

## CINÉTICA DE ADSORÇÃO DE MEMBRANAS DE PVDF/RGO PARA REMOÇÃO DE CORANTES EM MEIO ETANOICO

Gabriel C. Dias<sup>1,\*</sup>, Fabrício C. Tanaka<sup>2</sup>, Alex O. Sanches<sup>2</sup>, Thuany G. Maraschin<sup>3</sup>, Nara R. S. Basso<sup>3</sup>, Mirian C. dos Santos<sup>4</sup>, Luiz F. Malmonge<sup>2</sup>

- 1) Universidade Estadual Paulista (UNESP), Faculdade de Ciência e Tecnologia, Departamento de Física, Pres. Prudente, São Paulo, Brasil;
- 2) Universidade Estadual Paulista (UNESP), Faculdade de Engenharia, Grupo de Polímeros, Departamento de Física e Química, Ilha Solteira, São Paulo, Brasil;
- 3) Escola Politécnica, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul (PUCRS), Rio Grande do Sul, Brasil.
- 4) Universidade Estadual Paulista (UNESP), Departamento de Química Analítica, Físico-química e Química Inorgânica Instituto de Química de Araraquara, São Paulo, Brasil

Autor para correspondência: [gc.dias@unesp.br](mailto:gc.dias@unesp.br)

Recibido: Diciembre de 2024; Aceptado: Enero 2025

### RESUMEN

Debido a la considerable cantidad de residuos de difícil separación generados por el hombre, en/por las actividades industriales textiles, la preocupación por la preservación del medio ambiente ha cobrado gran relevancia en el debate científico. Desde esta perspectiva, se destaca la producción de membranas poliméricas de micro y nanofibras utilizadas en la remediación de contaminantes. En este trabajo, a través de una metodología fácil y rápida para la producción de micro y nanofibras de poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF) con la incorporación de Óxido de Grafeno Reducido (RGO), utilizando un aerógrafo comercial para eliminar colorantes. Se realizaron caracterizaciones como microscopía electrónica de barrido (SEM-FEG) y humectabilidad por ángulo de contacto, además de estudios cinéticos para remoción del colorante Azul de Metileno (AM) y Rodamina (RD), ambos en una mezcla agua/etanol. La técnica SEM-FEG mostró muestras con gran cantidad de fibras lisas, uniformes, cilíndricas y poco aglomeradas, cuyos diámetros fueron menores a 100 nm. En cuanto a las pruebas de adsorción, las membranas dependieron del RGO incorporado a ambos medios, alcanzando un tiempo de equilibrio de 120h. En cuanto al análisis del modelo cinético isotérmico, para el medio agua/etanol, el modelo de Langmuir, Freundlich y Dubinin-Radushkevich describe mejor el proceso de adsorción.

**Palabras clave:** Adsorción, Colorante, PVDF, RGO, Aerógrafo, Nanofibras.

### ABSTRACT

Due to the considerable amount of difficult-to-separate waste generated by men, in/by textiles industrial activities, the concern for preserving the environment has gained great relevance in the scientific debate. From this perspective, the production of polymeric micro and nanofiber membranes used in the remediation of contaminants stands out. In this work, through an easy and fast methodology for the production of micro and nanofibers of poly(vinylidene fluoride) (PVDF) with the incorporation of Reduced Graphene Oxide (RGO), using a commercial airbrush to eliminate colorants. Characterizations such as electron barid microscopy (SEM-FEG) and contact angle humidity will be carried out, in addition to kinetic studies to remove the colorant Methylene Blue (AM) and Rhodamine (RD), both in a water/ethanol mixture. The SEM-FEG technique showed samples with a large number of smooth, uniform, cylindrical and slightly agglomerated fibers, whose diameters were smaller than 100 nm. Regarding the adsorption probes, the membranes depend on RGO incorporated into both media, reaching an equilibrium time of 120h. Regarding the analysis of the isothermal kinetic model, for the water/ethanol medium, the Langmuir, Freundlich and Dubinin-Radushkevich model best describes the adsorption process.

**Keywords:** Adsorption, Dye, PVDF, RGO, Airbrush, Nanofibers.

## INTRODUÇÃO

A contaminação de efluentes causada pelo homem por contaminantes tóxicos tornou-se uma preocupação socioambiental comum e atual, uma vez que esses materiais se encontram dissolvidos, muito provavelmente devido ao seu aumento, bem como à difícil separação deles e de seus compostos, utilizados na agropecuária, agricultura e para obtenção das mais diversas tecnologias de ponta, o que favorece uma gama de poluentes orgânicos e inorgânicos que atingem eventualmente, por conta do manuseio e descarte inadequado, o topo da cadeia alimentar e, consequentemente, a saúde humana [1-10]. Ao longo do tempo, surgiu uma necessidade iminente no desenvolvimento de tecnologias voltadas para a área de separação e remoção desses contaminantes. Nesse sentido, a utilização de materiais com propriedades adsorventes torna-se uma alternativa para remoção de tais poluentes. O processo de adsorção consiste na migração de um componente em uma fase líquida ou gasosa para uma outra fase, tendo como força motriz a diferença de suas concentrações com o material responsável (o adsorvente), devido a interações químicas e físicas, pela remoção do componente contaminante [11-23].

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

## EXPERIMENTAÇÃO

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

O Óxido de Grafeno Reduzido (RGO) foi adquirido do Laboratório de Organometálicos e Resinas LOR/Escola Politécnica/PUCRS, junto ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais (PGETEMA). O grafite precursor, Grafine 99200, menor tamanho de grão 75 µm, foi obtido na empresa Nacional de Grafite Ltda. Os reagentes utilizados foram Ácido Sulfúrico (97%), Ácido Nítrico (65%), ambos adquiridos da Química Moderna, Ácido Clorídrico (99%) via Merck e Clorato de Potássio (PA), adquirido na empresa Vetec, também utilizados conforme recebidos[24,25]. O óxido de grafeno foi obtido a partir do método de Staudenmaier<sup>16</sup>. E o Óxido de Grafeno Reduzido foi obtido por meio da redução térmica em forno de aquecimento, sendo que o pó de Óxido de Grafeno Reduzido (RGO) foi utilizado conforme recebido.

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

Primeiramente, em um bêquer, uma solução de 5 mL foi preparada para a dispersão do pó de RGO, nas concentrações de 1, 3 e 5 mg em 10mL de DMF, antes de adicionar na solução de PVDF. A dispersão resultante foi sonicada durante 20 min em intervalos intercalados de 5 min. Após esse processo, verteu-se a solução com a dispersão no bêquer contendo o PVDF dissolvido. A concentração da solução final de PVDF-RGO/DMF foi mantida em 20% (m/V), como otimizado na primeira parte do trabalho. Essa solução foi mantida sob agitação magnética à temperatura ambiente até sua homogeneização e, em seguida, adicionada ao aerógrafo para obtenção das membranas.

Para concentrações acima de 5mg, o método de obtenção das membranas, devido às baixas taxas de alimentação, apresentou sucessivos entupimentos, os quais, principalmente para a dispersão do RGO, não permitiram a incorporação de RGO [26]. A Figura 1 apresenta um fluxograma do processo de obtenção das membranas.



Figura 1. Fluxograma do processo de obtenção das membranas de PVDF/RGO.

As análises de MEV-FEG (Microscopia Eletrônica de Alta Resolução) foram realizadas em um aparelho da marca JEOL, modelo JSM-7500F, com *software* de operação PC-SEM v 2, 1, 0, 3, equipado com detectores de elétrons secundários, retroespalhados e de análise química (Energy Dispersive Spectroscopy – EDS) da marca Thermo Scientific, modelo Ultra Dry, com *software* de operação NSS 2.3. As medidas foram realizadas no Laboratório Multusuário de Análises Químicas do Instituto de Química da Unesp, Campus de Araraquara. O diâmetro médio das micro-nanofibras nas micrografias foi calculado utilizando-se um programa de análise de imagens, denominado *ImageJ* 1.45, de origem gratuita.

**Estudo de adsorção.** Os experimentos de adsorção de AM e RD nas membranas de PVDF/RGO foram realizados em batelada. Para a realização dos ensaios, primeiramente determinou-se o pH ideal para a condução dos testes de adsorção através do potencial de carga zero (PCZ). E, após a realização dos testes de absorção, a quantidade dos contaminantes adsorvidos no material foi determinada por espectrofotometria de absorção molecular na região do ultravioleta-visível (espectrometria UV-Vis). Para determinar a absorbância das soluções, foi utilizado um Espectrômetro UV-VIS Shymadzu, do Grupo de Compósitos e Nanocompósitos Híbridos (GCNH) da Unesp, Campus de Ilha Solteira.

A determinação do PCZ foi realizada a partir do método potenciométrico. Foram preparadas soluções aquosas de 5mL com pH inicial de 1-12. Utilizou-se hidróxido de sódio (NaOH) para os pH's básicos e ácido clorídrico (HCl) para os pHs ácidos. Aproximadamente 22 mg de amostra de PVDF/RGO (5mg) (m/m) foram adicionados a cada uma das soluções (que ficaram sobre uma mesa de agitação), com velocidade de rotação de 60 rpm por 24 horas. Foram realizados testes em meio aquoso e em uma mistura de água e etanol na proporção 90/10. Após esse processo, os valores de pH finais das soluções foram medidos com o pHmetro da Gehaka, modelo PG 1.800, do Grupo de Compósitos e Nanocompósitos Híbridos (GCNH) da Unesp, Campus de Ilha Solteira. Construiu-se o gráfico pH final pelo pH inicial. O PCZ é o ponto onde a curva experimental de pH final x pH inicial encontra a reta correspondente ao pH final[27,28].

Os estudos cinéticos de adsorção de corantes com PVDF puro e com membranas de PDVF/RGO 1, 3 e 5 mg (m/m) foram realizados em batelada. Cerca de 80 mg das amostras de PVDF puro e das membranas foram imersas em 25 mL de soluções contendo Azul de Metileno na concentração de 5 mg/L com pH 7. O tempo de imersão variou de 1h, 2h, 4h, 8h, 12h, 24h, 48h até 180h. Os testes foram realizados sob agitação de 150 rpm em mesa de agitação, e cada amostra foi retirada de acordo com o tempo previsto. A Figura 2 apresenta o método esquemático para as análises de adsorção [29,30].

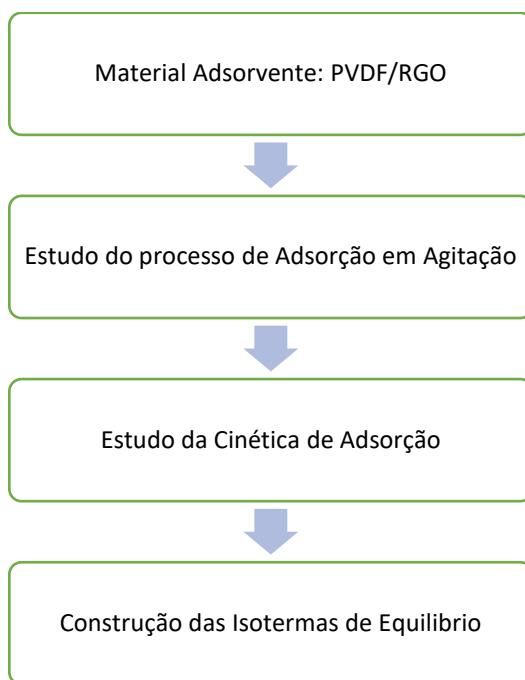


Figura 2. Representação da metodologia experimental empregada para análise do processo de adsorção para as membranas PVDF/RGO

A obtenção de uma isotermia de adsorção se dá por um processo em que a massa de adsorvente é adicionada em um volume ( $V$ ) de uma série de soluções com diferentes e conhecidas concentrações iniciais( $c_0$ ), e, ao ser atingido o equilíbrio, obtém-se a concentração final do soluto ( $C_e$ ) (ambos em gramas ou mol por litro de solução). Esses testes foram realizados em água deionizada e, por meio deles, estudou-se a influência da concentração de RGO no processo de adsorção dos corantes. Foram utilizados aproximadamente 22 mg de amostra de PVDF puro e de PVDF/RGO nas concentrações 1, 3 e 5 mg (m/m) em relação à massa de PVDF.

## RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nos resultados de MEV-FEG, que fornecem mais detalhes da morfologia das micro e nanofibras, observou-se de forma geral um material liso, com fibras bem definidas e a maioria em conjunto. Com o aumento do conteúdo da quantidade de RGO, pode-se verificar um pequeno aumento na espessura. Mais uma vez, esse fato está relacionado com o aumento da viscosidade da solução, das imperfeições e dos aglomerados, como também foi observado em trabalhos anteriores [19,31-34], assim como pela não formação das mesmas e, ainda, pela presença de aglomerados de partículas em regiões onde não há formação de nanofibras. Os diâmetros variaram de 80,55 nm para amostra com 1mg de RGO e 82,68 nm para amostra com 5mg.

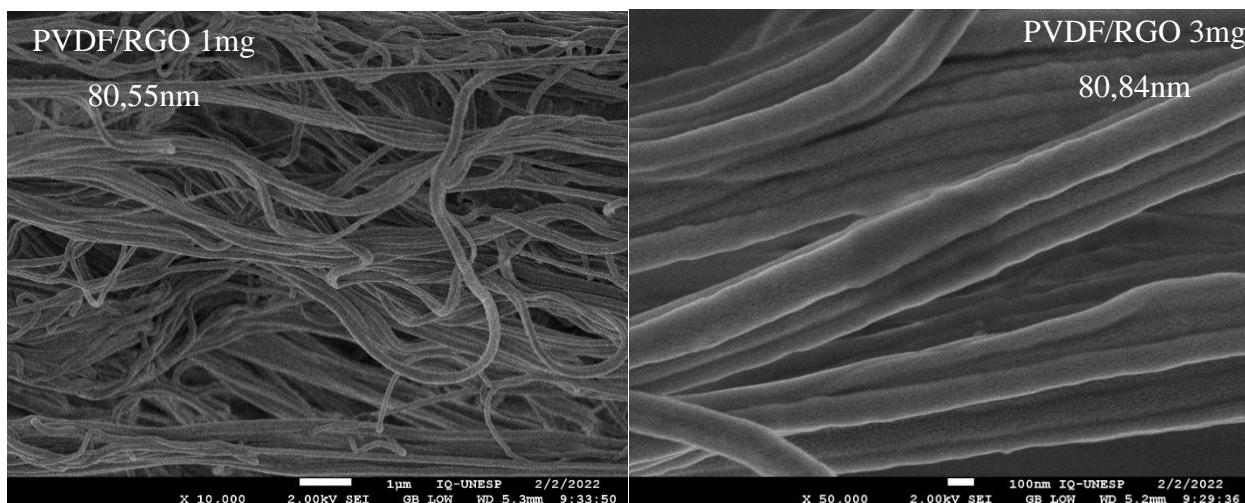


Figura 3. MEV-FEG de amostras de PVDF/RGO 1 e 3mg. Em diferentes magnitudes

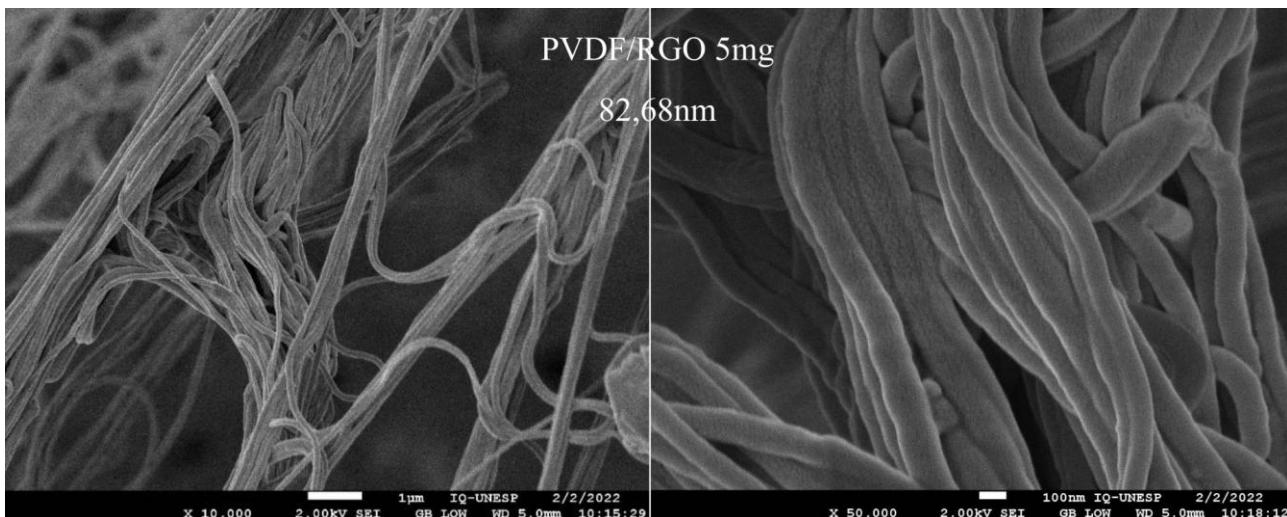


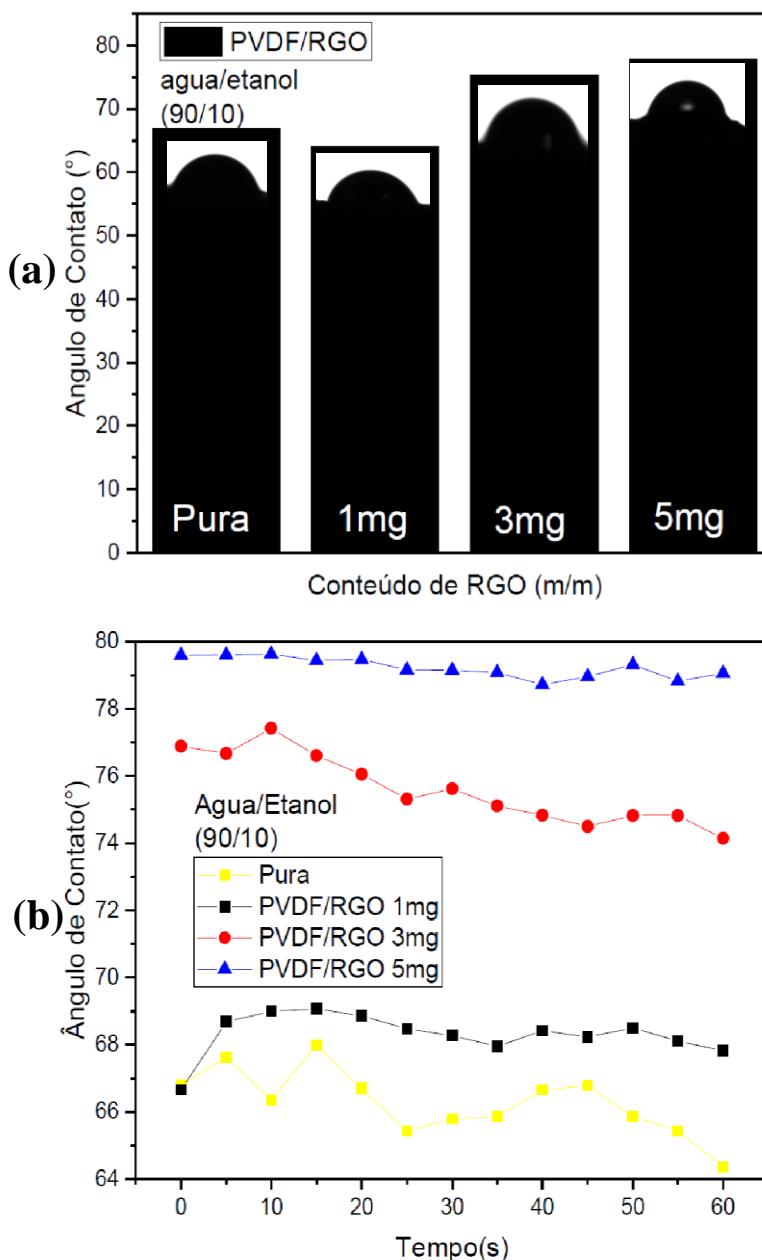
Figura 4. MEV-FEG de amostra de PVDF/RGO 5mg. Em diferentes magnitudes

Como maneira de ampliar as aplicações dos compósitos, o processo de adsorção foi estudado em meio etanólico. Foi demonstrado [19] que a presença do etanol nos estudos de adsorção facilita a penetração da água em membranas, uma vez que a presença do etanol diminui a energia de superfície do PVDF, fazendo com que esta interaja menos com o PVDF, facilitando, assim, uma melhor dispersão e penetração do adsorvato.

Os testes de adsorção foram conduzidos em soluções de água/etanol na proporção de 90/10 (Fig. 5). Observou-se um pequeno aumento na hidrofobicidade do material, evidentemente favorecido

pela incorporação do Óxido de Grafeno Reduzido, mesmo ele apresentando comportamento hidrofílico.

Figura 5. (a) Valor médio das medidas do ângulo de contato e (b) variação do ângulo de contato com



água em função do tempo para as membranas em meio água/etanol (90/10)

Tanto para a amostra de PVDF como para a amostra com 1 mg de partículas incorporadas, observou-se um pequeno decréscimo na medida média obtida, com valor de  $66,90^\circ \pm 4,73^\circ$  e  $64,15^\circ \pm 6,98^\circ$ , respectivamente, e essa pequena diferença dos valores pode estar relacionada com a não uniformidade das nanofibras nas regiões mensuradas. Isso ocasionou oscilações nos valores de medida individual do ângulo de contato (Fig. 5b).

Tal comportamento indica facilidade de penetração, tendo-se observado ainda uma tendência de redução nos valores: para amostras com maiores conteúdos de RGO – 3mg e 5 mg – verificou-se ângulos com valores de  $75,34^{\circ} \pm 6,74^{\circ}$  e  $77,80^{\circ} \pm 4,85^{\circ}$ , respectivamente, facilitando seu espalhamento sobre o material e tornando a superfície hidrofílica ( $\theta < 90^{\circ}$ )[35,36].

Para amostras com maior conteúdo de partículas (3mg e 5 mg), mesmo com um aumento na capacidade hidrofílica das amostras (Fig. 5b), após de 60s, os valores foram praticamente iguais. Inclinação semelhante já tinha sido apresentada anteriormente, evidenciando que as membranas absorvem mais água ao longo do tempo[19]. Mais uma vez, constatou-se que o próprio processo de redução térmica e obtenção do RGO elimina grupos funcionais óxidos, diminuindo então as capacidades de interação com a água, o que causa o aumento nos valores do ângulo de contato.

A determinação do ponto de carga zero (PCZ) foi realizada, no meio etanólico, para investigar a carga na superfície das membranas. Os resultados obtidos para as membranas de PVDF com 5mg de Óxido de Grafeno Reduzido são apresentados na Figura 6. O ponto onde existe a interseção entre as curvas está 6,00. Neste pH, ocorre a eliminação de qualquer influência do meio líquido no processo de adsorção. Tais valores indicam o ponto no qual o pH do material é neutro, ou seja, mais uma vez, mostram que o número de cargas positivas é igual ao número de cargas negativas[27,28].

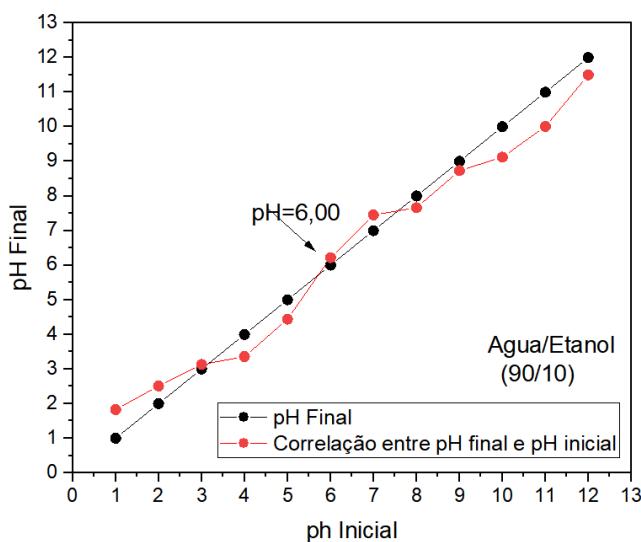


Figura 6. Determinação do ponto de carga zero (PCZ) do PVDF/RGO com 5,0mg de RGO em meio água/etanol (90/10)

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

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

A Tabela 1 apresenta os resultados cinéticos do compósito PVDF/RGO em meio água/etanol (90/10), para concentração, massa adsorvida por grama e porcentagem de adsorção, ambos para o tempo de equilíbrio em processo de adsorção com AM e para amostras em processo com RD, para as melhores amostras. É importante ressaltar que a partir desta foram realizados os estudos de cinética química.

Tabela 1. Resultados cinéticos das nanofibras PVDF/RGO em meio água/etanol (90/10): para concentração final, massa adsorvida por grama e porcentagem de adsorção, ambos para o tempo de 120h

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

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

(Rodamina-(3mg)  $C_0=5,710\text{ppm}$ ;  $m=0,0823\text{mg}/(5\text{mg})$   $C_0 = 5,792\text{ppm}$ ;  $m=0,0857\text{mg}$ ).

A presença de etanol, com relação ao tempo de equilíbrio, aparentemente não favoreceu o processo de adsorção, no qual o processo de adsorção mostrou-se dependente da incorporação. Para as amostras de PVDF e PVDF/RGO (5mg) em processo de adsorção com AM, notou-se que adsorção aumentava à medida que mais adsorvente era usado, e observou-se uma diminuição considerável da concentração (ppm), alcançando valores de 2,93 ppm para amostra de PVDF e 3,31 ppm para PVDF/RGO (5mg).

Isso ocorreu, porque maior quantidade de material fornece às membranas um número maior de sítios que capturam as moléculas do corante favorecido, além da facilidade de penetração e da diminuição da tensão superficial da matriz de PVDF. O mesmo comportamento pode estar relacionado com as características do AM e a sua capacidade de penetração em regiões entre as micro e nanofibras e camadas de aglomerados de nanofibras, além de se ter observado, para esse adsorvato, a dependência do conteúdo de partículas de RGO.

Nos estudos de adsorção para RD, observou-se 5,67ppm (3mg) e 2,70ppm com a maior quantidade de partículas (5mg). Um comportamento diferente daquele apresentado em meio aquoso para adsorção de RD (Tab. 1), porque neste observou-se que o aumento de conteúdo foi predominante para o sucesso da adsorção, mesmo que de modo tímido. Diferentemente da amostra em meio aquoso, o resultado da adsorção para RD pode estar relacionado com a não homogeneidade e uniformidade das amostras, como observado nas micrografias, para boa parte do encapsulamento das partículas responsáveis por tal interação constataram-se longos tempos para o equilíbrio.

Todavia os resultados enfatizaram as características adsorvedoras do RGO, uma vez que o efeito das barreiras de tensão superficial da membrana foi minorizado. Quanto à capacidade de adsorção por grama em função do tempo (Tab.1), verificou-se a capacidade máxima de adsorção ( $q_t$ ) para a solução com AM de 0,547mg/g para amostra pura, e 0,406 mg/g para maior quantidade de partículas (5mg), comportamento este semelhante para a amostra em processo de adsorção com RD, com capacidades de 0,054mg/g para amostra com 3mg, e 0,720mg/g para 5mg, na qual a amostra, mais uma vez, mostrou-se dependente da quantidade de RGO incorporada. A porcentagem de adsorção para PVDF/RGO (5mg)(Fig.47) promoveu uma remoção de aproximadamente 43,73% para AM e 53,29% para RD, e, mais uma vez, esses resultados podem estar relacionados com a dimensão da molécula e a estrutura irregular das membranas, o que causa dificuldade de penetração da amostra<sup>1</sup>.

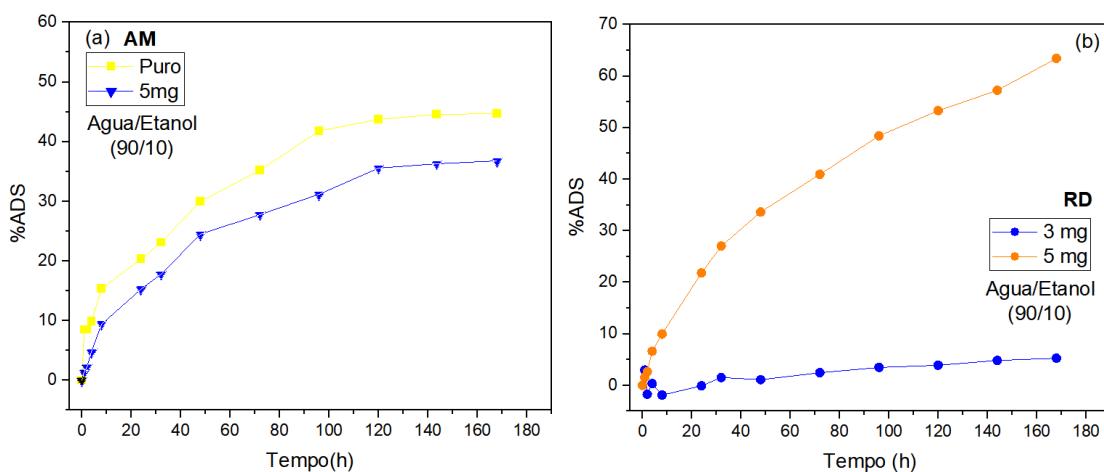


Figura 7. Curvas cinéticas do compósito PVDF/RGO em relação à porcentagem da massa total no meio de adsorção em função do tempo para (a) AM e (b) RD em meio água/etanol (90/10)

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

<sup>1</sup> O tamanho da molécula de azul de metileno é de 0,8nm, enquanto para a RD é de 1,2 nm<sup>209,210</sup>.

dos corantes, os quais foram aplicados aos modelos matemáticos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem.

Os estudos para obtenção dos ajustes dos modelos cinéticos foram realizados utilizando os dados experimentais da determinação do tempo de equilíbrio para a adsorção dos corantes, os quais foram, novamente, aplicados aos modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem. A Tabela 2 apresenta os resultados obtidos[29-30].

Tabela 2. Valores das constantes de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem para a adsorção do corante AM pelos filmes de PVDF puro e PVDF/RGO 5 mg para o meio etanólico (90/10)

<b>Pseudo-primeira ordem</b>			
<b>Amostra</b>	<b>K<sub>1</sub> (1/min)</b>	<b>q<sub>eq</sub> (mg/g)</b>	<b>R<sup>2</sup></b>
<b>PVDF</b>	0,012	0,518	0,938
<b>PVDF/RGO 5mg</b>	0,032	1,00	<b>0,991</b>
<b>Pseudo-segunda ordem</b>			
<b>Amostra</b>	<b>K<sub>2</sub> (g/mg h)</b>	<b>q<sub>eq</sub> (mg/g)</b>	<b>R<sup>2</sup></b>
<b>PVDF</b>	0,089	0,705	<b>0,991</b>
<b>PVDF/RGO 5mg</b>	0,014	1,088	0,970

Sendo o coeficiente de correlação mais próximo de 1 o que melhor descreve a cinética de adsorção, observa-se que, estando em solução de AM, a amostra de PVDF apresenta comportamento de pseudo-primeira e, para a amostra com 5mg, comportamento de pseudo-segunda ordem. Para o PVDF puro, a natureza da adsorção é de características de fisissorção e, para PVDF/RGO (5 mg), o processo é governado por quimissorção.

Através da linearização do modelo, os baixos valores de taxa de adsorção (K) evidenciam que ela ocorre na superfície do adsorbato, justificando a forma muito lenta, justamente pela já mencionada dificuldade de penetração das moléculas em possíveis poros das micro-nanofibras, e nas regiões entre elas. O que se constata é que não ocorreu uma melhora nos resultados, quando comparados ao meio aquoso, com formação de multicamadas para o PVDF e para PVDF/RGO (5mg) monocamadas, dificultando mais ainda os deslocamentos das moléculas de contaminantes.

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

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

Pseudo-primeira ordem			
Amostra	K <sub>1</sub> (1/min)	q <sub>eq</sub> (mg/g)	R <sup>2</sup>
PVDF/RGO 3mg	0,06	1,03	0,989
PVDF/RGO 5mg	0,01	1,34	<b>0,997</b>
Pseudo-segunda ordem			
Amostra	K <sub>2</sub> (g/mg h)	q <sub>eq</sub> (mg/g)	R <sup>2</sup>
PVDF/RGO 3mg	0,01	0,98	<b>0,998</b>
PVDF/RGO 5mg	0,02	1,31	0,970

Para a amostra PVDF/RGO (5 mg), o processo foi governado pelo modelo de pseudo-primeira, com interações mais fracas e formação de multicamadas, o que evidencia o efeito do etanol na melhor abertura ou no espaçamento de regiões entre as nanofibras. Após a determinação dos coeficientes das equações, investigaram-se os modelos de isotermas utilizando das variações das concentrações (iniciais/finais) das soluções dos contaminantes, obtidas experimentalmente seguindo as condições apresentadas anteriormente. Em seguida, foram aplicadas aos modelos clássicos de Langmuir e Freundlich e Dubinin-Radushkevich. A Tabela 4 apresenta os melhores valores obtidos para os modelos estudados.

Tabela 4. Valores das constantes dos modelos de isotermas de adsorção de Langmuir, Freundlich, Langmuir-Freundlich e Dubinin-Radushkevich em amostras de PVDF, PVDF/RGO (5mg) para o corante AM e PVDF/RGO (3mg) e PVDF/RGO (5mg) para o corante RD

Constantes de Langmuir				
Amostras	q <sub>máx</sub> (mg/g)	K <sub>L</sub> (L/mg)	R <sup>2</sup>	-
PVDF/RGO 3mg – RD	11,70	0,112	-0,069	-
PVDF/RGO 5mg – RD	0,738	6,274	-0,277	-
PVDF – AM	1,513	-4,00	<b>0,510</b>	
PVDF/RGO 5mg- AM	-12,90	0,027	-0,217	

Constantes de Freundlich				
Amostras	K <sub>f</sub>	1/n	n	R <sup>2</sup>
PVDF/RGO 3mg – RD	1,189	0,832	1,200	0,894
PVDF/RGO 5mg RD	0,7679	0,273	3,663	0,333
PVDF – AM	3,097	-1,337	-0,747	0,090
PVDF/RGO 5mg- AM	0,351	1,067	0,937	<b>0,945</b>

Constantes de Dubinin-Radushkevich				
Amostras	K' (L/mg)	q <sub>max</sub> (mg/g)	E (kJ/mol)	R <sup>2</sup>
PVDF/RGO 3mg – RD	4,45E-07	3,666	1060	<b>0,990</b>
PVDF/RGO 5mg – RD	2,22E-07	1,129	1500	<b>0,519</b>
PVDF – AM	6,16E-07	0,638	900,14	0,152
PVDF/RGO 5mg- AM	5,67E-07	1,544	939,06	0,845

A diferença de resultados pode estar relacionada com a não uniformidade do material. Mais uma vez, para as amostras em processo de adsorção com o contaminante AM, do modelo de Langmuir (PVDF/0,510-R<sup>2</sup>), o modelo prevê um número definido de sítios e, em cada uma delas, uma molécula adsorvida. Uma vez que eles ocorrem, não podem ser modificados, ou difundidos para outras regiões, e isso está relacionado ao fato de que os sítios de adsorção que apresentam energia equivalente à das moléculas adsorvidas, fazem com que não haja interações das moléculas umas com as outras, inclusive por estarem em monocamadas[15-19].

Já para modelo de isoterma de Freundlich (PVDF/RGO 5mg/0,945-R<sup>2</sup>), o mecanismo de adsorção ocorreu em multicamadas em um sistema não ideal, por um material heterogêneo, no qual os sítios ativos possuíam diferentes energias de atração. Dessa forma, a ação do meio etanólico diminuiu a energia de adsorção necessária, sendo que, à medida que a adsorção acontecia, a energia de adsorção diminuía[4-10], o que explica a não melhora dos resultados nesse meio.

Mesmo não apresentando os valores ideais para amostra de PVDF, os modelos de Langmuir e Freundlich, para este caso, foram os que melhor explicaram o comportamento do material, embora, evidentemente, outros modelos ainda possam ser estudados. Diferentemente do que ocorreu com a amostra PVDF/RGO (5 mg), que apresentou maiores valores de linearização, nos quais o modelo se aplicou mais facilmente, enfatizando a relação da matriz e das partículas de RGO com a capacidade de facilitar o processo de adsorção para o AM.

Já para as amostras em adsorção do contaminante RD, ambas se encaixaram melhor no modelo de isoterma de Dubinin-Radushkevich[36-38], apresentando valores de 0,99 para amostra com PVDF/RGO 3mg e de 0,518 para amostra com PVDF/RGO 5mg (ajuste R<sup>2</sup>). O modelo é comumente aplicado para distinguir se o processo de adsorção é de natureza física ou química. Nessa perspectiva, no modelo de Dubinin-Radushkevich, a vizinhança da superfície do sólido é caracterizada por uma série de equipotenciais superficiais, como citado anteriormente[36-42], ou seja, o modelo prevê, originalmente, um processo de adsorção baseado no preenchimento de poros de adsorventes com superfície não homogênea por vapores ou por deslocamento de moléculas[39-42].

Uma vez que a utilização do meio etanólico previa a “quebra” da tensão superficial das micro-nanofibras, ocasionadas pela não afinidade do PVDF com a água, aumentando os espaços entre elas, os resultados vão ao encontro daqueles encontrados pelos estudos dos modelos cinéticos, nos quais houve a predominância do comportamento de pseudo-primeira, ou seja, da característica de uma interação química, causada por forças eletrostáticas, instantâneas e por formação de monocamadas. E, ainda, os resultados vão também ao encontro dos encontrados na literatura[42].

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

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

## CONCLUSÕES

No presente trabalho, membranas formadas por uma matriz polimérica com carga de Óxido de Grafeno Reduzido foram produzidas utilizando-se a técnica de aerografia, numa adaptação para fiação por sopro em solução – FSS. Os resultados obtidos por MEV-FEG mostraram nanofibras lisas para membranas de PVDF/RGO com diferentes concentrações de RGO, os resultados constataram que o aumento do conteúdo de RGO acarretou o aumento da viscosidade da solução, dificultando sua homogeneização e causando, com isso, entupimentos durante o processo de confecção das amostras, além de ter levado ao aparecimento de defeitos, com as micro-nanofibras apresentando diâmetros que variaram de 80,546 nm para amostra com 1 mg de RGO e a 82,679 nm para amostra com 5 mg.

Os testes de adsorção para mistura água/etanol (90/10) da amostra de PVDF, o modelo de Langmuir o que melhor se aplica, enquanto para a amostra com PVDF/RGO 5mg o modelo de Freundlich se saiu melhor, enfatizando a dependência da incorporação e de sua interação contaminante, ambos para AM. Para a solução com RD, o modelo de Dubinin-Radushkevich explicou melhor o processo de adsorção.

## FINANCIAMENTO

Os autores agradecem o apoio financeiro da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES, processo n.º 88887136426/2017/00), do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq, processos n.º 465571/2014-0 e 1306822017-9) e da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP, processos n.º 2014/50945-4).

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Instituto Nacional de Tecnologias Alternativas de Detecção, Avaliação Toxicológica e Remoção de Micropoluentes e Radioativos (INCT-DATREM) pelo apoio à realização deste trabalho.

## BIBLIOGRAFIA

1. LOURENÇO L. (2015). **Agência Brasil. EBC.** Disponível em <<http://agenciabrasil.ebc.com.br/geral/noticia/2015-03/pesquisa-com-111-rios-brasileiros-mostra-que-23-estao-improprios-para-o-consumo>>. Acesso em: 02 de agosto de 2018.
2. LENHARO, M. (2016). **G1 Natureza** Disponível em: <<http://g1.globo.com/natureza/noticia/2016/03/agua-de-rio-e-ruim-ou-pessima-em-363-de-pontos-avaliados-por-estudo.html>>. Acesso em: 02 de agosto de 2018.
3. TUFANO, T. (2017). **As águas poluídas do Brasil.** Disponível em: <https://www.terra.com.br/noticias/brasil/as-aguas-poluidas-do-brasil/>. Acesso em: 02 de agosto de 2018.
4. MOTA, C.V. (2017). **Após dois anos, impacto ambiental do desastre em Mariana ainda não é totalmente conhecido.** Disponível em: <https://www.bbc.com/portuguese/brasil-41873660>. Acesso em: 02 de agosto de 2018.
5. LOPES, M. (2014). **Mineração no Brasil Atual e sua Influência na Economia Nacional** Disponível em: <<https://tecnicoemineracao.com.br/mineracao-brasil-atual-e-sua-influencia-na-economia-nacional/>>. Acesso em: 21 de agosto de 2018.
6. **DIRETORIA DE QUALIDADE AMBIENTAL DO IBAMA (2017). Mercúrio Metálico** Disponível em: <http://www.ibama.gov.br/mercurio-metalico/sobre-o-mercurio-metalico>. Acesso em 21 de agosto de 2018.
7. ASSESSORIA DE COMUNICAÇÃO DO IBAMA (2016). **Ibama embarga garimpo em Altamira (PA) e aplica multa de R\$ 50 milhões.** Disponível em: <http://www.ibama.gov.br/noticias/58-2016/193-ibama-embarga-garimpo-em-altamira-pa-e-aplica-multa-de-r-50-milhoes> Acesso em 21 de Agosto de 2018.
8. JORNAL NACIONAL (2018). **Algodão brasileiro ganha qualidade e é disputado no mercado internacional.** Disponível em: <<https://g1.globo.com/jornal-nacional/noticia/2018/08/10/algodao-brasileiro-ganha-qualidade-e-e-disputado-no-mercado-internacional.ghtml>>. Acesso em 21 de agosto de 2018.
9. LEGNAIOLI, S. (2017). **Impactos ambientais das fibras têxteis e alternativas.** Disponível em: <https://www.ecycle.com.br/5810-impacto-ambiental-das-roupas> Acesso em 21 de agosto de 2018.

10. MITTER, E. K. **Corantes da Indústria Têxtil: Impactos e Soluções.** Jornal Biosfera. Disponível em: <http://www1.rc.unesp.br/biosferas/Art0020.html> Acesso em 21 de agosto de 2018.
11. SANTOS, S. (2014). **Os impactos ambientais decorrentes da cadeia produtiva têxtil.** Disponível em: <<https://portogente.com.br/noticias/meio-ambiente/82179-os-impactos-ambientais-decorrentes-da-cadeia-produtiva-textil>>. Acesso em 21 de agosto de 2018.
12. ALMEIDA, E. J. R., DILARRI, G., CORSO, C.R. (2017). **A indústria têxtil no Brasil: Uma revisão dos seus impactos ambientais e possíveis tratamentos para os seus efluentes.** Disponível em: <http://conexaoagua.mpf.mp.br/arquivos/artigos-cientificos/2016/01-a-industria-textil-no-brasil-uma-revisao-dos-seus-impactos-ambientais-e-possiveis-tratamentos-para-os-seus-efluentes.pdf>. Acesso em 21 de agosto de 2018.
13. OLIVEIRA, R. L.; ANDERSON, M. A.; UMBUZEIRO, G. A.; ZOCOLO, G. J.; ZANONI, M. V. B. Assessment of By-Products Of Chlorination And Photoelectrocatalytic Chlorination Of An Azo Dye. **Journal of Hazardous Materials**, v. 205, p. 1-9, 2012.
14. CARNEIRO, P. A.; UMBUZEIRO, G. A.; OLIVEIRA, D. P.; ZANONI, M. V. B. Assessment of water contamination caused by a mutagenic textile effluent/dyehouse effluent bearing disperse dyes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 174, p. 694-699, 2010.
15. ZHAI, Q-Z, DONG, Y, LIU, H., QANG, Q-S. Adsorption of Methylene Blue onto nano SBA-15 mesoporous material from aqueous media: kinetics, isotherms and thermodynamic studies **Desalination and Water Treatmenv.** 158 p. 330–342. 2019.
16. OYEKANMI, A. A., AHMAD, A., HOSSAIN, K., RAFATULLAH, M. Adsorption of Rhodamine B dye from aqueous solution onto acid treated banana peel: Response surface methodology, kinetics and isotherm studies. **PLoS ONE** v. 14n. 5. P.1-20. 2019.
17. CHOWDHURY, S., BALASUBRAMANIAN, R. Recent advances in the use of graphene-family nanoadsorbents for removal of toxic pollutants from wastewater. **Advances in Colloid and Interface Science** n.204 (2014) p.35–56.
18. NASCIMENTO, R. F.; DE LIMA A. C. A.; VIDAL, C. B.; MELO, D. Q.; RAULINO, G. S. C. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais** Fortaleza: Imprensa Universitária. Estudos da Pós-graduação, p. 256, 2014.
19. ZADOROSNY, L. **Produção e caracterização de nanocompósitos PVDF/argila e PVDF/Zeólita obtidos pela técnica de fiação por sopro em solução para remoção de metais.** Tese de Doutorado. 2017. Programa de Pós-graduação em Ciências do Materiais: Física da Matéria Condensada. Universidade Estadual Paulista Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira-SP. 150f. 2017.

20. DIAS, N. M. P.; ALLEONI, L. R. F.; CASAGRANDE, J. C.; CAMARGO, O. A. Isotermas de adsorção de cádmio em solos ácricos. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v. 5, n. 2, p. 229-234, 2001.
21. VIEIRA, E. G. *et al.* Synthesis and characterization of 3-[(thiourea)-propyl] -functionalized silica gel and its application in adsorption and catalysis. **New Journal Chemical**, Cambridge, v. 37, n. 7, p. 1.933-1.943, 2013.
22. TITO, G. A.; CHAVES, L. H. G.; RIBEIRO, S.; SOUZA, R. S. Isotermas de adsorção de cobre bentonita. **Revista Caatinga**, v. 21, n. 3, p. 16-21, 2008.
23. WU, N.; WEI, H. H.; ZHANG, L. Z. Efficient removal of heavy metal ions with biopolymer template synthesized mesoporous titania beads of hundreds of micrometers size. **Environmental Science & Technology**, v. 46, p. 419-425, 2012.
24. MARASCHIN, T.G. **Preparação de óxido de grafeno e Óxido de Grafeno Reduzido e dispersão em matriz polimérica biodegradável**. Dissertação de Mestrado 2016. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais PUC-RS, Porto Alegre, 99f.2016.
25. PAVOSKI, G., MARASCHIN, T., FIM, F. C., BALZARETTI, N. M., GALLAND, G. B., MOURA, C. S., BASSO N, R. Few Layer Reduced Graphene Oxide: Evaluation of the Best Experimental Conditions for Easy Production. **Materials Research**. v.20, n.1, p.53-61. 2017.
26. DIAS G. C., CELLET T. S. P, SANTOS M. C., SANCHES A. O., MALMONGE, L. F. PVDF nanofibers obtained by solution blow spinning with use of a commercial airbrush. **Journal of Polymer Research**. v. 26, p. 87-99, 2019.
27. NASCIMENTO, J. M.; OLIVEIRA, J. D. de. **Caracterização das biomassas serragem de madeira teca (*Tectona granis*), casca de pequi (*Caryocar brasiliense Camb*) e orelha de pau (*Pycnoporus sanguineus*) pelo efeito do ponto de carga zero**. Imperatriz: RQI, 2014.
28. DEOLIN, M. H. S. et al. Obtenção do ponto de carga zero de materiais adsorventes. In: EPCC – ENCONTRO INTERNACIONAL DE PRODUÇÃO CIENTÍFICA CESUMAR, 8., 2013, Maringá. **Anais Eletrônico**. Maringá: Cesumar, p. 4. 2013.
29. 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
30. CHOWDHURY, S., BALASUBRAMANIAN, R. Recent advances in the use of graphene-family nanoadsorbents for removal of toxic pollutants from wastewater. **Advances in Colloid and Interface Science** n.204 (2014) p.35–56.

31. ZADOROSNY, L. **Produção e caracterização de micro e nanofibras de poli (fluoreto de vinilideno) – (PVDF) obtidos pela técnica de fiação por sopro em solução.** 2013. 86 f. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista – Unesp. Ilha Solteira, 2013.
32. DIAS G.C., ZADOROSNY, L., SANCHES, A.O., MALMONGE, L.F. Produção microfibras magnéticas de Poli (fluoreto de vinilideno) e Hexaferrita de Bário-(PVDF/ BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>), obtidos pela técnica de fiação por sopro de solução (FSS). **Revista Iberoamericana de Polímeros y Materiales.** v.19. n.1.p.10-19. 2018.
33. ROTTA, M.; ZADOROSNY, L.; CARVALHO, C. L.; MALMONGE, J. A.; MALMONGE, L. F.; ZADOROSNY, R. YBCO Ceramic Nanofibers Obtained by the New Technique of Solution Blow Spinning. **Ceram. Int.** 2016, v.42, n.14, p.16230–16234. 2016.
34. DIAS, Y. J., GIMENES C. T., TORRES, S. A. P. V., MALMONGE, J. A · GUALDI, A. J., de PAULA, F. R. PVDF/Ni fibers synthesis by solution blow spinning technique. **J Mater Sci: Mater Electron** v.29, p.514–518, 2018.
35. RODRIGUES, T., M., KAVASHIMA, L. H., ADAS, E. G.M., ANTONIASSI, B., CHAVES, M. R. M. Adsorption of Rhodamine B from Aqueous Effluents on Graphite from Spent Lithium-Ion Battery Anode. **International Journal of Research in Engineering and Science (IJRES).** v.4, n.91, p.27-36. 2016.
36. WENZEL, R. N. RESISTANCE OF SOLID SURFACES TO WETTING BY WATER. **Industrial & Engineering Chemistry**, Washington, v. 28, n. 8, p.988-994. 1936.
37. SHUAI, W. *et al.* Preparation of a durable superhydrophobic membrane by electrospinning poly (vinylidene fluoride) (PVDF) mixed with epoxy–siloxane modified SiO<sub>2</sub> nanoparticles: a possibilite route to superhydrophobic surfaces with low water sliding angle and high-water contact angle. **Journal of Colloid and Interface Science**, Maryland, v. 359, n. 2, p.380-388, 2011.
38. SHUAI W, YAPENG L, XIAOLIANG F, MINGDA S, CHAOQUN Z, YAHXIAN L, QINGBIAO Y, XIA H. Preparation of a durable superhydrophobic membrane by electrospinning poly (vinylidene fluoride) (PVDF) mixed with epoxy–siloxane modified SiO<sub>2</sub> nanoparticles: a possible route to superhydrophobic surfaces with low water sliding angle and high-water contact angle. **J Colloid Interface Science**. v.359, p.380–388. 2011.
39. FÁVERE, V. T., RIELLA, H. G., ROSA, S. Cloreto de n-(2-hidroxil) propil-3-trimetil amônio quitosana como adsorvente de corantes reativos em solução aquosa. **Química Nova.** v. 33, n. 7, p.1.476-1.481, 2010.
40. MCKAY, G., (Ed.) **Use of Adsorbents for the Removal of Pollutants from Wastewaters.** CRC Press Inc., Florida. 1996.

41. OZCAN, A., SAFA-OZCAN, A., TUNALI, S., AKAR, T., KIRAN, I. Determination of the equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters of adsorption of copper (II) ions onto seeds of Capsicum annuum. **Journal Hazardous Materials.** v.30n.124, v. (1-3), p.200-208. 2005.
42. GHAFFAR, A., ZHANG, L., ZHU, X., CHEN, B. Porous PVDF/GO Nanofibrous Membranes for Selective Separation and Recycling of Charged Organic Dyes from Water. **Environmental Science & Technology.** v.52. n.7, p.2-34. 2018.