

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”

FACULDADE DE ENGENHARIA

CÂMPUS DE ILHA SOLTEIRA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE ESFERAS DE
PVDF/ARGILA PARA A REMOÇÃO DE ÍONS METÁLICOS**

Mayk Ferreira Cardoso

Orientador: Prof. Dr. Luiz Francisco Malmonge

Coorientadora: Profa. Dra. Mirian Cristina dos Santos

Ilha Solteira

Abril de 2019

Mayk Ferreira Cardoso

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE ESFERAS DE
PVDF/ARGILA PARA A REMOÇÃO DE ÍONS METÁLICOS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, Departamento de Física e Química, Universidade Estadual Paulista – UNESP, Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira – SP, como parte das exigências para obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais. Área de concentração: Física da Matéria Condensada.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Francisco Malmonge

Coorientadora: Profa. Dra. Mirian Cristina dos Santos

Ilha Solteira

Abril de 2019

FICHA CATALOGRÁFICA

Desenvolvido pelo Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação

C268o Cardoso, Mayk Ferreira.
Obtenção e caracterização de esferas de PVDF/argila para a remoção de íons metálicos / Mayk Ferreira Cardoso. -- Ilha Solteira: [s.n.], 2019
72 f. : il.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira. Área de conhecimento: Física da Matéria Condensada, 2019

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

1. Adsorção. 2. Metais pesados. 3. Compósitos.


Raiane da Silva Santos

Supervisora Técnica de Seção
Seção Técnica de Referência, Atendimento ao usuário e Documentação
Diretoria Técnica de Biblioteca e Documentação
CRB/8 - 9999



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Câmpus de Ilha Solteira

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO: Obtenção e caracterização de esferas de PVDF/Argila para remoção de íons metálicos

AUTOR: MAYK FERREIRA CARDOSO

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
Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira

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

Prof. Dr. DANIEL ARAUJO GONÇALVES
Departamento de Química / Universidade do Estado de Minas Gerais - UFMG

Ilha Solteira, 12 de abril de 2019

AGRADECIMENTOS

Agradeço à minha família, em especial aos meus pais Elenice e José Antonio por sempre estarem ao meu lado e por sempre me incentivar a estudar.

Agradeço ao meu orientador Prof. Dr. Luiz Francisco Malmonge por todo o ensinamento e paciência durante estes anos de mestrado.

À minha coorientadora Prof. Dra. Mirian Cristina dos Santos por me guiar e pelos conselhos e dicas cruciais para o trabalho. Um agradecimento também ao Instituto de Química de Araraquara pelo fornecimento de alguns reagentes e por permitir algumas medidas.

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 professores Fauze e Márcia por sempre estarem dispostos a me ajudar.

Ao Laboratório de Saneamento do Departamento de Engenharia Civil da Unesp de Ilha Solteira, em especial ao professor William, por permitir que todos os testes de adsorção em batelada fossem realizados lá.

Ao Departamento de Fitossanidade, Engenharia Rural e Solos - DEFERS e ao Departamento de Fitotecnia, Tecnologia de Alimentos e Sócio Economia – DFTASE da Unesp de Ilha Solteira, em especial a Amanda, Marcelo e Alexandre pelo apoio em algumas medições.

Aos meus amigos e colegas de laboratório que estiveram comigo durante todo o tempo e com os quais pude contar e me distrair: Karla, Vilches, Tiago, Eli, Alex, Danilo, Josi, Maykon, Guilherme, Samuel, Eliza e as forasteiras Pamela e Tascila.

Ao CNPq pela bolsa de estudos.

“Quanto mais aumenta nosso conhecimento, mais evidente fica nossa ignorância”. (John F. Kennedy)

RESUMO

A contaminação do meio ambiente por metais potencialmente tóxicos constitui-se de um sério problema que altera ecossistemas e tem impacto direto na saúde da população. Desta forma, o desenvolvimento de novos materiais capazes de remover estes metais é sem dúvida essencial e muito importante. Neste trabalho, foram obtidas esferas de PVDF/argila pelo método de gotejamento. Imagens de MEV indicam haver uma fina camada pouco porosa e hidrofóbica envolvendo as esferas. Internamente há a presença de estrutura porosa. Os ensaios de adsorção foram realizados em água e em mistura água/etanol (95/5), contendo 5 mg/L de cobre. O teste para a determinação do ponto de carga zero (pH_{PCZ}), que indica o pH ideal da solução onde a adsorção do metal pelo material é mais efetiva, foi determinado como sendo de 6,4 e 5,9, para os meios aquoso e etanólico, respectivamente. Ensaios de adsorção por batelada indicaram a concentração de 30% de argila em relação à massa de PVDF como sendo a mais efetiva entre as testadas com remoção de 32,4% e 46,8% do total de cobre presente para os meios aquoso e etanólico, respectivamente. Ensaios de isotermas de adsorção apontam que os dados se ajustam melhor ao modelo BET. Foram encontradas capacidades máximas de adsorção de 0,361 e 0,734 mg Cu/g para os meios aquoso e etanólico, respectivamente. Capacidades de adsorção relativamente baixas podem estar relacionadas à camada externa pouco porosa do material e à hidrofobicidade do PVDF. A adsorção de cobre de cachaça em colunas contendo esferas cortadas resultaram em índices de adsorção acima de 50% para amostras de variadas concentrações de cobre. Tais índices de remoção enquadraram as amostras dentro da legislação vigente.

Palavras-chave: adsorvente, compósito, cobre.

ABSTRACT

Contamination of the environment by heavy metals is a serious problem that alters ecosystems and has a direct impact on the health of the population. In this way, the development of new materials capable of removing these metals is undoubtedly essential and very important. In this work, PVDF / clay beads were obtained by the drip method. SEM images indicated porous internal structure, but surrounded by a layer with few pores. The adsorption tests were performed in water and in water/ethanol (95/5) containing 5 mg/L of copper. The test for determination of the point of zero charge (PZC), which indicates the solution pH where the adsorption of the metal by the material is more effective, was determined to be 6.4 and 5.9 for the aqueous and ethanoic media, respectively. Batch adsorption assays indicated the concentration of 30% clay in relation to the PVDF mass as the most effective among those tested with removal of 32.4% and 46.8% of the total copper present for the aqueous and ethanoic media, respectively. Adsorption isotherms tests indicate the BET model as the one that best describes the data. Maximum adsorption capacities of 0.361 and 0.734 mg Cu / g were found for the aqueous and ethanoic media, respectively. Relative low adsorption capacities may be related to the slightly porous outer layer of the material and the hydrophobicity of PVDF. The adsorption of copper from cachaça in columns containing cut spheres resulted in adsorption indices above 50% for samples of various concentrations of copper. Such removal indices fit the samples within the current legislation.

Key words: adsorptive, composite, copper.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Potencial de carga zero para membrana de PVDF modificada (ZHAO; YU; CHEN, 2016).....	21
Figura 2 – Distribuição das espécies de Cu^{2+} , Zn^{2+} e Cd^{2+} em relação ao pH (NASCIMENTO et al., 2014)	22
Figura 3 – Isoterma de Langmuir típica.....	24
Figura 4 – Isoterma de adsorção de Freundlich para diferentes valores de n	26
Figura 5 – Tipos de adsorção identificados por Brunauer et al. (1938) (LEMUS, 2011).....	27
Figura 6 – Fenômeno de adsorção em múltiplas camadas (DO, 1998)	28
Figura 7 – Etapas do processo de adsorção (TAN e HAMEED, 2017).	29
Figura 8 - Monômero e unidade de repetição do polímero PVDF (SENCADAS, 2005).....	31
Figura 9 - Estrutura da fase α do PVDF (SENCADAS, 2005).....	32
Figura 10 - Estrutura da fase β do PVDF (SENCADAS, 2005).....	32
Figura 11 – Estrutura das argilas (ALVES, 2013)	34
Figura 12 – Esferas após secagem em estufa.....	37
Figura 13 – Esquema de teste de adsorção por coluna.....	42
Figura 14. Imagens de MEV. (a), (b) e (c): superfície, corte e interior das esferas de PVDF 30%, respectivamente; (d), (e) e (f): esferas de PVDF/argila (30% m/m)	43
Figura 15 – Resultados de DRX para argila montmorilonita e filme de PVDF puro	45
Figura 16 - DRX para os compósitos de PVDF e argila variando-se a carga de argila incluída.....	46
Figura 17 – Curvas termogravimétricas do PVDF puro, argila e compósitos.	47
Figura 18 – Curvas de DTG do PVDF puro, argila e compósitos.....	49
Figura 19 – Teste de PCZ para o meio aquoso.	50
Figura 21 – Influência do teor argila na adsorção de cobre para o meio aquoso...52	
Figura 22 – Influência do teor argila na adsorção de cobre para o meio água/etanol (95/5).....	52
Figura 23 – Influência da massa do adsorvente na adsorção de cobre em meio aquoso	54
Figura 24 – Influência da massa do adsorvente na adsorção de cobre em meio etanólico.....	54
Figura 25 – Aplicação dos modelos de isotermas de adsorção em meio aquoso..56	

Figura 26 – Aplicação dos modelos de isotermas de adsorção em meio água/etanol (95/5)	58
Figura 27 – Resultados do teste de cinética de adsorção para o meio aquoso.	59
Figura 28 - Resultados do teste de cinética de adsorção para o meio água/etanol (95/5).....	59
Figura 29 – Aplicação do modelo cinético de pseudo-primeira ordem para o meio aquoso e água/etanol (95/5)	60
Figura 30 – Aplicação do modelo cinético de pseudo-segunda ordem para o meio aquoso e água/etanol (95/5)	61

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Quantificação dos reagentes para a produção de 10 mL de solução de PVDF/ argila.....	37
Tabela 2 - Valores dos parâmetros dos modelos de isotermas para o meio aquoso.....	56
Tabela 3 - Valores dos parâmetros dos modelos de isotermas para o meio aquoso.....	57
Tabela 4 – Parâmetros dos modelos cinéticos aplicados.....	60
Tabela 5 – Concentração de cobre inicial das amostras testadas.....	63
Tabela 6 – Resultados dos testes de adsorção em coluna.....	63

SUMÁRIO

1. Introdução.....	14
2. Objetivos.....	15
2.1. Objetivo Geral.....	15
2.2. Objetivos Específicos	15
3. Revisão Bibliográfica	16
3.1. Remoção de metais potencialmente tóxicos	16
3.2. Adsorção	17
3.2.1. Quimissorção e fisissorção	17
3.2.2. Fatores que influenciam o processo de adsorção	18
3.3. Isotermas de adsorção	22
3.3.1. Isoterma de Langmuir	23
3.3.2. Isoterma de Freundlich.....	25
3.3.3. Isotermas de Brunauer, Emmet e Teller (BET)	26
3.4. Cinética de adsorção.....	29
3.4.1. Modelo de pseudo-primeira ordem.....	30
3.4.2. Modelo de pseudo-segunda ordem.....	30
3.5. Poli(fluoreto de vinilideno) - PVDF.....	31
3.6. Argilas	33
4. Materiais e métodos.....	36
4.1. Materiais.....	36
4.2 - MÉTODOS	36
4.2.1 - Preparo das amostras	36
4.2.1.1 - Preparação das soluções.....	36
4.2.1.1 - Preparação das esferas	37
4.3. Caracterização	38
4.3.1 Microscopia eletrônica de varredura	38
4.3.2. Difratometria de raios X.....	38
4.3.3. Análise Termogravimétrica (TG)	38
4.3.4 Espectrometria de Absorção Atômica de Alta Res. com fonte contínua	39
4.4 Estudos de adsorção.....	39
4.4.1 Determinação do ponto de carga zero	39
4.4.2 Testes de adsorção por batelada.....	39
4.4.2.1 Adsorção em função da concentração de argila	39

4.4.2.2 Adsorção em função da concentração de cobre	40
4.4.2.3 Adsorção em função da massa do adsorvente	40
4.4.2.4 Adsorção em função do tempo.....	41
4.5. Aplicação e testes de adsorção em coluna	41
5 Resultados e Discussão	43
5.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	43
5.2. Difratometria de raios-X (DRX).....	45
5.3. Termogravimetria	47
5.4. Determinação do ponto de carga zero	49
5.5. Influência da incorporação da argila.....	51
5.6. Influência da massa de compósito na adsorção.....	53
5.7. Isotermas de adsorção	55
5.8. Cinética de adsorção.....	58
5.9. Aplicação e ensaios em coluna	62
6. Conclusão.....	65
REFERÊNCIAS.....	67

1. Introdução

Os metais potencialmente tóxicos são conhecidos devido sua capacidade tóxica e por se acumularem no meio ambiente. Muitos destes metais desempenham funções importantes nos organismos vivos e são nutrientes indispensáveis. No entanto, o contato com uma concentração elevada destas substâncias por conta das atividades humanas está relacionado a uma variedade de doenças, incluindo o câncer. Dessa forma a remoção desses elementos se faz necessária (TCHOUNWOU et al., 2012).

O cobre é um dos metais de maior aplicação industrial devido sua maleabilidade, alta condutividade elétrica, alta condutividade térmica, baixa corrosão e capacidade de formação de ligas. Essas características permitem que ele seja vastamente aplicado na produção de máquinas, construções, transporte e armas militares. O elemento também é utilizado na indústria cosmética, produtos odontológicos e vários outros (GAETKE, 2014). No Brasil, residuais de cobre mais altos que o valor permitido em produtos de consumo como a cachaça, podem ser encontrados em decorrência de sua produção artesanal ser rudimentar e se utilizar de equipamentos não adequados. (GARBIN, 2005).

Entre as alternativas de remoção dos metais pesados, a adsorção surge como um processo interessante. Ao longo do tempo têm surgido vários adsorventes de baixo custo produzidos a partir de resíduos industriais ou da agricultura, bem como biopolímeros modificados (GUNATILAKE, 2015). As argilas surgem como alternativa interessante, possuindo bom custo-benefício por serem abundantemente encontradas. Sua alta área de superfície permite boa adsorção de líquidos e metais pesados (IJAGBEMI et al., 2009).

Muitas vezes, ainda, é interessante a incorporação destes adsorventes em uma matriz polimérica, o que pode dar ao material novas propriedades e aplicações. O poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF) surge como uma excelente alternativa pois possui excelente resistência química, boas propriedades mecânicas e boa estabilidade térmica (PENG, et al., 2013). Por conta dessas características, este polímero é um dos mais utilizados na fabricação de membranas e as aplicações desses materiais são inúmeras: microfiltração, ultrafiltração, membranas de destilação, separação de gases, processo de troca iônica, remoção de poluentes do meio ambiente, entre outras (KANG, 2014).

2. Objetivos

2.1. Objetivo Geral

Produção de esferas de PVDF/argila e avaliação de sua eficiência na adsorção de íons de cobre em meio aquoso e mistura água/etanol (95/5).

2.2. Objetivos Específicos

- Produzir das esferas de PVDF/argila por meio da técnica de gotejamento em água;
- Estudar das propriedades morfológicas por Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV;
- Estudar as propriedades térmicas do material por termogravimetria;
- Determinar o melhor pH de trabalho pelo teste de ponto de carga zero;
- Avaliar, por meio de ensaios de adsorção por batelada, a eficiência destes compósitos na adsorção de cobre em água e em água/etanol (95/5) realizando-se testes de isotermas, cinética e quantidade de argila no compósito;
- Aplicar o material na adsorção de cobre em aguardentes comerciais.

3. Revisão Bibliográfica

3.1. Remoção de metais potencialmente tóxicos

Grande parte dos elementos metálicos de alta densidade são conhecidos por serem altamente tóxicos e carcinogênicos, mesmo a níveis baixos de exposição (HE, 2005). Apesar de terem ocorrência natural na superfície terrestre, grande parte da contaminação por metais pesados se dá por meio de atividades antropogênicas como mineração, produção industrial e uso doméstico e agropecuário de produtos contendo estes metais. As aplicações industriais deste grupo de elementos são inúmeras, mas o grande risco à saúde e o impacto ambiental ocasionado por eles faz com que maneiras de os retirar do ambiente sejam necessárias (SILVA, 2010).

A precipitação química é um dos métodos mais utilizados na remoção de metais pesados de efluentes industriais inorgânicos por conta de sua simplicidade. O método consiste na utilização de um precipitante que irá reagir com o metal formando precipitados na forma de hidróxidos, fosfatos, sulfatos ou carbonatos (lodo). Métodos de floculação e coagulação podem ser implementados para o aumento das partículas e facilidade na remoção do lodo (GUNATILAKE, 2015).

A filtração por membranas também pode ser bastante efetiva a depender do tamanho da partícula que se deseja remover. A ultrafiltração busca a separação dos componentes por meio da passagem do líquido por uma membrana de poro com tamanho entre 5-20 nm. Dependendo das características da membrana como tamanho dos poros e afinidade com a partícula, uma alta remoção pode ser atingida. A osmose reversa também pode ser um método altamente efetivo, no entanto, a passagem do fluido pela membrana semipermeável necessita da implementação de um ambiente de alta pressão, o que pode encarecer o processo (GUNATILAKE, 2015).

A remoção biológica desses componentes também pode ser explorada. Processos como lodo ativado e lagoas de estabilização são largamente utilizados no tratamento de efluentes. Os micro-organismos presentes nestes processos são os responsáveis pela fixação dos sólidos e sua posterior remoção. Estudos também tem demonstrado a capacidade de plantas em incorporar metais pesados em sua biomassa (VASCONCELLOS, 2012).

Outros tratamentos físico-químicos e eletroquímicos podem ser utilizados na remoção destes compostos. Entre as alternativas, a adsorção surge como um processo interessante. Ao longo do tempo têm surgido vários adsorventes de baixo custo produzidos a partir de resíduos industriais ou da agricultura, bem como biopolímeros modificados (GUNATILAKE, 2015).

3.2. Adsorção

A adsorção é um processo de transferência de massa que envolve a característica de alguns sólidos em concentrar em sua superfície outras substâncias presentes em líquidos ou gases. Estes componentes atraídos pela superfície do sólido podem, portanto, ser separados de outros componentes que são menos atraídos. Neste sentido, a área superficial do sólido é de suma importância e a adsorção será mais favorável com seu aumento. Ao sólido que possui a capacidade de adsorver moléculas ou íons em sua superfície dá-se o nome de adsorvente, enquanto a espécie que se acumula na superfície do sólido é chamada de adsorvato (RUTHVEN, 1984).

3.2.1. Quimissorção e fisissorção

Segundo Atkins (2009), existem duas maneiras em que átomos ou moléculas podem se ligar a superfícies. A adsorção física se dá por conta das forças de van der Waals entre o adsorvente e o adsorvato, o que gera ligações relativamente fracas. Na adsorção química, no entanto, há a troca ou compartilhamento de elétrons entre as espécies o que faz com que ocorra a formação de uma ligação química. Dessa forma, a ligação na quimissorção é muito mais forte quando comparada àquela que ocorre na fisissorção.

A adsorção química é considerada específica, ou seja, nem todas as superfícies possuem sítios capazes de adsorver quimicamente o adsorvato. De maneira semelhante nem todas as espécies de adsorvato podem fazer ligações com o sítio ativo presente no adsorvente. A adsorção física, no entanto, é considerada inespecífica (NASCIMENTO et al., 2014). Além disso, a adsorção física também pode ocorrer em toda a superfície do adsorvente, sendo denominada não localizada, enquanto a quimissorção só pode ocorrer nos sítios de adsorção específicos, o que faz com que seja localizada.

Os calores envolvidos na reação também variam bastante. A entalpia na fisissorção pode ser calculada pelo aumento da temperatura de uma amostra com conhecida capacidade calorífica (grandeza que determina a relação entre a quantidade de calor fornecida para um corpo e sua variação de temperatura), e geralmente os valores se situam na faixa de 20 kJ/mol, da mesma ordem que a entalpia da condensação (ATKINS, 2009). A quimissorção apresenta valores de entalpia da ordem de 200 kJ/mol.

De acordo com Claudino (2009), a adsorção física é rápida e reversível e a molécula adsorvida não perde sua identidade, apesar de poder existir distorções por conta da presença da superfície. Na quimissorção há a quebra e formação de ligações e a molécula adsorvida pode ser quebrada por conta da demanda das valências não satisfeitas dos átomos na superfície (Atkins, 2009). Ainda, a distância entre a superfície e o átomo de adsorvato mais próximo é menor para a quimissorção quando comparada à adsorção física. Segundo Gomide et al. (1980), é possível a formação de várias camadas de moléculas adsorvidas para a fisissorção.

Em termos de velocidade, de acordo com Nascimento et al. (2014), a adsorção física, apesar de ser geralmente rápida, pode se tornar lenta caso o adsorvente seja um material muito poroso. A velocidade na quimissorção está relacionada com a energia de ativação. Se for nula ou muito pequena, a quimissorção pode ocorrer de forma rápida, entretanto, caso seja muito elevada, a velocidade da reação pode ser lenta.

3.2.2. Fatores que influenciam o processo de adsorção

A adsorção é um processo influenciado pelas características do adsorvente e do adsorvato bem como das condições operacionais. Entre as características do adsorvente, podem ser citados a área superficial, distribuição e tamanho dos poros, densidade, grupos funcionais presentes na superfície e hidrofobicidade ou hidrofiliabilidade do material. As características do adsorvato incluem: polaridade, tamanho da molécula, solubilidade e acidez ou basicidade. Por fim, entre as condições operacionais estão pH, temperatura e natureza do solvente (NASCIMENTO et al., 2014).

3.2.2.1. Propriedades do adsorvente

Propriedades como porosidade, área superficial específica, volume e distribuição dos tamanhos dos poros, grupos funcionais e natureza do material precursor são fatores fundamentais para o processo adsorativo (NASCIMENTO et al., 2014).

3.2.2.2. Propriedades do adsorvato

Quando a taxa de adsorção é dependente do transporte para dentro dos poros do adsorvente, o tamanho da espécie adsorvida se torna fundamental. A polaridade do íon ou molécula é também fator importante, pois é esse o fator que vai determinar a afinidade entre o adsorvato e a superfície. Certos grupos funcionais como, por exemplo: hidroxilas, carboxílicos e aminas presentes na superfície do adsorvente tem muita afinidade por metais (DOMINGUES, 2005).

3.2.2.3. Temperatura

A fisissorção é um processo exotérmico caracterizado por baixas entalpias e de acordo com o Princípio de Le-Chatelier, a reação deve ocorrer mais frequentemente em baixa temperatura e diminuir de acordo com o aumento da mesma. No Princípio de Le-Chatelier, se um sistema em equilíbrio é perturbado por uma alteração na temperatura dos componentes, a posição do equilíbrio se deslocará no sentido de contrabalancear o efeito da perturbação. No caso da quimissorção, apesar de ser também um processo exotérmico, de início há um aumento em sua extensão, mas tende a diminuir ao alcançar temperaturas mais elevadas (ATKINS, 2009).

Um aumento na temperatura aumenta a energia cinética e mobilidade nas moléculas do adsorvato, o que faz com que aumente a difusão de partículas nos filmes e também dentro dos poros, podendo induzir uma mudança na capacidade de adsorção conforme estudo por Jimenez et al. (2004).

Para o acompanhamento do efeito da temperatura sobre o processo de adsorção, são necessários estudos da capacidade de adsorção ao longo do tempo

com a variação da temperatura. A velocidade de vários processos físico-químicos aumenta com o aumento da temperatura e isso pode ser evidenciado na velocidade da reação (ALMEIDA, 2005). A temperatura pode também causar desobstrução nos poros, levando a penetração de molécula maiores (DOGAN; ALKAN; DEMIRBAS, 2006).

3.2.2.4. pH e Potencial e Carga Zero (PCZ)

Um dos efeitos do pH é a determinação da carga a superfície. Uma vez que os prótons H^+ e as hidroxilas OH^- são íons determinantes em potencial, a capacidade do adsorvente em adsorver esses íons vai determinar a carga superficial de cada partícula, que dependerá, portanto, do pH do meio. Ademais, a superfície dos sítios ativos será carregada positivamente quando associada aos prótons vindo da solução em condições ácidas e será negativamente carregada quando ocorre a perda dos prótons em condições alcalinas. Um índice importante que avalia essa tendência na superfície é chamado ponto de carga zero pH_{PCZ} , que estaria relacionado ao pH medido em que a carga na superfície é nula. Dessa forma, para valores de pH inferiores ao pH_{PCZ} , a carga superficial é positiva, o que favorece a adsorção de ânions. Para valores de pH acima do pH_{PCZ} , a carga superficial é negativa e a adsorção de cátions é favorecida (NASCIMENTO et al., 2014).

O valor da carga na superfície σ pode ser obtido através de titulação com ácidos e bases utilizando-se a Equação 1 (ZHAO; YU; CHEN, 2016):

$$\sigma = \frac{(C_A - C_B + [H^+] + [OH^-]) F}{m} \quad (1)$$

Onde:

C_A e C_B são, respectivamente, os valores das concentrações de ácido e base adicionados para atingir determinado pH (mol/L);

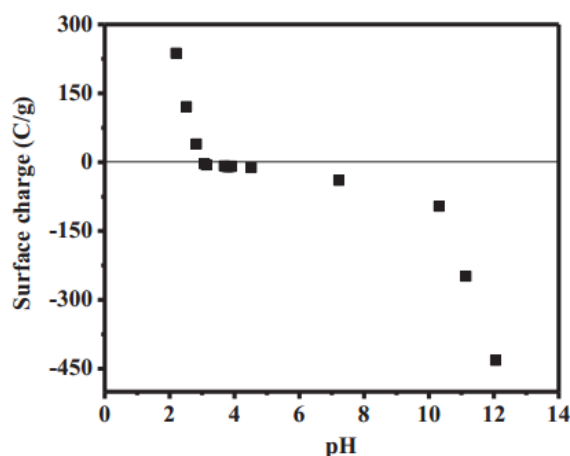
$[H^+]$ e $[OH^-]$ são, respectivamente, os valores das concentrações de H^+ e OH^- medidos (mol/L);

F é a constante de Faraday (96.490 C/mol);

m refere-se a dosagem do adsorvente (g/L).

Zhao et al (2016) mediu a carga na superfície de uma membrana feita com poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF) modificada com zircônio, acetato de polivinila (PVAc) e fosfato e os resultados podem ser observados na Figura 1. No estudo, o objetivo era a remoção de íons de chumbo de uma solução aquosa. Estes íons por serem positivos terão maior afinidade por uma superfície negativamente carregada, o que no caso ocorre para valores de pH maiores que $\text{pH}_{\text{PCZ}} = 3,1$.

Figura 1 – Potencial de carga zero para membrana de PVDF modificada (ZHAO; YU; CHEN, 2016)



Os efeitos do pH também determinam a distribuição de espécies no adsorvato. Dependendo do pH do meio, a formação de algumas espécies pode ser favorecida em relação a outras. Muitos metais, quando em pH elevado acabam por precipitar, por exemplo. A Figura 2, elaborada por Nascimento et al. (2014), retrata bem como ocorre esse fenômeno. Nesse caso, pode-se observar como as espécies de Cu^{2+} , Zn^{2+} e Cd^{2+} se distribuem ao longo da faixa de pH. Para o valor de 5,5 observam-se as seguintes distribuições:

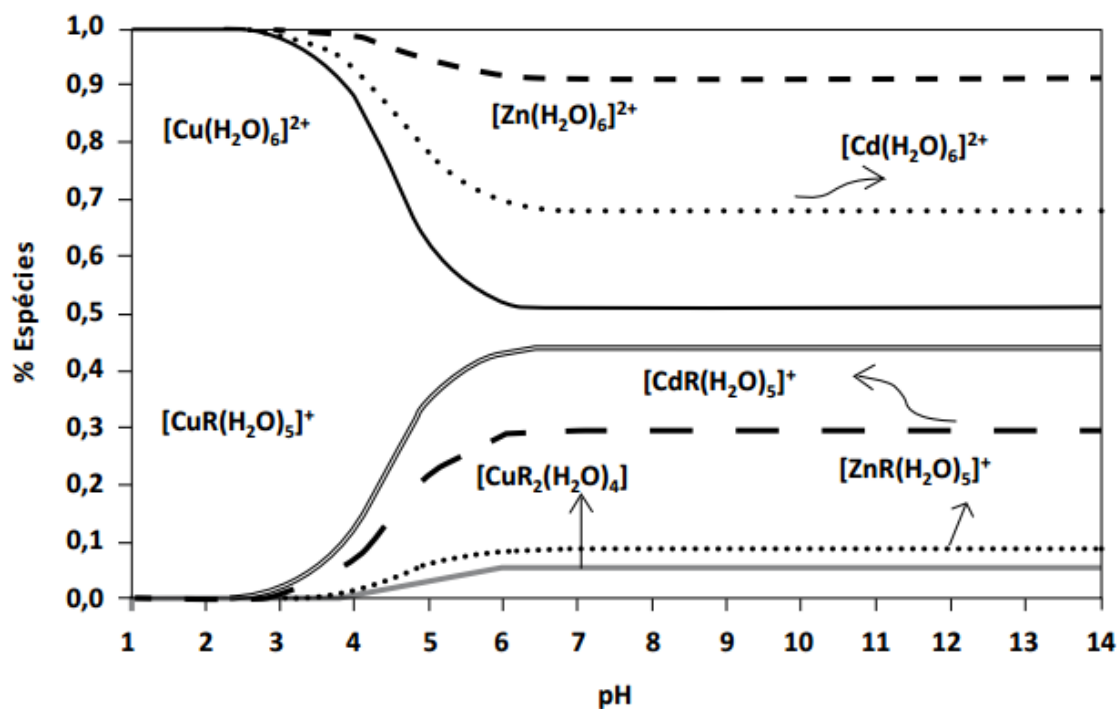
Zinco: 92,63% $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}]$, 7,17% $[\text{ZnR}(\text{H}_2\text{O})_5^+]$

Cobre: 57% $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}]$, 38,85% $[\text{CuR}(\text{H}_2\text{O})_5^+]$, 4,15% $[\text{CuR}_2(\text{H}_2\text{O})_4]$

Cádmio: 77,10% $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}]$, 21,70% $[\text{CdR}(\text{H}_2\text{O})_5^+]$

Dessa forma, tem-se que, para esse valor de pH, 95,85% do cobre, 98,80% do cádmio e 99,79% do zinco estão carregados positivamente o que faz com que tenham maior afinidade por superfícies negativamente carregadas.

Figura 2 – Distribuição das espécies de Cu^{2+} , Zn^{2+} e Cd^{2+} em relação ao pH (NASCIMENTO et al., 2014)



3.3. Isotermas de adsorção

O estudo da adsorção no equilíbrio é importante para a obtenção de informações relevantes acerca do processo de separação. As isotermas de adsorção são modelos que buscam mostrar como varia a concentração das espécies adsorvidas em relação ao que permanece em solução, a temperatura constante (ZHAO; YU; CHEN, 2016).

No processo adsorptivo, um líquido com determinado volume (V) contendo um soluto adsorvível (adsorvato) com concentração inicial C_0 é colocado em contato com um sólido com características adsorventes. Durante o processo, as moléculas ou íons do soluto são transferidas para a superfície do adsorvente e o equilíbrio é alcançado quando a concentração do adsorvato em solução (C_e) permanece constante. As isotermas podem ser obtidas, portanto, testando-se uma massa fixa de adsorvente adicionada a várias soluções com mesmo volume e concentrações iniciais diferentes. Ao alcançar o equilíbrio a concentração C_e e a capacidade de adsorção q_e podem ser

obtidas e um gráfico de $q \times C_e$ pode ser determinado. A determinação da capacidade de adsorção do adsorvente, deve ser feita a partir da Equação 2 (NASCIMENTO et al., 2014):

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (2)$$

Onde:

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).

A concentração C_e pode ser obtida com a separação da fase líquida do adsorvente e posterior análise para determinação da quantidade de adsorvato restante, o que pode ser realizado através de espectrofotometria ou outros métodos a depender da espécie. Com os valores então traça-se o gráfico. Muitos autores desenvolveram equações para ajustar os dados experimentais de q em relação a C_e . Entre as mais utilizadas estão as equações de Langmuir e Freundlich, pois ambas são de fácil utilização em que necessitam apenas de dois parâmetros, além de serem capazes de descrever o comportamento dos dados experimentais e prever a capacidade máxima de adsorção do adsorvente.

3.3.1. Isoterma de Langmuir

Desenvolvida por Irving Langmuir em 1916 para descrever a adsorção de um gás a uma superfície como uma função da pressão do fluido, a isoterma de Langmuir é uma das mais simples, porém é capaz de fornecer informações muito importantes acerca do processo adsorptivo. Sua utilização depende de alguns pressupostos (LARGITTE, 2016):

1. Existe um número definido de sítios;
2. Os sítios têm energia equivalente e as moléculas adsorvidas não interagem umas com as outras;
3. Cada sítio pode comportar apenas uma molécula adsorvida

4. A adsorção ocorre em uma monocamada, ou seja, até que toda a cobertura seja atingida;

A equação envolvida no processo pode está descrita na Equação 3:

$$q_e = \frac{q_{\max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (3)$$

A constante $q_{\max}$ representa a capacidade de adsorção máxima do adsorvente. Como Langmuir considerou que cada sítio de adsorção era capaz de se ligar a apenas uma molécula, quando todos os sítios estão preenchidos, uma cobertura de superfície (θ) completa ocorre e $q_{\max}$ é atingido. Já a constante K_L está relacionada a afinidade entre adsorvente e adsorvato (WANKAT, 2011).

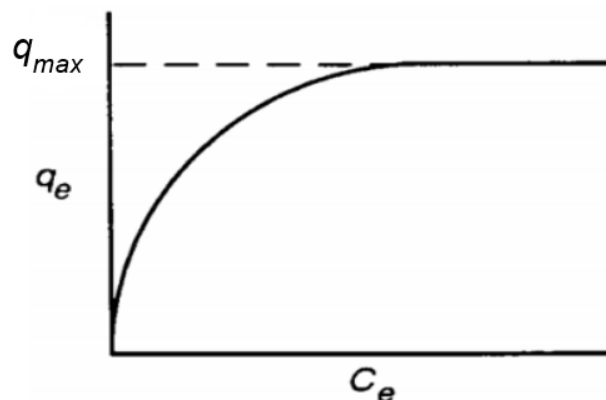
Para o cálculo dos valores dessas constantes pode-se recorrer à forma linearizada dessa fórmula, dada pela Equação 4:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{\max}} C_e + \frac{1}{K_L q_{\max}} \quad (4)$$

Graficamente, esta equação irá gerar uma reta e a partir da determinação de seus coeficientes linear e angular, é possível a obtenção de $q_{\max}$ e K_L facilmente.

Na Figura 3, pode ser observada uma típica isoterma de Langmuir. Esta isoterma será mais favorável quanto maior for o valor de K_L , pois isso indica uma maior adsorção de moléculas de adsorvato, mesmo em baixas concentrações de equilíbrio (ALVES, 2007).

Figura 3 – Isoterma de Langmuir típica



3.3.2. Isoterma de Freundlich

O modelo empírico proposto por Freundlich pode ser utilizado e aplicado a superfícies heterogêneas, sistemas não ideais e também para sorção em multicamada. A Equação 5 mostra a isoterma de Freundlich (MCKAY, 1996).

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (5)$$

Onde:

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

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

K_F : constante da capacidade de adsorção de Freundlich;

$1/n$: constante relacionada à intensidade da adsorção.

Para a obtenção dos parâmetros, essa equação também pode ser escrita na forma linearizada:

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (6)$$

Determinando-se, portanto, os coeficientes linear e angular da equação, pode-se obter as constantes K_F e C_e .

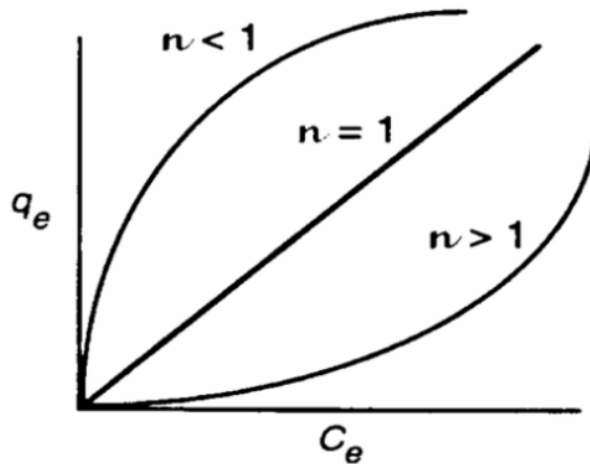
Analisando-se os pressupostos enunciados por Freundlich em conjunto com a Equação 5, observa-se que a capacidade de adsorção não alcança um valor máximo e continua crescendo à medida que C_e aumenta. Ao contrário de Langmuir, o autor não considerava que haveria a formação de uma monocamada completa sobre a superfície. No entanto, é fisicamente impossível que a adsorção continue indefinidamente e dessa forma, a isoterma de Freundlich falha para ajustar os dados para altos valores de C_e (NASCIMENTO et al., 2014).

Além disso, Freundlich considerava que a distribuição de energia nos sítios de adsorção não é uniforme, mas sim do tipo exponencial, ou seja, enquanto alguns sítios são altamente energéticos e vão se ligar fortemente ao adsorvato, outros serão menos energéticos e a ligação será fraca (COONEY, 1999).

Conforme pode ser observado na Figura 4, valores de n menores que a unidade ocasionam uma adsorção favorável. Quanto menor o valor de n , maior o valor de $1/n$

e mais forte é a interação entre adsorvente e adsorvato. Valores de n maiores que a unidade, no entanto, indicam que o adsorvato tem preferência pelo solvente o que ocasiona uma reação desfavorável. Para $n = 1$, a equação se torna do tipo linear, onde mudanças na concentração de equilíbrio são proporcionais à capacidade de adsorção do adsorvente.

Figura 4 – Isoterma de adsorção de Freundlich para diferentes valores de n



3.3.3. Isotermas de Brunauer, Emmet e Teller (BET)

A isoterma de Brunauer, Emmet e Teller (BET) é muito aplicada para sistemas de equilíbrio entre gás e sólido. Esta equação foi derivada da equação de Langmuir e pode ser escrita como sendo:

$$q_e = \frac{q_s C_{\text{BET}} C_e}{(C_s - C_e)[1 + (C_{\text{BET}} - 1)(C_e / C_s)]} \quad (7)$$

Em que

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

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

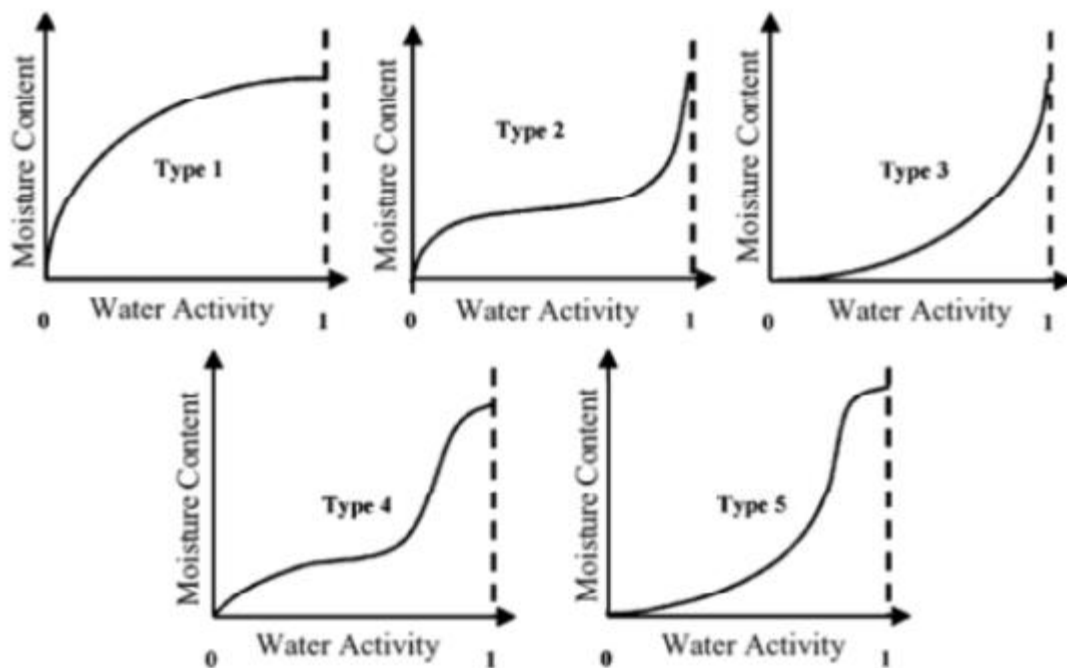
C_{BET} : constante de isoterma de adsorção BET (L/mg)

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

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

A teoria de BET foi desenvolvida para explicar a adsorção em multicamada. Brunauer et al (1938) classificou os vários tipos de curvas de isotermas de adsorção em 5 principais tipos (Figura 5):

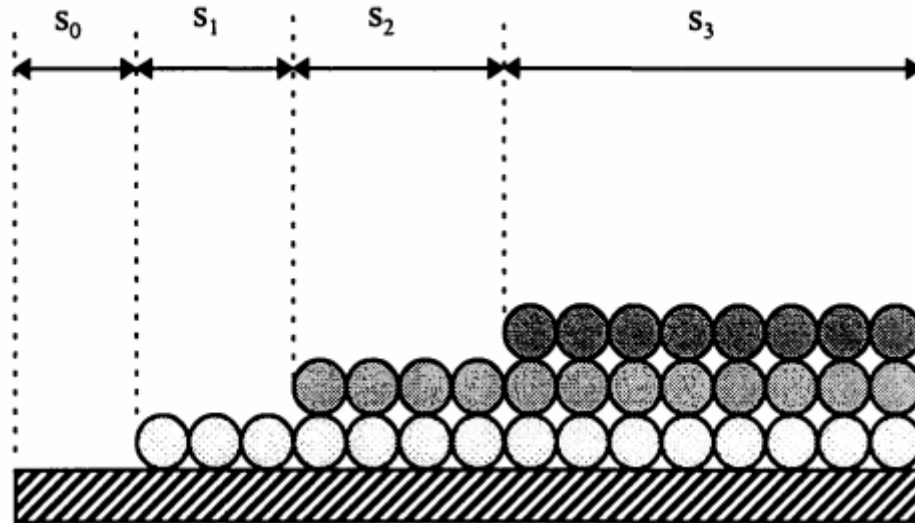
Figura 5 – Tipos de adsorção identificados por Brunauer et al. (1938)
(LEMUS, 2011)



A curva de Tipo 1 se refere à isoterma de Langmuir e está relacionada à adsorção em monocamada. O “plateau” encontrado ao final da curva delimita uma capacidade máxima de adsorção que é obtida após a cobertura e todos os sítios de adsorção. Esse tipo de isoterma é bastante observado em sistemas compostos por sólidos microporosos como na adsorção de oxigênio em carvão (DO, 1998).

A curva do Tipo 2 é a típica curva relacionada ao modelo de BET. Inicialmente a adsorção ocorre de modo a formar uma camada, mas se a concentração (ou pressão, no caso de gases) for alta o suficiente, múltiplas camadas podem ser obtidas (SING, 2001). O fenômeno da adsorção em múltiplas camadas pode ser observado na Figura 6.

Figura 6 – Fenômeno de adsorção em múltiplas camadas (DO, 1998)



A curva do Tipo 3 representa uma adsorção não favorável. É comum na adsorção de vapor de água em carvão. Para baixas pressões, a natureza hidrofóbica do carvão não permite uma adsorção favorável, porém em pressões altas o suficiente, a adsorção acaba ocorrendo por meio da condensação capilar, que ocorre quando a adsorção nos poros ocorre da forma de vapor para a forma líquida (DO, 1998).

As curvas de Tipo 4 e 5 não podem ser obtidas através da equação de BET. Essas curvas são muito semelhantes às curvas do Tipo 2 e 3, mas em ambos os casos existem um *plateau* ao final que indica um limite ao processo de adsorção. Esse limite se dá por conta do volume finito encontrado em materiais porosos. Um exemplo poderia ser, novamente, a adsorção de água em carvão, que se observado o experimento até a completa hidratação do sólido, apresentaria isoterma do Tipo 5 (BASU et al., 2006).

Ebadi et al. (2009) avalia que existem diversos trabalhos que buscam aplicar a isoterma de BET para sistemas sólido-líquido, porém isso pode trazer alguns problemas dependendo de como os dados são aplicados na equação. Os autores nesse caso propõem o uso da equação para sistemas líquidos:

$$q_e = q_{\max} \frac{K_s C_e}{(1 - K_L C_e)(1 - K_L C_e + K_s C_e)} \quad (8)$$

Em que:

K_s : constante de equilíbrio de adsorção para a primeira camada;

K_L : constante de equilíbrio de adsorção para camadas subsequentes;

$q_{\max}$: capacidade máxima de adsorção;

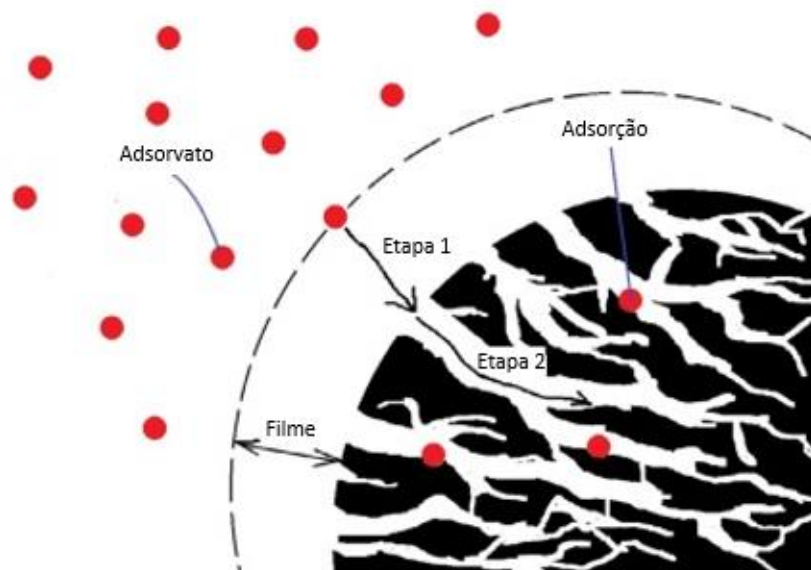
C_e : concentração do adsorvato no equilíbrio

É interessante notar que no caso de adsorção em monocamada, com $K_L = 0$, a equação pode ser reduzida à equação de Langmuir. Outro fator importante está relacionado ao fato de que essa equação possuir três graus de liberdade (K_s , K_L e $q_{\max}$) e, portanto, não pode ser linearizada (Ebadi, 2009).

3.4. Cinética de adsorção

O processo de adsorção envolve três etapas, conforme pode ser visto na Figura 7. Na primeira, chamada de transferência de massa externa, há a difusão de partículas do adsorvato para a superfície do adsorvente através do fluido. Em seguida, ocorre a difusão interna do adsorvato pelos poros para os sítios de adsorção e por fim, a adsorção em si (LARGITTE, 2016). Os modelos cinéticos existentes se baseiam na prerrogativa de que uma dessas etapas será o fator determinante, ou seja, será o que vai limitar a taxa de reação.

Figura 7 – Etapas do processo de adsorção (TAN e HAMEED, 2017).



Vários são os fatores que podem influenciar a velocidade da adsorção como temperatura, pH, intensidade iônica, tamanho das partículas, distribuição do tamanho dos poros, concentração inicial do adsorvato e agitação (NASCIMENTO et al., 2014).

3.4.1. Modelo de pseudo-primeira ordem

Desenvolvido por Lagergren em 1898, o modelo de pseudo-primeira ordem é dado pela Equação 9:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (9)$$

Onde k_1 : constante da taxa de adsorção de pseudo-primeira ordem (min^{-1});

q_e : quantidade adsorvida por massa de adsorvente no equilíbrio (mg/g)

q_t : quantidade adsorvida por massa de adsorvente no tempo t (mg/g)

A Equação 9 pode ser linearizada com sua integração seguida pela aplicação das condições de contorno $q_t = 0$, $t = 0$ quando $q_t = q_t$, $t = t$, o que gera a Equação 10:

$$\ln (q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (10)$$

Dessa forma o valor de k_1 pode ser determinado a partir do gráfico de $\ln (q_e - q_t)$ versus t .

Ho e McKay (1999) relatam que a equação de Lagergren não se aplica bem a todo o tempo de contato, sendo melhor utilizada entre 20 a 30 minutos iniciais.

3.4.2. Modelo de pseudo-segunda ordem

O modelo de pseudo-segunda ordem obedece a Equação 11 (HO e MCKAY, 1999):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (11)$$

Onde k_2 é a constante da taxa de adsorção de pseudo-segunda ordem. Integrando-se a Equação 11 para as condições de contorno $q_t = 0$, $t = 0$ quando $q_t = q_t$, $t = t$, e rearranjando a mesma para sua forma linear, tem-se:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (12)$$

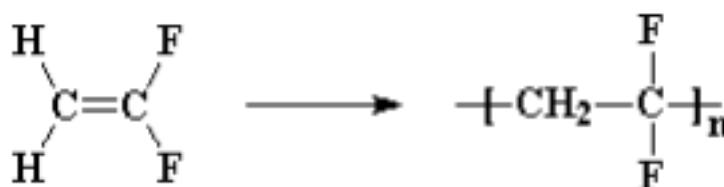
Dessa forma, q_e pode ser determinado através do coeficiente angular do gráfico e de t/q_t versus t , enquanto k_2 pode ser determinado através do coeficiente linear.

Segundo Ho e McKay (1999), o modelo de pseudo-segunda ordem apresenta a vantagem de não necessitar a determinação prévia da capacidade de adsorção no equilíbrio q_e , o que muitas vezes precisa ser determinado experimentalmente. Ainda, a equação se aplica bem a todo o tempo de contato e está de acordo com a suposição de que a quimissorção é a etapa que controla a taxa de adsorção.

3.5. Poli(fluoreto de vinilideno) - PVDF

O poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF) é um polímero termoplástico semicristalino fluorado decorrente da polimerização do fluoreto de vinilideno (VDF). O PVDF comercial é usualmente produzido por polimerização em emulsão utilizando-se iniciadores por radicais livres para a formação da unidade de repetição $-\text{CH}_2-\text{CF}_2-$. Na Figura 8, pode-se observar uma representação do monômero VDF para a formação da unidade repetitiva presente na cadeia do polímero. O arranjo espacial dos grupos CH_2 e CF_2 ao longo da cadeia polimérica pode contribuir para as propriedades únicas do PVDF geradas por sua estrutura cristalina (LIU, 2011).

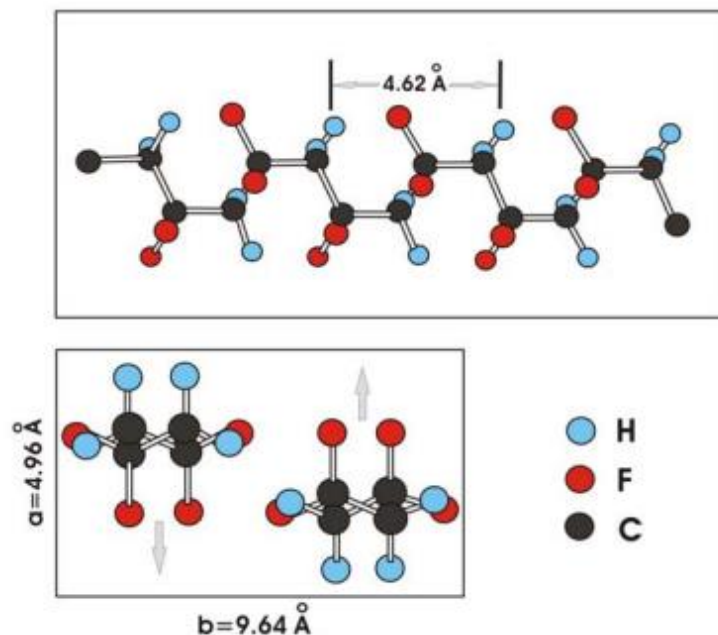
Figura 8 - Monômero e unidade de repetição do polímero PVDF (SENCADAS, 2005)



Uma das características do PVDF diz respeito ao seu polimorfismo, sendo possível encontrar comumente quatro tipos diferentes de estruturas cristalinas denominadas: α , β , γ e δ (LOVINGER, 1982). Isso é possível por conta do tamanho do raio atômico do flúor, que sendo muito pequeno, não é capaz de impedir diversos rearranjos estruturais das moléculas.

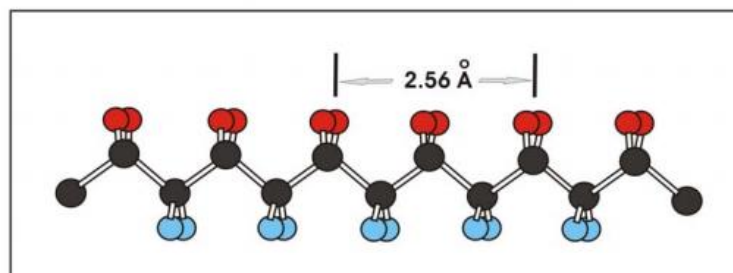
A fase mais comum é a fase α . Esta é caracterizada por não possuir momento de dipolo elétrico resultante devido ao arranjo antiparalelo das cadeias dentro da célula unitária. Isso é ilustrado na Figura 9, em que é possível se observar que as estruturas se arranjam em uma conformação *trans-cis* (TGTG). Esse arranjo resulta em conformação helicoidal de forma a manter o máximo de espaçamento entre os átomos de flúor (SENCADAS, 2005).

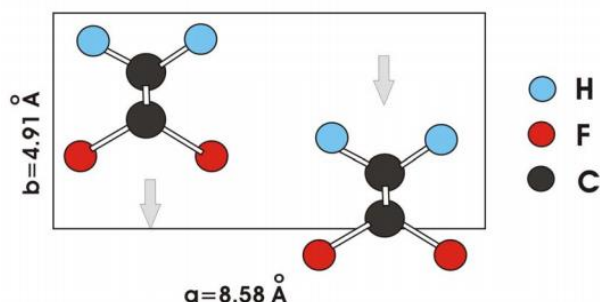
Figura 9 - Estrutura da fase α do PVDF (SENCADAS, 2005)



A fase β possui um arranjo paralelo em uma célula ortorrômbica com todas as cadeias em conformação *trans* (TTTT) e por isso, apresenta momento de dipolo resultante em cada cristalito, o que é importante para os fortes efeitos elétricos essa fase (LOVINGER, 1982). A Figura 10 esquematiza essa fase.

Figura 10 - Estrutura da fase β do PVDF (SENCADAS, 2005)





As fases γ e δ são também polares, mas seus momentos de dipolo são menores que os da fase β . A conformação da fase γ é do tipo T3GT3G e esta geralmente pode ser produzida através da cristalização por solução (ZHENG, 2007). A fase δ possui a mesma conformação da fase α e pode ser produzida a partir da submissão da fase α a campos elétricos elevados (polarização) (HIRSCHINGER, 1990).

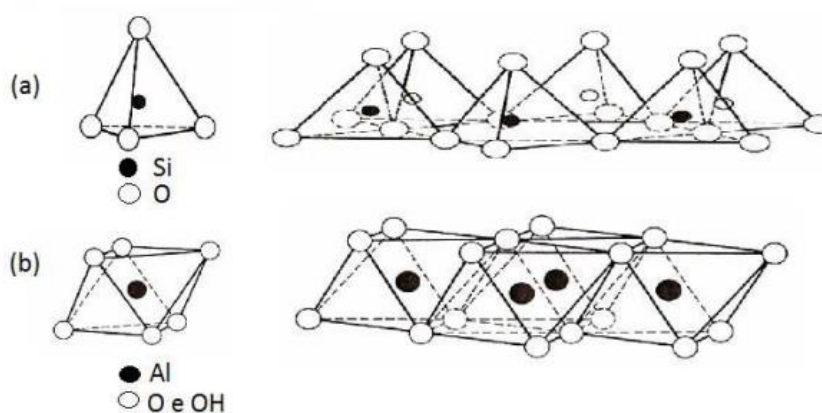
Uma das grandes vantagens do uso do PVDF em relação a outros polímeros, é que o mesmo é capaz de se dissolver facilmente em alguns solventes orgânicos comuns. Esse fato tem grande importância especialmente para a produção de membranas. Uma membrana com estrutura porosa utilizando-se PVDF pode ser obtida por meio de inversão de fases por um simples processo de precipitação por imersão em um não solvente, usualmente a água (MUNIRASU, 2017). Características como a excelente estabilidade térmica e química de membranas de PVDF também contribuem para seu uso em variadas aplicações industriais. Outra característica importante do PVDF diz respeito à sua hidrofobicidade. Comparado a outros polímeros, o PVDF é relativamente mais hidrofóbico que a polissulfona (PSU), polietersulfona (PES) e poliimida (PI), mas sua hidrofobicidade pode não ser tão alta quanto do polipropileno e politetrafluoroetileno (PTFE) (LIU, 2011). Outras aplicações do PVDF podem envolver seu uso em peças que tenham contato com produtos altamente abrasivos, tubulações de plataformas petrolíferas, isoladores, vedação, entre outros.

3.6. Argilas

As argilas podem ser definidas como um agregado de minerais muito finos em que se predominam minerais conhecidos como silicatos hidratados. Os silicatos, por sua vez, são compostos por silício e oxigênio, que se encontram ligados a elementos como Al^{3+} , Fe^{3+} e Mg^{2+} .

A estrutura desses compostos pode ser observada na Figura 11. Os argilominerais são organizados por folhas ou lamelas, sendo que estas podem ser octaédricas ou tetraédricas dependendo de como se dá a disposição dos átomos. Entre as propriedades físicas mais importantes, estão a plasticidade, troca de íons, hidratação e endurecimento acentuado quando expostos a altas temperaturas (ALVES, 2013).

Figura 11 – Estrutura das argilas (ALVES, 2013)



As vantagens no uso da argila em relação a outros adsorventes comerciais se dão por conta de sua disponibilidade em abundância, baixo custo, alta área superficial específica, não toxicidade e grande potencial para troca iônica. A maior parte da superfície dos minerais argilosos se encontra carregada negativamente, o que facilita a adsorção de metais na forma de cátions. No entanto, em muitos estudos envolvendo o uso desses compostos, um tratamento prévio se faz necessário para aumentar suas capacidades adsorptivas. Estes tratamentos resultam em uma maior área de superfície, maior volume de poros e maior número de sítios ácidos na superfície. Além disso, tais modificações tornam o material mais hidrofóbico e organofílico, o que melhora sua afinidade por pequenas moléculas orgânicas (UDDIN, 2016).

As montmorilonitas (MMT) $\{(Na,Ca)_{0.33}(Al,Mg)_2(Si_4O_{10})-(OH)_2 \cdot nH_2O\}$, argilas do grupo das esmectitas, são materiais que possuem características químicas que permitem a retenção de metais pesados por meio de reações de adsorção ou de troca de cátions, o que as tornam importantes para a remoção de substâncias tóxicas do ambiente (JIANG et al., 2004).

O pH é um fator determinante na adsorção de íons metálicos por argilas. Altin (1999) estudou a adsorção de Pb^{2+} e Cd^{2+} em montmorilonitas sódicas. Para baixos valores de pH, há a competição entre íons metálicos e íons de hidrogênio pelos sítios de adsorção o que leva a baixos índices de adsorção. Em valores intermediários de pH (3-6) foi observado uma dependência entre raio iônico e o percentual de remoção, pois existe uma preferência durante a troca iônica entre os cátions das argilas e o metal disponível do meio. Para valores de pH acima de 6, o processo de precipitação desses metais na forma de hidróxidos teve grande influência no resultado, pois esse material poderia ser retido na coluna de adsorção utilizada pelo pesquisador.

4. Materiais e métodos

4.1. Materiais

O polímero utilizado foi o poli(fluoreto de vinilideno) – PVDF, adquirido da SOLEF 1008/1001 (Solvay Fluoropolymers) na forma de pó. Como solvente foi utilizado o N,N-Dimetilformamida – DMF fabricado pela LabSynth produtos para laboratório Ltda. A argila utilizada foi a Montmorilonita K-10 adquirida da Sigma Aldrich (área superficial de 250 g/m²). Para o preparo das soluções de cobre foi utilizada uma solução padrão de cobre (Cu²⁺) com concentração de 1000 mg/L fornecido pelo Instituto de Química da Unesp – Câmpus de Araraquara.

4.2 - MÉTODOS

4.2.1 - Preparo das amostras

4.2.1.1 - Preparação das soluções

A argila foi previamente disposta em dessecadora por 24 horas antes de seu uso. Esse procedimento é necessário para a remoção da umidade na superfície da argila, que poderia precipitar o PVDF quando fosse incorporada na solução polimérica. A argila foi então dispersa em DMF com o auxílio de agitador magnético e permaneceu sob agitação por 12 horas antes de ser adicionada à solução polimérica. A quantidade de argila utilizada foi calculada em relação a massa do PVDF.

Posteriormente foi preparada a solução PVDF/DMF (30%) (m/v) dissolvendo 3 g de PVDF em 10 mL de DMF a temperatura de 70 °C sob agitação constante por 90 minutos. A concentração de 30% se mostrou mais efetiva para a dispersão da argila. Essa concentração permite a obtenção de uma solução densa o suficiente capaz de suspender a argila por tempo suficiente para o preparo das esferas. Após completa dissolução do PVDF, adicionou-se a argila previamente dispersa em DMF e a solução continuou sob a mesma temperatura e agitação por 30 min e posterior resfriamento a temperatura ambiente. Após esse período, a solução foi levada à agitação mecânica por mais 5 min. A Tabela 1, mostra a quantidade de materiais utilizados para cada 10 mL de solução e para cada concentração do composto.

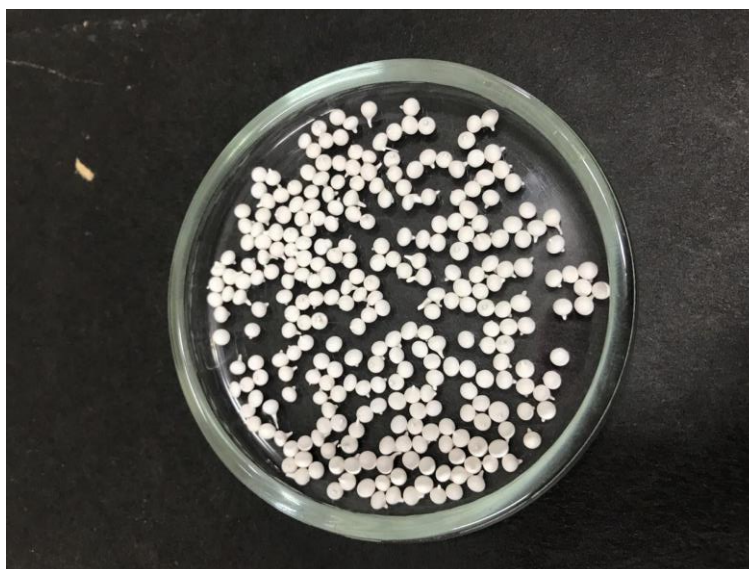
Tabela 1- Quantificação dos reagentes para a produção de 10 mL de solução de PVDF/ argila

Concentração argila (m/m)	Dispersão da argila		Solução de PVDF	
	Qtd. Argila (g)	Qtd. DMF (mL)	Qtd. PVDF (g)	Qtd. DMF (mL)
0	-	-	3,0	10,0
5	0,15	2,0	3,0	8,0
10	0,30	2,0	3,0	8,0
20	0,60	2,5	3,0	7,5
30	0,90	2,5	3,0	7,5

4.2.1.1 - Preparação das esferas

Após agitação mecânica, pode-se realizar a produção das esferas. Estas foram produzidas a partir do método de gotejamento. Com o auxílio de uma seringa, gotejou-se a solução em um béquer contendo água destilada. Ao entrar em contato com a água, a gota precipitava em formato de esfera. Após o gotejamento de toda a solução, as esferas permaneciam imersas por 4 horas para garantir toda a troca de solventes. Após esse período, as esferas eram levadas à estufa para secagem por 12h a 50°C. A figura 12 ilustra as esferas após secagem. O diâmetro médio obtido das esferas foi em torno de 2 mm.

Figura 12 – Esferas após secagem em estufa



4.3. Caracterização

4.3.1 Microscopia eletrônica de varredura

Foram feitas medidas de microscopia eletrônica de varredura em um equipamento Zeiss, modelo EVO LS15, alocado no Departamento de Física e Química da UNESP Ilha Solteira e na EMBRAPA Instrumentação São Carlos. As amostras foram fixadas em *stubs* com fita condutora dupla face. Sobre as foi depositada uma fina camada de ouro. Para a visualização do interior das esferas foi realizada a quebra por nitrogênio líquido.

4.3.2. Difratometria de raios X

As medidas de Difratometria de raios X foram efetuadas utilizando um difratômetro de raios X de marca Shimadzu, modelo XRD-6000, alocado no Departamento de Física e Química da UNESP Ilha Solteira com radiação Cu - K α ($\lambda=1,54056\text{\AA}$), e velocidade de varredura de 1°/min na faixa angular 2 θ de 5° a 40°. As amostras foram fixadas sobre uma lâmina de vidro.

Para estas análises, as amostras foram preparadas utilizando-se as mesmas concentrações das soluções utilizadas para a síntese das esferas, porém essa solução foi disposta em lâminas de vidro às quais foram imersas em água deionizada para a formação de filmes.

4.3.3. Análise Termogravimétrica (TG)

As análises termogravimétricas (TG) foram realizadas em equipamento da marca TA Instruments, modelo Q-600 alocado no Departamento de Física e Química da UNESP Ilha Solteira. As medidas foram realizadas em cadinho de alumina a uma taxa de 10°C/min na faixa de temperatura de 30 a 1000 °C sob atmosfera dinâmica de nitrogênio.

4.3.4 Espectrometria de Absorção Atômica de Alta Resolução com fonte contínua

As determinações das concentrações dos íons de cobre foram feitas em um espectrômetro de absorção atômica em chama de alta resolução com fonte contínua ContrAA 300 (AnalytikJena®, Germany) também equipado com lâmpada de arco curto de xenônio de 300 W (XBO 301, GLE®, Germany) com emissão contínua alocado no Instituto de Química de Araraquara.

4.4 Estudos de adsorção

4.4.1 Determinação do ponto de carga zero

A determinação do potencial de carga zero (pH_{PCZ}) foi realizada a partir do método potenciométrico. Foram preparadas soluções de 20 mL com os pH 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 e 12. Cerca de 100 mg de amostra de PVDF/Argila 30% (m/m) foram adicionadas a cada uma das soluções que ficaram sob agitação constante por 24 horas. Após esse tempo, retirou-se as esferas e mediu o pH que foi considerado como pH final. Este procedimento foi realizado em meio aquoso e etanólico (água/etanol (95/5))

Através do gráfico pH inicial x pH final foi possível determinar-se o potencial de carga zero do material.

4.4.2 Testes de adsorção por batelada

4.4.2.1 Adsorção em função da concentração de argila

Foram feitos testes de adsorção por batelada tanto para a água deionizada quanto para o meio água/etanol (95/5). Foi verificada a influência da concentração da argila para os efeitos de adsorção tanto em água deionizada quanto no meio etanólico. Foram utilizadas cerca de 200 mg de amostra de PVDF puro e também de PDVF/argila nas concentrações 5, 10, 20 e 30% (m/m). A concentração de cobre em solução foi mantida a 5 mg/L e o mesmo volume de 25 mL foi utilizado em todos os experimentos.

Para concentrações acima desse valor, a decantação da argila não permitia uma boa dispersão da argila na solução polimérica. A agitação foi mantida a 150 rpm por 24 horas e o experimento foi realizado em erlenmeyers de 100 mL. A determinação de cobre foi feita por meio de espectroscopia de absorção atômica.

4.4.2.2 Adsorção em função da concentração de cobre

As isotermas de adsorção foram realizadas mantendo-se fixo os parâmetros de temperatura, massa de adsorvente, pH e agitação e variando-se apenas o parâmetro de concentração do adsorvato no meio. Foram utilizadas cerca de 200 mg de esferas de PVDF/argila 30% (m/m). Esta concentração foi determinada após os testes descritos no item 4.4.2.1 indicarem um maior índice de adsorção para essa concentração. Estas foram adicionadas a soluções de cobre de 25 mL com concentrações de 1, 2, 2.5, 3, 3.5, 4, 4.5, 5, 10 e 20 mg/L do elemento. O pH utilizado foi ajustado conforme resultado do teste de PCZ sendo de 6,4 para a água deionizada e 5,9 para água/etanol (95/5). Os testes foram realizados em mesa de agitação e a velocidade foi mantida em 150 rpm durante 24 horas. A determinação de cobre foi feita por meio de espectroscopia de absorção atômica.

4.4.2.3 Adsorção em função da massa do adsorvente

Outro parâmetro avaliado foi a influência da quantidade de massa de adsorvente utilizado durante o processo de adsorção. Para este teste variou apenas a quantidade de adsorvente, mantendo-se fixo todos os outros parâmetros. O teste foi realizado com 12 amostras variando-se a quantidade de esferas em cada uma. A quantidade de esferas em cada experimento foi de 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55 e 60 e foi utilizada amostras contendo 30% (m/m) de argila. A massa variou entre aproximadamente 26 mg (5 esferas) até aproximadamente 310 mg (60 esferas). O volume de solução foi mantido em 25 mL e o pH para o meio aquoso foi de 6,4 enquanto que para o meio etanólico foi de 5,9. A concentração de cobre no meio foi mantida em 5mg/L para todas as amostras. Os testes foram realizados sob agitação

de 150 rpm em mesa de agitação por 24 horas. A determinação de cobre foi feita por meio de espectroscopia de absorção atômica.

4.4.2.4 Adsorção em função do tempo

O ensaio de cinética de adsorção foi semelhante aos outros. Nesse caso foram utilizados cerca de 200 mg de amostras de PVDF/argila na concentração de 30% (m/m). O volume de solução foi mantido em 25 mL e o teste foi feito em erlemeyers de 100 mL. O pH do meio foi de 6,4 para os testes realizados em água e 5,9 para os testes em meio etanólico. A concentração do meio foi mantida em 5 mg/L. Nesse caso, o que variou foi o tempo de contato do adsorvente com a solução de cobre. Os testes foram realizados para 12 tempos de contato: 30 min, 1h, 2h, 3h, 4h, 5h, 6h, 7h, 8h, 12h, 18h e 24h. Os testes foram realizados sob agitação de 150 rpm em mesa de agitação e cada amostra foi retirada de acordo com o tempo previsto. A determinação de cobre também foi realizada por meio de espectroscopia de absorção atômica.

4.5. Aplicação e testes de adsorção em coluna

A eficiência das esferas também foi avaliada através de testes em coluna contendo o adsorvente. As colunas foram preparadas em seringas de 10 mL. Cerca de 2 g de material foi utilizado e empacotado dentro da seringa. Para evitar perda de material e manter a coluna bem empacotada foi utilizada lã de vidro acima e abaixo da coluna.

Foram utilizadas três amostras de cachaças de duas marcas comerciais. A amostra “A” utilizada pertence a marca conhecida por “Pirassununga 51” e produzida pela Companhia Müller de Bebidas no Estado de São Paulo. A amostra “B” utilizada também pertence à mesma marca da amostra “A”, mas a esta foram adicionados 5 mg/L de cobre (Cu^{2+}). A amostra “C” é uma aguardente de mandioca artesanal produzida no Estado do Maranhão.

A Figura 13 ilustra o esquema utilizado durante os testes. A seringa (1) foi acoplada a um kitassato de 125 mL (2). Para a criação de vácuo dentro do kitassato

garantindo dessa forma a passagem e manutenção do fluxo contínuo do líquido foi utilizada uma trompa de vácuo (3).

Figura 13 – Esquema de teste de adsorção por coluna

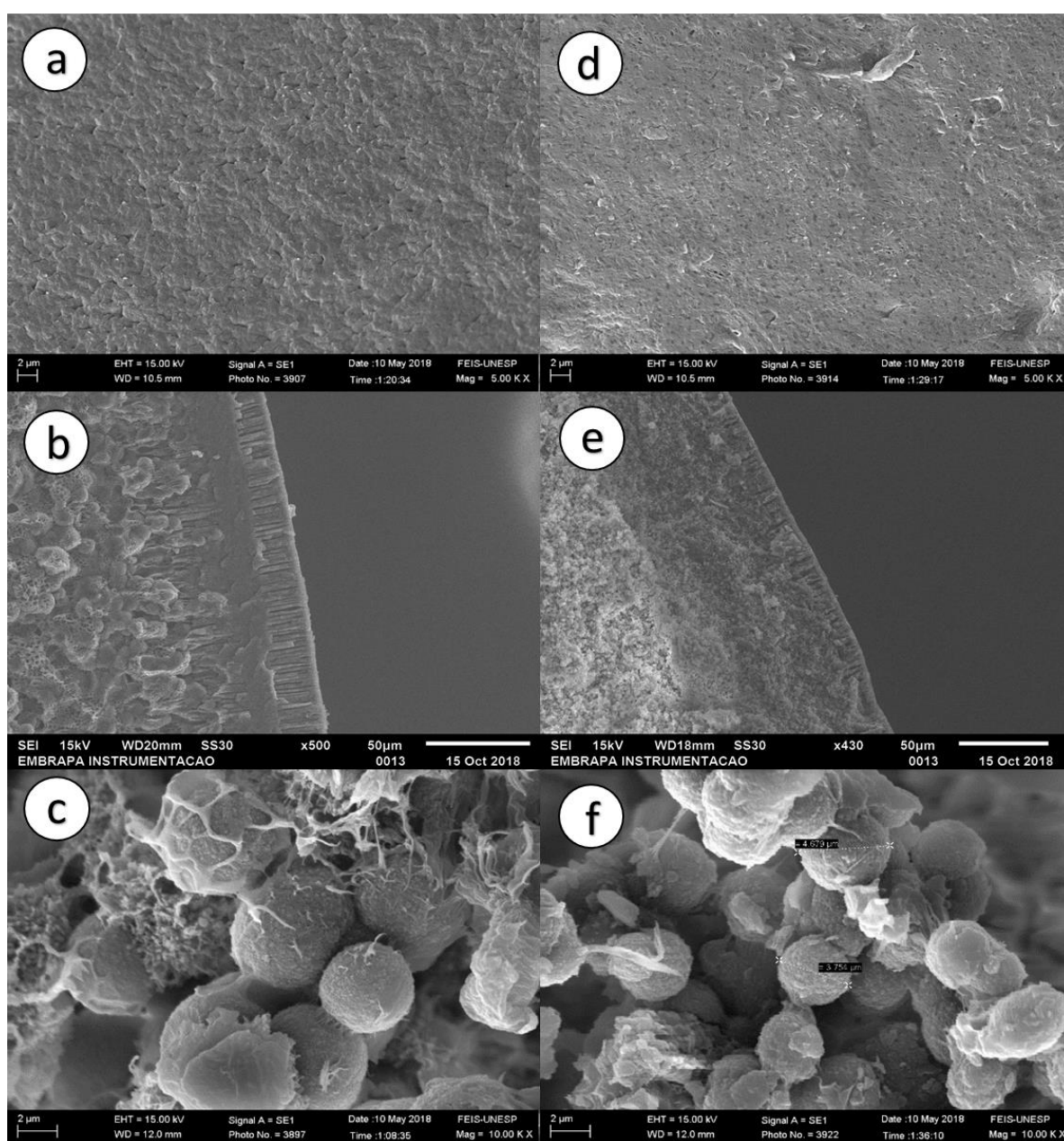


5 Resultados e Discussão

5.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Figura 14 ilustra as imagens de MEV para as esferas de seu interior e de sua superfície.

Figura 14. Imagens de MEV. (a), (b) e (c): superfície, corte e interior das esferas de PVDF, respectivamente; (d), (e) e (f): esferas de PVDF/argila (30% m/m)



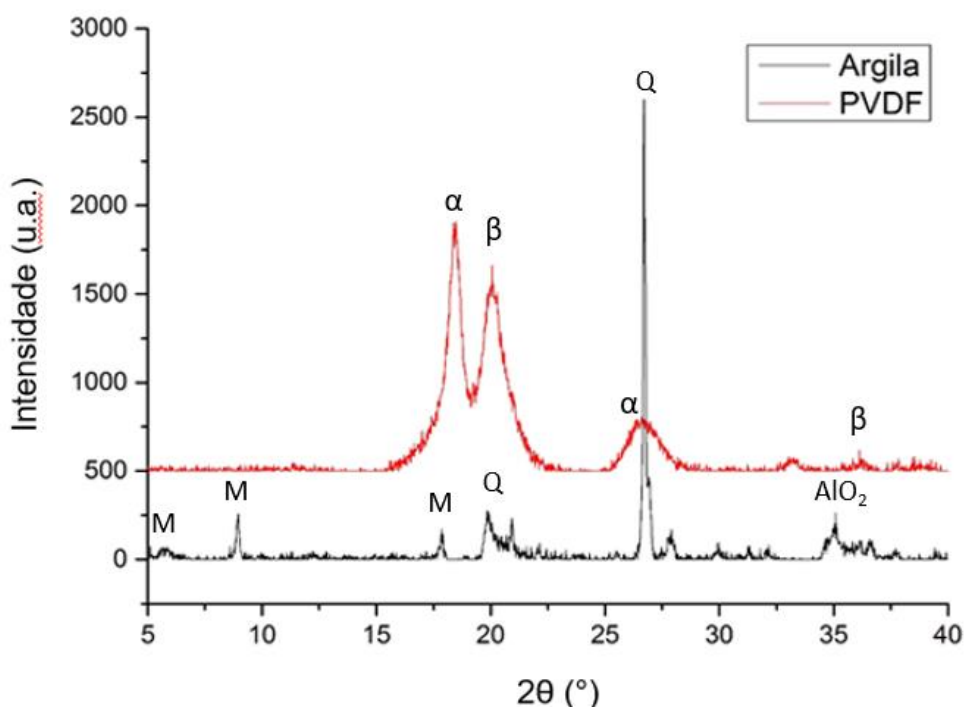
As imagens indicam a existência de uma fina camada mais densa de material na superfície da esfera, porém com estrutura interna porosa. Em seu interior, a estrutura é composta predominantemente por microesferas de PVDF interligadas. Essa camada mais densa ocorrente na superfície das esferas também ocorre em filmes produzidos pela técnica de precipitação por imersão (MUNARI, 1983). Essa técnica consiste na imersão de uma solução polimérica em um banho coagulante constituído por um não solvente. Dessa forma a separação de fases ocorre pela troca do solvente presente na solução polimérica com o não solvente presente no banho coagulante. Por conta da natureza semicristalina do PVDF, dois mecanismos podem ocorrer durante esse processo: separação líquido-líquido e cristalização (LIU, 2011). Como a água é considerada um não solvente forte em relação ao PVDF, espera-se que a separação líquido-líquido ocorra de forma mais acelerada o que explica a camada mais densa na superfície das esferas, bem como ocorre nos filmes produzidos por inversão de fase.

Abaixo dessa camada na superfície, ocorre a formação de macrovazios. A presença dessa estrutura indica um maior período de troca entre solvente e não-solvente. Isso pode ocorrer pela rápida formação da fina camada densa na superfície e pela própria característica hidrofóbica do PVDF, que faz com que a água adentre a esfera de forma mais lenta (YEOW, 2004). Mais internamente, observa-se em diversos pontos a presença de microesferas. Esse tipo de morfologia é bastante encontrado em membranas preparadas por outras técnicas como na indução da separação de fases por meio de vapor ou mesmo por imersão em um não solvente mais fraco (LIU, 2011). Nestes casos, ocorre um certo atraso na separação líquido-líquido o que permite que o mecanismo de cristalização possa formar essas estruturas esféricas (ZHANG, 2011). Em relação às esferas produzidas, esse atraso pode ter ocorrido justamente por essa camada densa ao longo da superfície, que se forma primeiro por ser o primeiro contato com a água. A estrutura interna, portanto, leva mais tempo para se formar permitindo a morfologia encontrada em MEV. As microesferas também possuem tamanhos distintos indicando que ambos os mecanismos formadores de membrana estejam ocorrendo ao mesmo tempo.

5.2. Difratometria de raios-X (DRX)

A Figura 15 apresenta os resultados obtidos para a argila montmorilonita e para o filme de PVDF puro. Algumas características se mostram bastante aparentes para o filme de PVDF puro. Os picos localizados em $2\theta = 20,05^\circ$ e $2\theta = 36,11^\circ$ referem-se à fase β do polímero. Já os picos localizados em $2\theta = 18,46^\circ$ e $2\theta = 26,64^\circ$ são característicos da fase α do polímero (TIWARI, 2015).

Figura 15 – Resultados de DRX para argila montmorilonita e filme de PVDF puro

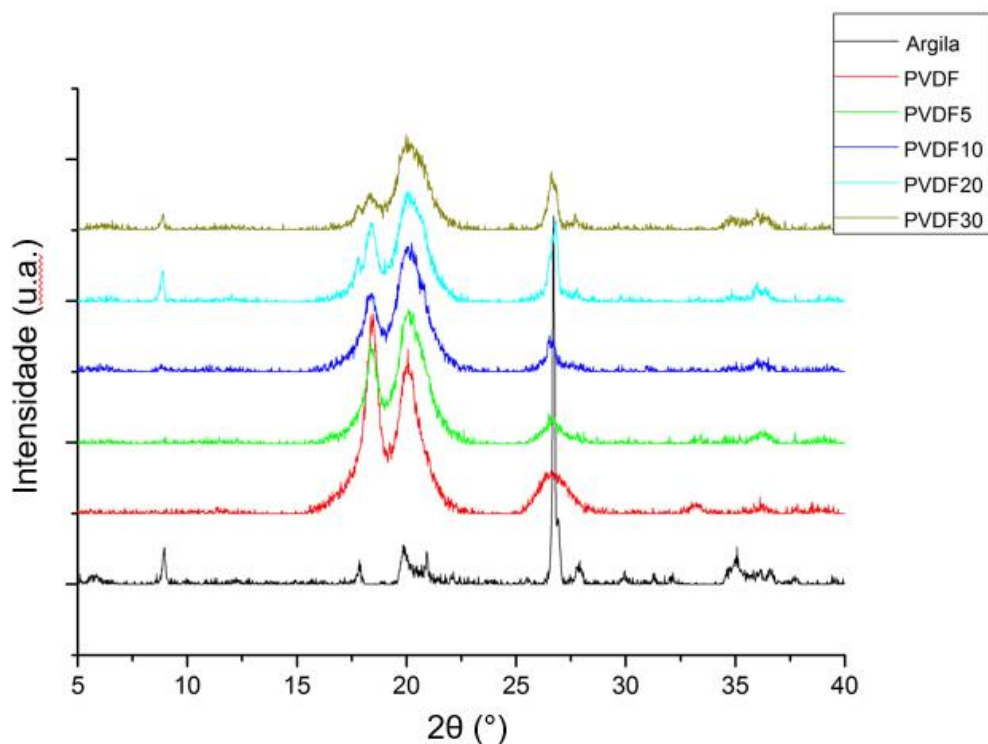


Já para a argila na forma de pó observa-se alguns picos referentes à montmorilonita em $2\theta = 5,72^\circ$, $8,96^\circ$ e $19,88^\circ$. O pico mais intenso localizado em $26,70^\circ$ está relacionado à presença de quartzo. Outros picos relacionados ao quartzo podem ser observados em $2\theta = 20,98^\circ$ e $36,67^\circ$. O pico referente a $2\theta = 35,05^\circ$ pode estar relacionado ao óxido de alumínio, composto presente nas argilas (ARAÚJO, 2009).

A Figura 16 apresenta os resultados de DRX do PVDF e argila puros e dos compósitos de PVDF/argila com diferentes concentrações de argila. Pode-se observar

nos difratogramas dos compósitos a presença dos picos característicos do PVDF que diminuem de intensidade com o aumento da quantidade de argila. Este fato pode estar relacionado com a diminuição da quantidade de PVDF (DILLON, 2006).

Figura 16 - DRX para os compósitos de PVDF e argila variando-se a carga de argila incluída



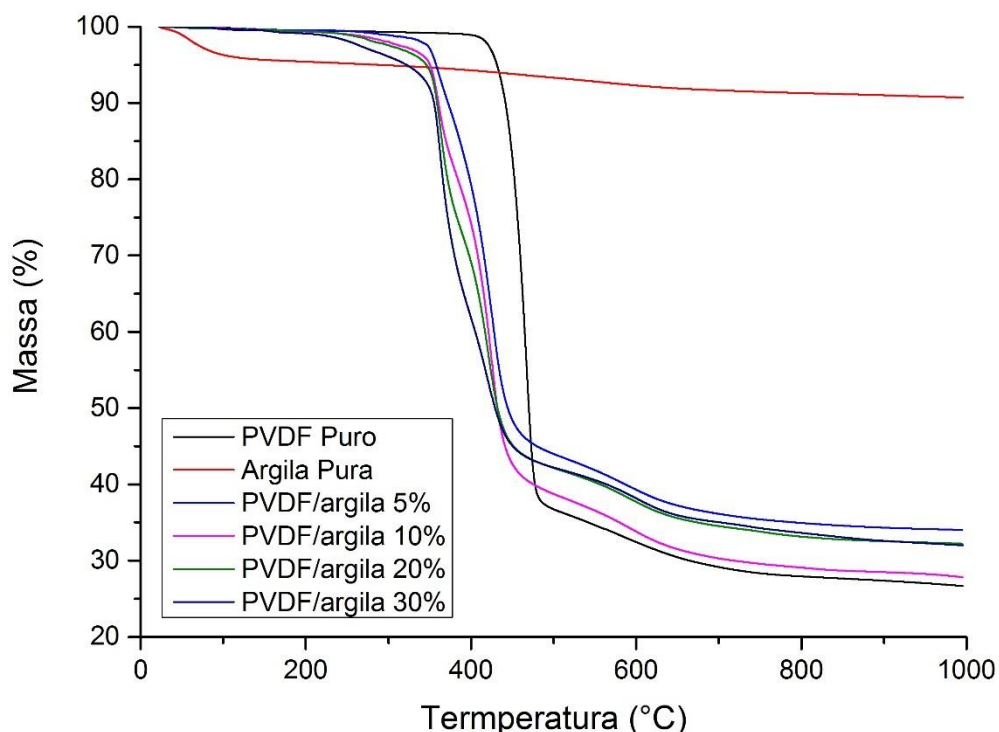
Especialmente para as concentrações mais altas de argila, observa-se os picos característicos da montmorilonita nos compósitos. O pico encontrado em torno de $2\theta = 26,60^\circ$ encontrado tanto na argila quanto no PVDF torna-se cada vez mais bem definido a medida em que a carga de argila aumenta no compósito. Como não há uma mudança significativa nesses picos pertencentes à montmorilonita, isso pode indicar que a argila não se encontra esfoliada na matriz polimérica, mas apenas dispersa, funcionando como uma carga.

5.3. Termogravimetria

A estabilidade térmica do PVDF, argila e dos compósitos de PVDF/argila foram avaliadas por termogravimetria (TG). Os resultados são apresentados nas Figuras 17 e 18.

Para o PVDF puro (Fig. 17), observa-se uma perda de massa entre 410 °C e 480 °C, sendo atribuída a degradação térmica do PVDF. No processo de degradação do PVDF há a liberação de hidrogênio (H) e flúor (F) que se recombina para formar fluoreto de hidrogênio (HF) sendo este, o principal produto deste processo. Desta forma, os átomos de carbono (C) tornam-se livres para ligarem entre si, dando origem ao monômero ($\text{CH}_2 = \text{CF}_2$). Um terceiro resíduo gerado em pequena quantidade é o $\text{C}_4\text{H}_3\text{F}_3$ (ZULFIQAR et al., 1994).

Figura 17 – Curvas termogravimétricas do PVDF puro, argila e compósitos.



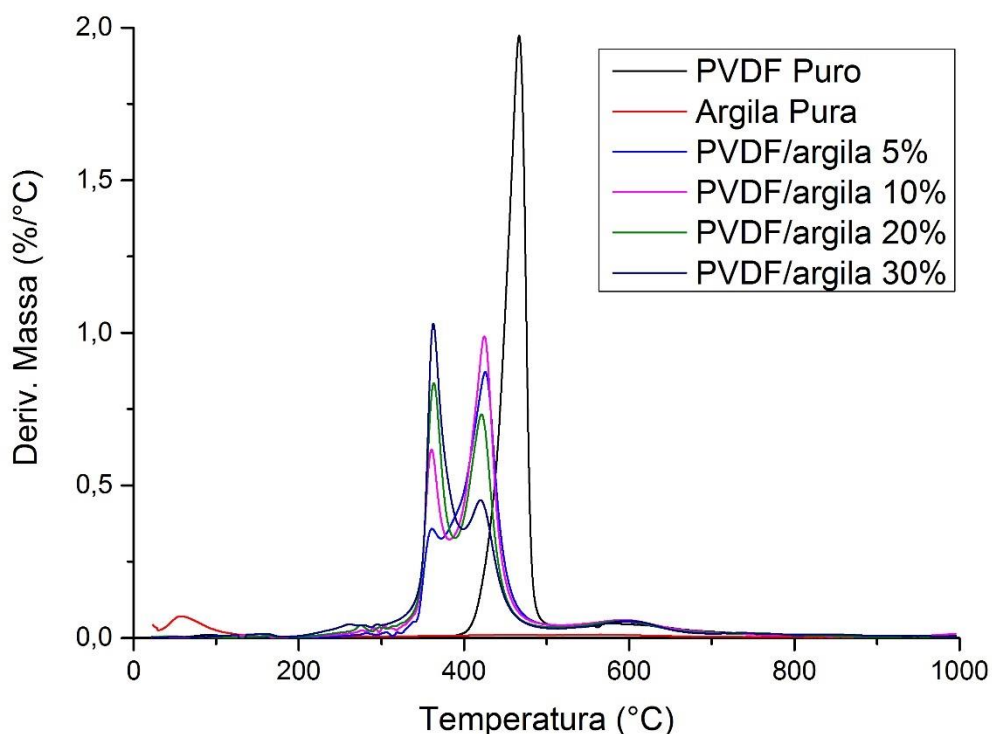
Os compósitos apresentaram, no geral, boa estabilidade térmica até aproximadamente 200°C. A argila pura apresenta cerca de 4% de perda de massa até

a temperatura de 120°C o que está relacionado principalmente à perda de água. De forma geral, o que se observa nos termogramas é que a presença de argila age como um catalisador diminuindo a temperatura de degradação do polímero. Os compósitos apresentam. Uma primeira perda de massa está relacionada à perda de água pela argila e ocorre até aproximadamente 330°C e é maior para os compósitos que apresentam maior concentração de montmorilonita chegando a 5% para a concentração de 30% (m/m). Uma segunda etapa está relacionada à perda de massa por conta da degradação do PVDF e apresenta comportamento semelhante ao do PVDF puro com exceção de que o início da degradação em geral foi menor conforme a maior quantidade de argila no compósito.

A estabilidade térmica de materiais que contém argila está fortemente ligada ao método de preparação em especial ao grau de dispersão da argila na matriz polimérica. No geral, em matrizes em que a estrutura esfoliada é atingida, ocorre um aumento da temperatura de degradação, pois as lamelas de argila agem como barreira aos gases de degradação voláteis (GU, 2003). No entanto, em estruturas não esfoliadas como no caso do presente trabalho, a argila age como um catalisador, diminuindo a temperatura de degradação do polímero. Este efeito se dá por conta dos íons metálicos presentes na montmorilonita que pode dar início às reações de degradação (SILVANO, 2013).

A derivada em função da temperatura (DTG) (Figura 18) para as curvas de TG permitem uma melhor visualização destes resultados. No geral observa-se, para os compósitos, dois picos, o primeiro relacionado à perda de água e o segundo à degradação do PVDF. O primeiro pico, em torno de 370°C, é mais intenso para os compósitos com maior concentração de argila corroborando a maior perda de massa por conta de perda de água nessas amostras. No segundo pico, em torno de 420°C, é possível observar que as maiores concentrações de argila fazem com o que o pico se desloque para a esquerda, evidenciando o efeito catalisador da montmorilonita.

Figura 18 – Curvas de DTG do PVDF puro, argila e compósitos



5.4. Determinação do ponto de carga zero

A análise do ponto de carga zero foi necessária para determinação do pH mais adequado para a realização dos testes de adsorção por batelada. O método utilizado foi o de titulação potenciométrica em dois meios distintos: a água deionizada e água/etanol (95/5). Os resultados podem ser visualizados nas Figuras 19 e 20.

O pH_{PCZ} foi determinado a partir da interseção da curva experimental delimitada por ($pH_{inicial} \times pH_{final}$) com a curva em que $pH_{inicial} = pH_{final}$. Com isso, encontrou-se para água e água/etanol valores de 6,4 e 5,9, respectivamente.

Figura 19 – Teste de PCZ para o meio aquoso.

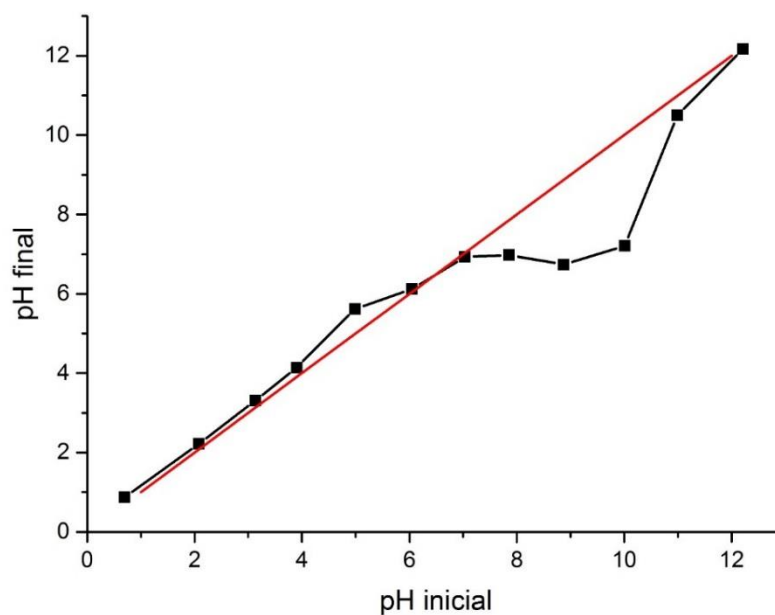
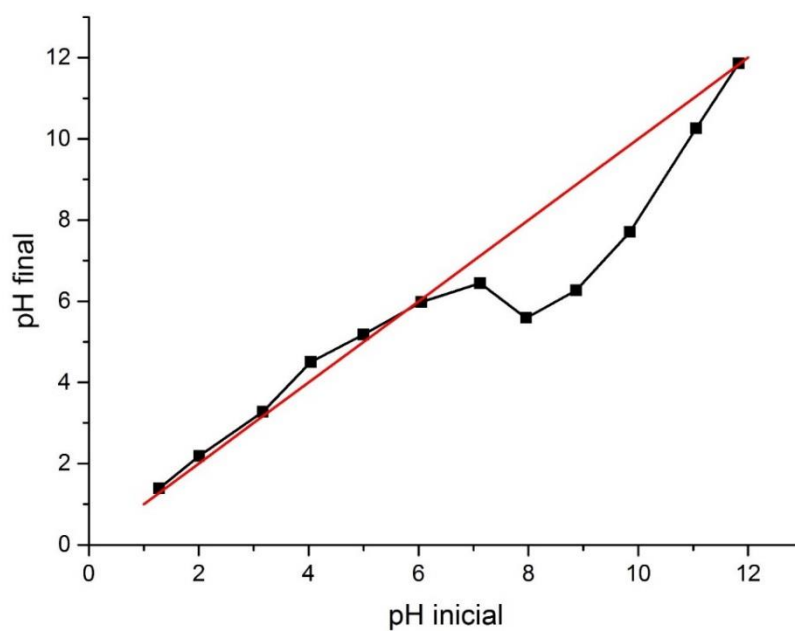


Figura 20 – Teste de PCZ para o meio água/etanol.



A medida do PCZ é uma importante característica de um sólido imerso em um líquido e a partir dele pode-se inferir algumas informações acerca da carga em sua superfície. Abaixo do valor de pH_{PCZ} , a carga na superfície do material se encontraria positivamente carregada, favorecendo a adsorção de ânions. Valores acima do pH_{PCZ} ocasionariam em carga resultante negativa, favorecendo a adsorção de cátions (IJAGBEMI, 2009).

Observa-se uma variação no valor do PCZ em ambos os meios. Sabe-se que os íons H^+ e OH^- são determinantes de carga. Dessa forma, o que pode estar ocorrendo é que a água/etanol (95/5) pode estar conseguindo penetrar mais no sólido o que faria com que os íons H^+ interagissem mais com o sólido resultando em um pH_{PCZ} mais baixo.

Optou-se por utilizar os valores de pH no PCZ durante os experimentos, pois valores abaixo do PCZ prejudicariam a adsorção enquanto valores muito acima resultariam na precipitação do metal em forma de hidróxido o que, ao final, não trariam informações acerca do processo de adsorção em si.

5.5. Influência da incorporação da argila

Em ambos os meios foi verificado um acréscimo no valor da adsorção, como o aumento da concentração de argila, como pode ser observado nas Figuras 21 e 22. Isso era o esperado, pois as argilas possuem boa aplicabilidade na adsorção de metais, devido sua alta área superficial e por conta da carga negativa de seus minerais componentes que, atraem os íons positivos dos compostos metálicos. Entre as concentrações testadas, a de 30% (m/m) foi a que apresentou os melhores resultados. Cerca de 200 mg do material nessa concentração foram capazes de remover aproximadamente 32,4% dos íons de cobre em 25 mL de uma solução aquosa com 5 mg/L de cobre. Para o meio etanólico, sob as mesmas condições, a remoção foi de 46,8%.

Outro fator interessante nos dados é que com exceção das amostras contendo PVDF puro e 5% de argila, em todos os outros ensaios, as remoções para o meio etanólico se mostraram mais eficientes: 29,2% contra 20,6% para a concentração de 20% (m/m); 18,9% contra 14,7% para a concentração de 10% e a mesma porcentagem de remoção foi obtida para a contração de 5% em ambos os meios (14,7%). Esses resultados podem estar indicando uma maior facilidade do meio etanólico em atingir os sítios de adsorção localizados no interior das esferas. Zadorosny (2017) observou uma redução do ângulo de contato em membranas sintetizadas a partir de um compósito de PVDF e argila montmorilonita ao adicionar

5% de etanol à água. O autor concluiu que o etanol diminui a tensão superficial da solução o que facilitaria seu espalhamento sobre o sólido. O uso de concentrações superiores à 30% de argila não foi utilizado devido a dificuldade de obtenção de uma suspensão estável por um tempo suficiente para viabilizar a produção das esferas. A partir desses resultados, a concentração de 30% foi utilizada nos demais testes de adsorção por batelada.

Figura 21 – Influência da concentração argila na adsorção de cobre para o meio aquoso

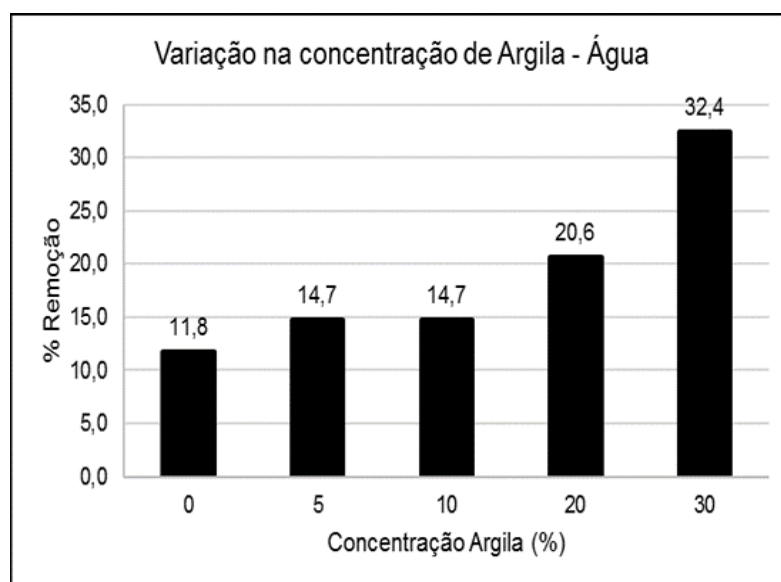
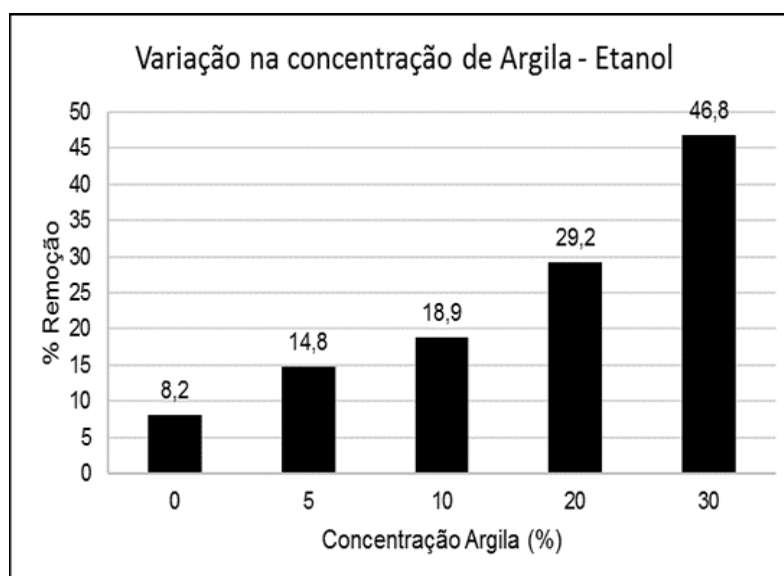


Figura 22 – Influência da concentração argila na adsorção de cobre para o meio água/etanol (95/5)



5.6. Influência da massa de compósito na adsorção

Neste ensaio, os parâmetros de concentração do meio (5 mg Cu/L), volume de solução (25 mL), tempo de contato (24 h) e temperatura foram mantidos constantes para todas as amostras variando-se apenas a massa de adsorvente utilizado que foi variada entre aproximadamente 26 mg (5 esferas) até aproximadamente 310 mg (60 esferas) divididas entre 12 ensaios. As Figuras 23 e 24 mostram os resultados obtidos para esse experimento.

Observa-se que, no geral, um aumento na massa do adsorvente utilizado resultou em uma maior adsorção de cobre no meio. Isso é esperado, pois conforme visto no ensaio onde se variou a concentração de argila, uma maior quantidade do componente resulta em uma maior adsorção do metal por conta do aumento na disponibilidade de sítios ativos. Observa-se também que para o meio etanólico (Fig.24), obteve-se uma maior remoção de cobre para todas as massas utilizadas, o que corrobora a hipótese apresentada pelo fato da maior capacidade do etanol em molhar a superfície da esfera e, portanto, penetrar em seus poros internos.

No caso do meio aquoso (Figura 23), observa-se que aproximadamente em 210 mg, foi obtida a maior remoção de íons cobre do meio (cerca de 41%) e que subsequentes adições das esferas não resultaram em maiores retiradas do metal do meio. Isso pode indicar que, a partir dessa quantidade, pode estar ocorrendo já uma saturação dos sítios de adsorção, o que novamente pode estar relacionado à dificuldade que a água pode ter em alcançá-los. Este mesmo fenômeno não ocorreu nas medidas realizadas em água/etanol (95/5) (Figura 24). Observa-se que mesmo após 210 mg, a remoção de íons cobre continuou a crescer não sendo possível estabelecer um limite de saturação dentro do ensaio realizado. A maior remoção, no caso, ocorreu ao ser utilizados cerca de 310 mg (60 esferas) quando houve a retirada de cerca de 68% dos íons de cobre do meio.

Figura 23 – Influência da massa do adsorvente na adsorção de cobre em meio aquoso em pH 6,4

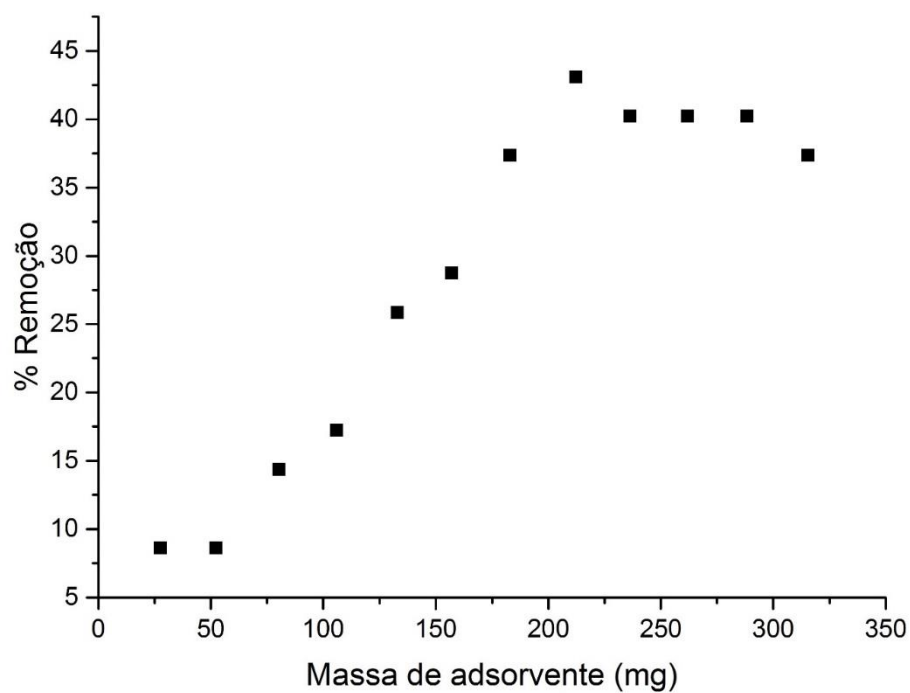
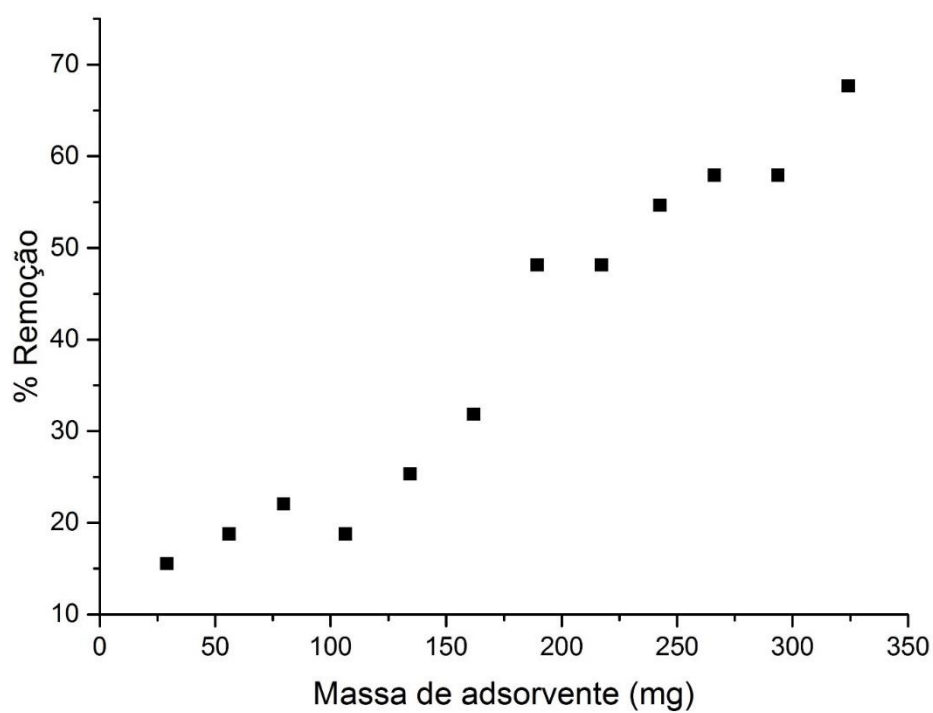


Figura 24 – Influência da massa do adsorvente na adsorção de cobre em meio etanólico em pH 5,9



5.7. Isotermas de adsorção

Foram realizados ensaios para obtenção das isotermas de adsorção em dois meios: água deionizada e água/etanol (95/5).

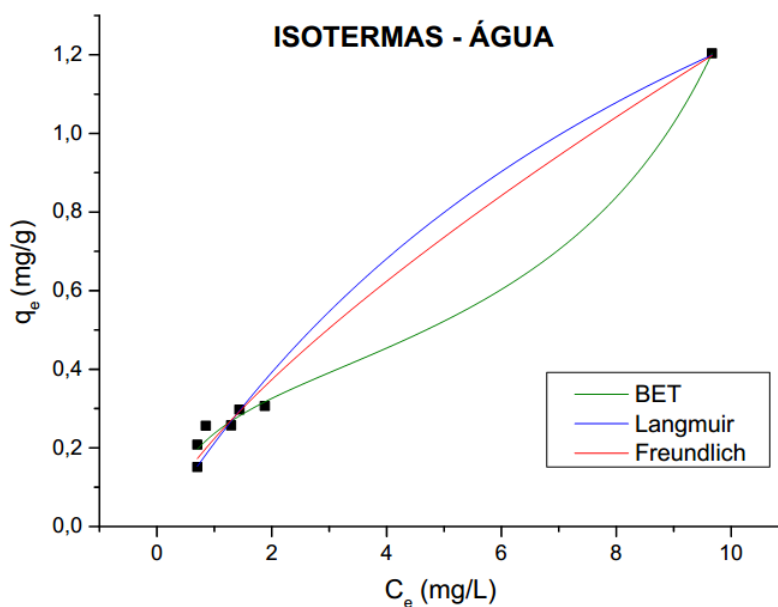
A Figura 25 e Tabela 2 trazem os resultados para o meio aquoso contendo concentração de 5 mg/L de cobre. Foram testados três modelos de isotermas: Langmuir, Freundlich e Brunauer, Emmet e Teller (BET). Optou-se pela utilização dos modelos em suas formas não lineares pois o modelo BET utilizado possui três graus de liberdade, o que inviabilizaria sua linearização (EBADI, et al. 2009). A observação da distribuição dos dados amostrais sugere que a utilização de uma função sigmoidal seria a mais apropriada para descrever os dados, o que se confirmou a partir dos resultados do coeficiente de correlação observados na Tabela 2 que indicam que o modelo que melhor descreve os dados neste meio é o BET.

De acordo com a classificação de Brunauer et al. (1940), a curva obtida para o meio aquoso se assemelha com o Tipo II. Isso indica que a adsorção possa estar ocorrendo em mais de uma camada por conta de uma concentração de adsorvato alta o suficiente, fazendo com que esse fenômeno possa continuar ocorrendo mesmo depois de formada uma monocamada inicial (MATHLOUTHI E ROGÉ, 2003). Além disso, a utilização desse modelo pode trazer também outras importantes informações acerca do processo adsorptivo estudado. Uma isoterma do Tipo II geralmente está associada a materiais não porosos ou com a presença de poros maiores que as dimensões dos microporos (ANOVITZ, 2015). Essa informação está de acordo com as imagens de MEV que confirmam uma camada externa pouco porosa do material que, quando associada à própria característica hidrofóbica do PVDF, pode estar dificultando a entrada da água para dentro dos poros internos do material. A capacidade máxima de adsorção (q_{max}) encontrada foi de 0,361 mg Cu/g, que pode ser considerada baixa quando comparada a outros trabalhos utilizando argila pura para a adsorção de cobre (VELI, 2007; JIANG, 2010). Bhattacharyya (2005), obteve q_{max} de 7,1 mg/g para argila montmorilonita. Isso pode estar diretamente associado às características morfológicas e hidrofóbicas já mencionadas do material. Parte disso pode ser explicado por conta do próprio material, dimensões das esferas e dificuldade de vencer a barreira da tensão superficial na esfera.

Tabela 2 - Valores dos parâmetros dos modelos de isotermas em meio aquoso

Água - Isotermas					
Langmuir		Freundlich		BET	
$q_{\max}$ (mg/g)	2,592	k_f	0,224	K_L (L/mg)	0,073
K_L (L/mg)	0,089	$1/n$	0,740	K_s (L/mg)	1,439
R^2	0,9809	R^2	0,9884	$q_{\max}$ (mg/g)	0,361
				R^2	0,9923

Figura 25 – Aplicação dos modelos de isotermas de adsorção em meio aquoso



A Figura 26 e Tabela 3 apresentam os resultados encontrados para o meio contendo água/etanol (95/5). Novamente o modelo BET se mostrou o mais adequado para a descrição dos dados, apesar de que o modelo de Langmuir também apresentou coeficiente de correlação parecido, o que pode indicar uma maior concordância com curvas do Tipo I, conforme classificação de Brunauer et al. (1938). No entanto, apesar da curva para o modelo BET não se comportar de maneira clara como sendo do Tipo

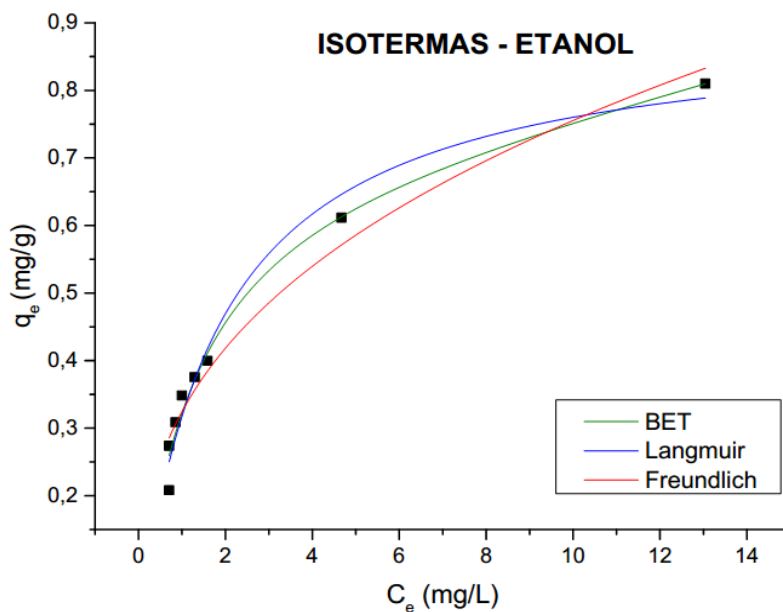
II, observa-se que ela não alcança um “*plateau*” de q_e bem definido, como ocorre nas curvas de Tipo I ou Langmuir. Isso pode indicar que o processo não ocorre para a formação de uma monocamada e que a curva também poderia se comportar como uma de Tipo II em concentrações bem acima daquelas testadas. O meio pode ter muita influência no processo, pois a água pura pode encontrar mais dificuldade em penetrar nos poros da esfera o que limitaria a aproximação dos íons de cobre aos sítios de adsorção. Isso pode fazer com que houvesse uma saturação dos sítios de adsorção mais rápida para o meio aquoso o que pode explicar a diferença na forma das duas curvas.

Tabela 3 - Valores dos parâmetros dos modelos de isotermas em meio aquoso

Etanol - Isotermas					
Langmuir		Freundlich		BET	
$q_{\max}$ (mg/g)	0,899	k_f	0,324	K_L (L/mg)	0,013
K_L (L/mg)	0,546	$1/n$	0,367	K_s (L/mg)	0,772
R^2	0,9754	R^2	0,9600	$q_{\max}$ (mg/g)	0,724
				R^2	0,9799

Outro aspecto importante que pode estar relacionado à hidrofobicidade do material é a capacidade máxima de adsorção. Para o modelo de BET aplicado ao meio etanólico, a capacidade máxima encontrada foi de 0,724 mg Cu/g enquanto que para a água, o valor encontrado foi de 0,361 mg Cu/g. Estes dados novamente podem estar relacionados com a hidrofobicidade do material que dificulta a chegada dos íons de cobre aos sítios de adsorção. Cabe ressaltar que estes valores estão abaixo do encontrado em adsorventes comerciais de baixo custo como carvão ativado e a própria argila (KRSTIC, 2018). Parte disso por conta do próprio material, dimensões das esferas e dificuldade de vencer a barreira da tensão superficial na esfera.

Figura 26 – Aplicação dos modelos de isotermas de adsorção em meio água/etanol (95/5)



5.8. Cinética de adsorção

A cinética de adsorção também foi avaliada para se verificar como a adsorção se comporta ao longo do tempo. Os resultados podem ser observados nas Figuras 27 e 28.

Foram testados dois modelos cinéticos, o de pseudo-primeira ordem (Figura 29) e o de pseudo-segunda ordem (Figura 30). Os parâmetros das equações podem ser observados na Tabela 4.

Figura 27 – Resultados do teste de cinética de adsorção para o meio aquoso.

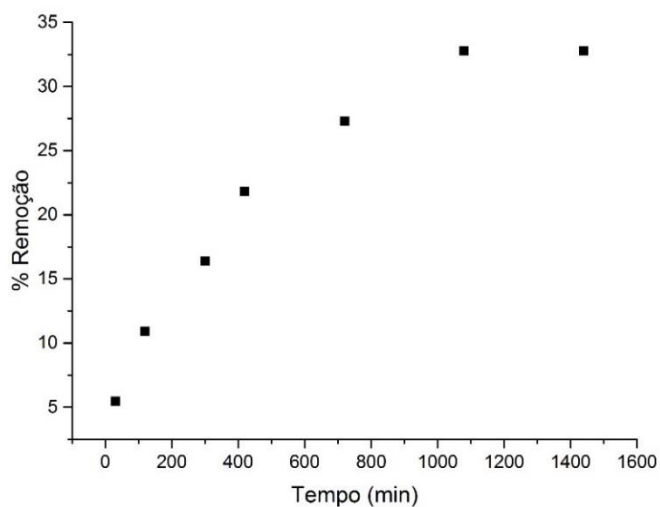
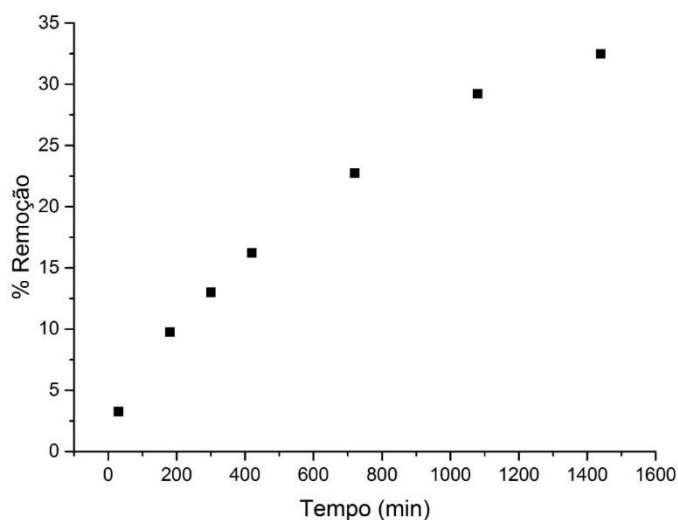


Figura 28 - Resultados do teste de cinética de adsorção para o meio água/etanol (95/5).



Em ambos os meios se observou que a reação de adsorção leva um tempo relativamente longo para alcançar a estabilização. No caso da água (Fig. 27), esse tempo está entre 15 e 18 horas. No meio etanólico (Fig. 28), observa-se a ausência de um *plateau* o que pode indicar que mesmo após 24h, a adsorção ainda possa estar ocorrendo. Essa adsorção lenta pode estar relacionada, novamente, à hidrofobicidade do material, o que dificulta a aproximação dos íons de cobre aos sítios de adsorção. Tal comportamento condiz com os resultados obtidos pela avaliação das isotermas, que indicaram baixas capacidades de adsorção do material.

Figura 29 – Aplicação do modelo cinético de pseudo-primeira ordem para o meio aquoso e água/etanol (95/5)

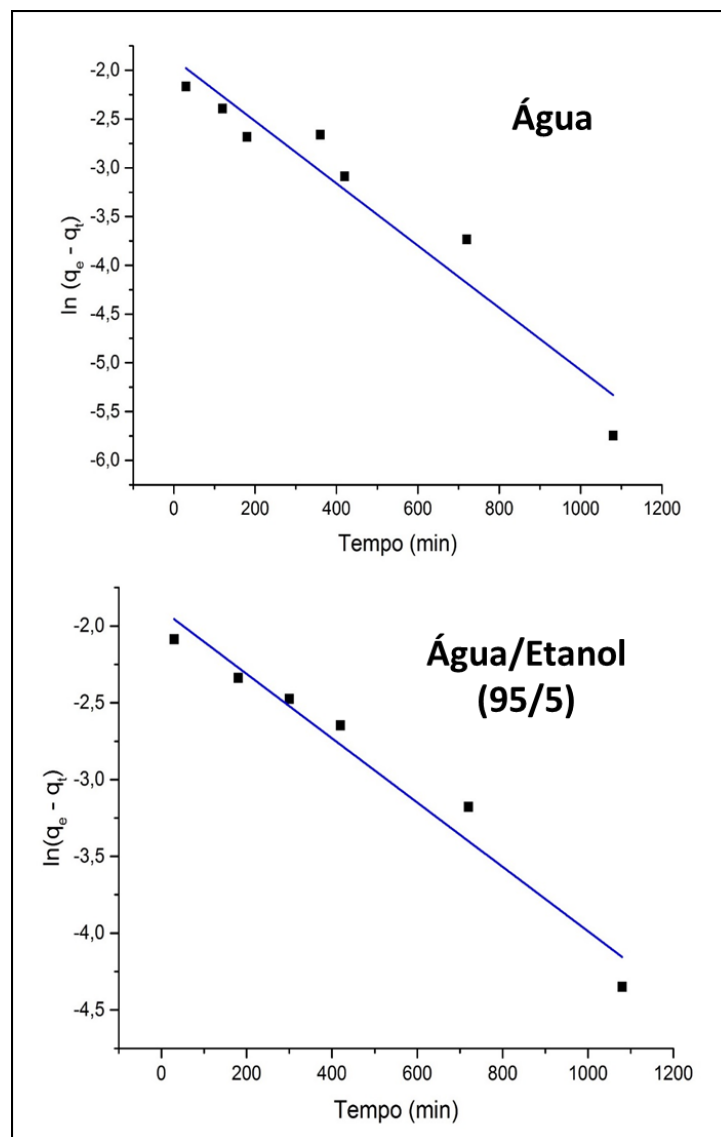
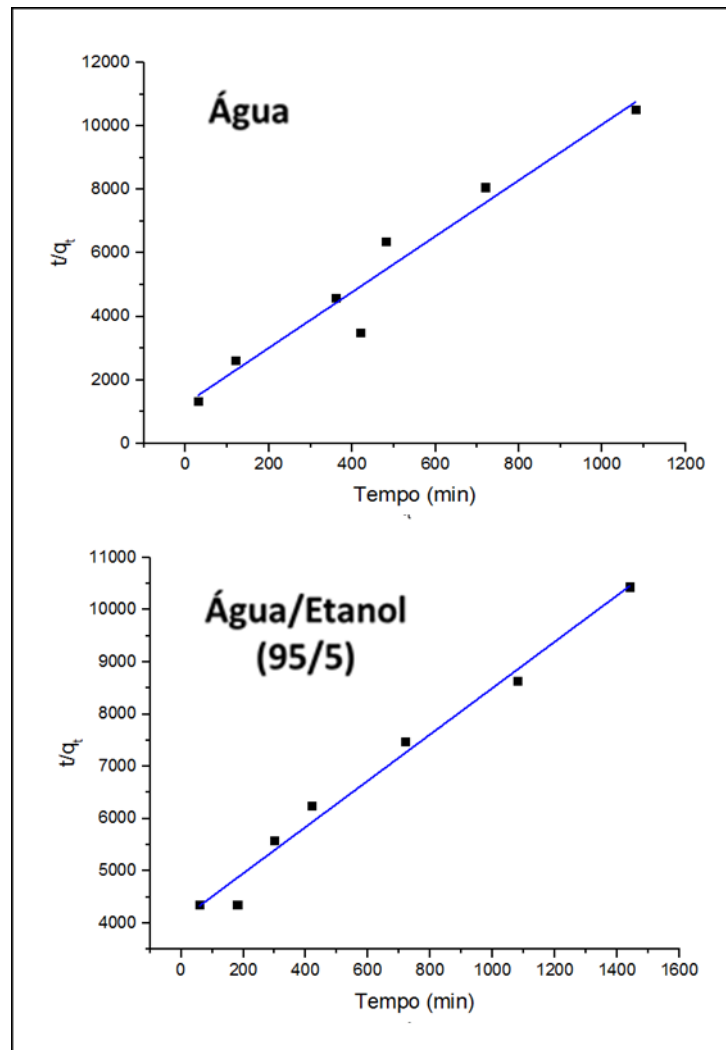


Tabela 4 – Parâmetros dos modelos cinéticos aplicados

Modelo	Meio	Parâmetros	
Pseudo-primeira ordem	Água	k_1 (min^{-1})	$3,19 \times 10^{-3}$
		R^2	0,930
Pseudo-segunda ordem	Água/etanol (95/5)	k_2 (min^{-1})	$2,09 \times 10^{-3}$
		R^2	0,962
Pseudo-segunda ordem	Água	k_1 (min^{-1})	$1,05 \times 10^{-4}$
		R^2	0,976
Pseudo-segunda ordem	Água/etanol (95/5)	k_2 (min^{-1})	$5,51 \times 10^{-5}$
		R^2	0,987

Figura 30 – Aplicação do modelo cinético de pseudo-segunda ordem para o meio aquoso e água/etanol (95/5)

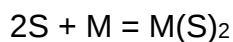


Em ambos os casos, o modelo de pseudo-segunda ordem se mostrou mais adequado para descrever os dados experimentais. Para o meio aquoso, observou-se índice de correlação de 0,976 para PSO contra 0,930 para PPO. No meio etanólico, encontrou-se 0,984 contra 0,962.

A seguir estão algumas premissas que regem os modelos cinéticos de segunda ordem (LARGITTE, 2016):

- a sorção ocorre apenas em sítios localizados e não há interação entre os íons;
- a energia de adsorção não depende da cobertura da superfície;
- a capacidade máxima de adsorção corresponde a uma monocamada de adsorvato na superfície do adsorvente;

- a concentração do metal é constante.
- a adsorção do metal obedece por uma equação de segunda ordem e pode ser vista como:



Sendo que S representa os sítios de adsorção e M o adsorvato.

O modelo de pseudo-segunda ordens é baseado na premissa de que a etapa mais lenta da reação é a adsorção em si e não as etapas anteriores de difusão no meio externo ou nos poros. Ho e MCKay avaliam que o de pseudo-segunda ordem em especial está mais relacionado com a quimissorção.

5.9. Aplicação e ensaios em coluna

Para estudar a viabilidade de aplicação desse material, foram feitos testes de adsorção de cobre presente em cachaças comerciais. Estes testes foram realizados através da passagem do líquido por colunas de adsorção contendo o adsorvente de forma compactada.

Antes dos testes, foram determinadas, por espectroscopia de absorção atômica, as quantidades de cobre presentes nas amostras. Os resultados estão apresentados na Tabela 5.

Na amostra A foi encontrada uma quantidade média de cobre de 1,80 mg/L. A Instrução Normativa MAPA nº 15, de 31.03.2011 estabelece concentração limite de 5,00 mg/L. Essa quantidade ainda atende os níveis de concentração máximo de 2,00 mg/L permitidos por diversos países, o que é importante quando a cachaça se destina à exportação (LIMA et al., 2009). Na amostra B, que foi intencionalmente contaminada com cobre, se observou uma concentração média de 6,96 mg/L.

Por fim a amostra C apresentou naturalmente uma concentração de cobre de 6,56 mg/L, o que se encontra acima dos limites permitidos pela legislação brasileira. Por se tratar de uma cachaça artesanal, essa bebida pode ter sido produzida em recipientes de cobre. Quando produzida em recipientes de outros materiais como aço inox, há a formação de componentes sulfurados, o que pode diminuir muito a

qualidade organoléptica da bebida. O cobre possui a capacidade de catalisar algumas reações químicas durante o processo de destilação, o que contribui para a eliminação de odores desagradáveis durante sua produção. No entanto, a formação de “azinhavre” $[\text{CuCO}_3\text{Cu}(\text{OH})_2]$ nas paredes internas dos alambiques podem ser dissolvidas pelos vapores alcoólicos ácidos e contaminar o destilado e deixar os níveis de cobre acima dos limites permitidos pela legislação (AZEVEDO et al, 2003).

Tabela 5 – Concentração de cobre inicial das amostras testadas

	Concentração Inicial (mg/L)
Amostra A	1,80 ($\pm 0,34$)
Amostra B	6,96 ($\pm 0,79$)
Amostra C	6,56 ($\pm 0,72$)

As três amostras foram submetidas aos testes de adsorção através da passagem dos líquidos por uma coluna contendo o material adsorvente. Foram realizados dois testes distintos: um deles contendo as esferas inteiras e outros em que as esferas foram cortadas ao meio. Esse corte se fez necessário para se avaliar se a camada externa mais densa formada durante a produção das esferas poderia realmente estar interferindo no processo de adsorção. Nestes testes buscou-se utilizar uma vazão baixa, por isso a trompa de vácuo foi utilizada ao invés de uma bomba de vácuo que faria com que o tempo de permanência do líquido na coluna fosse muito baixo. Foram utilizados 10 mL por amostra e a vazão média constatada foi de 0,5 mL/min. Os resultados podem ser observados na Tabela 6.

Tabela 6 – Resultados dos testes de adsorção em coluna

	Esferas inteiras		Esferas cortadas	
	Concentração Final (mg/L)	% de Remoção	Concentração Final (mg/L)	% de Remoção
Amostra A	1,44 ($\pm 0,26$)	20,00	0,80 ($\pm 0,14$)	55,56
Amostra B	5,16 ($\pm 0,65$)	25,86	3,20 ($\pm 0,51$)	54,02
Amostra C	4,96 ($\pm 0,56$)	24,39	3,04 ($\pm 0,34$)	53,66

Para as colunas contendo as esferas inteiras verificou-se taxas de remoção médias que variaram entre 20 e 25%. Para a amostra A, foi obtido uma concentração final de 1,44 mg/L o que equivale a uma taxa de remoção de 20,00%. Para a Amostra B, a concentração final obtida foi de 5,16 mg/L com uma remoção de 25,86%. Essa amostra era a que inicialmente possuía maior concentração inicial de cobre e a remoção não foi suficiente para enquadrar a bebida dentro dos padrões definidos pela legislação vigente. Para a Amostra C, foi encontrada uma concentração final de 4,96 mg/L e uma porcentagem de remoção média de 24,39%.

Com o simples corte dessas esferas foram observadas taxas de remoção médias entre 53 e 56%. Esses valores são mais que o dobro encontrado para as esferas inteiras. Para a amostra A, foi obtido uma concentração final de 0,80 mg/L o que equivale a uma taxa de remoção de 55,56%. Para a Amostra B, a concentração final obtida foi de 3,20 mg/L com uma remoção de 54,02%. Dessa vez, esta bebida poderia ser enquadrada dentro da legislação vigente e ser considerada segura para consumo. Já na Amostra C, foi encontrada uma concentração final de 3,04 mg/L e uma porcentagem de remoção média de 53,66%.

Com as esferas cortadas, foi observado durante o experimento que o líquido conseguia molhar mais facilmente todo material presente, enquanto que nos experimentos em que foram utilizadas esferas inteiras, havia uma tendência do líquido em percolar por caminhos preferenciais, o que pode reduzir a eficiência do material. Como menor influência da camada densa na superfície das esferas, o líquido teve maior facilidade de penetração no interior das esferas e como consequência atingiu mais sítios de adsorção o que explica a maior eficiência de remoção nesse caso.

Apesar de não remover totalmente os íons de cobre, o uso do material se mostrou eficiente para enquadrar as três amostras dentro dos padrões de legislação vigentes no Brasil. A remoção total do elemento pode não ser desejável, pois pode afetar a qualidade sensorial da bebida (PINHEIRO, 2010).

6. Conclusão

Os resultados obtidos mostraram que as esferas obtidas tem potencial para adsorção de íons de cobre em água e meio etanólico (água/etanol (95/5)).

Dados de difratometria de raios X das amostras mostraram a presença de picos característicos da argila o que demonstrando a incorporação da argila no compósito. A estabilidade térmica das amostras foi verificada por termogravimetria e se mostrou termicamente estável até aproximadamente 200 °C.

Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) mostraram que as esferas apresentam uma estrutura interna porosa com uma camada superficial externa mais densa que, quando aliada à hidrofobicidade do PVDF, se mostrou determinante nos processos de adsorção por batelada.

Os testes de adsorção mostraram que quanto maior a quantidade de argila na amostra maior era a adsorção dos íons de cobre, devido a maior quantidade de sítios de adsorção disponíveis. A mesma tendência foi observada para os ensaios onde foi variada apenas a quantidade de adsorvente

A influência do meio na adsorção também se apresentou como sendo muito relevante. Em todos os testes, o meio etanólico mostrou ser mais eficiente, algumas vezes apresentando quase o dobro da capacidade de adsorção em relação à água deionizada, considerando-se as mesmas condições em todos os outros parâmetros.

Em relação às isotermas de adsorção, se observou que o modelo BET melhor descreveu os dados obtidos através dos experimentos. Isso pode estar indicando que a adsorção ocorre em multicamada e que também pode estar ocorrendo em uma superfície não porosa ou que possui poros maiores que as dimensões dos microporos, o que foi verificado pela análise das imagens de MEV.

A aplicação das esferas na adsorção de íons de cobre presente em cachaças mostrou-se viável. Uma maior adsorção ocorreu quando as esferas foram cortadas ao meio. Isso pode ter ocorrido devido à redução da influência da camada externa, o que aumentaria o acesso dos íons aos sítios de adsorção. Para a cachaça artesanal, a qual havia um teor de cobre mais alto que o permitido pela legislação, conseguiu-se

retirar uma média de 54% dos íons. A não retirada dos íons em sua totalidade pode ser interessante para manter as características organolépticas da bebida.

REFERÊNCIAS

- ALMEIDA, C. A. P. **Caracterização do lutito barro branco e avaliação de sua capacidade como adsorvente de corantes usando o azul de metileno como modelo**. 2005. 179 f. tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, 2005.
- ALTIN, O.; OZBELGE, O. H.; DOGU, T. Effect of pH, flow rate and concentration on the sorption of Pb and Cd on montmorillonite: I. Experimental. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 74, n. 12, p. 1131-1138, 1999.
- ALVES, A. C. M. **Avaliação do tratamento de efluentes líquidos contendo cobre e chumbo por adsorção em carvão ativado**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Alagoas, 2007.
- ALVES, F. C. **Estudo dos processos de adsorção utilizando argilas como adsorvente para a remoção do corante verde malaquita**. Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Lavras, 2013.
- ANOVITZ, L. M.; COLE, D. R. Characterization and analysis of porosity and pore structures. **Reviews in Mineralogy and Geochemistry**, v. 80, n. 1, p. 61-164, 2015.
- ARAUJO, A. L. P. de et al. Adsorção de Ni^{2+} e Zn^{2+} em argila calcinada: Estudo de equilíbrio em coluna de leito fixo. **Cerâmica**, São Carlos, v. 59, p.382-388, 2013.
- ATKINS, P. **Physical Chemistry**. New York: W.H. Freeman and Company, 2009.
- AZEVEDO, S. et al. Levantamento da contaminação por cobre nas aguardentes de cana-de-açúcar produzidas em Minas Gerais. **Ciência e Agrotecnologia**, v. 27, n. 3, p. 618-624, 2003.
- BHATTACHARYYA, K. G.; GUPTA, S. S. Kaolinite, montmorillonite, and their modified derivatives as adsorbents for removal of Cu (II) from aqueous solution. **Separation and purification Technology**, v. 50, n. 3, p. 388-397, 2006.
- BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. **Journal of the American chemical society**, v. 60, n. 2, p. 309-319, 1938.
- COONEY, D. O. **Adsorption Design for Wastewater Treatment**. Florida: CRC Press, 1999.

DILLON, D. R. et al. On the structure and morphology of polyvinylidene fluoride–nanoclay nanocomposites. **Polymer**, London, v. 47, n. 5, p.1678-1688, fev. 2006.

DO, D. D. et al. **Adsorption analysis: equilibria and kinetics**. London: Imperial college press, 1998.

DOGAN, M.; ALKAN, M.; DEMIRBAS, Ö. Adsorption kinetics of maxilon blue GRL onto sepiolite. **Chemical Engineering Journal**, v. 124, p. 89-101, nov. 2006.

DOMINGUES, V. M. F. **Utilização de um produto natural (cortiça) como adsorvente de pesticidas piretróides em águas**. 2005. 224 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, 2005.

EBADI, A. MOHAMMADZADEH, J. What is the correct form of BET isotherm for modeling liquid phase adsorption? **Adsorption**, v. 15, p. 65-73, 2007.

GAETKE, L. M.; CHOW-JOHNSON, H. S.; CHOW, C. K. Copper: toxicological relevance and mechanisms. **Archives of toxicology**, v. 88, n. 11, p. 1929-1938, 2014.

GARBIN, R.; BOGUSZ, S.; MONTANO, M. Níveis de cobre em amostras de cachaça produzidas na região noroeste do Rio Grande do Sul, Brasil. **Ciência Rural**, v. 35, n. 6, 2005.

GU, A.; LIANG, G. Thermal degradation behaviour and kinetic analysis of epoxy/montmorillonite nanocomposites. **Polymer Degradation and Stability**, v. 80, n. 2, p.383-391, 2003

GUNATILAKE, S. K. Methods of Removing Heavy Metals from Industrial Wastewater. **Journal of Multidisciplinary Engineering Science Studies**, v.1, p. 12-18, 2015.

HE, Z. L.; YANG, X. E.; STOFFELLA, P. J. Trace elements in agroecosystems and impacts on the environment. **Journal of trace elements in medicine and biology**, v. 19, n. 2-3, p. 125-140, 2005.

HIRSCHINGER, J. et al. Chain dynamics in the crystalline α -phase of poly (vinylidene fluoride) by two-dimensional exchange deuteron NMR. **Macromolecules**, v. 24, n. 9, p. 2428-2433, 1991.

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.

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

JIANG, J.-Q.; ZENG, Z.; PEARCE, P. Preparation and use of modified clay coagulants for wastewater treatment. **Water, air, and soil pollution**, v. 158, n. 1, p. 53-65, 2004.

JIANG, M. et al. Adsorption of Pb (II), Cd (II), Ni (II) and Cu (II) onto natural kaolinite clay. **Desalination**, v. 252, n. 1-3, p. 33-39, 2010.

JIMENEZ, R. S.; BOSCO, S. M.; CARVALHO, W. A. Remoção de metais pesados de efluentes aquosos pela zeólita natural escolecita – influência da temperatura e do pH na adsorção em sistemas monoelementares. **Química nova**, São Paulo, v. 27, n. 5, p. 734-738, 2004.

KANG, G.; CAO, Y. Application and modification of poly (vinylidene fluoride)(PVDF) membranes—a review. **Journal of Membrane Science**, v. 463, p. 145-165, 2014.

KRSTIĆ, V.; UROŠEVOĆ, T.; PEŠOVSKI, B. A review on adsorbents for treatment of water and wastewaters containing copper ions. **Chemical Engineering Science**, v. 192, p. 273-287, 2018.

LARGITTE L.; PASQUIEUR, R. A review of the kinetics adsorption models and their application to the adsorption of lead by an activated carbon. **Chemical Engineering Research and Design**, v.109, p. 495-504, 2016.

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

MARIA DE LIMA, J. Efeito de substâncias empregadas para remoção de cobre sobre o teor de compostos secundários da cachaça. **Química Nova**, v. 32, n. 4, p. 845-848, 2009.

LIU, F. HASHIM, N. LIU, Y. ABED, M. LI, K. Progress in the production and modification of PVDF membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 375, n. 1–2, p. 1-27, 2011.

LOVINGER, A. J. **Developments in Crystalline Polymers**. London: Applied Science Publishers, 1982.

MATHLOUTHI, M.; ROGE, B. Water vapour sorption isotherms and the caking of food powders. **Food Chemistry**, v. 82, n. 1, p. 61-71, 2003.

MCKAY, G. **Use of Adsorbents for the Removal of Pollutants from Wastewaters**. Boca Raton: CRC Press, 1996.

MUNARI, S. BOTTINO, A. CAPANNELLI, G. Casting and performance of polyvinylidene fluoride based membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 16, p. 181-193, 1983.

MUNIRASU, S. et al. Intrinsically superhydrophobic PVDF membrane by phase inversion for membrane distillation. **Desalination**, v. 417, p. 77-86, 2017.

NASCIMENTO, R. F. et al. **Adsorção: Aspectos Teóricos e Aplicações Ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014.

PENG, B. et al. Facile surface modification of PVDF microfiltration membrane by strong physical adsorption of amphiphilic copolymers. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 130, n. 5, p. 3112-3121, 2013.

RUTHVEN, D. M. **Principles of Adsorption and Adsorption Process**. New York: John Wiley & Sons, 1984.

SENCADAS, V. J. **Influência das condições de processamento na morfologia e fases cristalinas do PVDF e nas transições de fase do copolímero P(VDF-TrFE)**. 115 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade de Moinho – Uminho, Gualtar, 2005.

SILVA JR, B. F. et al. Preparação do carvão ativado a partir do carvão vegetal e sua avaliação no processo de adsorção do cobre presente em cachaça artesanal. 2017.

SILVA, R. P. **Remoção de metais pesados em efluentes sintéticos utilizando vermiculita como adsorvente**. *Tese de Doutorado*. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2010

SILVANO, J. et al. Effect of reprocessing and clay concentration on the degradation of polypropylene/montmorillonite nanocomposites during twin screw extrusion. **Polymer degradation and stability**, v. 98, n. 3, p. 801-808, 2013.

SING, K.. The use of nitrogen adsorption for the characterisation of porous materials. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 187, p. 3-9, 2001.

TAN, K. L.; HAMEED, B. H. Insight into the adsorption kinetics models for the removal of contaminants from aqueous solutions. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 74, p. 25-48, 2017.

TCHOUNWOU, P. B. et al. Heavy metal toxicity and the environment. In: **Molecular, clinical and environmental toxicology**. Springer, Basel, 2012. p. 133-164.

TIWARI, V.; SRIVASTAVA, G. Structural, dielectric and piezoelectric properties of 0–3 PZT/PVDF composites. **Ceramics International**, Kidlington, v. 41, n. 6, p.8008-8013, jul. 2015.

UDDIN, M. K. A review on the adsorption of heavy metals by clay minerals, with special focus on the past decade. **Chemical Engineering Journal**, v. 308, p. 438-462, 2017.

VASCONCELLOS, M. C.; PAGLIUSO, D.; SOTOMAIOR, V. S. Fitorremediação: Uma proposta de descontaminação do solo. **Estudos de Biologia**, v. 34, n. 83, 2012.

VELI, S.; ALYÜZ, B.. Adsorption of copper and zinc from aqueous solutions by using natural clay. **Journal of hazardous materials**, v. 149, n. 1, p. 226-233, 2007.

WANKAT, P. C. **Separation Process Engineering**. Upper Saddle River: Prentice Hall, 2011.

ZADOROSNY, L. **Produção e caracterização de nanocompósitos PVDF/argila e PVDF/zeólita obtidos pela técnica de fiação por sopro em solução para remoção de metais**. 150 f. Tese (Doutorado) - Curso de Ciências dos Materiais, Unesp, Ilha Solteira, 2017.

ZHANG, L. et al. Formation of superhydrophobic microspheres of poly (vinylidene fluoride–hexafluoropropylene)/graphene composite via gelation. **Langmuir**, v. 27, n. 14, p. 8943-8949, 2011.

ZHAO, D.; YU, Y.; CHEN, J. Treatment of lead contaminated water by a PVDF membrane that is modified by zirconium, phosphate and PVA. **Water research**, v. 101, p. 564-573, 2016.

ZHENG, J. et al. Polymorphism control of poly (vinylidene fluoride) through electrospinning. **Macromolecular Rapid Communications**, v. 28, n. 22, p. 2159-2162, 2007.

ZULFIQAR, S. et al. Study of the thermal degradation of polychlorotrifluoroethylene, poly (vinylidene fluoride) and copolymers of chlorotrifluoroethylene and vinylidene fluoride. **Polymer Degradation and Stability**, v. 43, n. 3, p. 423-430, 1994.