação com a da blenda P(VDF-HFP)/PVA. O interior das esferas apresenta uma estrutura altamente porosa até sua superfície para todas as composições. Resultados semelhantes foram relatados por Nath & Sarma (2021), que estudaram as propriedades eletroquímicas e térmicas de nanocompósitos de silicato (MMT) em P(VDF-HFP) para aplicações de armazenamento de energia.

Figura 23 – Micrografias de MEV das esferas dos compósitos de P(VDF-HFP)/PVA/argila com diferentes teores de argila: (a)5%; (b)10%; (c)20%; (d)30%; (e)40% e (f)50%. (1) Superfície; (2) corte transversal.

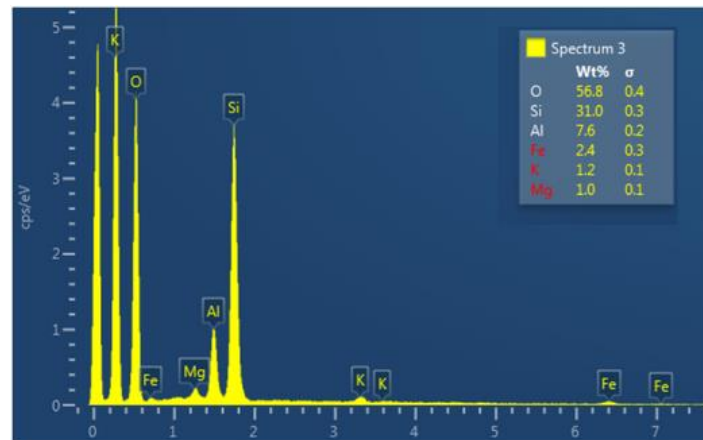




Fonte: Próprio autor

A incorporação da argila e sua distribuição no interior das esferas foram verificadas por análise de espectroscopia de energia dispersiva de raio X (EDX). Na Figura 24 está apresentado o espectro da argila em pó, verificando a presença de Silício (Si), Oxigênio (O) e Alumínio (Al) no material, apresentando também picos de Potássio (K), Ferro (Fe) e Manganês (Mg) em menores concentrações.

Figura 24 – Espectros dos elementos químicos Oxigênio, Silício e Alumínio presentes na Argila Montmorilonita K-10

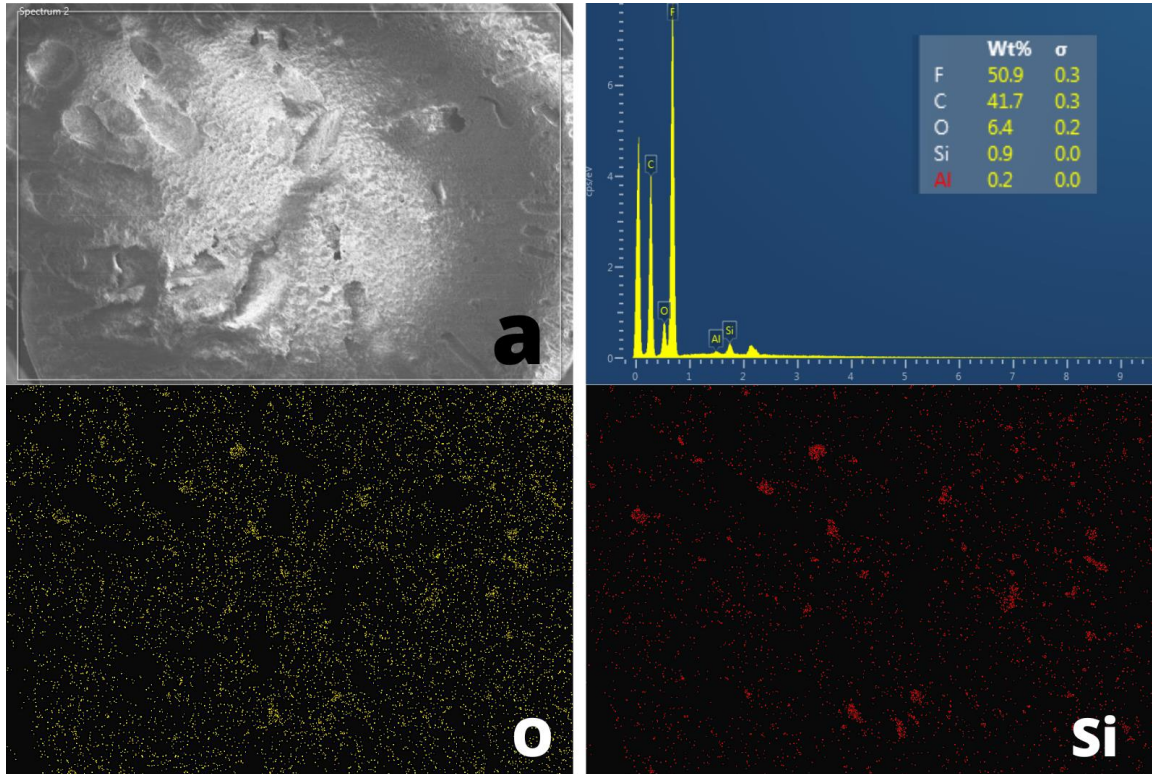


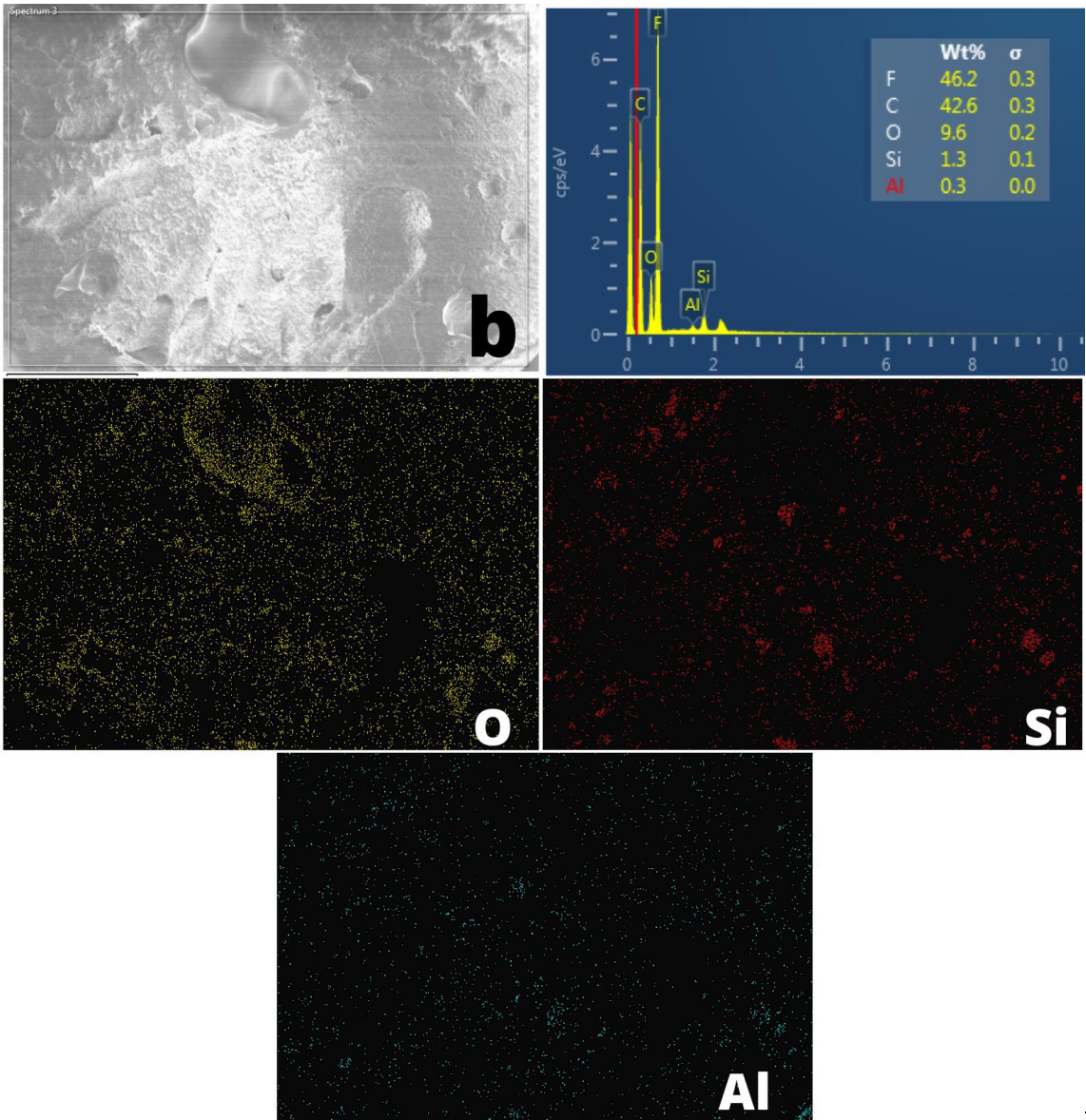
Fonte: Próprio autor

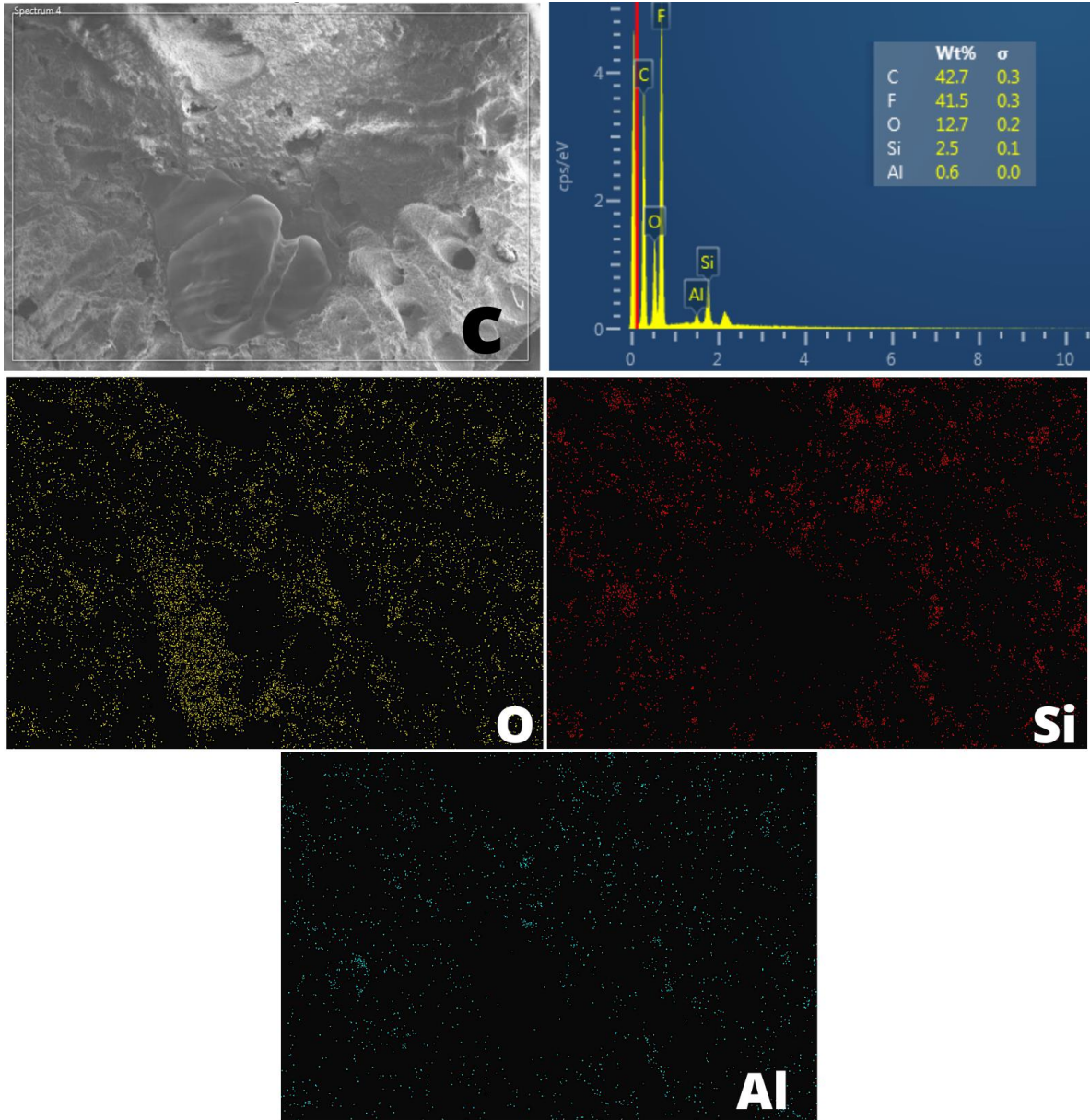
Na Figura 25, estão apresentados os espectros e mapeamento dos elementos Flúor (F), Carbono (C), Silício (Si), Alumínio (Al) e Oxigênio (O) das amostras de P(VDF-HFP)/PVA/Argila com teores de 0, 5, 10, 20, 30, 40 e 50% de argila.

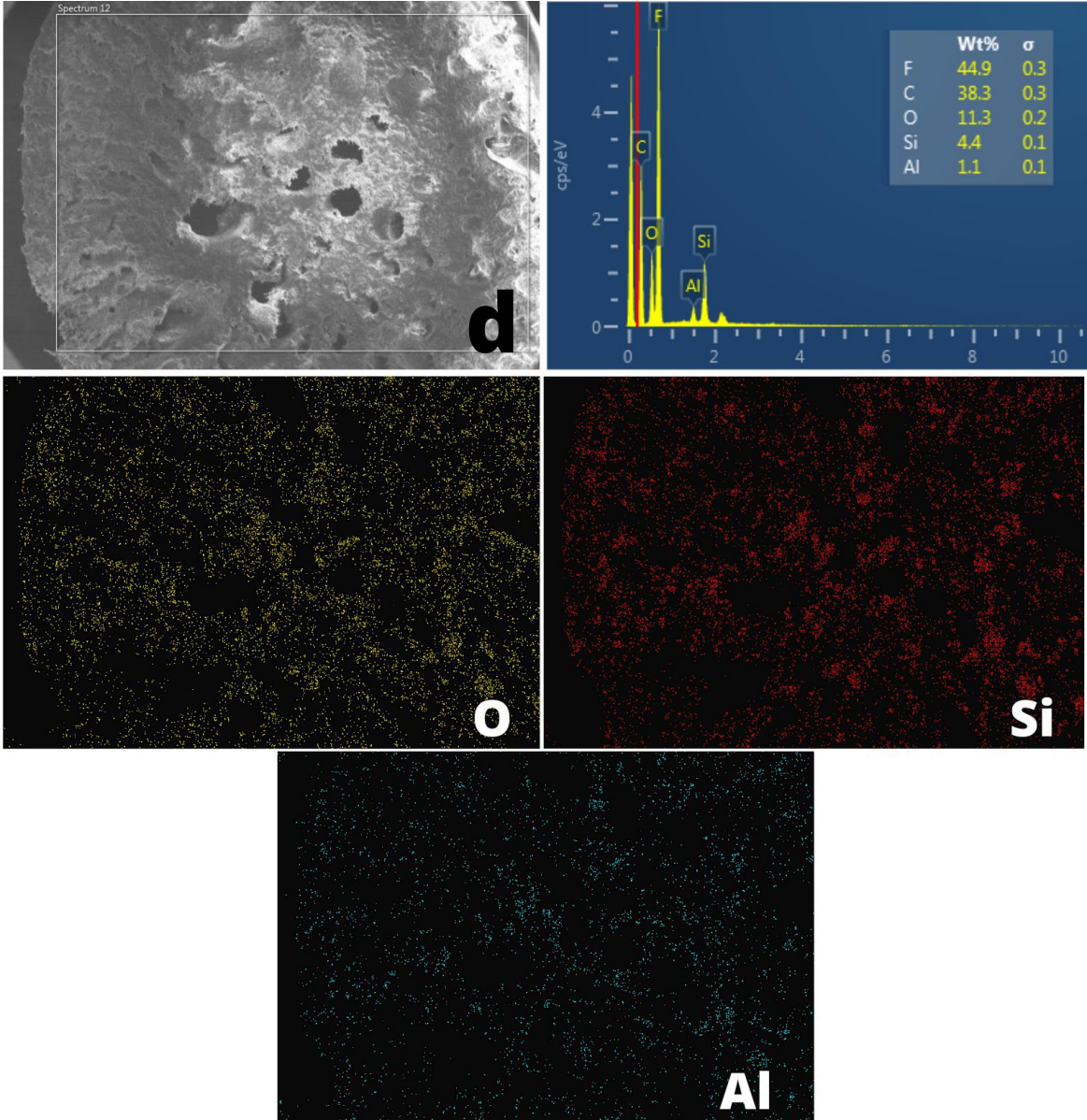
Os elementos Flúor (F), Carbono (C) e Oxigênio (O), que compõem a matriz polimérica P(VDF-HFP)/PVA, estão presentes nos espectros de todas as amostras e distribuídos por toda a região analisada (Figura 25). Por outro lado, os elementos Silício e Alumínio presentes na argila aparecem nos espectros dos compósitos, com intensidade crescente à medida que o teor de argila aumenta. O pico de Oxigênio também aumenta, pois é um dos elementos presentes na argila. O mapeamento desses elementos por toda a região da amostra permite uma análise qualitativa de sua distribuição e homogeneidade. Verifica-se que a argila está dispersa de forma bastante homogênea por toda a região nas amostras (Figuras 25 a - f).

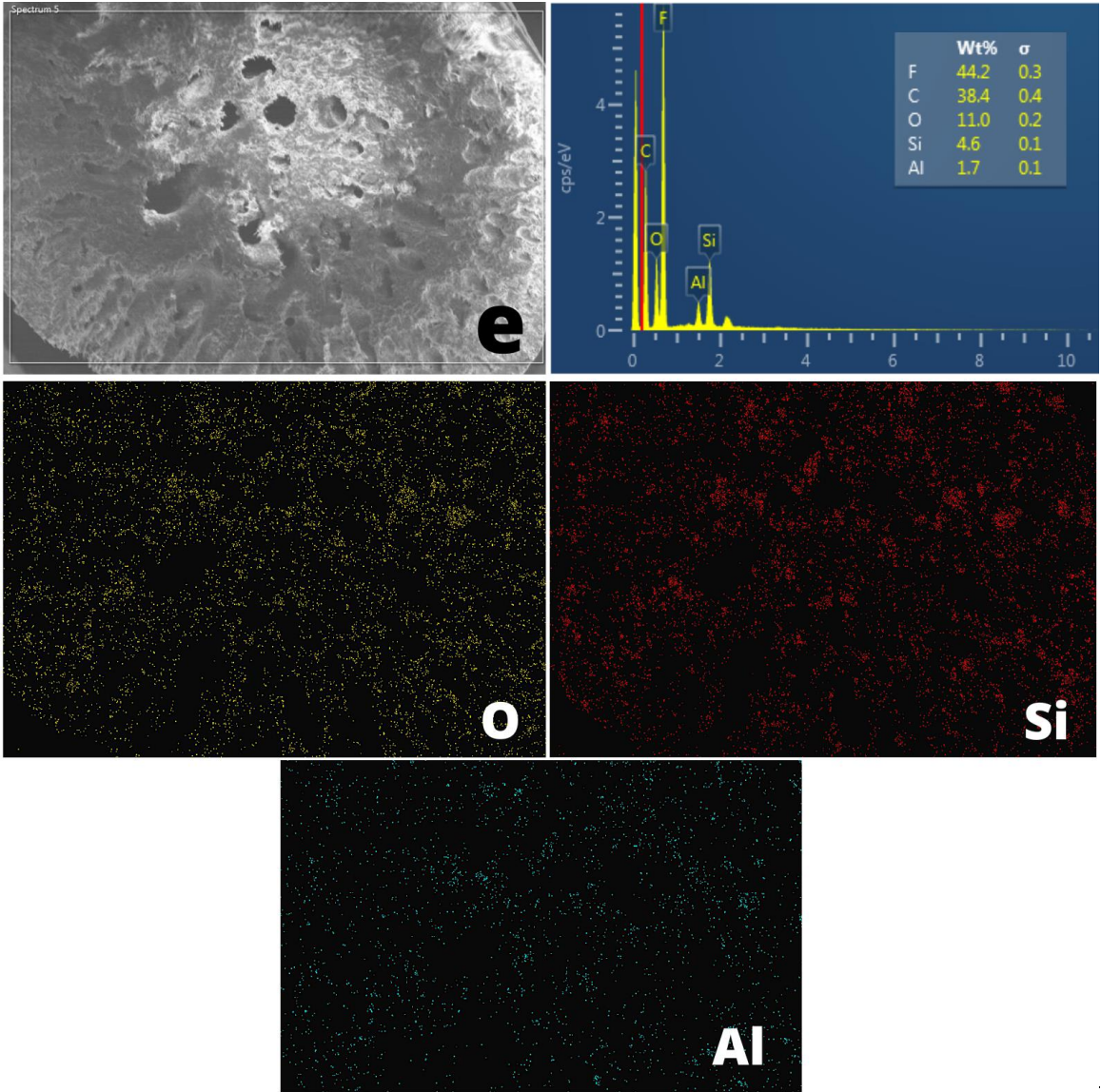
Figura 25 – Espectros e mapeamento dos elementos químicos O (Amarelo), Si (Vermelho) e Al (Azul) nos compósitos de P(VDF-HFP)/PVA/Argila com teores de argila de 5%(a), 10%(b), 20%(c), 30%(d), 40%(e) e 50%(f)

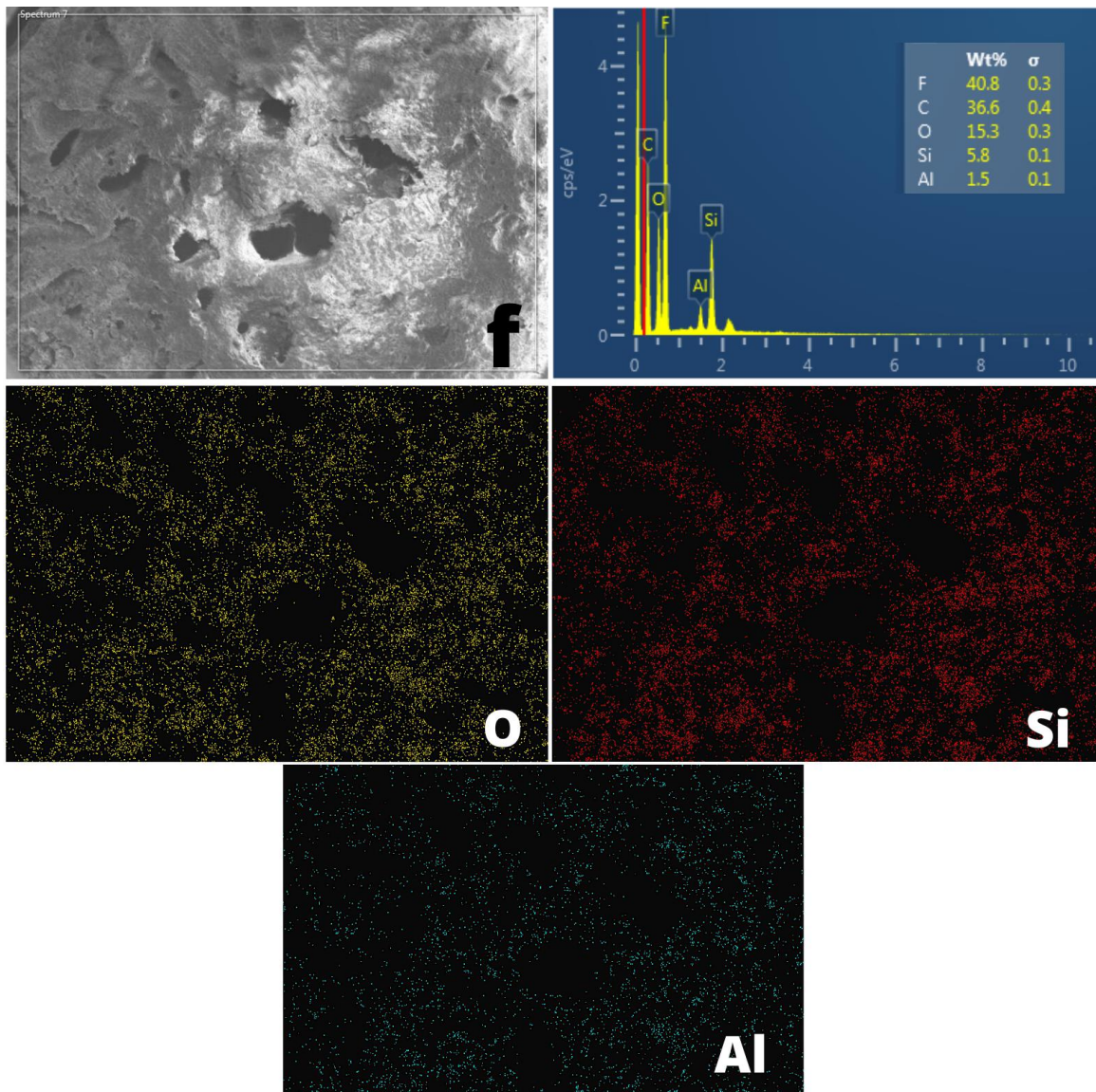












Fonte: Próprio autor

5.2. Difractometria de raios X - DRX

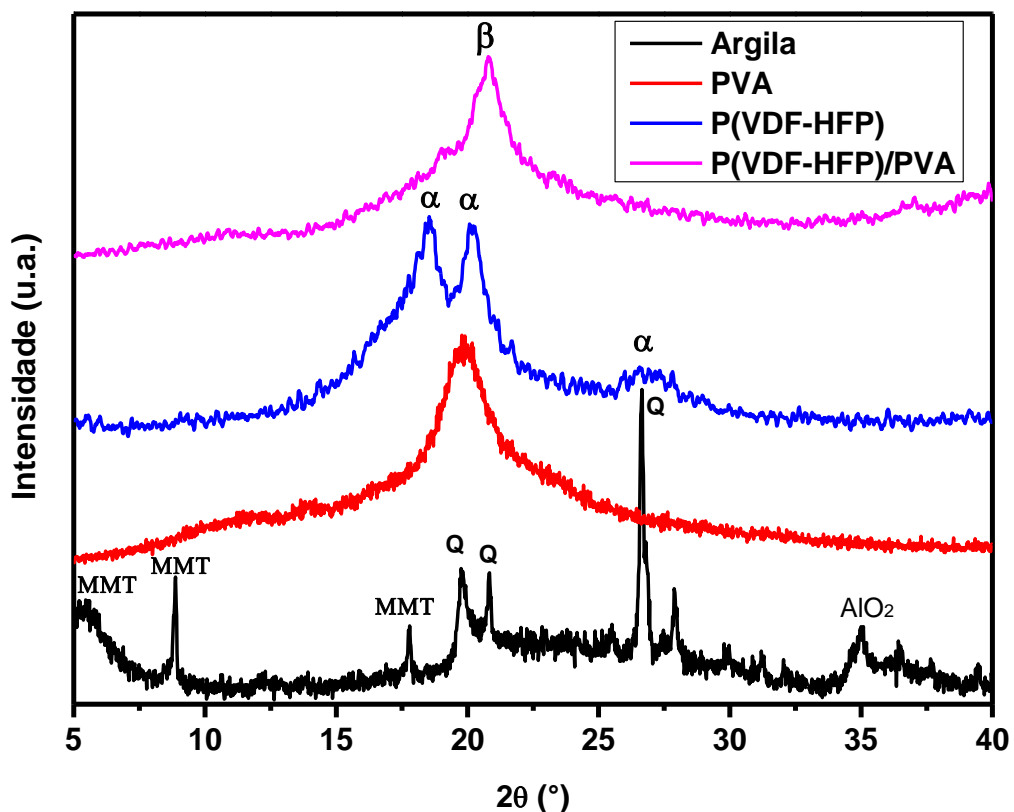
A Figura 26 apresenta os difratogramas obtidos da argila montmorilonita, do P(VDF-HFP) puro, do filme de PVA e da blenda de P(VDF-HFP)/PVA.

No difratograma do P(VDF-HFP), pode ser verificada a presença dos picos característicos da fase α em torno de $2\theta = 18,2^\circ$, $20,1^\circ$ e $27,0^\circ$. Esses resultados são consistentes com os encontrados na literatura por Chacko et al. (2022) e SONG et al. (2022), que trabalharam com filmes compostos de P(VDF-HFP) modificados por Ho^{3+} e produção de hidrogênio pelos polímeros orgânicos P(VDF) e P(VDF-HFP), respectivamente, sendo estudado o material puro nas duas pesquisas.

No difratograma da argila, constata-se a presença de picos em $2\theta = 5,72^\circ$, $8,89^\circ$ e $17,84^\circ$, que correspondem à montmorilonita, e em $2\theta = 19,76^\circ$, $20,84^\circ$ e $26,64^\circ$, que estão associados à presença de quartzo na argila. Além disso, o pico em $2\theta = 35,78^\circ$ pode indicar a presença de óxido de alumínio, que é um componente comum em argilas (JOHN, NAIR & KRISHNAN, 2023).

No caso do polímero PVA, o difratograma apresenta um pico característico em $2\theta = 19,78^\circ$, indicando sua característica cristalina (HONG et al., 2018). A adição do PVA à blenda induz a formação da fase cristalina β do P(VDF-HFP), como evidenciado pela presença do pico cristalino em $2\theta = 20,8^\circ$ no difratograma da blenda P(VDF-HFP)/PVA, resultado semelhante foi relatado por NA et al. (2012), que trabalharam com micro tubos de P(VDF)/PVA.

Figura 26 – Difratogramas de Raio-X da argila montmorilonita, P(VDF-HFP), PVA e P(VDF-HFP)/PVA



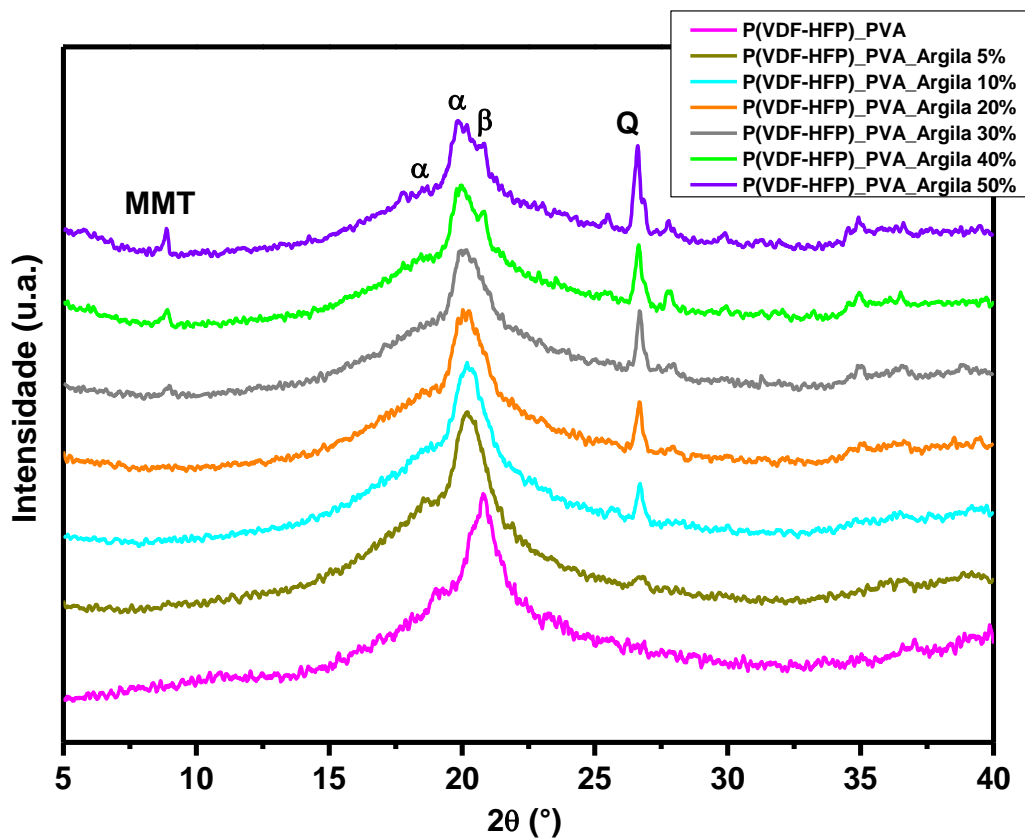
Fonte: Próprio autor

Na Figura 27, encontra-se os difratogramas dos compósitos de P(VDF-HFP)/PVA/Argila com diferentes teores de argila. Verifica-se nos difratogramas dos

compósitos de P(VDF-HFP)/PVA/Argila que a adição da argila promove a cristalização do P(VDF-HFP) na fase cristalina α , evidenciada pelo pico em $2\theta = 20,3^\circ$ e um pequeno ombro em $2\theta = 18,2^\circ$. À medida que o teor de argila no compósito aumenta, os picos característicos da montmorilonita e do quartzo são mais intensos. A presença da argila no compósito não provocou deslocamento na posição dos seus picos característicos, indicando com isso, que ela não está esfoliada na matriz polimérica, mas sim dispersa, funcionando como uma carga. Essa característica é importante para a aplicação desse compósito na adsorção de corantes, pois a dispersão da argila na matriz permite que suas propriedades de adsorção sejam melhor aproveitadas, contribuindo para a eficiência do processo de remoção de corantes.

Pode-se notar um pequeno pico em $2\theta = 20,8^\circ$, para os teores de 40% e 50% de argila, indicando que a argila provavelmente atuou como um agente de nucleação, devido ao seu caráter polar, induzindo a formação de cristais na fase cristalina β do P(VDF-HFP) (HU et al., 2022; SONG et al., 2020).

Figura 27 – Difratogramas de Raio-X da blenda de P(VDF-HFP)/PVA e dos compósitos de P(VDF-HFP)/PVA/Argila, nos teores de 5, 10, 20, 30, 40 e 50%



Fonte: Próprio autor

5.3. Termogravimetria - TG

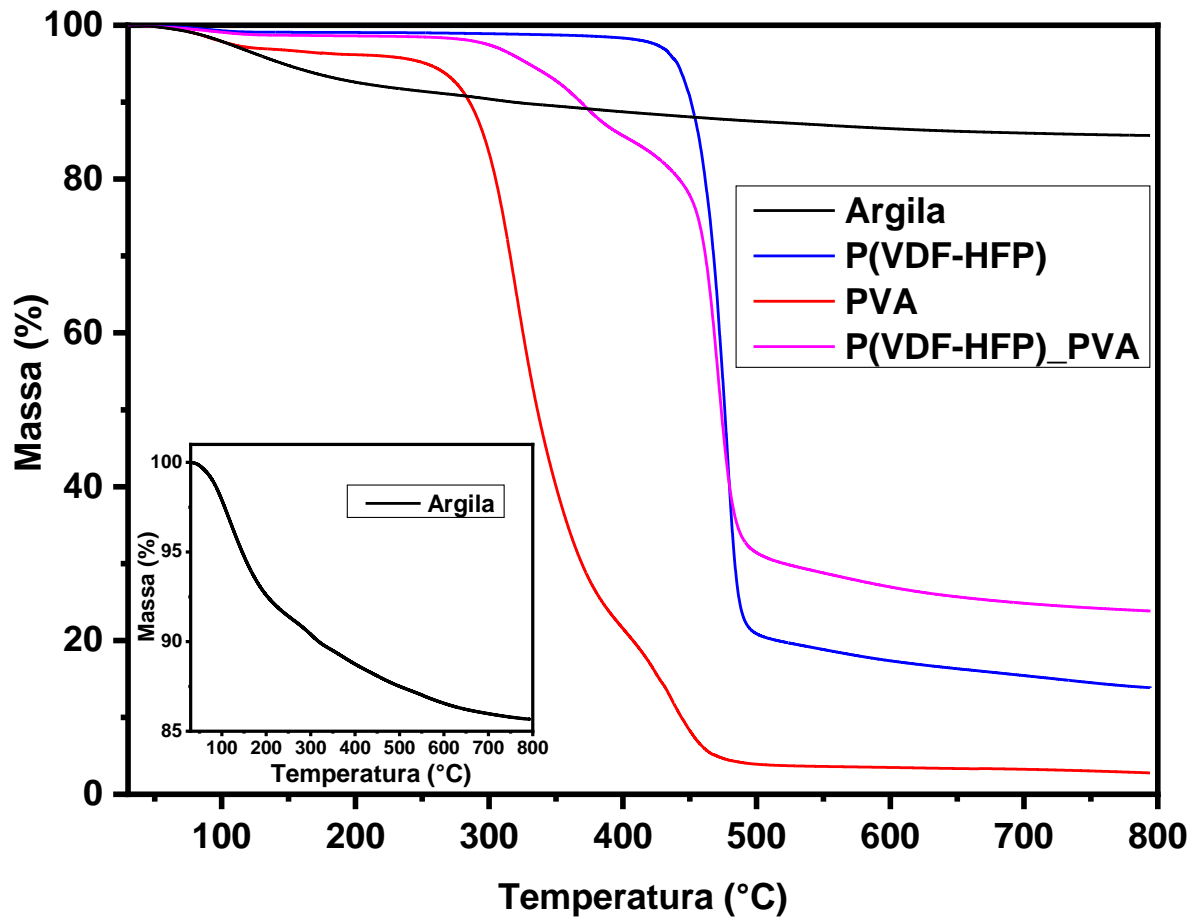
Os resultados das análises termogravimétricas (TG) da argila, P(VDF-HFP), PVA, da blenda P(VDF-HFP)/PVA e dos compósitos P(VDF-HFP)/PVA/argila, são apresentados nas Figuras 28 a 31.

O polímero P(VDF-HFP) puro (Figura 28) apresentou excelente estabilidade térmica até a temperatura de 400°C. Na faixa de 400 a 515°C, ocorreu uma perda de massa de aproximadamente 78%, indicando a degradação do polímero. Resultados semelhantes foram obtidos por Nath & Sarma (2021) e Croft, Almeida & Kolev (2023), que investigaram as propriedades eletroquímicas e térmicas de nanocompósitos de silicato (MMT) em P(VDF-HFP) e as propriedades térmicas do P(VDF-HFP) com adição de ácido di(2-etilhexil)fosfórico, respectivamente.

Em relação a argila, no seu termograma (Figura 28), foi constatado uma perda de massa de aproximadamente 14% até a temperatura de 800°C, sendo esse estágio de degradação mais intenso em torno de 100 a 200°C, devido à liberação de água presente na argila.

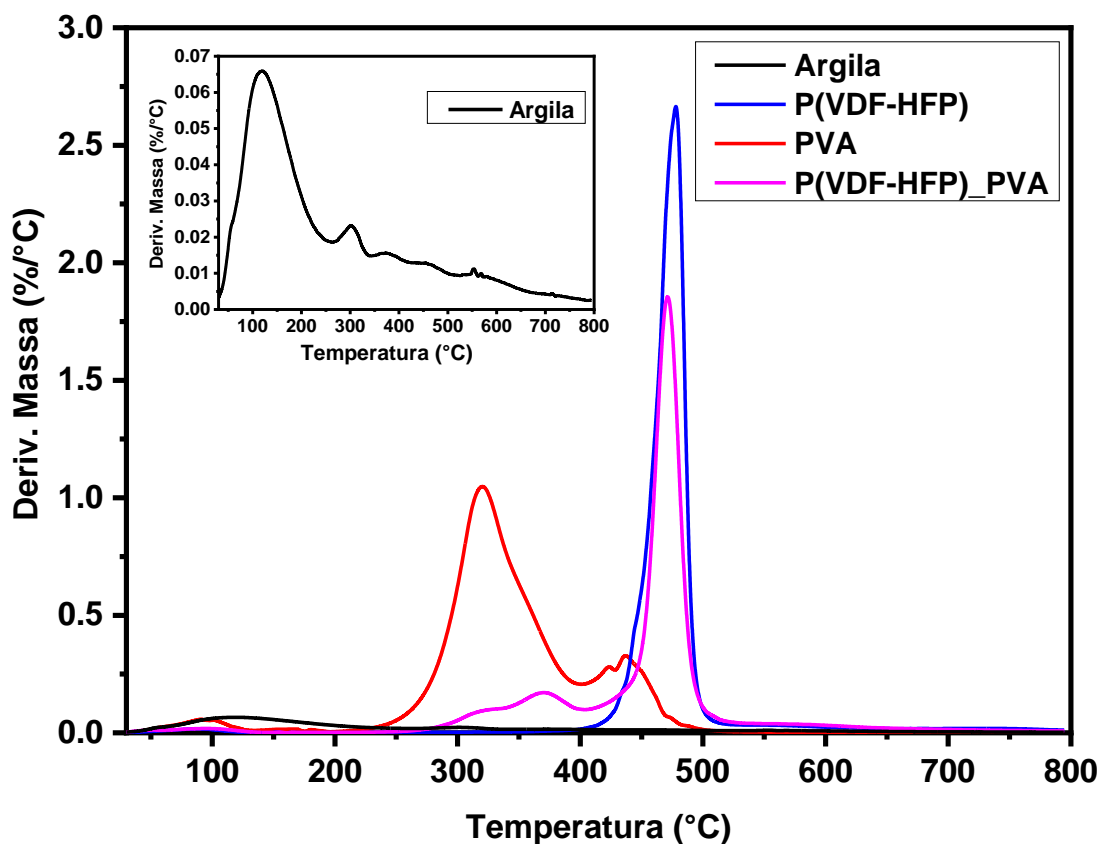
As derivadas dos termogramas (DTG) da argila, dos polímeros puros e da blenda (Figura 29) forneceram informações adicionais sobre as temperaturas em que ocorrem as perdas de massa e as reações de degradação dos materiais.

Figura 28 – Termogramas do P(VDF-HFP), PVA, Argila e da blenda de P(VDF-HFP)/PVA.



Fonte: Próprio autor

Figura 29 – Primeiras derivadas dos termogramas (DTG) do P(VDF-HFP), PVA, Argila e da blenda de P(VDF-HFP)/PVA.



Fonte: Próprio autor

No termograma do PVA (Figura 28) pode-se verificar três estágios de perda de massa durante a análise termogravimétrica. Estágios estes que podem ser melhores visualizados na curva de DTG (Figura 29). O primeiro, entre 25°C e 145°C, foi atribuído à saída da água presente na amostra, resultando em uma perda de massa de aproximadamente 8%. No segundo, ocorrido na faixa de temperatura de 250°C a 400°C, com perda de massa de cerca de 68%, está relacionada à desidratação do PVA e a geração de estruturas de Polieno. No terceiro, entre 400°C e 480°C, com perda de massa de 18%, está associada à transformação das estruturas do Polieno em produtos com baixo peso molecular. Resultados semelhantes foram relatados por Remiš et al. (2021), que estudaram nanocompósitos de álcool polivinílico e nano diamantes.

No termograma (Figura 28) e DTG (Figura 29) da blenda P(VDF-HFP)/PVA, foram identificados três estágios de perda de massa. O primeiro, ocorrendo entre 40°C

e 135°C, com perda de 1% de massa, indica a evaporação da água presente na amostra. O segundo, com uma perda de massa de 12% na faixa de temperatura de 235°C a 400°C, é atribuído à degradação do PVA e ao início da degradação do P(VDF-HFP). Esse processo estende-se até a temperatura de 520°C, com uma perda total de massa de aproximadamente 58%, o que corresponde à degradação do P(VDF-HFP).

Na Tabela 2 estão os valores das temperaturas de degradação iniciais (T_i) e finais (T_f) e a perda de massa que ocorre para cada estágio de degradação dos materiais puros e da blenda.

TABELA 2 – Temperaturas de degradação iniciais e finais (A) e percentual de perda mássica (B) dos estágios de degradação do P(VDF-HFP), PVA, Argila e da blenda P(VDF-HFP)/PVA

(A)

Amostras	Td1 (°C)		Td2 (°C)		Td3 (°C)	
	T_i	T_f	T_i	T_f	T_i	T_f
P(VDF-HFP)	400	515				
PVA	25	145	250	400	400	480
Argila	100	200				
P(VDF-HFP)/PVA	40	135	235	450	450	520

T_i e T_f – Temperatura inicial e final dos estágios de degradação; T_d – Temperatura de degradação de cada estágio.

(B)

Amostras	PM1 (%)	PM2 (%)	PM3 (%)
P(VDF-HFP)	78		
P(VDF-HFP)/PVA	1	12	58

PM – Perda mássica

Fonte: Próprio autor

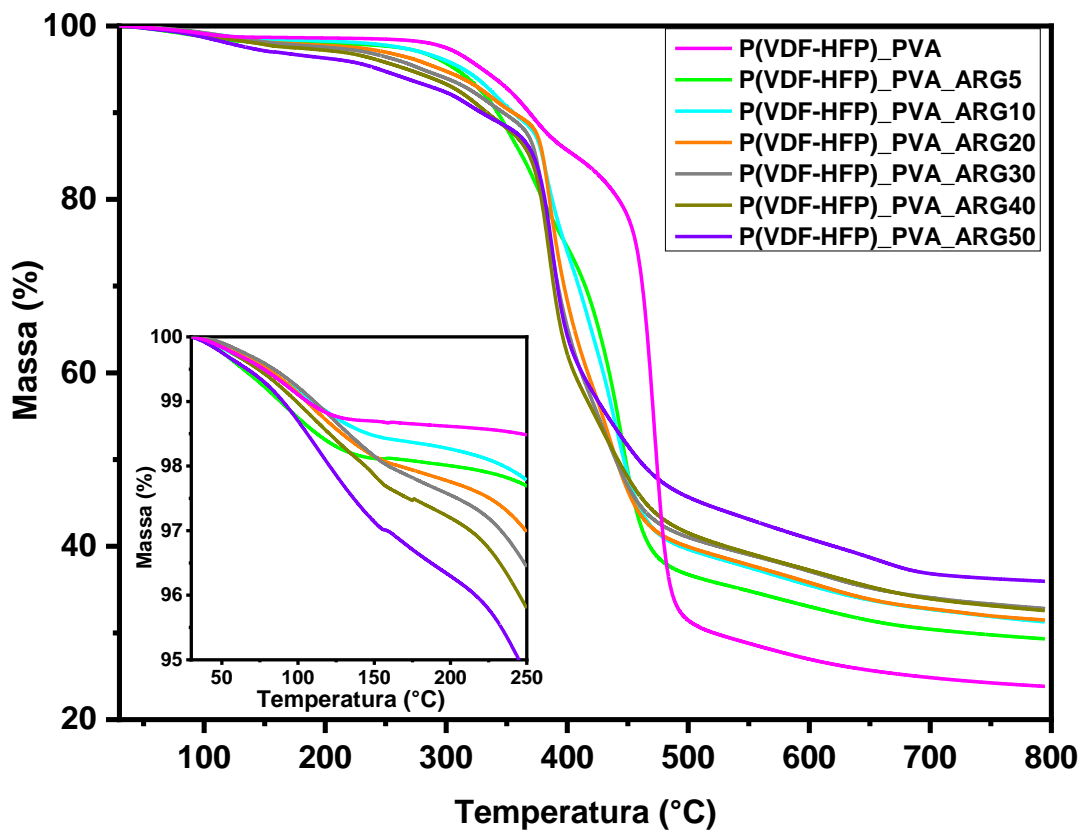
As Figuras 30 e 31 exibem os termogramas TG e DTG, respectivamente, dos compósitos P(VDF-HFP)/PVA/Argila com diferentes teores de argila, 5, 10, 20, 30, 40 e 50%.

De forma geral, os compósitos apresentaram uma boa estabilidade térmica até aproximadamente 200°C, com perda de massa de até 5%, atribuída principalmente à saída de água. Observa-se também uma tendência geral onde essa perda de massa é menor quando o teor de argila no compósito é menor, o que está coerente, pois

maior quantidade de argila resulta em maior retenção de água no material, como é possível notar no inseto da Figura 30.

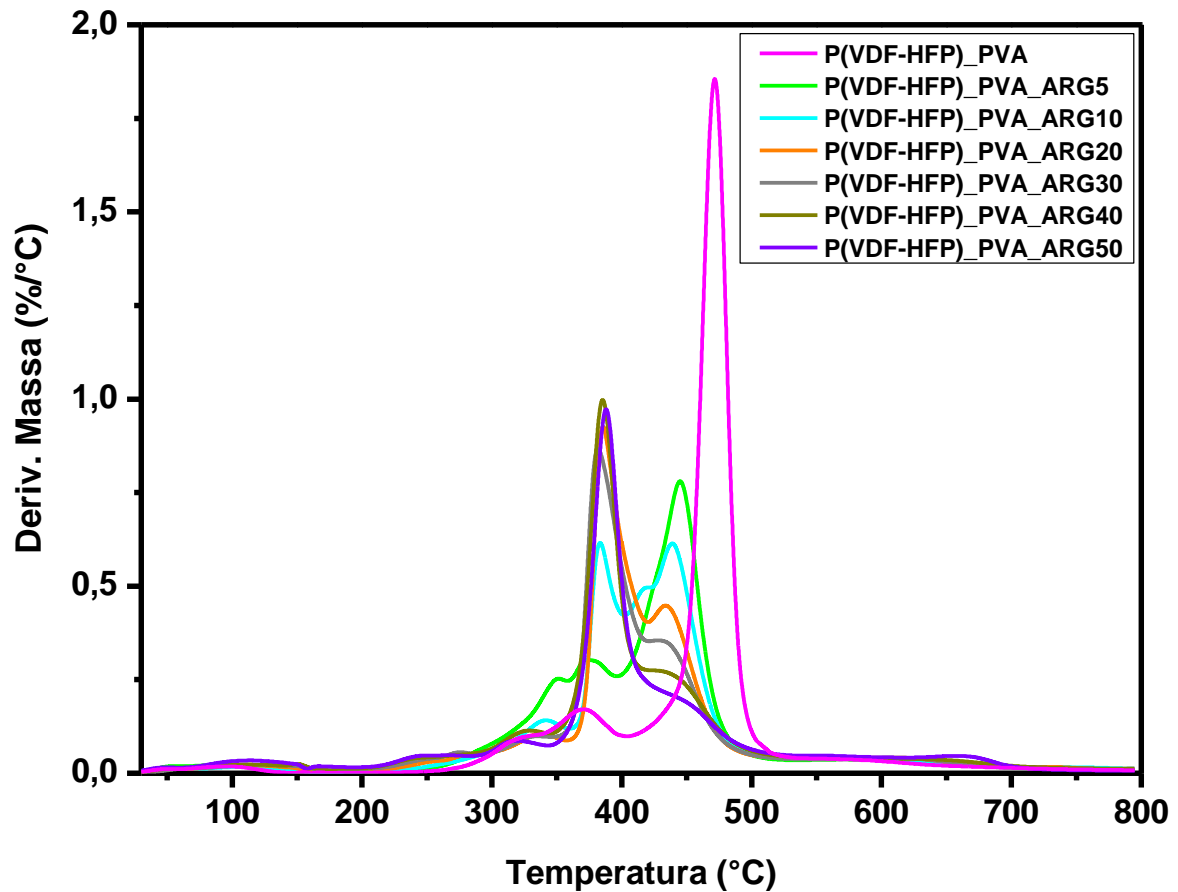
Um segundo estágio de perda de massa, ocorrendo entre 200°C e 370°C, como mencionado anteriormente, é atribuído à desidratação do PVA pela geração de estruturas de Polieno. O terceiro estágio, compreendendo a faixa de temperatura de 370°C a 520°C, mostra uma sobreposição de perda de massa relacionada tanto à degradação do PVA quanto à do P(VDF-HFP).

Figura 30 – Termogramas da blenda de P(VDF-HFP)/PVA e dos compósitos de P(VDF-HFP)/PVA/Argila nos teores de 5, 10, 20, 30, 40 e 50%.



Fonte: Próprio autor

Figura 31 – Primeiras derivas dos termogramas da blenda de P(VDF-HFP)/PVA e dos compósitos de P(VDF-HFP)/PVA/Argila nos teores de 5, 10, 20, 30, 40 e 50%.



Fonte: Próprio autor

Os valores das temperaturas de degradação iniciais (T_i) e finais (T_f) e a perda de massa correspondente para cada estágio de degradação dos compósitos estão apresentados na Tabela 3.

TABELA 3 – Temperaturas de degradação iniciais e finais (A) e percentual de perda mássica (B) dos estágios de degradação dos compósitos P(VDF-HFP)/PVA/Argila com teores de 0, 5, 10, 20, 30, 40 e 50%

(A)

Amostras	Td1 (°C)		Td2 (°C)		Td3 (°C)	
	Ti	Tf	Ti	Tf	Ti	Tf
P(VDF-HFP)/PVA	40	135	235	450	450	520
P(VDF-HFP)/PVA/Argila 5%	30	135	245	370	370	470
P(VDF-HFP)/PVA/Argila 10%	30	155	240	360	360	468
P(VDF-HFP)/PVA/Argila 20%	30	160	233	355	355	460
P(VDF-HFP)/PVA/Argila 30%	30	162	224	350	350	455
P(VDF-HFP)/PVA/Argila 40%	30	165	219	345	345	453
P(VDF-HFP)/PVA/Argila 50%	30	170	219	345	345	450

T_i e T_f – Temperatura inicial e final dos estágios de degradação; T_d – Temperatura de degradação de cada estágio.

(B)

Amostras	PM ₁ (%)	PM ₂ (%)	PM ₃ (%)
P(VDF-HFP)/PVA	1	12	58
P(VDF-HFP)/PVA/Argila 5%	2	10	50
P(VDF-HFP)/PVA/Argila 10%	1	10	49
P(VDF-HFP)/PVA/Argila 20%	2	10	47
P(VDF-HFP)/PVA/Argila 30%	2	10	46
P(VDF-HFP)/PVA/Argila 40%	3	10	44
P(VDF-HFP)/PVA/Argila 50%	4	11	38

PM – Perda mássica

Fonte: Próprio autor

Verifica-se claramente (Tabela 3A) que o início da degradação da matriz polimérica é acelerada, ou seja, ocorre para em temperaturas menores, com a presença da argila. Essa aceleração pode ser explicada pelo efeito catalítico da argila, devido aos íons metálicos presentes na montmorilonita (DIAS et al., 2023; NATH & SARMA, 2021).

5.4. Calorimetria Exploratória Diferencial - DSC

A Figura 32 exibe os termogramas de DSC do P(VDF-HFP), PVA, argila e da blenda de P(VDF-HFP)/PVA. Verifica-se no termograma do P(VDF-HFP) um pico

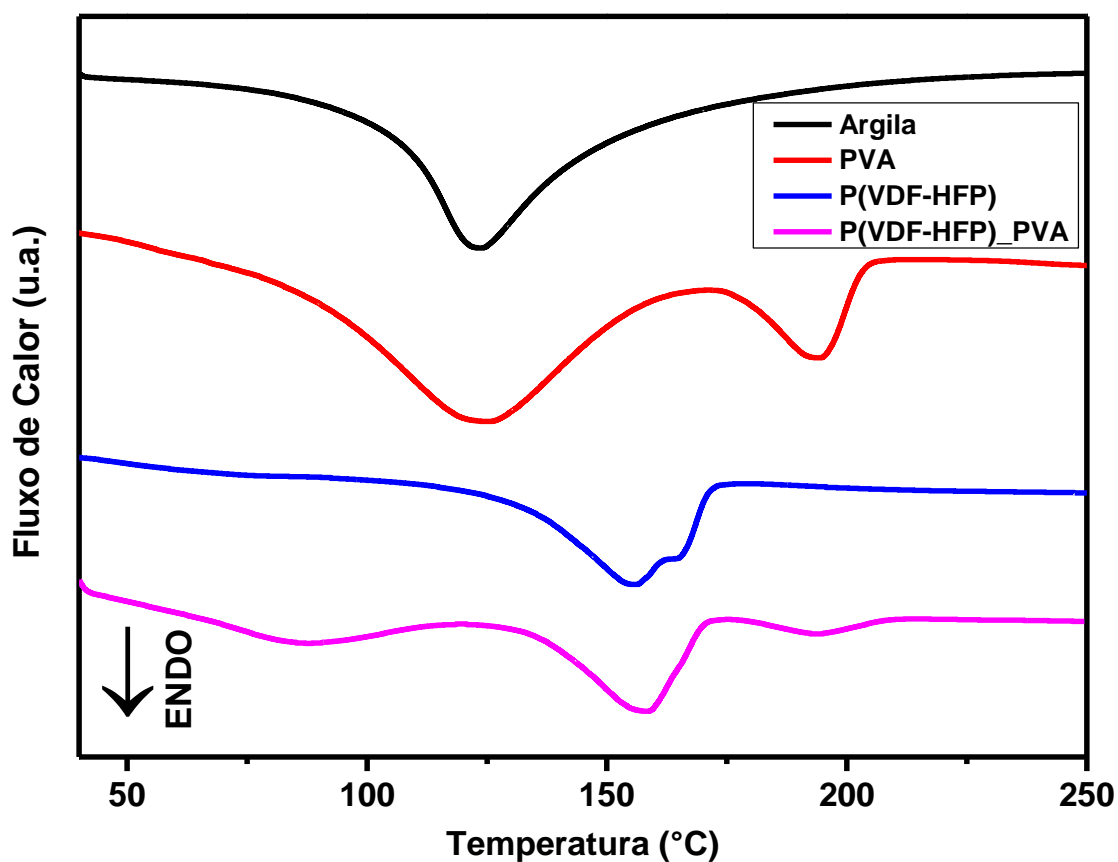
endotérmico, correspondente a fusão das regiões cristalinas do material, alargado em torno de 155°C, com a presença de um ombro em 164°C. Este resultado indica a formação de cristais de diferentes tamanhos durante o processamento do material, que se fundem em diferentes temperaturas. Resultados similares foram obtidos por Fu et al. (2022) e LU et al. (2019), que investigaram a adição de $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2$ e BaTiO_3 ao P(VDF-HFP), assim como filmes de nanocompósitos poliméricos cerâmicos, respectivamente, sendo estudados o polímero puro nessas pesquisas.

O PVA apresenta dois picos endotérmicos, sendo o primeiro mais alargado na faixa de 50 a 150°C. Nessa temperatura, ocorre a liberação de água ligada/retida na estrutura do PVA, o que está de acordo com os resultados de TG discutidos anteriormente. O segundo pico, mais definido, aparece em 193°C e está relacionado à fusão da região cristalina do material. Esses picos endotérmicos também foram observados por Klepić et al. (2020) em seu estudo sobre membranas feitas com álcool polivinílico (PVA) e o líquido iônico 1-etil-3-metilimidazólio dicianamida ([EMIM][DCA]), desenvolvidas para a separação dos gases CO_2/H_2 .

No termograma da argila, é evidenciada uma transição endotérmica de um pico intenso e largo, com seu máximo ocorrendo em 122°C. Essa transição está associada à presença de água em sua estrutura, o que está em concordância com os resultados das análises de TG anteriormente discutidos. Esse tipo de transição também foi identificado por Reis et al. (2017) em um estudo que envolvia a caracterização de argilas utilizadas na produção de produtos de cerâmica vermelha.

No termograma da blenda de P(VDF-HFP)/PVA, é possível observar os picos correspondentes à fusão das regiões cristalinas a 155°C e 192°C, atribuídos ao P(VDF-HFP) e ao PVA, respectivamente. Além disso, uma terceira transição endotérmica de menor intensidade surge em cerca de 86°C. Essa transição está associada à presença de água residual na blenda, provavelmente do PVA.

Figura 32 – Curvas de DSC obtidas para P(VDF-HFP), PVA, Argila e blenda de P(VDF-HFP)/PVA

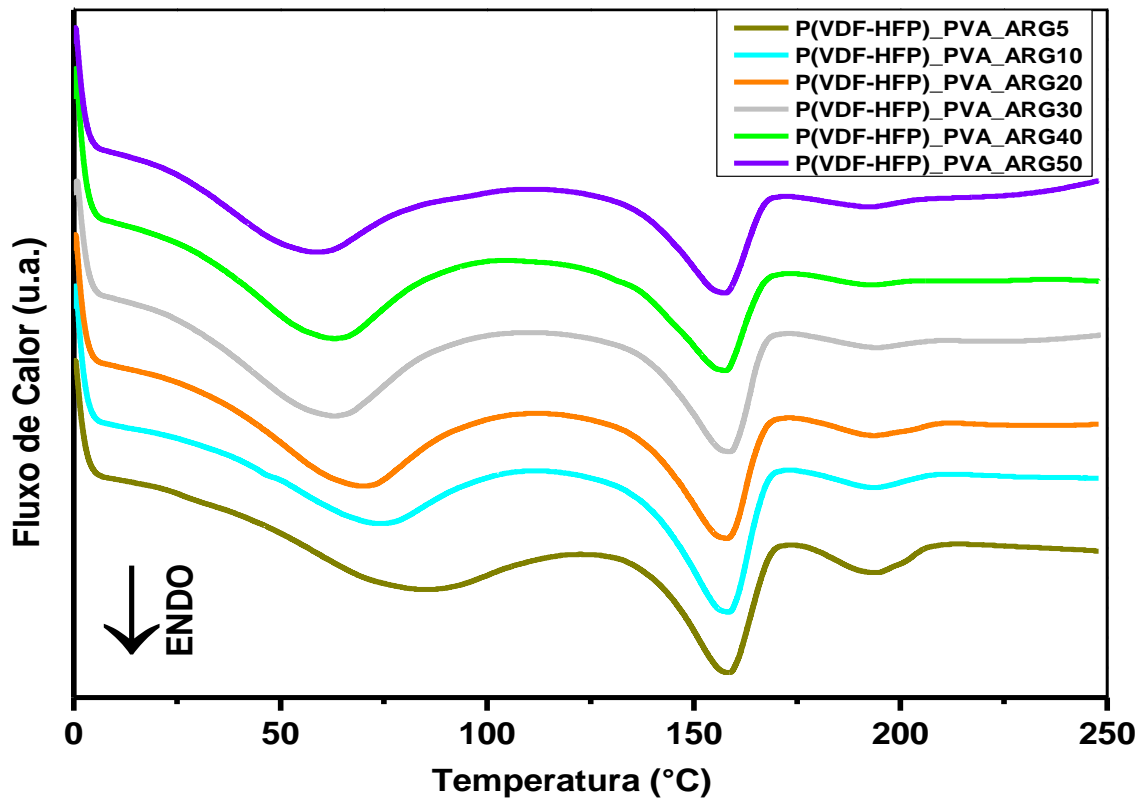


Fonte: Próprio autor

Os termogramas de DSC das amostras dos compósitos de P(VDF-HFP)/PVA/argila, com teores de argila de 5, 10, 20, 30, 40 e 50%, são apresentados na Figura 33.

É possível constatar que a incorporação da argila não provocou alterações na posição dos picos de fusão do P(VDF-HFP) e do PVA, corroborando com as observações do TG que indicam que a argila está dispersa na matriz polimérica, atuando como carga e não na forma esfoliada. No que diz respeito à intensidade desses picos, nota-se uma diminuição com o aumento do teor de argila, possivelmente devido à redução da quantidade de P(VDF-HFP)/PVA presente na amostra.

Figura 33 – Curvas de DSC obtidas dos compósitos de P(VDF-HFP)/PVA/Argila com diferentes teores de argila



Fonte: Próprio autor

Com respeito à transição em torno de 80°C, observa-se um deslocamento para temperaturas mais baixas à medida que o teor de argila no compósito aumenta. Maiores quantidades de argila nos compósitos leva a uma maior proximidade da argila com a superfície, aumentando o grau da percolação, proporcionando com isso uma evaporação mais fácil da água presente no compósito. Esse efeito é similar ao que foi constatado nos estudos de Alekseeva et al. (2021), que investigou o desempenho de adsorção em compósitos de poliestireno/montmorilonita e Eshraghian et al. (2021), que investigou as propriedades dielétricas de nanocompósitos contendo nanotubos de carbono dopados com nitrogênio, nanoargila e P(VDF).

5.5. Estudos de adsorção

Inicialmente, foi necessário identificar a condição de pH mais adequada para os testes de adsorção, que é determinada pelo Potencial de Carga Zero (PCZ). Uma vez estabelecida essa condição, são investigados os demais parâmetros, como a concentração do adsorvente, o tempo de contato entre as esferas e a solução, a análise das isotermas de adsorção e a exploração dos modelos cinéticos.

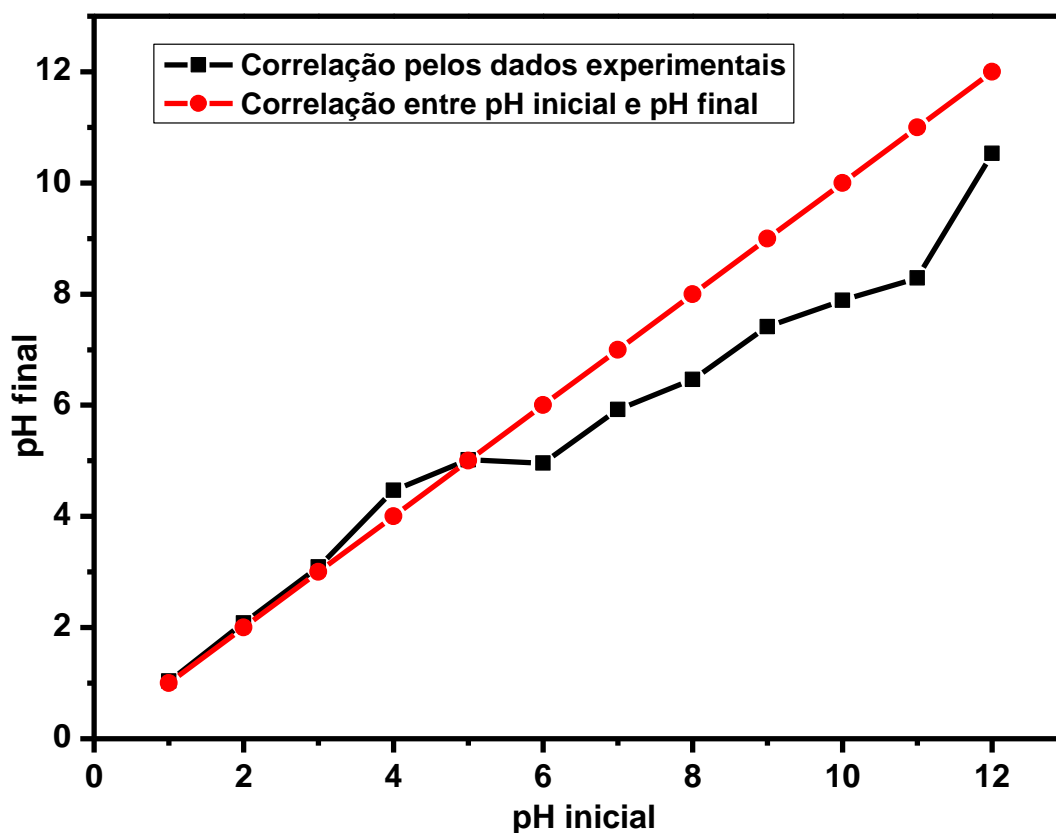
5.5.1 Determinação do potencial de carga zero (PCZ)

O Potencial de Carga Zero é utilizado para quantificar a carga presente na superfície das amostras. Com base nos resultados obtidos, foi selecionado um valor de pH de 6,5 para conduzir os testes de adsorção, apesar de o teste de PCZ ter indicado um pH ideal de 5,0 para manter a superfície do adsorvente neutra. Essa decisão foi influenciada pelo tipo de corante utilizado no estudo.

O azul de metileno é um corante catiônico, o que significa que em soluções aquosas com pH superior ao PCZ, a superfície do adsorvente adquire uma carga negativa e, assim, tem uma afinidade maior por cátions. Portanto, optou-se por um pH acima do PCZ, para que as superfícies das esferas possuíssem carga negativa e, dessa forma, favorecessem a adsorção do corante.

O pH do PCZ foi determinado pela interseção da curva entre os resultados experimentais do pH inicial e final com a curva em que pH inicial é igual a pH final. A Figura 34 ilustra graficamente essa relação.

Figura 34 – Gráfico do Potencial de carga zero para os compósitos P(VDF-HFP)/PVA/Argila 50%



Fonte: Próprio autor

5.5.2 Adsorção em função do teor de argila

Inicialmente, foram realizados testes de adsorção do corante azul de metileno usando o copolímero P(VDF-HFP) puro, resultando em uma taxa de adsorção de 25,62% após um período de imersão de 6 horas. Para aprimorar a capacidade de adsorção, o Álcool polivinílico (PVA) foi incorporado ao copolímero. Optou pelo uso desse polímero devido às suas propriedades hidrofílicas e à sua capacidade de atuar como agente poroso no compósito.

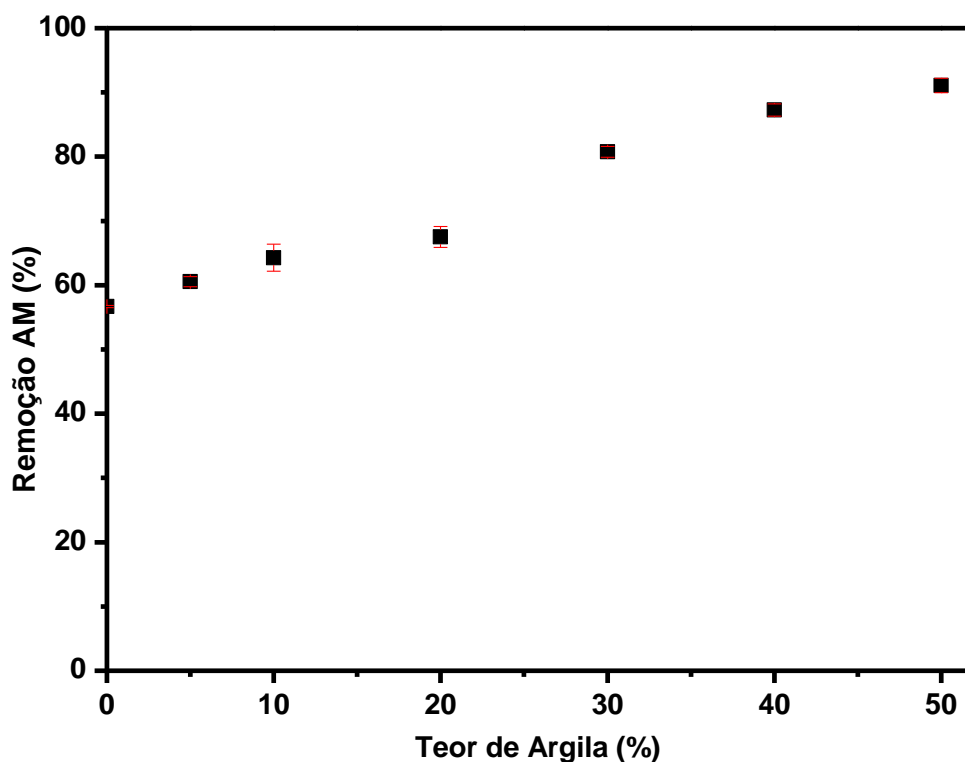
Durante a produção das esferas, diferentes proporções de P(VDF-HFP)/PVA foram testadas, sendo que a composição mais eficaz foi a de 80% de P(VDF-HFP) e 20% de PVA [P(VDF-HFP)/PVA 80/20]. Com essa composição, a taxa de adsorção aumentou para 56,67% após um período de imersão de 6 horas, representando um aumento de 2,2 vezes em relação ao copolímero puro. Essa melhora significativa pode ser atribuída à estrutura morfológica porosa das esferas de P(VDF-HFP)/PVA,

conforme evidenciado nas micrografias de MEV discutidas anteriormente. A presença de poros aumenta a área superficial disponível para a interação com os contaminantes, resultando em uma maior capacidade de adsorção do corante azul de metileno.

Com base nesses resultados, a composição de P(VDF-HFP)/PVA (80/20) foi selecionada para prosseguir com os estudos, pois demonstrou um desempenho superior de adsorção.

Os resultados de adsorção relativos aos compósitos P(VDF-HFP)/PVA/argila, variando de acordo com o teor de argila, estão ilustrados na Figura 35. Esses ensaios mantiveram constantes o volume da solução de azul de metileno (25 mL), a concentração da solução (5 ppm), a massa das amostras (200 mg), o tempo de imersão (12 horas) e a temperatura ambiente em torno de 27°C. Os teores de argila utilizados foram de 5, 10, 20, 30, 40 e 50% (m/m) em relação a massa da blenda P(VDF-HFP)/PVA. Todos os testes foram realizados em triplicata.

Figura 35 – Efeito do aumento do teor de argila nos compósitos sobre a adsorção, enquanto mantiveram constantes o volume de 25 mL, a concentração de 5 ppm, a massa de 200 mg, o tempo de 12 horas e a temperatura ambiente em torno de 27°C



Fonte: Próprio autor

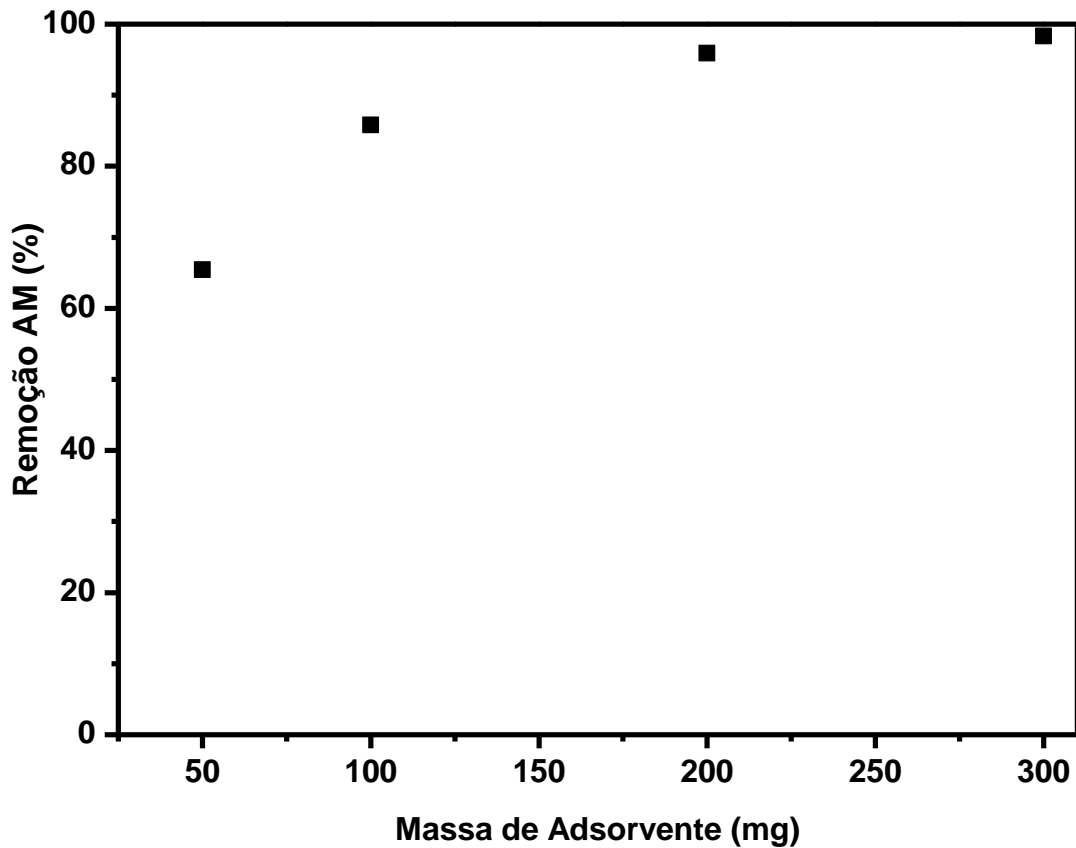
É evidente que a capacidade de adsorção aumenta à medida que o teor de argila nos compósitos é aumentado, alcançando uma taxa de remoção de corante de 91,08% para as amostras contendo 50% de argila. Tal resultado era esperado, uma vez que o aumento na proporção de argila proporciona um maior número de sítios ativos disponíveis para a adsorção e uma maior exposição da argila a partir dos processos percolativos. Para concentrações superiores a 50% de argila, a formação de esferas não foi viável, logo, os demais testes foram conduzidos utilizando um teor de 50%.

5.5.3 Adsorção em função da massa do adsorvente

Foi conduzida uma avaliação da influência da massa do adsorvente na adsorção, empregando diferentes quantidades (50, 100, 200 e 300 mg) do compósito P(VDF-HFP)/PVA/Argila 50%. Os parâmetros mantidos constantes incluíram a concentração da solução de azul de metileno (5ppm), o volume da solução (25 mL), o tempo de contato (12 horas), a temperatura ambiente em torno de 27°C e o teor de argila (50%). Esses testes foram realizados em triplicata.

Os resultados obtidos (Figura 36) evidenciam que o aumento da massa do adsorvente conduz a uma amplificação da adsorção do corante AM, alcançando uma taxa de remoção de 98,30% para 300 mg. Essa intensificação da adsorção era prevista, considerando o acréscimo de sítios ativos proporcionados pela argila. Observa-se que a partir de 200 mg, a adsorção tende a atingir uma saturação, para a análise com uma massa de 300 mg foi apresentado um acréscimo de 2,4% na adsorção em relação a massa de 200 mg. Baseado neste resultado, optou-se por trabalhar com 200 mg de amostras para os demais ensaios de adsorção.

Figura 36 – Efeito do aumento da massa do adsorvente sobre a adsorção, enquanto mantiveram constantes o volume de 25 mL, a concentração de 5 ppm, o teor de argila em 50%, o tempo de 12 horas e a temperatura ambiente em torno de 27°C

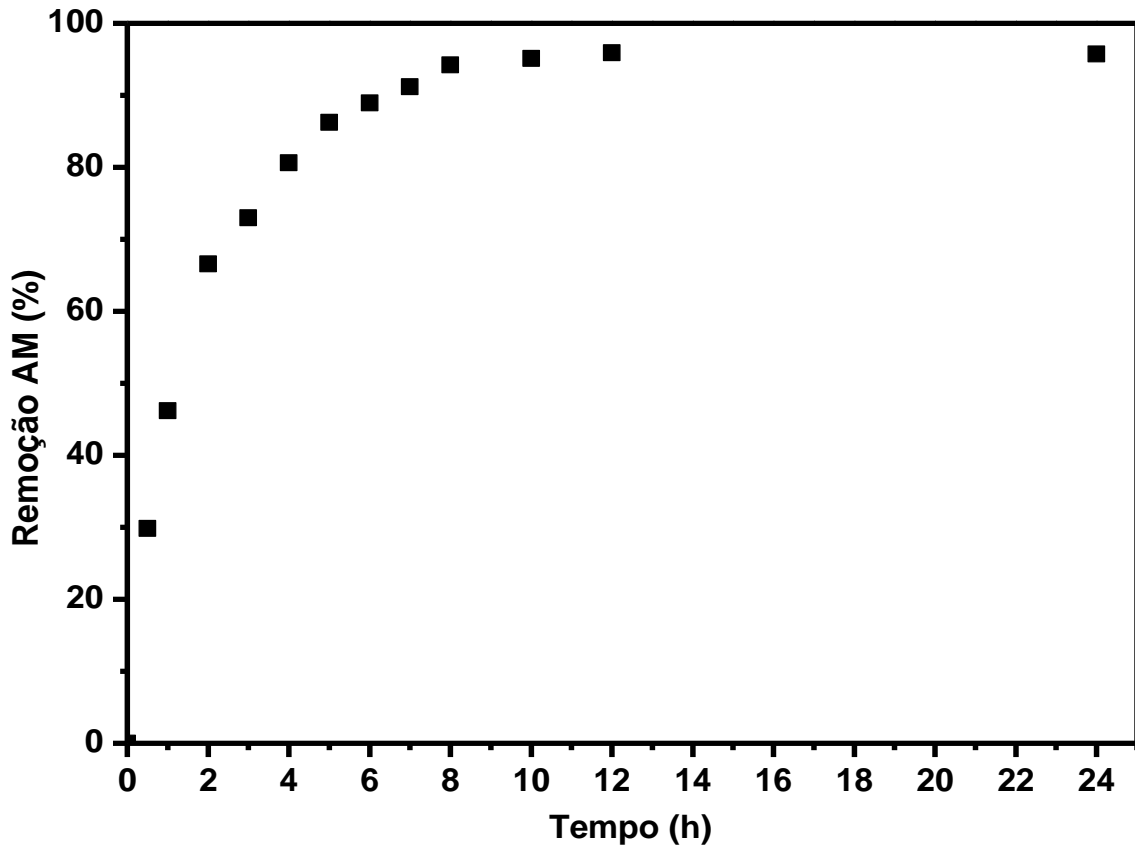


Fonte: Próprio autor

5.5.5 Cinética de adsorção

Com o intuito de investigar o comportamento das amostras ao longo do tempo, foi realizado um estudo das cinéticas de adsorção para determinar o tempo de equilíbrio dos compósitos. Essa análise foi conduzida utilizando as amostras de P(VDF-HFP)/PVA/Argila com um teor de 50%, que demonstraram resultados mais promissores em relação ao teor de argila, como discutido anteriormente. Na Figura 37, é apresentado o gráfico da remoção do azul de metileno em função do tempo, utilizando uma concentração de 5 ppm em um volume de 25 mL.

Figura 37 – Remoção do AM em função do tempo, mantendo fixos o volume de 25mL, concentração em 5ppm, massa de 200mg, o teor de argila de 50% e temperatura ambiente em torno de 27°C.

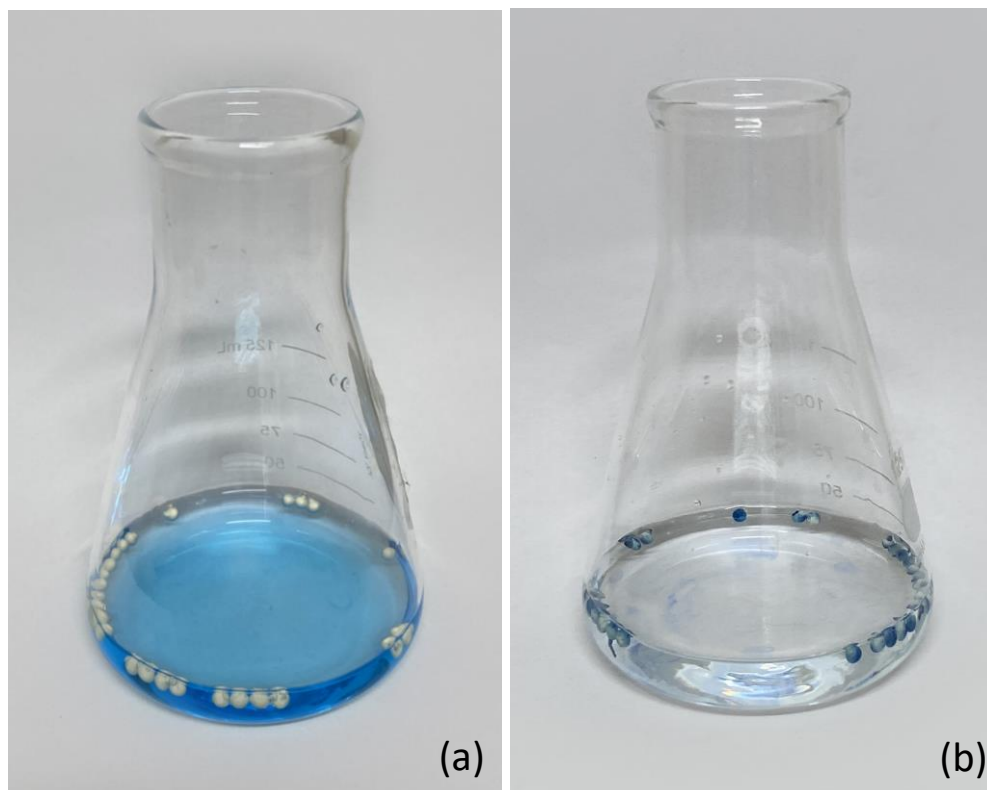


Fonte: Próprio autor

Através da análise do gráfico na Figura 37, é observável a formação de uma fase de estabilidade após aproximadamente 8 horas, indicando que a adsorção atinge um equilíbrio nesse ponto. Uma adsorção inicial rápida nas primeiras horas sugere a boa capacidade dos compósitos em adsorver o corante de maneira eficaz. Isso significa que o contaminante é capaz de se ligar a superfície, mas também de penetrar nas esferas e alcançar os sítios de adsorção disponíveis em seu interior.

Na Figura 38(a), é apresentada a solução contendo azul de metileno na concentração de 5 ppm, enquanto a Figura 38(b) mostra a mesma solução após 24 horas de imersão com a amostra sob agitação constante. Através da mudança na coloração da solução, é evidente que as esferas adsorveram quase que a totalidade do corante, demonstrando, assim, sua alta eficiência no processo de adsorção.

Figura 38 – (a) Solução de Azul de Metileno em concentração de 5 ppm; (b) solução do AM após as 24 horas com amostras com 50% de teor de argila imersas sob agitação constante



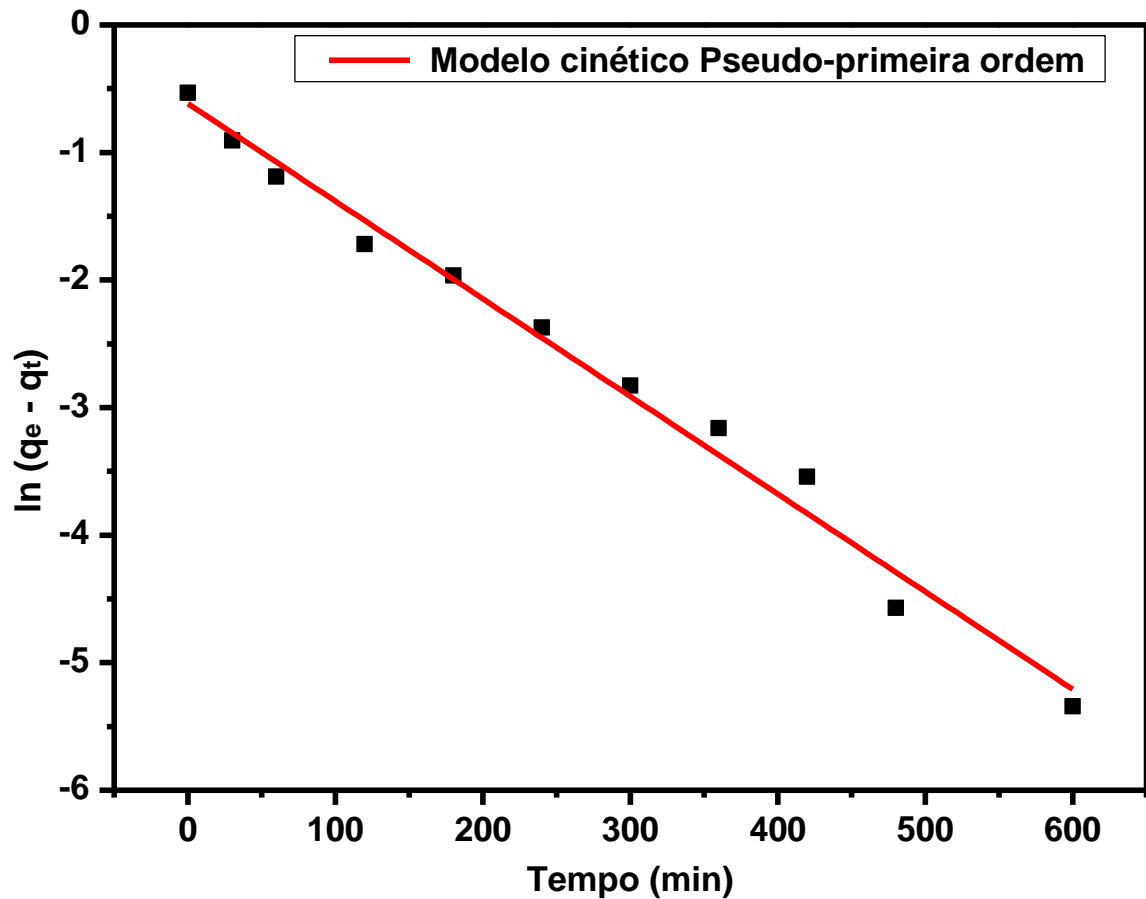
Fonte: Próprio autor

A eficácia da adsorção e a natureza do mecanismo envolvido no processo foram avaliadas mediante a aplicação de dois modelos cinéticos. O primeiro modelo considerado foi o da pseudo-primeira ordem, no qual é gerado um gráfico de $\ln(q_e - q_t)$ em função de t , conforme ilustrado na Figura 39. Nesse contexto, q_e representa a quantidade de espécies adsorvidas no estado de equilíbrio (mg/g), q_t representa a quantidade de espécies adsorvidas no tempo t (mg/g) e t corresponde ao intervalo de tempo em minutos. Em seguida, foi empregado o modelo de pseudo-segunda ordem, no qual foi construído um gráfico de t/q_t em relação a t , como demonstrado na Figura 40.

A partir das inclinações das retas obtidas nos gráficos, foi possível determinar as constantes de velocidade K_1 (1/min) para o modelo de pseudo-primeira ordem por meio do coeficiente angular da reta. Para o modelo de pseudo-segunda ordem, a constante de velocidade K_2 (g/mg.min) foi obtida a partir do coeficiente linear da reta. Esses parâmetros fornecem informações cruciais relacionadas ao tempo de reação e

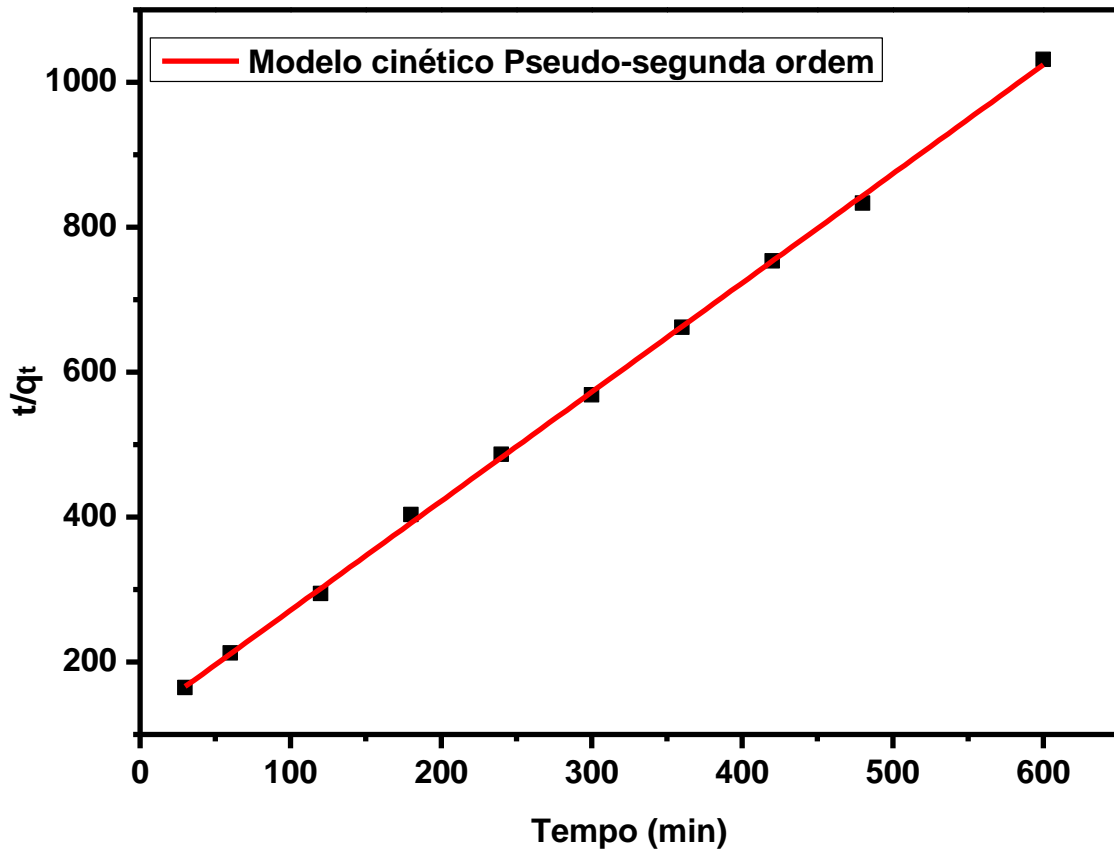
à quantidade de material adsorvido nos experimentos. Os valores dos parâmetros determinados por meio da regressão linear das retas nos dois modelos estão apresentados na Tabela 4.

Figura 39 – Gráfico do modelo cinético de pseudo-primeira ordem aplicado no estudo da adsorção



Fonte: Próprio autor

Figura 40 – Gráfico do modelo cinético de pseudo-segunda ordem aplicado no estudo da adsorção



Fonte: Próprio autor

TABELA 4 - Parâmetros dos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem

Modelos	Parâmetros	
Pseudo-primeira ordem	K1 (min^{-1})	$-7,65 \times 10^{-3}$
	R ²	0,985
Pseudo-segunda ordem	K2 ($\text{g}/\text{mg} \cdot \text{min}$)	$2,38 \times 10^{-2}$
	R ²	0,999

Fonte: Próprio autor

O modelo de pseudo-segunda ordem demonstrou ser mais apropriado para representar os dados experimentais, uma vez que exibiu um coeficiente de correlação

R^2 (conforme Tabela 4) mais próximo da unidade. Isso destaca a sua capacidade de se ajustar de maneira mais precisa aos resultados observados. De maneira similar, em um estudo conduzido por Tao et al. (2020), que explorou a adsorção de azul de metileno em águas residuais utilizando compósitos de óxido de grafeno-montmorilonita/alginato de sódio, também foi constatado que o modelo de pseudo-segunda ordem ofereceu a melhor descrição dos dados de adsorção.

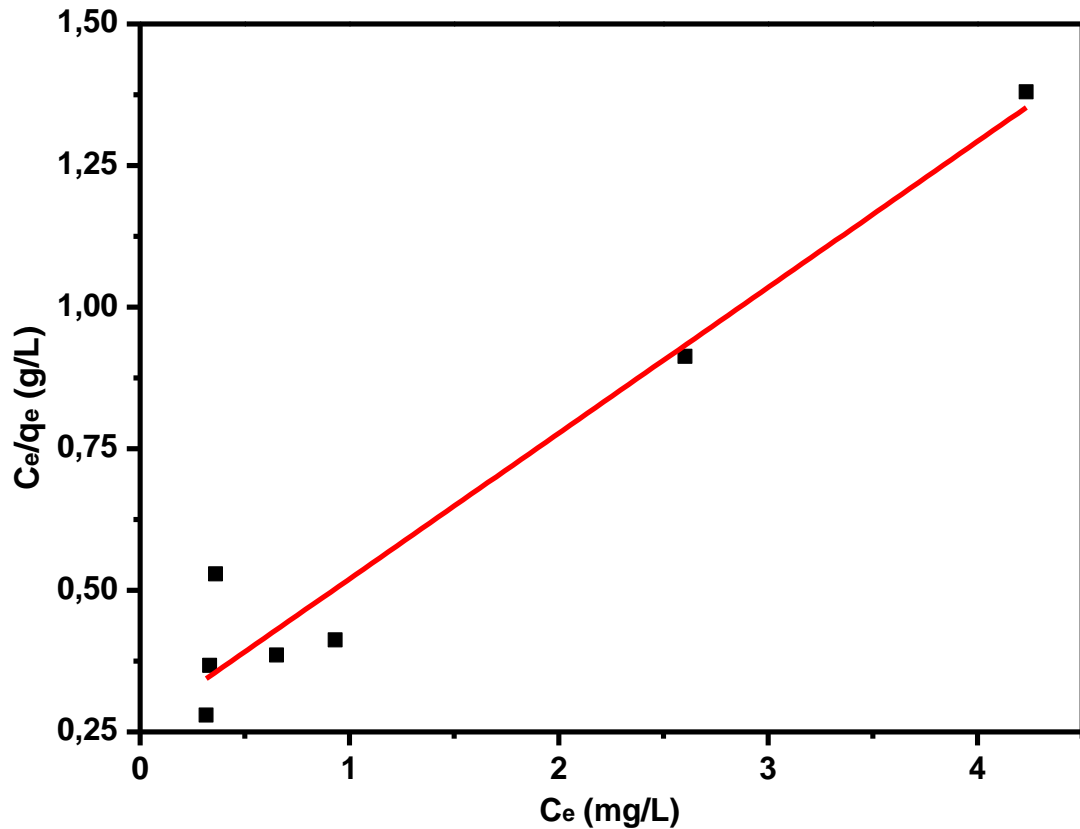
Considerando que o modelo de pseudo-segunda ordem se revelou a opção mais apropriada para explicar os dados, é possível deduzir que o processo de adsorção está predominantemente ocorrendo em sítios ativos disponíveis na superfície e no interior do adsorvente, e a capacidade máxima de adsorção corresponde à formação de uma monocamada de adsorvato. Além disso, a aplicabilidade desse modelo ao longo de todo o período de contato sugere que a etapa de quimissorção desempenha o papel dominante no controle da taxa de adsorção.

5.5.4 Isotermas

Os ensaios de isotermas foram conduzidos com base em três modelos de análise de adsorção: os modelos de Langmuir, Freundlich e Brunauer, Emmet e Teller (BET). Esses testes foram executados para diferentes concentrações do adsorvato, mantendo-se constantes os seguintes parâmetros: massa do adsorvente, volume da solução, tempo de contato de 12 horas e temperatura.

Inicialmente, foi aplicado o modelo de Langmuir. O gráfico $C_e \times C_e/q_e$ foi plotado, no qual C_e representa a concentração de equilíbrio do adsorvato (mg/L) e q_e representa a capacidade de adsorção do adsorvente (mg/g), calculada usando a Equação 5. Através dos dados experimentais, obtém-se os valores de C_e , que correspondem às concentrações finais das soluções após o tempo de contato, determinados a partir da curva de absorvância do UV-Vis. Esses valores de C_e foram então inseridos na Equação 13 para análise.

Figura 41 – Ajuste dos dados experimentais ao modelo de isoterma de Langmuir



Fonte: Próprio autor

A partir dos coeficientes angular e linear derivados do gráfico apresentado na Figura 41, é possível determinar os parâmetros $q_{máx}$ (mg/g), que representa a capacidade máxima de adsorção do adsorvente, e K_L (L/mg), que corresponde à constante de interação adsorvato/adsorvente. O valor de K_L é utilizado para calcular, por meio da Equação 8, um indicador amplamente empregado no modelo de Langmuir, conhecido como fator de separação (R_L). Quando o valor do fator de separação (R_L) está compreendido entre 0 e 1, indica que a adsorção está ocorrendo de maneira favorável. Os valores calculados estão apresentados na Tabela 5.

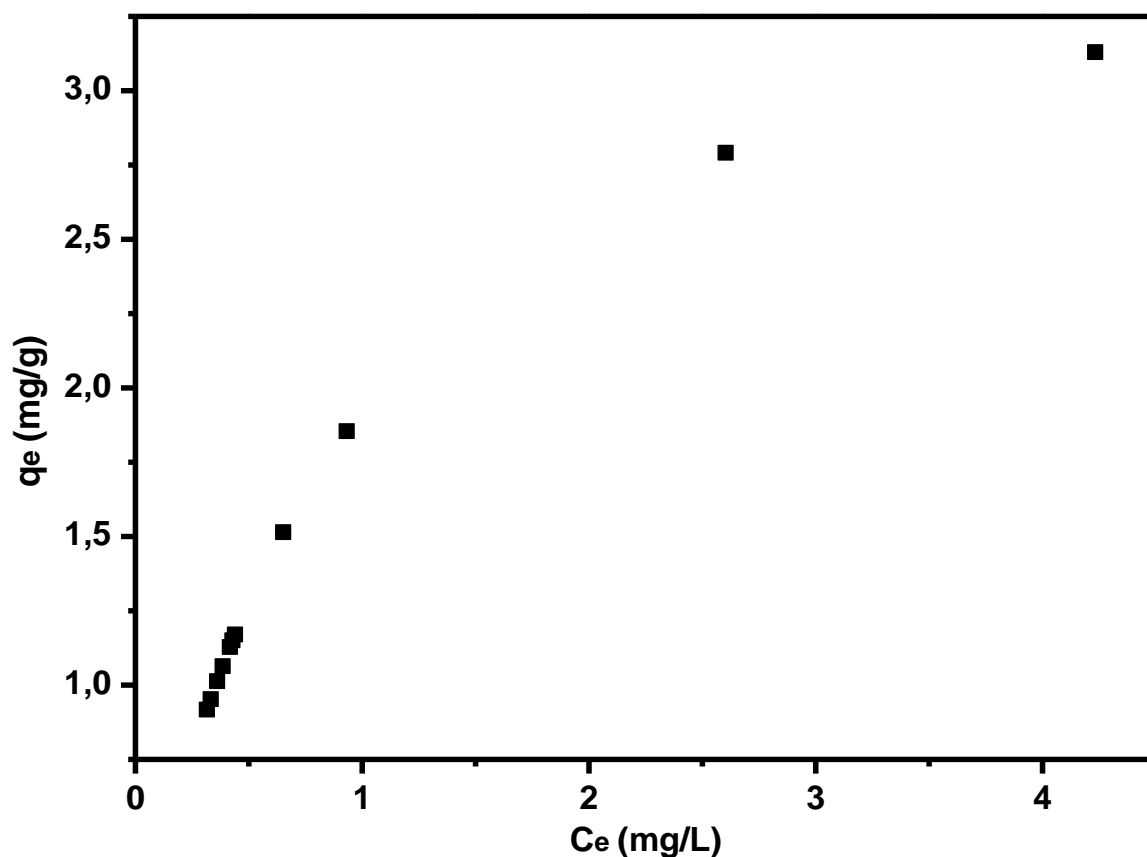
TABELA 5 - Parâmetros de Langmuir

Langmuir	
$q_{\text{máx}}$ (mg/g)	3,890
K_L (L/mg)	0,980
R^2	0,941
R_L	0,150

Fonte: Próprio autor

A Figura 42 exibe a representação gráfica teórica da isoterma de Langmuir. Utilizando os parâmetros obtidos, foi possível calcular o valor de q_e (quantidade de soluto adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio) por meio da Equação 6, mantendo C_e como as concentrações experimentais observadas.

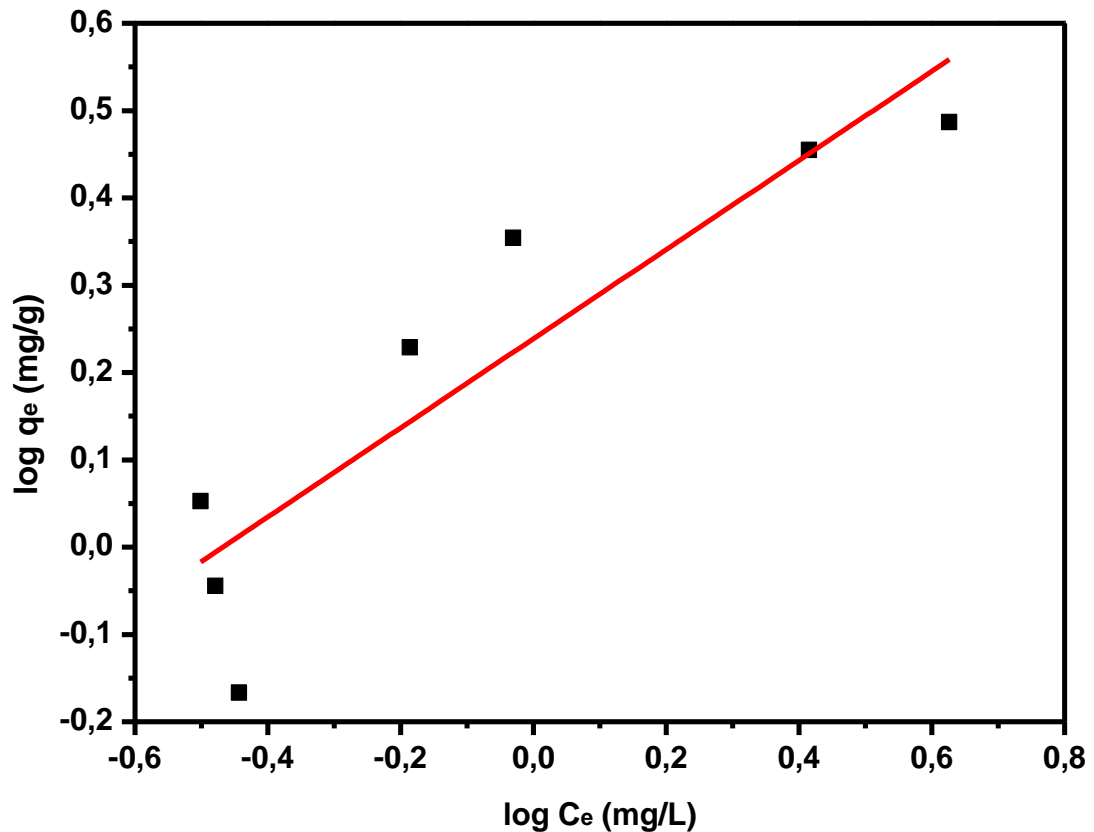
Figura 42 – Curva teórica do modelo de isoterma de Langmuir pelos parâmetros obtidos a partir dos dados experimentais



Fonte: Próprio autor

O segundo modelo de isoterma avaliado foi o de Freundlich. Na Figura 43, é exibido o gráfico de $\log q_e$ em função de $\log C_e$.

Figura 43 – Ajuste dos dados experimentais ao modelo de isoterma de Freundlich



Fonte: Próprio autor

Com base nos coeficientes angular e linear da reta do gráfico da Figura 43, são determinados os parâmetros do modelo de Freundlich, sendo $1/n$ a constante associada à intensidade da adsorção (g/L) e K_F a constante da capacidade de adsorção de Freundlich (mg/g). Os valores desses parâmetros são apresentados na Tabela 6.

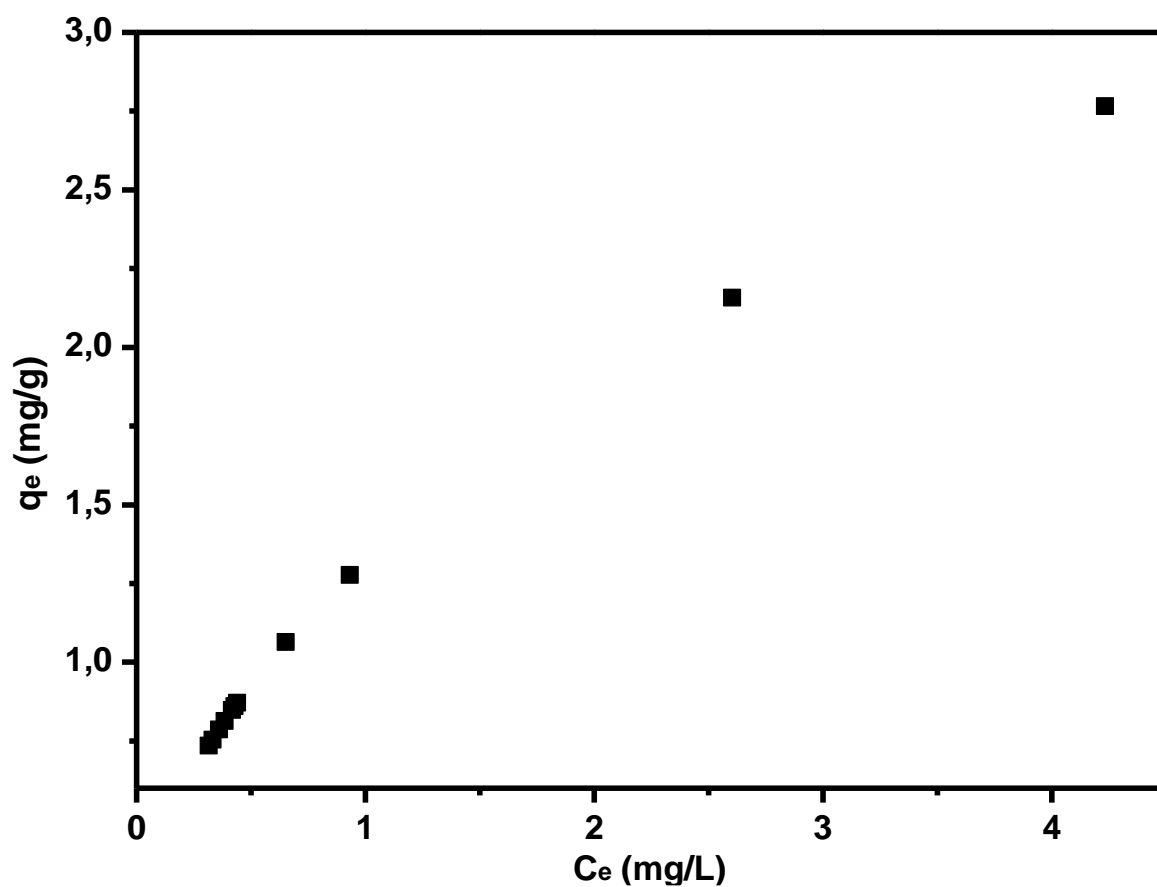
TABELA 6 - Parâmetros de Freundlich

Freundlich	
1/n (g/L)	0,510
K_F (mg/g)	1,733
R^2	0,908

Fonte: Próprio autor

A Figura 44 mostra a curva teórica gerada pelo modelo de Freundlich, onde q_e representa a capacidade de adsorção do adsorvente, calculada utilizando a Equação 9, e C_e é a concentração da solução no estado de equilíbrio experimental.

Figura 44 – Curva teórica do modelo de isoterma de Freundlich pelos parâmetros obtidos a partir dos dados experimentais

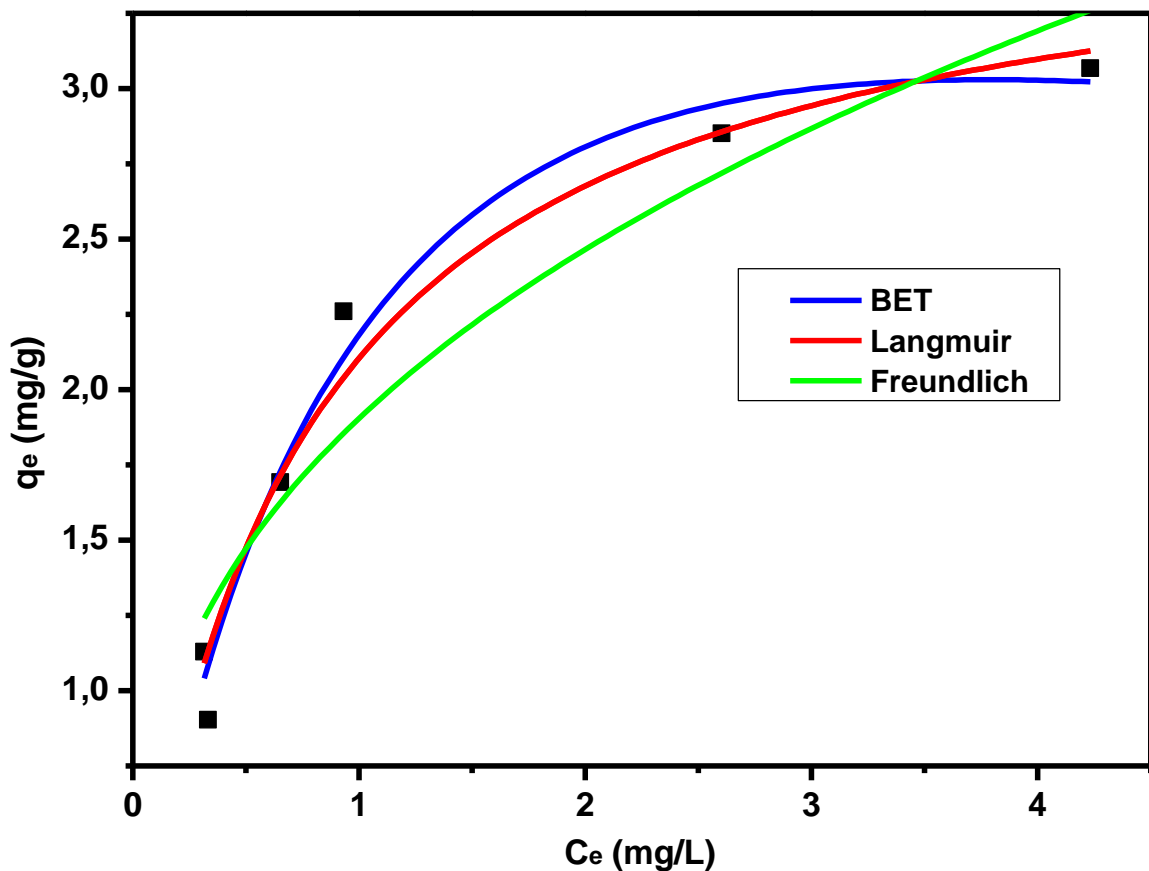


Fonte: Próprio autor

Ao comparar os dois modelos, observamos que o modelo de Langmuir demonstrou mais adequado, devido o valor de R^2 mais próximo de 1 em comparação ao modelo de Freundlich. Dado que o modelo de Langmuir foi mais apropriado, podemos inferir que a adsorção ocorre em monocamada, o que está de acordo com os resultados da análise cinética, que indicaram a pseudo-segunda ordem como o modelo mais apropriado para descrever os dados.

Para utilizar o modelo BET, foi necessário realizar os cálculos dos modelos de Langmuir e Freundlich de forma não linearizada, a fim de fazer uma comparação adequada com o modelo BET. Isso ocorre porque o modelo BET utiliza três graus de liberdade, o que impede a sua linearização. Na Figura 45, é apresentada a comparação entre os três modelos de isotermas, executados de forma não linearizada.

Figura 45 – Gráfico com a comparação entre os modelos de isoterma de Langmuir, Freundlich e BET aplicados de forma não linearizada



Fonte: Próprio autor

A Tabela 7 exibe os parâmetros derivados dos três modelos. Os parâmetros do modelo BET incluem $q_{\text{máx}}$, representando a capacidade máxima de adsorção (mg/g), K_S , que é a constante de equilíbrio de adsorção para a primeira camada de adsorção (L/mg), e K_L , a constante de equilíbrio de adsorção para as camadas subsequentes (L/mg).

TABELA 7 – Parâmetros dos modelos de isotermas de Langmuir, Freundlich e BET de forma não linearizada

Langmuir		Freundlich		BET	
$q_{\text{máx}}$ (mg/g)	3,676	$1/n$ (g/L)	0,372	$q_{\text{máx}}$ (mg/g)	6,179
K_L (L/mg)	1,339	K_F (mg/g)	5,646	K_S (L/mg)	0,683
R^2	0,966	R^2	0,885	K_L (L/mg)	-0,090
				R^2	0,968

Fonte: Próprio autor

No contexto das isotermas não lineares, é notável que tanto a isoterma de BET quanto a de Langmuir proporcionam uma descrição mais precisa dos dados, uma vez que seus coeficientes de correlação são quase idênticos e mais próximos de 1.

Um aspecto interessante a ser observado é que a curva de BET assume um formato característico da isoterma de Langmuir. Nesse caso, isso implica que o parâmetro K_L se aproxima de zero. Quando essa situação ocorre, é possível simplificar sua equação para a forma de Langmuir, o que permite afirmar que a adsorção acontece em uma única camada.

Outra consideração relevante é a respeito dos valores de $q_{\text{máx}}$ obtidos, sendo de 3,67 mg/g para Langmuir e 6,18 mg/g para BET, respectivamente. Tais valores são considerados elevados, considerando-se que as concentrações utilizadas foram no máximo de 30 ppm, o que indica uma eficaz capacidade de adsorção do contaminante.

No estudo de Ullah et al. (2022), também foi concluído que o modelo de Langmuir foi o mais adequado para descrever as análises de adsorção, eles utilizaram uma membrana composta a partir de carvão ativado, argila montmorilonita tratada e alginato para a adsorção do corante azul de metileno.

5.5.5 Adsorção do azul de metileno solubilizado em água de torneira

Realizou-se um teste de aplicação das esferas do compósito P(VDF-HFP)/PVA/Argila 50% para remover o corante azul de metileno. Uma solução com 5 ppm de azul de metileno foi preparada em 25 mL de água da torneira do Departamento de Física e Química da Unesp, Ilha Solteira. O pH da água foi medido antes da aplicação, registrando um valor de 7,5. A massa do adsorvente permaneceu constante em 200 mg, com agitação e temperatura inalteradas, e o tempo de contato com o corante foi de 12 horas. Foi conduzido um teste paralelo utilizando água deionizada com pH ajustado para 6,5 para efeitos de comparação, a fim de avaliar possíveis interferências na adsorção devido a outros compostos presentes na água.

Os resultados da remoção do corante azul de metileno para ambos os testes estão apresentados na Tabela 8, enquanto a Figura 46 fornece uma representação visual da comparação entre os dois testes.

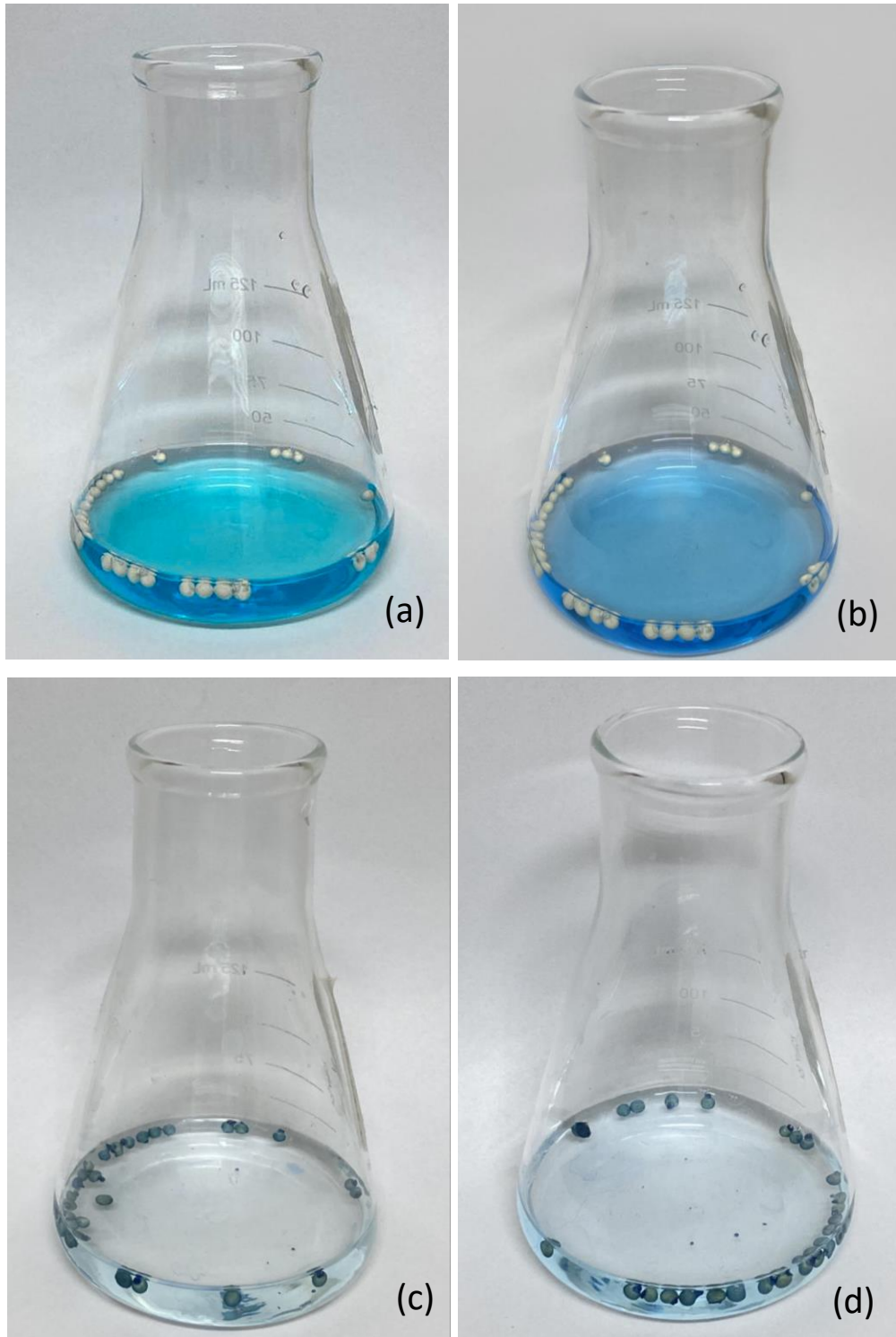
TABELA 8 – Remoção do Azul de Metileno em água deionizada e água de torneira

Testes	Remoção (%)
Água deionizada	94,40
Água torneira	91,88

Fonte: Próprio autor

A remoção do corante azul de metileno solubilizado em água deionizada resultou na remoção de 94,40% do corante em um período de contato de 12 horas. Por outro lado, ao utilizar o azul de metileno solubilizado em água da torneira, obteve-se uma remoção de aproximadamente 91,88%. Esses resultados indicam que o compósito demonstra uma grande eficácia, mesmo quando aplicado a água com uma maior presença de outros componentes.

Figura 46 – Erlenmeyer contendo: (a) 5 ppm de Azul de Metileno solubilizado em água deionizada, (b) 5 ppm de Azul de Metileno solubilizado em água de torneira, (c) e (d) água deionizada e água de torneira após 12 horas



Fonte: Próprio autor

CONCLUSÃO

As esferas do compósito de P(VDF-HFP)/PVA/Argila, obtidas pelo método de gotejamento mostraram-se, a partir dos resultados obtidos, de grande eficácia na adsorção do corante catiônico azul de metileno.

As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) mostraram que as esferas do compósito P(VDF-HFP)/PVA/argila apresentam uma estrutura bastante porosa o que se constatou ser importante para os testes de adsorção. Análises por EDX mostraram a incorporação da argila nas esferas e sua distribuição de forma homogênea por todo seu volume.

Os resultados das análises de difração de raios-X (DRX) da blenda P(VDF-HFP)/PVA revelaram a presença do pico característico da fase β do copolímero P(VDF-HFP). A introdução da argila no compósito alterou o padrão da fase β para a fase α do P(VDF-HFP), sendo a presença da argila confirmada pelo surgimento de picos característicos, mais intensos em composições com maiores teores. A incorporação da argila em teores até 30% não afetou a fase cristalina do copolímero, enquanto composições com 40% e 50% apresentaram início da formação da fase β . Esse resultado sugere que a argila provavelmente atuou como um ponto de nucleação, devido à sua natureza polar, induzindo a transformação de cristais da fase α para β .

A estabilidade térmica dos compósitos mostrara por análises termogravimétricas ser estáveis até aproximadamente 200°C. Análises de DSC mostraram que a presença da argila não alterou as temperaturas de fusão da matriz polimérica.

Os testes de adsorção indicaram que a incorporação do PVA na blenda diminuiu a hidrofobicidade do P(VDF-HFP) e aumentou a eficiência de adsorção das amostras, quando comparado as amostras de P(VDF-HFP) puro de 25,62% para 56,67%.

Os ensaios de adsorção também mostraram que quanto maior o teor de argila nas amostras, maior foi a adsorção do corante, devido ao aumento da quantidade de sítios disponíveis para a adsorção. Essa tendência também foi comprovada quando se variou a massa do adsorvente. Para as amostras de 200 mg, em um volume de 25 mL e uma concentração de 5 ppm de azul de metileno, em um período de tempo de 6 horas, as amostras conseguiram remover 91,07% do contaminante.

Para os testes dos modelos cinéticos, o que melhor descreveu os resultados, foi o modelo de pseudo-segunda ordem, indicando a ocorrência da adsorção em monocamada. Nas análises de isotermas, o modelo de Langmuir foi quem melhor se ajustou aos dados experimentais.

No teste de utilização das esferas do compósito P(VDF-HFP)/PVA/Argila com teor de 50% na adsorção do azul de metileno solubilizado em água de torneira, foi observada uma eficiência de remoção de aproximadamente 91,88%, demonstrando sua eficácia mesmo em águas contendo outros componentes.

O estudo das esferas de P(VDF-HFP)/PVA/Argila revelou seu potencial para mitigar os efeitos prejudiciais do corante AM e de possíveis outros corantes orgânicos na água, validando sua eficácia e abrindo portas para futuras aplicações e estudos de purificação de água mais sustentáveis e eficazes.

REFERÊNCIAS

AICHOOR, Amina et al. **Low-cost, biodegradable and highly effective adsorbents for batch and column fixed bed adsorption processes of methylene blue.** Journal of Environmental Chemical Engineering, v. 7, n. 5, p. 103409, 2019.

AKZU, Z.; KABASAKAL, E. **Batch adsorption of 2,4-dichlorophenoxy-acetic acid (2,4-D) from aqueous solution by granular activated carbon.** Separation and Purification Technology, v. 35, n.3, p. 223-228, Março 2004.

ALEKSEEVA, Olga V. et al. **Adsorption performance of the polystyrene/montmorillonite composites: effect of plasma treatment.** Chemical Engineering and Processing-Process Intensification, v. 167, p. 108505, 2021.

AL-GHOUTI, Mohammad A.; DA'ANA, Dana A. **Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review.** Journal of hazardous materials, v. 393, p. 122383, 2020.

AL-MALIKY, Ebtehal A.; GZAR, Hatem A.; AL-AZAWY, Mohammed G. **Determination of point of zero charge (PZC) of concrete particles adsorbents.** In: IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. IOP Publishing, 2021. p. 012004.

AREFIAN, Mehrnoosh et al. **A review of Polyvinyl alcohol/Carboxymethyl cellulose (PVA/CMC) composites for various applications.** Journal of Composites and Compounds, v. 2, n. 3, p. 69-76, 2020.

Atkins, P. W.; De Paula, Julio; Keeler, James (2018). **Atkins' Physical chemistry** (Eleventh ed.). Oxford, United Kingdom. ISBN 978-0-19-876986-6

AZHAR, Ofaira et al. **Cellulose acetate-polyvinyl alcohol blend hemodialysis membranes integrated with dialysis performance and high biocompatibility.** Materials Science and Engineering: C, v. 126, p. 112127, 2021.

BARAKAN, Shima; AGHAZADEH, Valeh. **The advantages of clay mineral modification methods for enhancing adsorption efficiency in wastewater treatment: a review.** Environmental Science and Pollution Research, v. 28, p. 2572-2599, 2021.

BARDESTANI, Raof; PATIENCE, Gregory S.; KALIAGUINE, Serge. **Experimental methods in chemical engineering: specific surface area and pore size distribution measurements - BET, BJH, and DFT.** The Canadian Journal of Chemical Engineering, v. 97, n. 11, p. 2781-2791, 2019.

BORAH, Sandeepan; DEKA, M. **Study of electrical and electrochemical properties of P (VdF-HFP)-MMT based nanocomposite gel polymer electrolytes for application in energy storage devices.** Materials Science and Engineering: B, v. 263, p. 114822, 2021.

CHACKO, Sobi K. et al. **Enhanced electroactive phase, dielectric properties and tuning of bandgap in Ho³⁺ modified PVDF-HFP composite films.** Journal of Polymer Research, v. 29, n. 11, p. 493, 2022.

- CONSUMI, Marco et al. **Plasticizers free polyvinyl chloride membrane for metal ions sequestering**. Inorganic Chemistry Communications, v. 119, p. 108100, 2020.
- CROFT, Charles F.; ALMEIDA, M. Inês GS; KOLEV, Spas D. **Characterization of micro polymer inclusion beads by thermogravimetric analysis**. Polymer, p. 126203, 2023.
- CUI, Z.; HASSANKIADEH, N. T.; ZHUANG, Y.; DRIOLI, E.; LEE, Y. M. **Crystalline polymorphism in poly(vinylidene fluoride) membranes**. Progress in Polymer Science 51, p. 94-126, 2015.
- DE OLIVEIRA, Herbet Alves; DOS SANTOS, Cochiran Pereira. **Limestone Clays for Ceramic Industry**. Clay Science and Technology, 2020.
- DIAS, GABRIEL C.; CARDOSO, MAYK F.; SANCHES, ALEX O.; SANTOS, MIRIAN C. ; MALMONGE, L. F. . **PVDF/Clay Spheres Obtained through Phase Inversion for Cu Ion Removal**. POLYMERS, v. 15, p. 2643, 2023
- Ebadi, A., Soltan Mohammadzadeh, J. S., & Khudiev, A. **What is the correct form of BET isotherm for modeling liquid phase adsorption?** Adsorption, 15(1), 65–73. 2009. doi:10.1007/s10450-009-9151-3
- ESHRAGHIAN, Afrooz et al. **X-band dielectric properties of hybrid nanocomposites of nitrogen-doped carbon nanotube/functionalized nanoclay/polyvinylidene fluoride nanocomposite**. Polymer Composites, v. 42, n. 2, p. 1034-1048, 2021.
- FAZIO, G. **significado deposicional e diagenético de argilominerais na transição ediacaranocambriano: Formações tamengo e guaicurus (grupo corumbá, ms)** 143p. Dissertação Mestrado, Universidade Federal de Brasília, Brasília. 2018.
- FU, Cheng et al. **Study of adsorption property and mechanism of lead (II) and cadmium (II) onto sulfhydryl modified attapulgite**. Arabian Journal of Chemistry, v. 14, n. 2, p. 102960, 2021.
- FU, Guimao et al. **Electroactive and photoluminescence of electrospun P (VDF-HFP) composite nanofibers with Eu³⁺ complex and BaTiO₃ nanoparticles**. Polymer, v. 240, p. 124496, 2022.
- GORGUN, N.; OZER, Ç.; POLAT, K. **A new catalyst material from electrospun PVDF-HFP nanofibers by using magnetron-sputter coating for the treatment of dyepolluted waters**. Adv. Compos. Hybr. Mater., 423-430, 2019.
- GUO, Xuan; WANG, Jianlong. **Comparison of linearization methods for modeling the Langmuir adsorption isotherm**. Journal of Molecular Liquids, v. 296, p. 111850, 2019.
- HANAFI, Muhammad Farhan; SAPAWE, Norzahir. **A review on the water problem associate with organic pollutants derived from phenol, methyl orange, and remazol brilliant blue dyes**. Materials Today: Proceedings, v. 31, p. A141-A150, 2020.
- HO, Y. S.; MCKAY, G. **A kinetic study of dye sorption by biosorbent waste product pith**. Resources, Conservation and Recycling, v. 25, p. 171-193, 1 mar. 1999.

Hong, X., Zou, L., Zhao, J., Li, C., & Cong, L. Dry-wet spinning of PVA fiber with high strength and high Young's modulus. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 439, 042011, 2018. doi:10.1088/1757-899x/439/4/042011

HU, Jing et al. **Influence of organic Na⁺-MMT on the dielectric and energy storage properties of maleic anhydride-functionalized polypropylene nanocomposites.** *Journal of Polymer Research*, v. 29, n. 5, p. 182, 2022.

IWUOZOR, Kingsley O. et al. **An empirical literature analysis of adsorbent performance for methylene blue uptake from aqueous media.** *Journal of environmental chemical engineering*, v. 9, n. 4, p. 105658, 2021.

JOHN, Bency; NAIR, Kripa K.; KRISHNAN, K. Anoop. **Synthesis and application of a thiol functionalized clay for borewell water purification:** Microchemical characteristics and adsorption studies. *Chemical Engineering Research and Design*, v. 190, p. 33-53, 2023.

Karim, M. **Titanium dioxide nanoparticle incorporated PVDF-HFP based composite membrane for direct methanol fuel cells application.** *Bangladesh Journal of Scientific and Industrial Research*, 56(2), 125-132, 2021. <https://doi.org/10.3329/bjsir.v56i2.54319>

KHAN, Idrees et al. **Review on methylene blue:** Its properties, uses, toxicity and photodegradation. *Water*, v. 14, n. 2, p. 242, 2022.

KLEPIĆ, Martina et al. **Permeation and sorption properties of CO₂-selective blend membranes based on polyvinyl alcohol (PVA) and 1-ethyl-3-methylimidazolium dicyanamide ([EMIM][DCA]) ionic liquid for effective CO₂/H₂ separation.** *Journal of Membrane Science*, v. 597, p. 117623, 2020.

KUANG, Yu; ZHANG, Xiaoping; ZHOU, Shaoqi. **Adsorption of methylene blue in water onto activated carbon by surfactant modification.** *Water*, v. 12, n. 2, p. 587, 2020.

LEANDRO-SILVA, Emerson et al. **Aplicação dos modelos de Langmuir e Freundlich no estudo da casca de banana como bioadsorvente de cobre (II) em meio aquoso.** *Matéria (Rio de Janeiro)*, v. 25, p. e-12656, 2020.

LEMUS M, R. et al. **Models of sorption isotherms for food:** uses and limitations. *Vitae*, v. 18, n. 3, p. 325-334, 2011.

LI, M.; LI, J.; ZHOU, M.; XIAN, Y.; SHUI, Y.; WU, M.; YAO, Y. **Super-hydrophilic electrospun PVDF/PVA-blended nanofiber membrane for microfiltration with ultrahigh water flux.** *J. Appl. Polym. Sci.*, 137:9 (2020) 48416.

LI, Peng et al. **Establishment of the potential of zero charge of metals in aqueous solutions:** Different faces of water revealed by ab initio molecular dynamics simulations. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 125, n. 7, p. 3972-3979, 2021.

LU, Xu et al. **Characterizations of P (VDF-HFP)-BaTiO₃ nanocomposite films fabricated by a spin-coating process.** *Ceramics International*, v. 45, n. 14, p. 17758-17766, 2019.

MANDAL, Sujata et al. **Mesoporous activated carbon as a green adsorbent for the removal of heavy metals and Congo red: Characterization, adsorption kinetics, and isotherm studies.** *Journal of Contaminant Hydrology*, v. 243, p. 103869, 2021.

MAWUNTU, Vicky Julius; YUSUF, Yusril. **Porous structure engineering of bioceramic hydroxyapatite-based scaffolds using PVA, PVP, and PEO as polymeric porogens.** *Journal of Asian Ceramic Societies*, v. 7, n. 2, p. 161-169, 2019.

MOK, Chun Fah et al. **Adsorption of dyes using poly (vinyl alcohol)(PVA) and PVA-based polymer composite adsorbents: a review.** *Journal of Polymers and the Environment*, v. 28, p. 775-793, 2020.

MUNIR, M. et al. **Production of high quality biodiesel from novel non-edible *Raphanus raphanistrum* L. seed oil using copper modified montmorillonite clay catalyst.** *Environmental research*, v. 193, p. 110398, 2021.

NA, Haining et al. **Fabrication of PVDF/PVA microtubules by coaxial electrospinning.** *Polymer*, v. 53, n. 13, p. 2736-2743, 2012.

NASCIMENTO, R. F.; LIMA, A. C. A.; VIDAL, C. B.; MELO, D. Q.; RAULINO, G. S. C. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais.** 1. Ed. Fortaleza: Imprensa universitária, 2014. 258p.

NATARAJAN, Ramesh et al. **Understanding the factors affecting adsorption of pharmaceuticals on different adsorbents – A critical literature update.** *Chemosphere*, v. 287, p. 131958, 2022.

NATH, A. K.; SARMA, Bhaswati. **Electrochemical and thermal properties of polymer-layered silicate nanocomposites for energy storage applications.** *Polymers and Polymer Composites*, v. 29, n. 9_suppl, p. S547-S555, 2021.

NAUSHAD, Mu et al. **Green and eco-friendly nanocomposite for the removal of toxic Hg (II) metal ion from aqueous environment: adsorption kinetics & isotherm modelling.** *Journal of Molecular Liquids*, v. 279, p. 1-8, 2019.

NAYAK, Jagdeep Kumar; SHANKAR, Uday; SAMAL, Kundan. **Fabrication and development of SPEEK/PVdF-HFP/SiO₂ proton exchange membrane for microbial fuel cell application.** *Chemical Engineering Journal Advances*, v. 14, p. 100459, 2023.

NETO V. S.; et al. **Use of coconut bagasse as alternative adsorbent for separation of copper (II) ions from aqueous solutions: isotherms, kinetics, and thermodynamic studies.** *BioResources* 6(3), p. 3376-3395, 2011

OSTERRIETH, Johannes WM et al. **How reproducible are surface areas calculated from the BET equation.** *Advanced Materials*, v. 34, n. 27, p. 2201502, 2022.

Polat, K. **Energy harvesting from a thin polymeric film based on PVDF-HFP and PMMA blend.** Applied Physics A, 126(7). 2020. doi:10.1007/s00339-020-03698-w

RÁPÓ, Eszter; TONK, Szende. **Factors affecting synthetic dye adsorption; desorption studies:** a review of results from the last five years (2017–2021). Molecules, v. 26, n. 17, p. 5419, 2021.

Remiš, T., Bělský, P., Kovářík, T., Kadlec, J., Ghafouri Azar, M., Medlín, R., ... Sadasivuni, K. K. **Study on Structure, Thermal Behavior, and Viscoelastic Properties of Nanodiamond-Reinforced Poly (vinyl alcohol) Nanocomposites.** Polymers, 13(9), 1426, 2021. doi:10.3390/polym13091426

RUDI, Nurul Nadia et al. **Evolution of adsorption process for manganese removal in water via agricultural waste adsorbents.** Heliyon, v. 6, n. 9, 2020.

SAEED, Tooba et al. **Synthesis of chitosan composite of metal-organic framework for the adsorption of dyes;** kinetic and thermodynamic approach. Journal of Hazardous Materials, v. 427, p. 127902, 2022.

SELLAOUI, Lotfi et al. **Insights of the adsorption mechanism of methylene blue on brazilian berries seeds:** Experiments, phenomenological modelling and DFT calculations. Chemical Engineering Journal, v. 394, p. 125011, 2020

SENGWA, R. J.; DHATARWAL, Priyanka. **PVA/MMT and (PVA/PVP)/MMT hybrid nanocomposites for broad-range radio frequency tunable nanodielectric applications.** Materials Letters, v. 299, p. 130081, 2021.

SHARMA, Chhavi; NEGI, Yuvraj Singh. **Methods of inorganic pollutants detection in water.** In: Inorganic Pollutants in Water. Elsevier, 2020. p. 115-134

SONG, Limin et al. **Hydrogen production and mechanism from water splitting by metal-free organic polymers PVDF/PVDF-HFP under drive by vibrational energy.** Fuel, v. 324, p. 124572, 2022.

SONG, Shixin et al. **Effect of Na⁺ MMT-ionic liquid synergy on electroactive, mechanical, dielectric and energy storage properties of transparent PVDF-based nanocomposites.** Chemical Engineering Journal, v. 384, p. 123365, 2020.

SUKUMARAN, Sunija et al. **Recent advances in flexible PVDF based piezoelectric polymer devices for energy harvesting applications.** Journal of Intelligent Material Systems and Structures, v. 32, n. 7, p. 746-780, 2021.

TAO, E. et al. **Graphene oxide-montmorillonite/sodium alginate aerogel beads for selective adsorption of methylene blue in wastewater.** Journal of Alloys and Compounds, v. 832, p. 154833, 2020.

TEOH, Guang Hui et al. **Impacts of PVDF polymorphism and surface printing micro-roughness on superhydrophobic membrane to desalinate high saline water.** Journal of Environmental Chemical Engineering, v. 9, n. 4, p. 105418, 2021.

TKACZYK, Angelika; MITROWSKA, Kamila; POSYNIAK, Andrzej. **Synthetic organic dyes as contaminants of the aquatic environment and their implications for ecosystems: A review.** *Science of the total environment*, v. 717, p. 137222, 2020.

UDDIN, Md Jamal; AMPIAW, Rita E.; LEE, Wontae. **Adsorptive removal of dyes from wastewater using a metal-organic framework: A review.** *Chemosphere*, v. 284, p. 131314, 2021.

ULLAH, Nasim et al. **Synthesis of activated carbon-surfactant modified montmorillonite clay-alginate composite membrane for methylene blue adsorption.** *Chemosphere*, v. 309, p. 136623, 2022.

ULLAH, Nasim et al. **Synthesis of activated carbon-surfactant modified montmorillonite clay-alginate composite membrane for methylene blue adsorption.** *Chemosphere*, v. 309, p. 136623, 2022.

ULLAH, Sana et al. **Stabilized nanofibers of polyvinyl alcohol (PVA) crosslinked by unique method for efficient removal of heavy metal ions.** *Journal of Water Process Engineering*, v. 33, p. 101111, 2020.

WANG, Wei et al. **Polyvinyl alcohol/montmorillonite/magnesium diboride fibers with superior flame retardancy, strength, and flexibility.** *Chemical Engineering Journal*, v. 462, p. 142261, 2023.

XUE, Hanjing et al. **Adsorption of methylene blue from aqueous solution on activated carbons and composite prepared from an agricultural waste biomass: A comparative study by experimental and advanced modeling analysis.** *Chemical engineering journal*, v. 430, p. 132801, 2022.

Yu, F., Tian, F., Zou, H., et. al. (2021). **ZnO/biochar nanocomposites via solvent free ball milling for enhanced adsorption and photocatalytic degradation of methylene blue.** *Journal of Hazardous Materials*, 415, 125511. doi:10.1016/j.jhazmat.2021.125511

YUENNAN, Jureeporn; MUENSIT, Nantakan. **Preparation and characterization of flexible PVDF-HFP film for piezoelectric applications.** In: *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. IOP Publishing, 2020. p. 012107.

ZANGO, Zakariyya Uba et al. **Montmorillonite for adsorption and catalytic elimination of pollutants from Wastewater: a State-of-the-Arts review.** *Sustainability*, v. 14, n. 24, p. 16441, 2022.