

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

Vanessa da Nóbrega Medeiros

**DESENVOLVIMENTO DE MEMBRANAS DE POLIÉTERSULFONA POR
INVERSÃO DE FASES**

Campina Grande – PB
2016

Vanessa da Nóbrega Medeiros

**DESENVOLVIMENTO DE MEMBRANAS DE POLIÉTERSULFONA POR
INVERSÃO DE FASES**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientadores: Profa. Dra. Edcleide Maria Araújo

Prof. Dr. Hélio de Lucena Lira

Agência Financiadora: PRH/ANP/MCT-PFRH/PETROBRAS

Campina Grande – PB

2016

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

M488d

Medeiros, Vanessa da Nóbrega.

Desenvolvimento de membranas de poliétersulfona por inversão de fases / Vanessa da Nóbrega Medeiros. – Campina Grande, 2016.
102 f. : il. color.

Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2016.

"Orientação: Profa. Dra. Edcleide Maria Araújo, Prof. Dr. Hélio de Lucena Lira".

Referências.

1. Membranas Poliméricas. 2. Membranas Planas. 3. Membranas de Fibra Oca. 4. Argila. 5. Poliétersulfona. I. Araújo, Edcleide Maria. II. Lira, Hélio de Lucena. III. Universidade Federal de Campina Grande – Campina Grande (PB). IV. Título.

CDU 677.742.2(043)

VITAE DO CANDIDATO

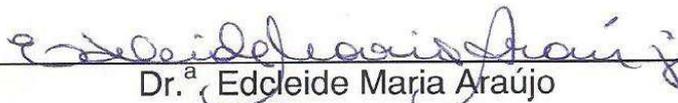
- Bacharel em Ciências Contábeis pela UEPB (2006)
- Engenheiro de Materiais pela UFCG (2009).
- Ênfase no Setor de Petróleo e Gás pelo PRH-25/ANP (2009)
- Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pela UFCG (2012)

VANESSA DA NÓBREGA MEDEIROS

DESENVOLVIMENTO DE MEMBRANAS DE POLIÉTERSULFONA POR
INVERSÃO DE FASES

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais como requisito parcial à obtenção do título de **Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais**.

Aprovado em: 18/08/2016



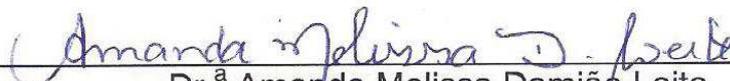
Dr.^a Edcleide Maria Araújo
Orientadora
PPG-CEMat/UAEMa/UFCG



Dr. Hélio de Lucena Lira
Orientador
PPG-CEMat/UAEMa/UFCG



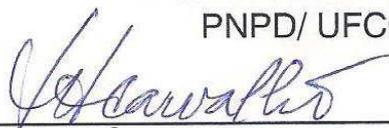
Dr. Tomás Jeferson Alves de Melo
Examinador Interno
PPG-CEMat/UAEMa/UFCG



Dr.^a Amanda Melissa Damião Leite
Examinador Externo
ECT-UFRN



Dr.^a Keila Machado de Medeiros
Examinadora Externa
PNPD/ UFCG



Dr.^a Laura Hecker de Carvalho
Examinadora Interna
PPG-CEMat/UAEMa/UFCG

À toda minha família, por todo o amor e oportunidades concedidas.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por me conceder a vida e por colocar provações nela, as quais serviram-me de aprendizado, fortalecendo ainda mais a minha fé. Por se fazer tão presente em minha vida.

Aos meus pais, avó, irmãos e primos que sempre estiveram ao meu lado, me apoiando e incentivando nas decisões tomadas, e por vezes me trazendo a realidade. Agradeço por todo amor e carinho concedidos ao longo da minha vida.

Ao meu esposo, todo o incentivo e apoio durante todo o doutorado, em especial, durante a minha gravidez e licença maternidade.

Ao meu amor maior, minha filha Laura. Sem saber, ela me deu forças para correr ainda mais e terminar esta etapa.

À minha orientadora professora Dra. Edcleide Maria Araújo, por mais uma vez acreditar em mim e conceder esta oportunidade, por tudo o que fez por mim desde a graduação, todos os conhecimentos passados e incentivos para que conseguisse “colocar as fibras para funcionar”.

Ao meu co-orientador professor Dr. Hélio de Lucena Lira, por aceitar o desafio e me ajudar tanto a resolver as barreiras encontradas, seja dando sugestões ou até mesmo me auxiliando no laboratório, sem suas contribuições não teria conseguido.

Aos meus grandes amigos (Amanda Melissa, Renê, Larissa, Dani e Thamyres) os quais sempre me apoiaram e me incentivavam bastante. Muito obrigada por toda ajuda, atenção, dedicação, companheirismo e amizade. Em especial a Thamyres, que sempre me auxiliou tanto no laboratório, principalmente depois que descobri que estava grávida, sem a mesma não teria conseguido terminar.

Aos meus amigos de laboratório, pela amizade, incentivo e conversas jogadas fora dentro do laboratório.

Aos professores e funcionários que fazem parte do Programa de Recursos Humanos do PRH-25/ANP, pelo incentivo à pesquisa e valiosos conhecimentos transmitidos.

Aos funcionários da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais, em especial, aos funcionários dos laboratórios pela cooperação na realização deste trabalho.

Ao PRH-25/ANP, PETROBRAS, FINEP, MCT/PFRH, CAPES/PROCAD-NF, CTBRASIL e RENAMI pelo apoio financeiro.

De uma forma geral, a todos que de alguma maneira contribuíram para a realização e conclusão deste trabalho.

RESUMO

Membranas poliméricas foram produzidas a partir de nanocompósitos de Polietersulfona e argila na proporção de 3 e 5% em peso, pela técnica de inversão de fases. Para as membranas planas foram utilizadas as argilas Brasgel PA - MMT, Brasgel PA modificada organicamente – OMMT, Cloisite Na e Cloisite 20A) e para as membranas de fibra oca foram usadas as argilas Brasgel PA – MMT e Cloisite Na. Como solvente foi utilizado o N,N Dimetilformamida (DMF) e para as membranas de fibra oca foi utilizado também a Polivinilpirrolidona (PVP) como aditivo. A partir dos resultados de FRX, FTIR e DRX das argilas, observou-se que a modificação orgânica da argila Brasgel PA foi eficiente e que a Cloisite 20A é comercialmente organofílica. Pelo DRX das membranas, em geral, elas apresentaram estrutura esfoliada e/ou parcialmente esfoliada. Entretanto, as membranas com as argilas Cloisite Na 5% e a Cloisite 20A (3 e 5%) evidenciaram estrutura intercalada e/ou parcialmente intercalada. Por MEV, verificou-se que as membranas apresentaram estrutura anisotrópica, com a presença de macroporos no suporte poroso, cuja quantidade aumentou com a inclusão de argila. A partir dos resultados de ângulo de contato com água destilada, notou-se que a inclusão da argila diminuiu o ângulo, ou seja, aumentou a molhabilidade da membrana, sendo esta mais destacada para a argila MMT. Resultado semelhante foi observado para o ângulo de contato com o óleo. Por medida de permeabilidade à água destilada, verificou-se que a inclusão e o tipo de argila influenciaram diretamente nas propriedades das membranas, aumentando a hidrofiliidade e favorecendo uma maior permeabilidade, principalmente para a membrana com MMT. Para os resultados com a emulsão oleosa, todas as membranas apresentaram rendimento de separação água/óleo maior que 80%, o que está de acordo com os padrões exigidos pelo CONAMA. Para as membranas de fibra oca, tanto a introdução da argila quanto a do PVP aumentaram a viscosidade da solução. Por MEV, pôde-se verificar que tanto o tipo quanto a quantidade de argila, e o GAP afetam a morfologia dos poros destas membranas.

Palavras-chave: Membranas planas, membranas de fibra oca, poliétersulfona, argila

ABSTRACT

Polymeric membranes were produced from nanocomposites of polyethersulfone and clay in the proportion of 3 and 5%, by weight by phase inversion technique. For flat membranes it was used Brasgel PA-MMT, organically modified Brasgel PA-OMMT, Cloisite and Cloisite 20A clays were used and for hollow fiber membranes Brasgel PA-MMT and Cloisite Na clays were employed. The solvent's used N, N-dimethylformamide (DMF) and for hollow fiber membranes Polyvinylpyrrolidone (PVP) was also used as an additive. From FRX, FTIR and XRD data of the clays, it was observed that the organic modification of Brasgel PA clay was effective and that Cloisite 20A is a commercially organophilic. XRD of the membranes, in general, showed exfoliated and/or partially exfoliated structure. However, the membranes with the Cloisite Na 5% and Cloisite 20A (3 and 5%) clays displayed intercalated structure and/or partially intercalated. MEV the membranes showed anisotropic structures, with the presence of macropores, and their density increased with clay addition. Contact angle results with distilled water, showed that clay addition decreased the angle, i.e. increased membrane wettability, which was most remarkable with MMT clay. A similar result was observed for the contact angle with oil. Flow curves of Distilled water permeability, showed that clay addition and clay identity increased the hydrophilicity and favoring a higher permeability, especially to the membrane with MMT. Oil emulsion permeability for the results, all membranes showed rejection values greater than 80%, which agrees with the standards required by the CONAMA. For hollow fiber membranes, both the introduction of clay as the PVP increased viscosity of the solution. By MEV, it was verified that both the type and amount of clay, as the GAP, influenced directly the morphology of these membranes.

Keywords: Flat membranes, hollow fiber membranes, polyethersulfone, clay

PUBLICAÇÕES

MEDEIROS, V. N.; CARVALHO, T. C. ; LEITE, A. M.D. ; ARAÚJO, E. M. ; LIRA, H. L.. **Influence Content and Treatment of Clay in the Morphology of PES Membranes**. Materials Science Forum (Online), v. 869, p. 824-829, 2016.

CARVALHO, T. C.; MEDEIROS, V. da N.; LEITE, A. M. D.; ARAÚJO, E. M. . **Morphological Analysis of Membranes of PES/Commercial Clay**. Materials Science Forum (Online), v. 869, p. 835-839, 2016.

MEDEIROS, V. N; CARVALHO, T. C. ; LEITE, A. M.D. ; ARAÚJO, E. M. ; LIRA, H. L. **Evaluation of the effect of clay in polyethersulfone membranes**. Desalination and Water Treatment, v. 1, p. 1-7, 2015.

CARVALHO, T. C.; MEDEIROS, V. da N.; LEITE, A. M. D.; ARAÚJO, E. M. **Morfologia e Permeação ao Vapor de Membranas de Polietersulfona/ARGILA** In: 13º Congresso Brasileiro de Polimeros - CBPOL, 2015, Natal - RN.

CARVALHO, T. C.; MEDEIROS, V. da N.; ARAÚJO, E. M.; LEITE, A. M. D. **Análise morfológica de membranas de nanocompósitos de PES/argila comercial** In: 21 Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais - CBECIMAT, . p.8120 - 8127, Cuiabá – MT, 2014

MEDEIROS, V. N; CARVALHO, T. C. ; LEITE, A. M.D. ; ARAÚJO, E. M. ; LIRA, H. L. **Influência do teor e do tratamento da argila na morfologia de membranas de PES** In: 21 Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais - CBECIMAT, p.7643 – 7650, Cuiabá – MT, 2014.

CARVALHO, T. C.; MEDEIROS, V. da N.; ARAÚJO, E. M.; LEITE, A. M. D. **Influência de uma argila na morfologia de membranas de nanocompositos de PES** In: XIV Latin American Symposium on Polymers (XIV SLAP) e XII Ibero American Congress on Polymers (XII CIP), Porto de Galinhas – PE, 2014

MEDEIROS, V.N.; LEITE, A. M. D.; PAZ, R. A.; ARAÚJO, E. M.; GOMES, A. C. O. **Influência da Morfologia na Permeabilidade a Gases em Membranas de PES/Argila** In: 7º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS, Aracajú, 2013.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação esquemática da estrutura molecular da poliétersulfona	21
Figura 2 - Estrutura dos filossilicatos 2:1, mostrando duas camadas de silicato de alumínio com cátions trocáveis nas galerias.	23
Figura 3 - Representação da inserção da cadeia polimérica entre as partículas lamelares da argila.	24
Figura 4 - Representação esquemática dos tipos de estruturas obtidas a partir da mistura de um polímero com um silicato.	25
Figura 5 - Representação do funcionamento da membrana tubular.	27
Figura 6 - Representação da classificação das membranas por meio de MEV	28
Figura 7 - Representação esquemática das etapas envolvidas na formação de membranas planas por imersão em banho de não-solvente.	30
Figura 8 - Estrutura molecular do N,N-Dimetilformamida.	39
Figura 9 - Estrutura molecular do sal quaternário de amônio Praepagen HY®	40
Figura 10 - Representação esquemática de como é calculado o ângulo de contato	42
Figura 11 - Representação esquemática da célula de filtração acoplada a um sistema de coleta do permeado	44
Figura 12 - Fluxograma do processo de organofilização.	48
Figura 13 - Espectros de FTIR das argilas: MMT, OMMT, Cloisite Na e Cloisite 20A.	51
Figura 14 - Difractogramas das argilas Brasgel PA e Cloisite.	53
Figura 15 - Fluxograma da preparação da solução para membrana de PES pura	54
Figura 16 - Fluxograma da preparação da dispersão para membrana de PES com a presença de argila.	54
Figura 17 - Representação esquemática das etapas envolvidas na formação de membranas por imersão em banho de não-solvente.	55
Figura 18 - Difractograma da poliétersulfona pura (PES)	57
Figura 19 - Difractogramas das membranas de PES e de seus nanocompósitos	58
Figura 20 - Curvas TG para as membranas de PES e de seus nanocompósitos.	60
Figura 21 - Ângulos de contato da gota de água destilada com a membrana	62
Figura 22 - Ângulos de contato da gota do óleo sintético com a membrana	63
Figura 23 - Fotomicrografias de MEV da superfície das membranas de PES puro e de seus nanocompósitos.	66
Figura 24 - Fotomicrografias de MEV da seção transversal das membranas de PES puro e de seus nanocompósitos.	71
Figura 25 - Permeação ao vapor d'água para todas as membranas.	73

Figura 26 - Fluxo de água destilada em função do tempo para a membrana de PES puro	74
Figura 27 - Fluxo de água destilada em função do tempo para a membrana de PES/Argilas	75
Figura 28 - Fluxo de todas as membranas a pressão de 0,5 bar e no tempo de 50 minutos.....	76
Figura 29 - Fluxo de água/óleo a 100 ppm em função do tempo para todas as membranas com pressão de 1 bar.....	77
Figura 30 - Fluxo da emulsão oleosa com 100ppm para todas as membranas, no tempo de 42 minutos.....	78
Figura 31 - Representação esquemática da extrusora para a produção de fibras-ocas.....	82
Figura 32 - Representação esquemática do processo de obtenção das membranas de fibra oca.....	83
Figura 33 - Fotomicrografias de MEV da primeira membrana de PES pura de fibra oca obtida.....	85
Figura 34 - Fotomicrografias de MEV da segunda membrana de PES pura de fibra oca obtida.....	86
Figura 35 - Fotomicrografias de MEV das membrana de fibra oca de PES pura e com todas as concentrações de argilas.....	90
Figura 36 - Fotomicrografias de MEV das membrana de fibra oca de mesma composição variando o GAP de 5 a 20cm.	92

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Análise química semiquantitativa por Fluorescência de raios-X das argilas: sem tratamento (MMT), da argila organofilizada (OMMT), Cloisite Na (CL Na) e Cloisite 20A (CL 20A).....	49
Tabela 2 - Codificação e composição em percentagem das membranas planas	56
Tabela 3 - Identificação do início e fim das perdas de massa das membranas.	60
Tabela 4 - Medidas das espessuras das membranas de PES pura e dos seus nanocompósitos	72
Tabela 5 - Valores de C_p e rendimento calculados para todas as membranas na pressão de 1 bar, usando emulsão sintética (C_o) de 100 ppm.....	79
Tabela 6 - Codificação e composição em percentagem das membranas de fibra oca.	84
Tabela 7 - Parâmetros de fiação para obtenção da fibra oca.....	84
Tabela 8 - Influência da variação da distância da saída da solução até encontrar o banho de não solvente (GAP) nos diâmetros das membranas.	92

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas
AFM – Microscopia de força atômica
AP – Água Produzida
ASTM - American Society for Testing and Materials
BSA – Albumina de Soro bovino
CCT – Centro de Ciências e Tecnologia
CL 20A – Argila Cloisite 20A Organofílica comercial
CL NA – Argila Cloisite sódica comercial
Co – Concentração de óleo na alimentação
CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente
COT – Carbono Orgânico Total
Cp – Concentração de óleo no permeado
CS – Componentes Sólidos
CTC – Capacidade de Troca de Cátions
DE – Diâmetro Externo
DI – Diâmetro Interno
DMF – N,N-Dimetilformamida
DNPM – Departamento Nacional de Produção Mineral
DQO – Demanda Química de Oxigênio
DRX – Difração de Raios-X
DSC – Calorimetria Exploratória Diferencial
E – Argilomineral Esmectítico
FRX – Fluorescência de Raios-X
FTIR – Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier
GAP - Distância entre a saída da solução extrudada até chegar no banho de não solvente
HAp – Hidroxiapatita
MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura
MF – Microfiltração
MMT – Argila Bragel PA natural (sem tratamento)
NF – Nanofiltração
NMP – 1-Metil-2-pirrolidona

NPS – Nanopartículas

NS – Não solvente

OMMT – Argila Bragel PA Organofílica

P – Polímero

PES – Poliétersulfona

PVP – Polivinilpirrolidona

Q – Quartzo

RPM – rotações por minuto

S – Solvente

SST – Sólidos Suspensos Totais

TOG – Teor de Óleo e Graxa

UAEMa – Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais

UF – Ultrafiltração

UFCG – Universidade Federal de Campina Grande

UV – Espectrofotometria de UV

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	18
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
2.1 Poliétersulfona (PES)	21
2.2 Nanocompósitos	22
2.3 Membranas	26
2.3.1 Processo de separação com membranas	26
2.3.2 Classificação das membranas	27
2.3.3 Preparação de membranas por inversão de fases	29
2.4 Revisão Específica	31
3 MATERIAIS E MÉTODOS	39
3.1 Materiais	39
3.2 Metodologia	40
3.3 Caracterização das Amostras	40
3.3.1 Fluorescência de Raios-X (FRX)	40
3.3.2 Espectroscopia de Reflexão Atenuada Total na Região do infravermelho por Transformada Fourier – ATR-FTIR	41
3.3.3 Difração de raios-X (DRX)	41
3.3.4 Termogravimetria (TG)	41
3.3.5 Ângulo de contato	41
3.3.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	42
3.3.7 Permeação ao vapor d'água	43
3.3.8 Medidas de Fluxo	44
3.3.9 Espectrofotometria de UV	45
4 PRIMEIRA ETAPA – ARGILAS	47
4.1. Metodologia	47
4.1.1. Obtenção da argila Organofilica	47
4.2 Resultados e Discussão	48
4.2.1 Fluorescência de raios-X (FRX)	48
4.2.2 Espectroscopia na região do Infravermelho	49
4.2.3 Difração de raios-X (DRX)	51

4.3 Considerações Finais	53
5 SEGUNDA ETAPA – MEMBRANAS PLANAS	54
5.1 Metodologia	54
5.1.1 Preparação das Membranas Planas	54
5.1.2 Seleção da Composição das Membranas Planas	55
5.2 Resultados e Discussão	56
5.2.1 Difração de raios-X (DRX)	56
5.2.2 Termogravimetria (TG)	58
5.2.3 Ângulo de contato	61
5.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura	63
5.2.5 Permeação ao vapor d'água	72
5.2.6 Medidas de Fluxo com água destilada	73
5.2.7 Medida de fluxo água/óleo	77
5.3 Considerações Finais	80
6 TERCEIRA ETAPA – MEMBRANAS DE FIBRA OCA	82
6.1 Metodologia	82
6.1.1 Preparação das Membranas de Fibra oca	82
6.1.2 Seleção da Composição das Membranas de Fibra Oca	83
6.2 Resultados e Discussão	85
6.2.1 Testes Preliminares	85
6.2.2 Avaliação Morfológica das Membranas de Fibra Oca	86
6.2.2.1 Influência da Argila	87
6.2.2.2 Influência do GAP	90
6.3 Considerações Finais	93
7 CONCLUSÕES FINAIS	95
8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	96
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	97
APÊNDICE	105
APÊNDICE A – Imagens dos ângulos de contato da água destila na membrana ..	105
APÊNDICE B – Imagens dos ângulos de contato da água destila na membrana ..	106

ANEXO	107
Anexo A - Ficha técnica do PES	107
Anexo B – Boletim Técnico do N,N-Dimetilformamida (DMF)	109
Anexo C – Boletim Técnico do Polivinilpirrolidona (PVP)	110

1 INTRODUÇÃO

A água produzida (AP) é a água aprisionada nas formações subterrâneas que é trazida à superfície juntamente com petróleo e gás durante as atividades de produção desses fluidos. Entre os aspectos que merecem atenção da AP estão os seus elevados volumes e a complexidade da sua composição. Esses fazem com que o seu gerenciamento requiera cuidados específicos, não apenas relacionados com aspectos técnicos e operacionais, mas, também, os ambientais. Como consequência, o gerenciamento da AP resulta em custos consideravelmente elevados e que representam um percentual significativo dos custos de produção (Amini et al., 2012).

Nos processos de separação do petróleo, para que possam ser obtidos produtos comerciais no processamento primário, vários subprodutos são gerados e um destes é a AP. As alternativas para o destino final de AP são o descarte, a injeção e o reuso. Em todos os casos, há necessidade de tratamento específico a fim de atender as demandas ambientais, operacionais ou da atividade produtiva que a utilizará como insumo.

Um dos objetivos do tratamento é a remoção de óleo, que pode estar presente na água sob as formas livre, em emulsão (ou emulsionada) e dissolvido. Dessas três, o óleo sob a forma emulsionada é a que mais preocupa, devido ao elevado grau de dificuldade encontrado para a sua remoção. Emulsões são misturas homogêneas que consistem em uma fase dispersa, finamente dividida e uniformemente distribuída em uma fase contínua. No caso da emulsão do tipo óleo em água (O/A), gotículas de óleo finamente divididas estão uniformemente dispersas em água (Motta *et al.* 2013).

Ainda segundo Motta *et al.* (2013), os métodos usualmente utilizados para remoção dessas gotículas são flotação a ar, hidrociclones, coalescedores de leite e separadores gravitacionais. Entretanto, esses processos apresentam desvantagens, e nessas circunstâncias, fazem-se necessários novos métodos de tratamento da AP, com maior eficiência, visto que a produção de petróleo tem aumentado consideravelmente ao longo dos anos. Logo, o tratamento através dos processos de separação por membranas (PSM) é tecnologia bastante atrativa a ser utilizada, apresentando-se como uma potencial solução para o problema de gotas com

diâmetros na faixa de micrômetros ou submicrômetros (Chakrabarty; Ghoshland; Purkait, 2008).

Os PSM's, embora recentes, têm sido utilizados de maneira crescente como processos de separação, apresentando como principais atrativos, em relação aos processos convencionais de separação, o baixo consumo de energia, a redução do número de etapas em um processamento, maior eficiência na separação, simplicidade de operação e alta qualidade do produto final (Habert, Borges, Nóbrega, 2006).

Devido ao aumento da competitividade no setor industrial, que passou a exigir uma produtividade cada vez maior dos processos, levou à elaboração de algumas configurações de membranas, como as membranas planas e as do tipo fibra oca (Bertoldo, 2005). Membranas planas porosas obtidas por precipitação de uma solução polimérica são de longe a forma mais empregada em todos os PSM. Para esta técnica, o processo de fabricação é facilmente desenvolvido e deve contemplar todas as etapas necessárias no processo (HABERT, BORGES, NÓBREGA, 2006). As membranas do tipo fibra oca podem ser produzidas por diferentes técnicas, sendo que o método mais utilizado é o da inversão de fase pela técnica de imersão-precipitação. Porém, além das variáveis termodinâmicas e cinéticas, existem diversos parâmetros nas técnicas de preparo da fibra que também afetam a morfologia e as propriedades da membrana formada, tais como: tempo de exposição antes do banho, troca sucessiva de não-solventes, dentre outros (Bertoldo, 2005).

Segundo Mansourpanah *et al.* (2011), a Poliétersulfona - (PES) é um material muito utilizado nas aplicações de membrana, devido à sua excepcional resistência mecânica, estabilidade térmica e de precipitação. Quando comparado com outros polímeros como a poliacrilonitrila, celulose, poliamida, poliimida, entre outros, o PES apresenta desvantagens, na preparação de membranas, tais como: a baixa permeabilidade e alta tendência de formar incrustação. Devido à essas propriedades inadequadas do PES surge a necessidade de adicionar um agente hidrofílico como aditivo, para ocorrer a melhoria dessas limitações.

Uma alternativa é a produção de nanocompósitos a partir de polímeros com argila. Os nanocompósitos poliméricos vêm se destacando nas últimas décadas devido a uma melhoria nas propriedades apresentadas por estes materiais,

principalmente por utilizar baixos teores de carga, geralmente até 5% em peso; podendo ser obtidos por: fusão, polimerização in situ e solução.

Devido aos poucos relatos existentes na literatura sobre o conhecimento de membranas de fibra oca a partir de nanocompósitos com argila, surge o interesse em desenvolver membranas planas e de fibra oca, a partir da Poliétersulfona/Argila pela técnica de inversão de fases. As membranas foram preparadas pela técnica de imersão precipitação e com algumas variações nas condições de obtenção das mesmas.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Poliétersulfona (PES)

A poliétersulfona é um polímero de engenharia amorfo, que tem características de ser duro e rígido, apresentando alto desempenho quando comparado a outros polímeros, além de apresentar um perfil de temperatura único entre os plásticos de engenharia. Sua estrutura molecular é formada pelo grupo fenil, o éter e a sulfona (ver Figura 1) o que lhe concede maior estabilidade térmica.

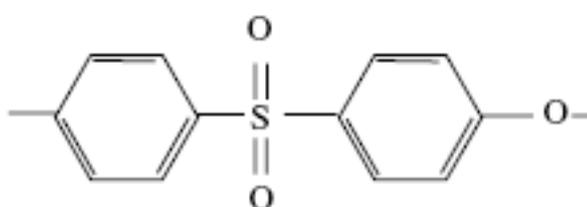


Figura 1 - Representação esquemática da estrutura molecular da poliétersulfona (Deutsches Kunststoff - Institut Darmstadt, 2013)

O PES apresenta boa resistência química com uma temperatura de deflexão de térmica elevada. Sua temperatura de transição vítrea é de aproximadamente 220°C, com boa estabilidade térmica. Possui alto módulo de flexão em temperaturas abaixo de 200°C, boa resistência à fluência, excelente propriedade elétricas, resistência à chama e a alguns solventes polares; também é de fácil processamento em equipamentos como extrusora e injetora (Solvay Specialty, 2010). Tem uma absorção de água relativamente alta, o que se torna essencial secá-lo antes de processar. Apresenta ainda uma boa resistência ao envelhecimento térmico, químico e a radiação (Goodfellow, 2015).

O diferencial deste polímero em relação aos outros é apresentar boas propriedades mecânicas e elétricas a altas temperaturas. Especificamente, em temperaturas até 200°C o PES mantém suas propriedades. Seu uso contínuo não causa alterações dimensionais ou deterioração física (Solvay Specialty, 2010).

Apesar de se destacar por suas boas propriedades e estabilidade em alta temperatura, a PES apresenta um elevado custo e por isto é utilizada em aplicações

especializadas sendo, por muitas vezes, um substituto superior para o policarbonato (Entec, 2015). Dentre as mais diversas aplicações estão a sua utilização em componentes elétricos e eletrônicos, aparelhos médicos, instrumentos que necessitam de esterilização por repetidas vezes e acessórios para fotografia, além de filmes para membranas (Goodfellow, 2015).

Desde os anos 90, este polímero vem sendo utilizado na fabricação de membranas para a separação de gases, principalmente CO₂, O₂ e N₂ (Chung, Teoh e Hu, 1997).

2.2 Nanocompósitos

Nanocompósitos são definidos como uma classe de materiais, onde apresenta geralmente uma fase contínua e outra dispersa, onde tenha pelo menos uma das dimensões na faixa de nanômetro (Pavlidou e Papaspyrides, 2008). Os componentes de um nanocompósito podem ser de natureza orgânica e/ou inorgânica. A incorporação de cargas inorgânicas em polímeros origina materiais com algumas propriedades superiores (mecânica, de barreira, dentre outras). As cargas, contendo dimensões nanométricas (1-500 nm) apresentam uma área superficial elevada, facilitando uma melhor dispersão na matriz polimérica e por isso uma melhoria das propriedades físicas do nanocompósito que depende da homogeneidade do material (Esteves, Timmons e Trindade, 2004).

A combinação entre cerâmicas e polímeros tem sido usada nas últimas décadas para produzir compósitos e nanocompósitos. O grande objetivo por trás dos vários estudos é o de fazer uso de propriedades inerentes dos materiais envolvidos, sendo que estas estão fundamentalmente ligadas à estrutura básica desses materiais (como ligações químicas primárias e arranjo atômico) (LEPCom, 2012).

Nanocompósitos de silicatos em camada são preparados incorporando finas camadas do silicato dispersas em uma matriz polimérica. Porém, as nanocargas não são fáceis de dispersar na maioria dos polímeros devido ao empilhamento preferencial aresta-aresta dos aglomerados de tactóides. A dispersão de tactóides em monocamadas discretas é impedida pela incompatibilidade intrínseca dos silicatos em camadas hidrofílicos e alguns plásticos de engenharia hidrofóbicos. Dependendo do polímero a ser utilizado como matriz, os silicatos em camadas primeiramente precisam ser modificados organicamente para produzir uma argila

compatível com o polímero. Na realidade, demonstrou-se que a substituição inorgânica de cátions nas galerias da argila por surfactantes, como por exemplo os de alquilamônio, compatibiliza quimicamente a superfície da argila com a matriz polimérica hidrofóbica (Leite *et al*, 2012).

Segundo Cho e Paul (2001), a argila mais empregada na área de nanocompósitos polímero/silicatos em camada é a bentonita, do grupo das esmectitas (Figura 2). A utilização dos silicatos em camadas como reforço para polímeros, permite que a interação entre polímero/argila aumenta consideravelmente devido à elevada razão de aspecto dessas argilas e às suas características únicas de intercalação/esfoliação, maximizando a interação entre os componentes e ampliando o número de superfícies e interfaces carga/matriz.

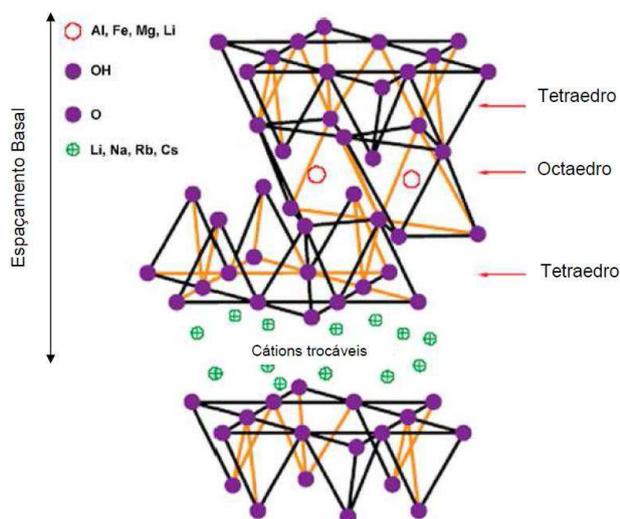


Figura 2 - Estrutura dos filossilicatos 2:1, mostrando duas camadas de silicato de alumínio com cátions trocáveis nas galerias. (Paiva, Morales e Guimarães, 2006)

As bentonitas organofílicas são argilas modificadas por meio de tratamentos específicos. Dentre estes tratamentos, um bastante difundido é a utilização de sais quaternários de amônio. Para serem empregadas como cargas para nanocompósitos, estas devem inchar em meio orgânico e o dispersante específico associado à tal capacidade, dependerá do tipo de bentonita utilizada como matéria-prima, do tipo de sal e do processo de obtenção da argila organofílica (Ferreira *et al.*, 2002; Valenzuela Díaz, 1999). A intercalação de surfactantes entre camadas das

argilas modifica as propriedades da superfície de hidrofílica para hidrofóbica, expande e forma gel tixotrópico em meio orgânico e aumenta o espaço basal entre camadas (Xi *et al.*, 2004), o que pode ser observado facilmente através da análise de difração de raios-X.

Durante a obtenção dos nanocompósitos, há a inserção de cadeias poliméricas entre a estrutura lamelar dos argilominerais, conforme a Figura 3.

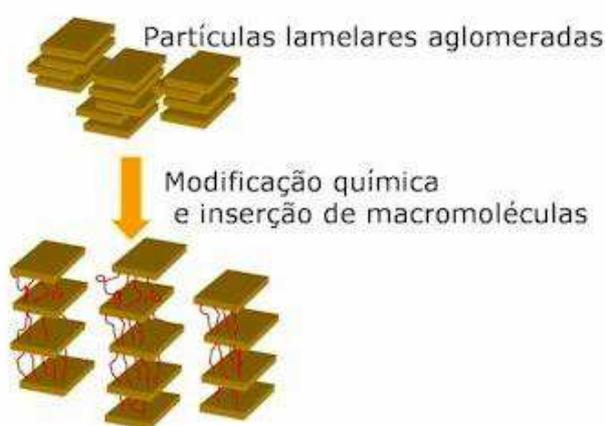


Figura 3 - Representação da inserção da cadeia polimérica entre as partículas lamelares da argila. (LEPCom, 2012)

Misturas físicas de um polímero e um silicato não necessariamente formam um nanocompósito. A situação é análoga à das blendas poliméricas. Em sistemas imiscíveis, a pobre atração física entre os componentes da blenda leva a baixas propriedades mecânicas. Em nanocompósitos, as fracas interações entre os componentes orgânicos e inorgânicos e a aglomeração de partículas reduzem a resistência mecânica dos sistemas (Pavlidou e Paspayrides, 2008).

Segundo Valadares (2005) existem três métodos de preparação de nanocompósitos com silicatos lamelares e que vêm sendo empregados: Intercalação por fusão - normalmente envolve o cisalhamento e a fusão do polímero e sua intercalação em silicatos lamelares. Essa mistura geralmente é realizada em uma temperatura acima do ponto de fusão do polímero semicristalino ou da T_g no caso de polímero amorfo.

Intercalação por polimerização in-situ - o silicato lamelar é intumescido no monômero líquido ou em uma solução monomérica, permitindo que a polimerização do monômero ocorra entre as lamelas.

Intercalação do polímero em solução - baseado em um solvente, no qual o polímero é solúvel. O silicato lamelar é primeiro intumescido com o solvente; então o polímero é misturado na dispersão de silicatos lamelares, dissolvendo-se ou dispersando-se e difundindo suas cadeias poliméricas entre as camadas de argila. Quando o solvente é removido, as estruturas intercaladas são mantidas, resultando em nanocompósitos.

A partir da mistura de um polímero com um silicato pode-se obter dois tipos de estruturas: os nanocompósitos, podendo estes ser intercalados ou esfoliados, e os microcompósitos tradicionais (Figura 4). Para consegui-los, existem algumas variáveis que são dependentes do método de preparação e da natureza dos componentes usados, isso inclui, a matriz polimérica, o silicato em camadas e o cátion orgânico (Ray e Bousima, 2005).

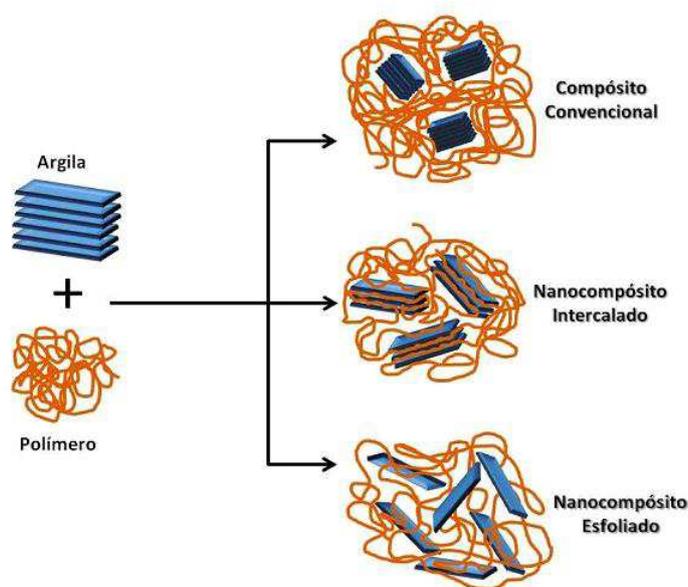


Figura 4 - Representação esquemática dos tipos de estruturas obtidas a partir da mistura de um polímero com um silicato. (Bizeto, 2011)

Nos nanocompósitos intercalados ocorre a inserção de moléculas de polímero entre as camadas da argila, ocasionando um aumento da distância interplanar basal sem a destruição do empilhamento natural da argila. Já para os nanocompósitos esfoliados, as quantidades de cadeias intercaladas no espaço interlamelar são suficientes para não só aumentar a distância basal, mas para anular o efeito das forças atrativas entre as lamelas, fazendo com que estas camadas

comportem-se como entidades isoladas umas das outras (Barbosa, Araújo e Mélo, 2012).

2.3 Membranas

Segundo Hamza *et al.* (1997) as membranas são barreiras semipermeáveis capazes de separar duas (ou mais) fases, restringindo total ou parcialmente o transporte de espécies químicas presentes na solução. Esta barreira pode ser de origem orgânica ou inorgânica, simples ou composta e apresenta-se na forma de película. A membrana tem, assim, a capacidade de transportar determinados componentes de maneira mais eficaz, retendo outros que fazem parte da mistura de alimentação (Mulder, 1997).

2.3.1 Processo de separação com membranas

No início da década de 70, além dos processos clássicos de separação, como destilação, filtração, absorção, troca iônica, centrifugação, extração por solvente, cristalização e outros, surge uma nova classe de processos denominados processos de separação com membranas (PSM) que utilizam membranas sintéticas como barreiras seletivas (Habert, Borges, Nóbrega, 2006).

Os PSM podem ser classificados de acordo com a força motriz utilizada no processo. As técnicas empregam com maior frequência o gradiente de pressão como força motriz. Outros processos utilizam o gradiente de concentração, temperatura, potencial elétrico ou pressão parcial como força motriz (Amaral, 2009, Habert, Borges, Nóbrega, 2006).

A aplicação de uma força motriz, sobre uma membrana em contato com uma solução, promove o fluxo de solvente e/ou soluto através desta membrana. Para uma membrana porosa, a parte da solução, conhecida como “permeado” ou “filtrado”, consiste de moléculas que passam através da membrana e tem dimensões menores do que o tamanho médio dos poros da membrana. A outra parte da solução, que fica retida, é denominada “retentado” ou “concentrado”, e é composta por solutos de alta massa molar, tais como, as macromoléculas e partículas coloidais (Juliano, 2004).

A Figura 5 ilustra a representação esquemática do funcionamento da membrana.

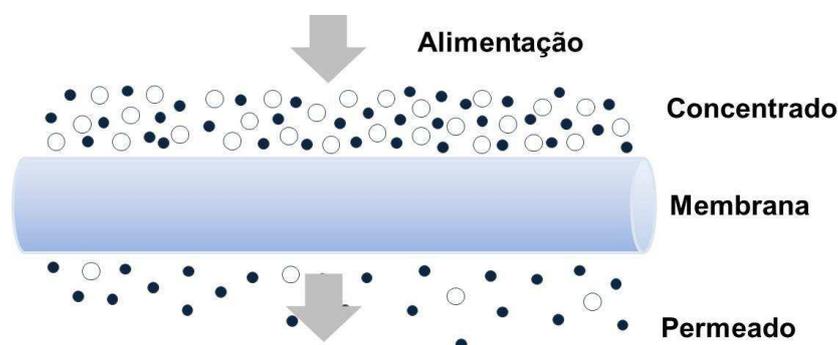


Figura 5 - Representação do funcionamento da membrana tubular. (Adaptado de Amaral, 2009)

Segundo Petrus citado por Leite (2011), a viabilidade em escala industrial dos processos de separação por membranas depende, dentre outros fatores, da escolha adequada da membrana para o processamento de um determinado produto. É de grande interesse que a membrana tenha alto fluxo, além de apresentar retenção desejada, alta resistência, química, mecânica e térmica, e vida útil relativamente longa. O elevado custo destes processos em nível industrial deve-se principalmente ao preço das membranas e, em alguns casos, à necessidade de frequente substituição destas. No entanto, hoje este custo está diretamente relacionado à aplicação do processo.

2.3.2 Classificação das membranas

A morfologia da membrana e a natureza do material que a constitui são algumas das características que vão definir o tipo de aplicação e a eficiência na separação (Habert, Borges, Nóbrega, 2006)

A membrana pode apresentar várias morfologias, podendo ser espessa ou fina. Segundo Habert *et al.* (2006), do ponto de vista morfológico, as membranas podem ser divididas em duas categorias: densas e porosas. As membranas são consideradas densas quando o transporte dos componentes envolve uma etapa de dissolução e difusão através do material que constitui a membrana e são consideradas porosas quando o transporte dos permeantes ocorre

preferencialmente em uma fase fluida contínua, que preenche os poros da membrana.

As membranas podem ainda ser naturais ou sintéticas, neutras ou carregadas. Desta forma, Mulder (1997) classifica as membranas de acordo com:

- natureza: sintéticas (orgânicas ou inorgânicas) e biológicas (vivas ou não vivas);
- morfologia: simétricas (porosas ou não-porosas) e assimétricas;
- aplicação: separação gasosa, sólido-líquido, gás-líquido, líquido-líquido;
- mecanismo de separação: exclusão, difusão, migração num campo elétrico, solubilidade.

As membranas sintéticas podem subdividir-se em orgânicas, onde se encontram as membranas poliméricas e inorgânicas como, as cerâmicas e as metálicas (MULDER, 1997).

O transporte de espécies selecionadas pela membrana é conseguido através da aplicação de uma força motriz através da membrana. Esta pode resultar de gradientes de pressão, concentração, potencial elétrico ou temperatura (MULDER, 1997).

A Figura 6 apresenta imagens representando a classificação através de microscopia eletrônica de varredura (MEV) de cada uma das membranas.

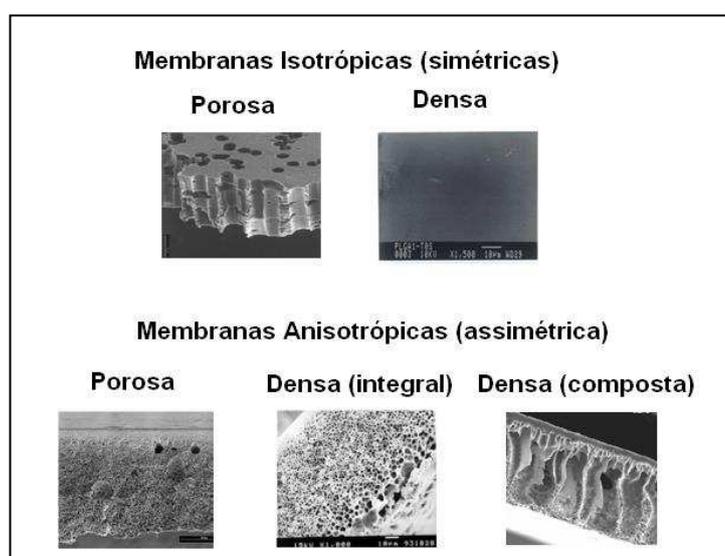


Figura 6 - Representação da classificação das membranas por meio de MEV. (Amaral, 2009)

O desenvolvimento e o aperfeiçoamento de membranas sintéticas surgiram como uma tentativa de reprodução das membranas naturais (por exemplo, as membranas celulares), que possuem características únicas de seletividade e permeabilidade (Leite, 2011; Habert, Borges, Nóbrega, 2006).

2.3.3 Preparação de membranas por inversão de fases

O desenvolvimento de membranas anisotrópicas, pelos pesquisadores Loeb e Sourirajan, na década de 60, utilizando o processo de inversão de fases, é considerado o marco principal da elevação dos PSM em escala industrial. Estas membranas consistem de uma camada superior fina (denominada “pele”), densa ou com poros muito pequenos, responsável pela seletividade, sobre um suporte poroso, que proporciona resistência mecânica à “pele” e oferece pouca resistência ao transporte. Se a pele e o suporte forem do mesmo material a membrana é dita anisotrópica integral, caso contrário, denomina-se anisotrópica composta (Carvalho, Borges e Nobrega, 2001).

O processo de inversão de fases. É amplamente utilizado no preparo de membranas comerciais e permite a obtenção de membranas com diferentes tipos de morfologia e propriedades de transporte. Esse processo caracteriza-se por transformações nas soluções poliméricas, devido a alterações na sua concentração ou temperatura, que levam à sua instabilidade termodinâmica e promovem a separação da solução em pelo menos duas fases (Carvalho, Borges e Nobrega, 2001).

Nesse trabalho, utilizou a técnica de inversão de fases por imersão-precipitação para a preparação das membranas planas, onde a solução é espalhada sobre uma placa de vidro e imersa num banho de não-solvente para o polímero, conforme ilustrado na Figura 7. A transferência de massa entre a solução polimérica e o banho promove a separação de fases líquido-líquido, dando origem a uma fase rica e a outra pobre em polímero. O aumento da concentração da fase rica em polímero leva à formação do suporte poroso. Esta concepção é muito flexível e permite obter membranas com diferentes morfologias, dependendo da escolha do solvente e do não solvente ao polímero, da utilização de aditivo na solução

polimérica, e da composição do banho de precipitação (Habert, Borges, Nóbrega, 2006).

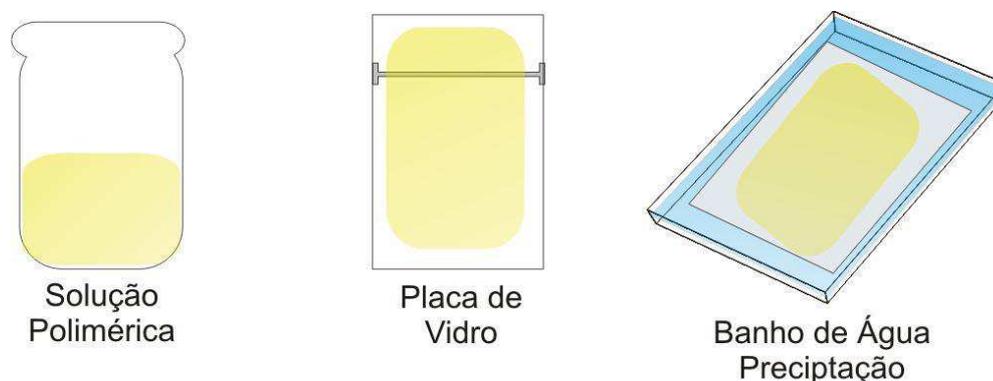


Figura 7 - Representação esquemática das etapas envolvidas na formação de membranas planas por imersão em banho de não-solvente. (Leite, 2011, Adaptado de Habert, Borges, Nóbrega, 2006)

No processo de inversão de fases, as condições utilizadas exercem efeitos importantes sobre as características morfológicas e propriedades funcionais da membrana formada (Leite, 2011). As membranas preparadas por este método de modo geral apresentam uma distribuição de poros esféricos e maiores em determinadas partes da membrana (Tanaka, 1995).

Para as membranas na forma de fibra oca, podem ser preparadas por meio de várias técnicas, assim como as planas, porém, a técnica de extrusão a frio com precipitação por imersão, para a produção de membranas de fibra oca, é a que possibilita maior flexibilidade em termos de morfologia da membrana. Nesta técnica, uma solução de um polímero em um solvente apropriado é extrusada em direção a um banho contendo um não solvente para o polímero, onde ocorre a precipitação (Habert, Borges, Nóbrega, 2006).

A relação entre as variáveis envolvidas no preparo da membrana e a morfologia resultante é muito mais complexa do que no caso de membranas planas. Além das variáveis, termodinâmicas e cinéticas, que afetam a precipitação da solução polimérica, variáveis mecânicas, tais como a tensão de cisalhamento durante a passagem da solução polimérica pelo orifício de extrusão e a tensão axial de estiramento, também podem influenciar a morfologia final da membrana. Outros fatores associados com a técnica de extrusão, como, a presença de duas frentes de precipitação (através das superfícies interna e externa da fibra), a distância entre a

saída da extrusora e o banho de coagulação (GAP) e a expansão viscoelástica na saída da extrusora ("die-swell"), contribuem para aumentar a complexidade do sistema (Habert, Borges, Nóbrega, 2006).

2.4 Revisão Específica

Nos últimos anos, membranas têm sido extensivamente usadas em processos comerciais para separação de gases, líquidos e sólidos. Um dos fatores principais de controle para que a membrana possa separar espécies é a sua morfologia (Wang *et al.*, 2008).

Os polímeros de engenharia, tais como: polisulfonas aromáticas, policarbonatos e poliamidas compreendem as membranas comercialmente utilizadas para aplicações em separação de gases, que evoluíram significativamente para a separação de misturas de diversos gases (especificamente O₂/N₂). (Robeson, Smith e Langsam, 1997).

As membranas produzidas a partir da Poliétersulfona (PES) vêm se destacando pela ampla variedade de morfologia que pode se obter, adequando-se a diversos tipos de processos, tais como: separação gases, tratamento de água, filtração de sangue, separação de proteínas, entre outros.

As membranas poliméricas têm sido amplamente aplicadas para a separação de gases devido ao seu baixo custo, boa estabilidade térmica, economia de processo e alta eficiência energética (Khan *et al.*, 2011; Chung *et al.*, 2007). No entanto, elas geralmente sofrem uma limitação entre a permeabilidade de gás e a seletividade. Uma abordagem alternativa para resolver este problema é obter membrana de matriz mista que pode melhorar a permeabilidade e seletividade a gases (Robeson, 2008).

As membranas mistas para separação de gases normalmente podem conter cargas inorgânicas em uma matriz de polímero orgânico, onde esta combinação pode oferecer uma melhoria nas propriedades físicas, térmicas e mecânicas. As cargas inorgânicas utilizadas e apresentadas na literatura incluem zeólitas, sílicas, argilas, peneiras moleculares de carvão, carvões ativados, nanotubos de carbono, nanopartículas de óxidos metálicos, dentre outros (Liang *et al.*, 2012). Partindo deste pressuposto, foram tomados como base alguns trabalhos de pesquisadores que

desenvolveram membranas de poliétersulfona, e, utilizaram alguns aditivos para melhoria das propriedades de seletividade e fluxo.

Wang, Li e Teo (1996) produziram membranas de fibra oca de Poliétersulfona que apresentaram propriedades excelentes na separação de gases. Estas foram preparadas a partir de solução contendo o polímero (PES), NMP e água, que também foi utilizada como coagulante externo. Os coagulantes internos utilizados incluem água, etanol, 2-propanol, misturas de etanol/água e 2-propanol/água. A solução foi preparada de forma a acelerar a precipitação (separação de fase) em água. A influência da água como um aditivo não-solvente (NS) sobre as propriedades da solução de polímeros, as propriedades de separação de gás e estruturas das membranas foram analisadas. Os efeitos das várias condições de fiação, incluindo a concentração de polímero, comprimento do GAP, não-solvente, pressão do coagulante interno e pós-tratamento, sobre as propriedades de permeação e as estruturas das fibras ocas, foram investigados. A viscosidade das soluções aumentou consideravelmente com a presença de água como um NS. A pele ultrafina de PES nas fibras ocas apresentaram espessura em torno de 420-600Å. Para algumas membranas, foi acrescentado um revestimento de silicone para reparar defeitos de superfície, estas fibras exibiram seletividade de gás maior que a do filme de PES denso. A permeabilidade e seletividade foram superiores aos das fibras ocas de PES com solventes NMP/álcoois e NMP/sistemas de ácido propiônico relatados na literatura. O uso de um coagulante interno, como um não-solvente, foi utilizado para melhorar a integridade da fibra oca e suprimir a formação de macrovazios

Já Chung *et al.* (1997) produziram membranas de fibra oca de PES com N-Metil-Pirrolidona (NMP) como solvente, onde variou diversas concentrações de polímero que foi verificado pela medida da viscosidade, foi então escolhido a composição de 30% e 35% de PES/NMP em peso. Após extrusadas as membranas de fibras oca foram armazenadas em água e sofreram um aquecimento lento (banho-maria) por pelo menos um dia e, após esse período foram transferidas para um tanque contendo metanol fresco durante pelo menos 1 h para remover completamente o NMP residual. As fibras ocas apresentaram uma camada de pele de aproximadamente 500 Å, com seletividade de 5,80 para o par O₂/N₂, com uma permeabilidade de $9,3 \times 10^{-6}$ cc(STP)/cm² s cmHg para O₂ na temperatura ambiente. Os parâmetros utilizados para a produção das membranas de fibra oca,

com pele ultrafina foram o controle químico e a taxa de fluxo de fluido do coagulante interno (água).

Arthanareeswaran e Starov (2011) estudaram o efeito do solvente na obtenção de membranas planas de PES por inversão de fases. Os autores avaliaram o fluxo de água pura, resistência da membrana, estabilidade mecânica e desempenho de separação de íons metálicos. Os pesquisadores utilizaram o N,N-dimetilformamida (DMF), N-metil-2-pirrolidona (NMP) e dimetil sulfóxido (DMSO). Por MEV, eles verificaram que as membranas de PES formaram uma estrutura assimétrica com êxito. A quantidade de poros formados na camada superior das membranas de PES, usando os três solventes, foi resultado do efeito combinado das propriedades termodinâmicas do sistema e da cinética de formação da membrana. A formação da camada macroporosa dessas membranas foi controlada pela taxa de difusão do solvente e do não-solvente. A ordem do fluxo de água pura das membranas com diferentes solventes foi a seguinte DMSO>NMP>DMF, logo a membrana que teve o maior fluxo foi àquela preparada com o DMSO como solvente. A resistência da membrana e a estabilidade mecânica diminuíram com a redução da concentração do PES, e com o aumento da concentração dos solventes. Para a separação de íons de metais pesados, Ni (II), Cu (II) e Cr (III), foram utilizados ligantes poliméricos de PDDA e PVA na UF através de membranas de PES. PDDA e PVA mostrou uma elevada rejeição de cátions trivalentes de Cr (III) e inferior à rejeição dos cátions bivalentes de Ni (II) e Cu (II), provavelmente devido ao impedimento estérico.

Membranas planas foram produzidas por Liang *et al.* (2012) a partir de PES com a incorporação de cargas inorgânicas de diferentes formas: lamelar (montmorilonita sódica (MMT) e esféricas (nanopartículas de TiO₂) na proporção de 2, 4, 10, e 20% em peso e utilizando o DMF como solvente. As membranas foram preparadas vertendo a solução em uma placa de vidro, colocando na estufa a 60°C por 50 min e imersas em água. Logo após as membranas foram caracterizadas por TG, DSC, DRX, MEV, MET e permeabilidade. Foi observado que a inclusão da argila deslocou as curvas de TG para temperaturas maiores, o que mostra que a argila aumentou a estabilidade térmica da membrana. Verificou-se por DRX que o PES é amorfo e que o pico característico da argila apareceu em todas as composições onde estava presente. Por MEV e MET, verificou-se que o aglomerado de carga inorgânica tornou-se mais evidente com o aumento da quantidade de carga. No caso

de membranas de PES/MMT, as permeabilidades de CO₂ e CH₄ aumentaram significativamente com o aumento do teor de carga e, conseqüentemente, o aumento da seletividade ao gás foi muito reduzida. Em altas cargas MMT (P10%), a difusão Knudsen tornou-se o mecanismo de transporte de gás predominante. Um comportamento diferente foi visto no caso do PES/TiO₂. A seletividade CO₂/CH₄ aumentou de 24,5 (membrana PES puro) para um valor máximo de 38,5 para a membrana com 4% de TiO₂ e, em seguida, diminuiu com um aumento no teor de TiO₂ (por exemplo, 17,3 em 20%). Segundo os autores, a formação de vazios de interface e defeitos na membrana contribuíram para a elevação da permeabilidades e baixa seletividade aos gases.

Mierzwa *et al.* (2013) avaliaram o efeito de nanopartículas de argila como aditivo (em alguns casos houve adição de 1% hexametáfosfato de sódio (SHMP) na solução, sobre a morfologia e desempenho de membranas planas de ultrafiltração poliétersulfona. As membranas foram preparadas com concentração de 18% PES e 82% NMP, e as composições com argila foram feitas com as concentrações de 1%, 2,5% e 5% de argila. A permeabilidade à água ultrapura foi usada para observar o desempenho da membrana (controle), das membranas com 1% de argila + 1% hexametáfosfato de sódio (SHMP) e da membrana com 2,5% de argila, estas tiveram as maiores permeabilidades. As imagens de MEV da superfície e da secção transversal da membrana foram usadas para determinar a porosidade superficial das membranas. Todas as características das membranas foram afetadas pela adição de argila e da sua concentração. Para as composições com maiores permeabilidades, observou-se que a adição da argila contribuiu para o aumento do tamanho de poro. O aumento da permeabilidade da membrana com 2% de argila é atribuída à sua maior superfície, ao tamanho dos poros e à porosidade. As membranas com 1% de argila + 1% SHMP, 2% de argila, e a membrana de controle foram sujeitos a uma maior permeabilidade. As membranas com adições de argila obtiveram um maior potencial de contaminação em comparação com a de controle. Contudo, um simples procedimento de limpeza com detergente é realizado para resolver este problema.

Membranas planas microporosas de PES foram preparadas com sucesso por Liu *et al.* (2013). O sistema de formação de membrana foi obtido pela separação de fase induzida termicamente reversa (RTIPS), onde foi utilizada temperatura na solução (TCIS) que é constituída de PES, N, N-dimetilacetamida (DMAc) e

polietilenoglicol (PEG200). A taxa de precipitação da solução durante o processo RTIPS foi determinada pelo ponto de turbidez. As membranas formadas foram avaliadas por MEV e as propriedades de permeabilidade das membranas correspondentes, tais como: fluxo de permeação de água pura, a taxa de rejeição e propriedades mecânicas também foram investigadas. Os resultados demonstraram que a turbidez diminuiu com o aumento da proporção de massa de PEG200/DMAc. As fotomicrografias de MEV revelaram que a estrutura da membrana apresentava poros em forma de “fingers” e pode ser alterada a partir do processo RTIPS. Exibiram ainda uma estrutura bicontínua ao longo da sua secção transversal, de modo que toda a camada densa aparentemente foi convertida para uma superfície porosa. As membranas planas microporosas apresentaram uma alta taxa de permeação de água pura, fluxo de $1040\text{L/m}^2\text{ h}$ (0,1 MPa). Além disso, com a mesma proporção em massa de PEG200/DMAc, a taxa de rejeição de Albumina de Soro bovino (BSA) das membranas aumentaram com a diminuição do tamanho dos poros, as resistências mecânicas das membranas preparadas através RTIPS eram melhores do que as que são preparadas por separação da fase de solvente sem o método de indução.

Membranas planas assimétricas de PES foram produzidas com a adição de um copolímero poli (acrilonitrila - CO - N , N - dimetilaminopropil acrilamida) [PAN - PDMAPAM], como um facilitador de transporte de CO_2 . Sendo então aplicadas na separação de CO_2 e CH_4 . Os resultados confirmaram que a adição do copolímero, que é insolúvel em água, na solução de PES afeta a morfologia da membrana, aumentando a hidrofília e a viscosidade da solução. A utilização do copolímero como um aditivo polimérico melhora a permeabilidade ao CO_2 e pode melhorar a seletividade da membrana para o CO_2 contra outros gases, devido à incorporação do mecanismo de transporte facilitado para o transporte de CO_2 através da membrana. A aplicação do mecanismo bem como o facilitador (copolímero) é mais útil para a temperatura ambiente, devido à constante de equilíbrio da reação de transporte. A miscibilidade do polímero formador e facilitador é um dos parâmetros mais importantes que deve ser observado, porque misturas imiscíveis produzem membranas com defeitos. Assim as faixas de misturas apropriadas devem ser determinadas. A temperatura de transição vítrea e o excesso de volume livre ou sítios de adsorção de Langmuir do PES podem ser afetados pela presença do aditivo polimérico (SAEDI, 2014).

Membranas planas de PES para ultrafiltração foram produzidas por Zhu *et al.* (2014), tendo como aditivo nanopartículas (PHEMA_SiO₂ NPS), obtidos pelo enxerto de sílica (SiO₂) no PHEMA (poli (2-hidroxietil)). As membranas foram preparadas por inversão de fases e a quantidade de aditivo foi variada (1, 2.5, 3, 4, 5, 6, 8 e 10%) em relação ao PES. A introdução do aditivo influenciou fortemente a porosidade e a espessura das membranas, o que foi atribuído à troca entre a termodinâmica e os bloqueios reológicos. Em concentrações baixas ($\leq 6\%$ em peso), a instabilidade termodinâmica resultou da adição de nanopartículas (NPS), desempenhando um papel dominante na formação da membrana híbrida aumentando a porosidade e a espessura da membrana. Já para concentrações mais altas ($\geq 6\%$ em peso), o aumento da viscosidade propiciou uma baixa porosidade e uma menor espessura da membrana devido ao atraso na evaporação do solvente. Verificou-se ainda que, durante o processo, o aditivo migra em direção à superfície superior da membrana. Como resultado, a hidrofiliabilidade da superfície foi significativamente reforçada após a introdução Phema_SiO₂PN. Mais importante ainda, a permeabilidade à água, à Albumina de soro bovino e a capacidade de anti-incrustação das membranas PES foram todos significativamente melhoradas.

Vatsha, Ngila e Moutloali (2014) avaliaram a influência da adição de polivinilpirrolidona (PVP, 40K) como agente formador de poros em membranas planas de PES obtidas pelo método de inversão de fases. As membranas foram obtidas a partir de duas concentrações de PES diferentes (16 e 18%). Verificaram que o PVP influenciou diretamente a morfologia da membrana. Para as membranas com 16% de PES, o aumento da concentração de PVP provocou aumento no tamanho de poros. Já para as membranas com 18% de PES, este efeito é contrário, ou seja, quanto maior a concentração de PVP, menores os poros ou estes tenderia a diminuir ou desaparecer completamente. Foi visto também que a inclusão do PVP, modificou a superfície da membrana, deixando-a mais rugosa. Em relação ao fluxo, a rejeição da solução contendo Albumina de Soro bovino (BSA) por todas as membranas foi superior a 85%. Os testes mostraram que estas membranas têm potencial como opções de tratamento de água com um fluxo relativamente elevado e alta rejeição da proteína BSA.

Salahi *et al.* (2015) sintetizaram, caracterizaram e avaliaram o desempenho das membranas de fibra oca de PES no tratamento de águas residuais oleosas da Tehran Oil Refining Company. Segundo os autores, a composição adequada com

relação à densidade de poro e porosidade superficial, foi utilizando 17% em peso de PES e 2,5% em peso de PVP. No MEV todas as membranas apresentaram uma morfologia assimétrica. A análise do permeado mostrou eficiência na remoção da demanda química de oxigênio - DQO (83,1%), carbono orgânico total (96,3%), turbidez (99,3%), teor de óleo e graxa – TOG (99,7%) e rejeição completa para os sólidos suspensos totais (SST), isto com um fluxo razoavelmente alto (84,1 L / m² h) e resistência à incrustação de 63,0%. Fazendo uma comparação dos resultados, este método revelou que a qualidade da água tratada é alta e é melhor do que a água padrão, atualmente utilizada nas torres de resfriamento, sendo então a UF considerada como bom tratamento. Além disso, os pesquisadores exploraram a aplicação do simulador ANFIS (utilizando o MatLab para simulação de processos) como um modelo para prever o fluxo de permeação em processos de UF.

Zhao *et al.* (2015) produziram membranas planas de Ultrafiltração pelo método de inversão de fases, onde foi adicionada uma dispersão de nano ZnO + DMF, como um aditivo, na solução de PES/PVP/DMF. A estrutura e desempenho das membranas PES/ZnO foram analisadas, e o efeito global da adição de dispersão de ZnO/DMF sobre a estrutura e o desempenho da membrana foi investigado e comparado com a membrana de PES puro. O nanoZnO preparado na dispersão ZnO/DMF exibiu uma morfologia nanoesférica com PVP sobre a superfície adsorvente. A inclusão de ZnO/DMF na solução afetou fortemente a morfologia e propriedades resultantes de membranas de PES, aumentando o tamanho dos poros da superfície, a densidade de poros, a porosidade e a hidrofobicidade da superfície. Comparado com membrana PES, os fluxos de água pura de membranas PES/ZnO aumentaram cerca de 110 a 220%, dependendo do teor de ZnO/DMF adicionado. O estudo comparativo entre as membranas de PES/PVP e PES/ZnO também foi realizado para analisar a contribuição concreta de nanoZnO na melhoria das propriedades da membrana. Os resultados indicaram que a incorporação do nano/ZnO foi favorável para o aumento da resistência, para a compactação de poros e aumento da propriedade anti-incrustação, aumentando assim a resistência ao entupimento irreversível das membranas, além de melhorar a estabilidade térmica das membranas abaixo de 450°C.

Salimi, Ghaee e Ismail (2016) produziram membranas de fibra oca de PES e adicionaram nanopartículas de hidroxiapatita (HAp) para reduzir o efeito de incrustações nas fibras. As membranas foram fabricadas através do método de

inversão de fases, onde utilizaram também PVP como aditivo formador de poros e NMP como solvente. A HAp foi adicionada nas proporções de 1-3% em peso. A morfologia das membranas de fibra e sua superfície foram investigadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e por microscopia de força atômica (AFM) e, a hidrofiliabilidade das membranas foi investigada através das medidas de ângulo de contato. De acordo com os resultados, a adição de 2% em peso de HAp na solução aumentou a permeação de água de 67 para 148,7 L m⁻² h⁻¹ bar⁻¹, a incorporação de nanopartículas de HAp não só melhorou a hidrofiliabilidade, mas também aumentou o fluxo da água e o desempenho na rejeição de BSA. Os resultados confirmaram que a hidrofiliabilidade, a porosidade, o tamanho dos poros e as propriedades de rejeição das membranas foram dependentes da concentração de HAp. O fluxo de recuperação das membranas de fibras ocas após a limpeza com água deionizada foi consideravelmente melhorado através do aumento da concentração de nanopartículas, indicando a melhoria das características anti-incrustantes das membranas com a adição de nanopartículas de HAp. Além disto, eles ressaltam que a vantagem mais significativa da incorporação de partículas de hidroxiapatita sobre muitas das partículas comuns é a sua biocompatibilidade, pois este material não trará nenhum efeito tóxico no ambiente ou mesmo no corpo humano em caso de vazamento para o exterior da membrana.

Por meio da revisão bibliográfica pode-se verificar a utilização de diferentes cargas na matriz de poliétersulfona para preparação das membranas planas e de fibra oca, diferentes solventes e diversos parâmetros na metodologia da obtenção destas membranas. No entanto, um estudo morfológico e criterioso para a obtenção das membranas com argilas montmorilonitas como aditivo tem sido pouco explorado. Tal conhecimento é bastante importante para compreender as propriedades das membranas planas e de fibra oca obtidas de nanocompósitos, utilizando argilas como aditivo para aumentar a sua hidrofiliabilidade.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

A matriz polimérica, na forma de pó, a Poliétersulfona – PES, com nome comercial de Veradel® 3000P, adquirida pela Solvay, de cor branca. Ficha técnica no anexo A e estrutura molecular na Figura 1.

Para a preparação das membranas foi utilizado o N,N-Dimetilformamida P.A./ACS (DMF) como solvente, com estrutura molecular ilustrada na Figura 8 e boletim técnico no Anexo B, da Labsynth Produtos para Laboratório Ltda.

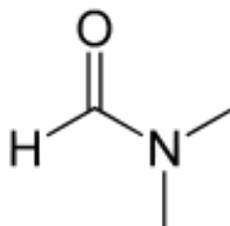


Figura 8 - Estrutura molecular do N,N-Dimetilformamida

Como aditivo para acelerar a precipitação, o poli(vinil pirrolidona) - PVP, $(C_6H_9NO)_n$, produzido pela Labsynth Produtos para Laboratório Ltda e boletim técnico no Anexo C.

Foram utilizadas três argilas:

A Argila Brasgel PA fornecida pela Bentonit União Nordeste (BUN), situada em Campina Grande/PB/Brasil, sob a forma de pó de granulometria inferior a $d = 74 \mu\text{m}$, com CTC = 90 meq/100g (método de adsorção de azul de metileno), empregada como nanocarga e denominada de MMT para a sem tratamento e OMMT para a tratada. Para o tratamento (organofilização) foi utilizado o sal quaternário de amônio Praepagen HY® (Cloreto de alquil dimetil hidroxietil amônio) com 40% de matéria ativa, fabricado pela Oxiten – SP. Sua estrutura molecular é apresentada na Figura 9.

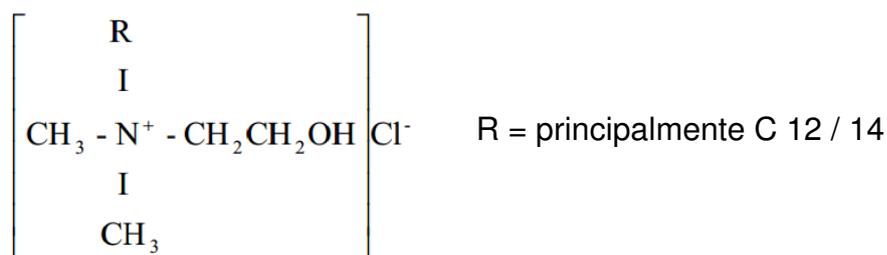


Figura 9 - Estrutura molecular do sal quaternário de amônio Praepagen HY®

E as argilas comerciais Cloisite Na e Cloisite 20A, fornecidas pela Bentonit União Nordeste (BUN) – São Paulo/SP, também sob a forma de pó de granulometria inferior a $d = 74 \mu\text{m}$, denominada de CL Na (Cloisite Na) e CL 20A (Cloisite 20A).

3.2 Metodologia

O trabalho está dividido em 3 etapas: tratamento e caracterização das argilas, preparação das membranas planas e preparação das membranas de fibra oca. Com o intuito de facilitar o entendimento do leitor, cada etapa, é apresentada separadamente com a sua metodologia, resultados e considerações finais.

3.3 Caracterização das Amostras

As caracterizações ficaram nesta seção, para evitar a duplicidade de informações, visto que algumas das caracterizações são feitas em mais de uma etapa.

3.3.1 Fluorescência de Raios-X (FRX)

As análises químicas das argilas sem tratamento e das argilas organofílicas, foram realizadas pelo método semiquantitativo. O material fornecido foi quarteado e prensado em prensa manual em forma de pastilha, com diâmetro de cerca de 10mm. As análises foram realizadas no Laboratório de Engenharia de Materiais/CCT/UFCG.

3.3.2 Espectroscopia de Reflexão Atenuada Total na Região do infravermelho por Transformada Fourier – ATR-FTIR

A Espectroscopia no Infravermelho foi realizada nas argilas: Brasgel PA, na argila modificada organicamente com o sal quaternário de amônio, na Cloisite Na e Cloisite 20A (em forma de pó), por um Espectrômetro de Reflexão Atenuada Total (ATR-FTIR) Spectrum 400 da Perkin Elmer FTIR/FT-NIR Spectrometer, com varredura de 4000 a 650 cm^{-1} , pertencente ao Laboratório de Avaliação e Desenvolvimento de Biomateriais - CERTBIO.

3.3.3 Difração de raios-X (DRX)

A análise de DRX, para as argilas e para as membranas planas, foram conduzidas no Laboratório de Engenharia de Materiais/CCT/UFCG, em um aparelho XRD-6000 Shimadzu, utilizando-se radiação $K\alpha$ do cobre, tensão de 40kV, corrente de 30mA, varredura entre 2 a 30° e velocidade de varredura de 2°/min. As análises foram realizadas no Laboratório de Engenharia de Materiais/CCT/UFCG.

3.3.4 Termogravimetria (TG)

A análise das membranas planas foram conduzidas em um analisador térmico NETZSCH TG 209F1 220-10-122-k, empregando-se cerca de 5 mg de amostra e utilizando razão de aquecimento de 10°C min^{-1} e suporte de amostra de alumina. As amostras foram aquecidas a partir da temperatura ambiente até 600°C sob atmosfera de nitrogênio (N_2), com vazão de gás da ordem de 30 mLmin^{-1} . As análises foram realizadas no Laboratório de Propriedades Térmicas/ UNIFESP.

3.3.5 Ângulo de contato

As medições do ângulo de contato para determinar a hidrofiliicidade das membranas foram obtidas pelo método da gota séssil, através de um Ângulo de Contato portátil, modelo Phoenix-i da Surface Electro Optics – SEO. O Phoenix 50 foi posicionado diretamente em cima da superfície a ser analisada. A gota é formada manualmente com um dosador micrométrico, a imagem da gota séssil (ilustrada na

Figura 10) foi captada pela câmera embutida no equipamento, onde é visualizada e avaliada no software. Foram registradas a imagem de 5 gotas dispostas sob as superfícies da membrana para obtenção da média dos ângulos obtidos. As análises foram realizadas no Laboratório de Membranas/CCT/UFCG.

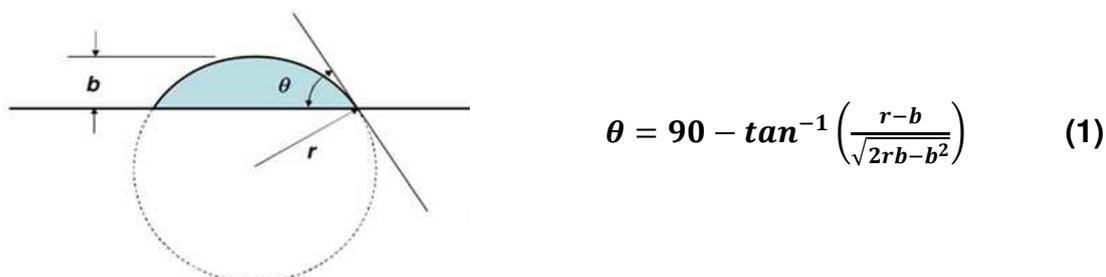


Figura 10 - Representação esquemática de como é calculado o ângulo de contato

3.3.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Para análise da morfologia das membranas planas, foram avaliadas a superfície e a seção transversal. Já para as membranas do tipo fibra oca, foram realizadas fotomicrografias da seção transversal (ST), o detalhe da seção transversal próximo à superfície externa (STE) e interna (STI), a superfície externa (SE) e superfície interna (SI). Para análise da seção transversal de ambas membranas, as amostras foram fraturadas em nitrogênio líquido para evitar deformação plástica. As superfícies das amostras foram revestidas com ouro com o objetivo de evitar o acúmulo de carga negativa. As membranas planas foram analisadas no equipamento SSX 550 Superscan – Shimadzu, operando-se em 15kV, do Laboratório de Engenharia de Materiais/CCT/UFCG. Para as membranas de fibra oca, as análises foram realizadas no equipamento VEGA3 – TESCAN, operando com tensão de 20kV, pertencente ao do Laboratório de Engenharia de Mecânica/CCT/UFCG

3.3.7 Permeação ao vapor d'água

As medidas de permeação ao vapor de água foram realizadas de acordo com a norma ASTM E96, no Laboratório de Membranas/CCT/UFCG. Onde as

membranas foram recortadas em forma de círculos, com uma média de diâmetros de 31 mm e espessura entre 0,1 a 0,25 mm e foram seladas em um copo de vidro, com água destilada até a sua metade. Todo este sistema foi pesado (peso inicial) e, o ensaio foi realizado em triplicata para cada composição.

O sistema de permeação é composto por um ambiente hermeticamente fechado, com umidade relativa constante (isopiética). No seu interior, um agente dessecante (sílica), que gera um gradiente de pressão, foi colocado, o que permite a permeação ao vapor d'água através das membranas.

Os copos são pesados inicialmente (as quatro primeiras medidas) a cada 2 horas e, posteriormente, a cada 12 horas. Segundo Morelli (2009), a quantidade de água ou variação da massa perdida (Δm) que passa pelo filme é diretamente proporcional à perda de água que flui através do filme e é determinada pela pesagem do sistema.

Segundo a ASTM E96, para a determinação da permeação, inicialmente calcula-se a transmissão de vapor d'água:

$$WVT = \left(\frac{\Delta m}{\Delta t} \right) A \quad (2)$$

Onde,

WVT: é a transmissão de vapor d'água;

$(\Delta m/\Delta t)$: é a inclinação da reta da perda de massa em função do tempo (no estado estacionário);

A: é a área de teste.

Fazendo correspondência com a 1ª Lei de Fick, tem-se que a permeabilidade (P) é dada por:

$$P = \frac{WVTxe}{S(R_1 - R_2)} \quad (3)$$

Onde,

e : é a espessura do filme (m),

S : a pressão de saturação do vapor de água na temperatura do ensaio (mmHg),

R_1 e R_2 as umidades relativas do ar dentro e fora dos discos.

Os valores de R_1 e R_2 foram, respectivamente, 1 e 0,17.

3.3.8 Medidas de Fluxo

Para avaliar o fluxo com água destilada ou água óleo, foi utilizada uma célula de filtração com uma área efetiva de aproximadamente $13,0 \text{ cm}^2$, e uma bomba, com o modelo 5950-101C da Delavan, acoplada a um sistema que permite a circulação da água a partir do tanque de alimentação através da célula com a membrana. A água do permeado foi coletada a cada 1 min, durante 1 hora, de acordo com a Figura 11. Para o ensaio com água destilada, as membranas foram submetidas a três níveis de pressão (0,5; 1,0 e 1,5 bar). Para cada pressão, as medições foram feitas em triplicata. Os gráficos foram feitos a partir da média desses fluxos.

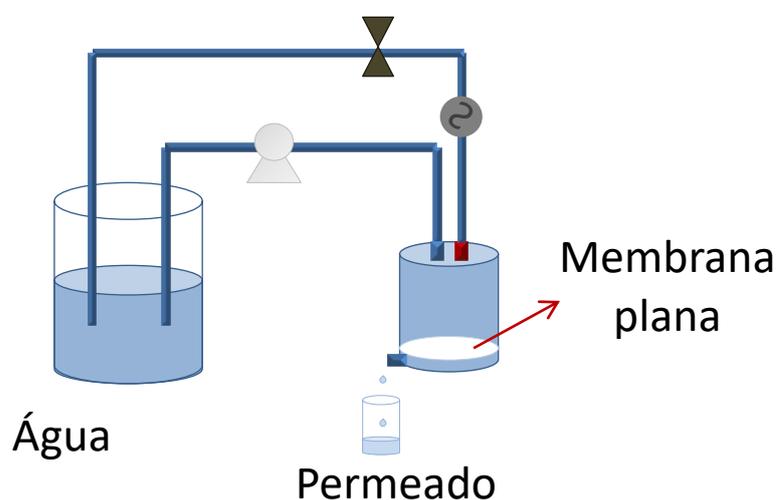


Figura 11 - Representação esquemática da célula de filtração acoplada a um sistema de coleta do permeado

Para o fluxo com a emulsão água-óleo, foi utilizada só a pressão com 1 bar. O desempenho da membrana pode ser avaliado através do fluxo do permeado e da

seletividade de um determinado soluto presente na solução de alimentação. O fluxo mássico (J) para todas as membranas foi determinado por meio da Equação 4:

$$J = \frac{\text{Peso do permeado (Kg)}}{\text{Área da membrana (m}^2\text{) } \times \text{Tempo (min)}} \quad (4)$$

Os testes de separação foram realizados usando um efluente sintético com 100 ppm de um óleo comercial para motores automotivos da Selena motor oil, Petronas. Trata-se de um óleo lubrificante multiviscoso, de viscosidade SAE 10W-30 e desempenho API SL.

As emulsões de óleo em água foram preparadas em um agitador Modelo ULTRA TURRAX T18 basic da IKA Works INC., com uma velocidade de agitação constante de 15.000 rpm, durante um período de 30 minutos. As análises foram realizadas no Laboratório de Membranas/CCT/UFMG.

3.3.9 Espectrofotometria de UV

Para medir as concentrações iniciais do óleo e as dos permeados, usou-se o equipamento espectrofotômetro (UV).

Para realizar as medidas, usou-se um procedimento de preparação da amostra, onde o permeado coletado foi transferido para um funil de separação de 250 mL. Aos poucos, adicionou-se 20mL de clorofórmio no funil de separação. Esse procedimento foi realizado até que o clorofórmio estivesse claro (significando que removeu todo o óleo aderido). No funil foram verificadas duas fases: inferior de clorofórmio + óleo e superior com a água da amostra. A fase inferior foi transferida para o balão de 50 mL, passando por funil com papel de filtro contendo em torno de 1 grama de sulfato de sódio (para remover a água).

Uma vez concluída a etapa de extração, a amostra do balão foi transferida para célula do espectrofotômetro para leitura em 400 nm e a concentração de óleo presente na amostra pudesse ser calculada, tomando-se por base, o valor da absorbância indicado no visor do equipamento.

A seletividade pode ser estimada pelo coeficiente de rejeição (R%) ou rendimento, calculado com base no quociente das concentrações de óleo no permeado (CP) e na alimentação (C0), expresso através da Equação 5:

$$R(\%) = \left(\frac{c_o - c_p}{c_o} \right) \times 100 \quad (5)$$

As análises foram realizadas no Laboratório de Dessalinização LABDES/CCT/UFCG.

4 PRIMEIRA ETAPA – ARGILAS

4.1. Metodologia

Todas as argilas foram secas em estufa de ar circulante a 80°C por 48h. Para a argila OMMT foi necessário fazer um tratamento para a sua organofilização, conforme procedimento descrito abaixo.

4.1.1. Obtenção da argila Organofílica

Para a obtenção da argila organofílica foi realizado um tratamento com um sal quaternário de amônio baseado na capacidade de troca de cátions (CTC) da argila, onde há uma reação de troca de cátions e os íons de sódio da argila são trocados por íons de amônio do sal (ARAÚJO *et al.*, 2006; BARBOSA *et al.*, 2006).

O método utilizado foi o descrito por Valenzuela Diaz (1999), e seguido por Barbosa *et al.* (2006) e Leite (2011), conforme fluxograma da Figura 12, onde a argila organofílica (OMMT) foi obtida por meio de uma dispersão contendo argila e água que foi mantida sob agitação por 20 minutos, e em seguida uma solução de sal quaternário de amônio e água destilada foram adicionados aos poucos e sob agitação mecânica por mais 20 minutos. Feito isso, os recipientes foram fechados e mantidos à temperatura ambiente por 24 horas. Após esse tempo, o material obtido foi lavado com água destilada e filtrado para ser retirado o excesso de sal, empregando-se Funil de Büchner com kitassato, acoplado a uma bomba de vácuo com pressão de 635 mmHg. Os aglomerados obtidos foram secos em estufa a 60 ± 5 °C por um período de 48 horas, e foram desagregados com o auxílio de almofariz até a obtenção de materiais pulverulentos, e passados em peneira ABNT Nº 200 (D=74 µm) para serem caracterizados.

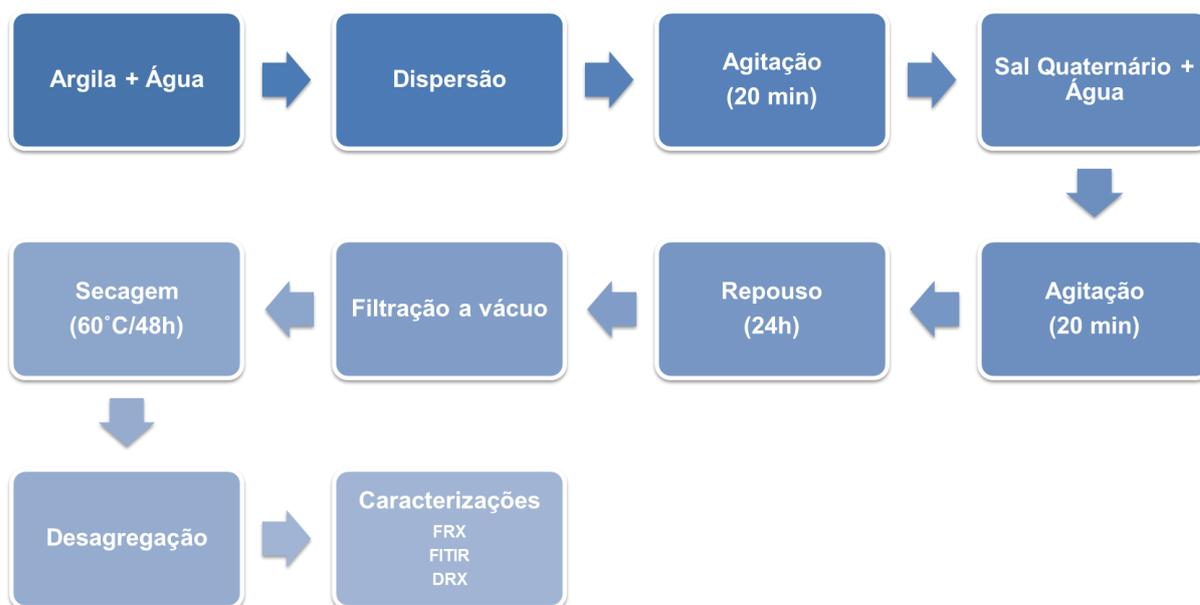


Figura 12 - Fluxograma do processo de organofilização

4.2. Resultados e Discussão

4.2.1 Fluorescência de raios-X (FRX)

Na análise química semiquantitativa realizada por FRX (Tabela 1), encontra-se a composição das argilas sem tratamento, Brasgel PA (MMT) e Cloisite Na (CL Na), e das argilas organofilicas Brasgel PA organofilizada (OMMT) e Cloisite 20A, com percentagem em peso dos óxidos, normalizados a 100%.

Observa-se para todas as argilas a presença dos elementos característicos da argila bentonítica, como sílica (SiO_2) e alumina (Al_2O_3). No caso da argila sem tratamento (MMT) é uma argila policatiônica, pode-se observar a presença dos cátions trocáveis em forma de óxidos (MgO , Na_2O e CaO), já a Cloisite Na é naturalmente sódica.

Para a argila OMMT, há uma diminuição na presença de alguns desses óxidos, sendo mais evidenciado para o Na_2O e CaO . Isto pode ser atribuído ao processo de troca catiônica, onde o íon do sal quaternário de amônio (Praepagen HY) é trocado com os cátions trocáveis da argila. Os subprodutos gerados não aparecem na análise, porque provavelmente foram eliminados na fase de filtração. Com isto, pode-se indicar que o processo de troca catiônica foi eficiente. Já a

Cloisite 20A, essa diminuição também é verificada, comprovando que essa argila já é comercializada com o processo de organofilização eficiente.

Nota-se também, que houve alterações nos elementos característicos da argila. Segundo Leite *et al.* (2012) isto provavelmente pode ser atribuído à normalização estequiométrica, devido às diferenças existentes nos óxidos, já que foi utilizada a mesma argila e não se tem relatos em que o processo de troca catiônica consoma elementos da estrutura cristalina da argila.

Tabela 1 - Análise química semiquantitativa por Fluorescência de raios-X das argilas: sem tratamento (MMT), da argila organofilizada (OMMT), Cloisite Na (CL Na) e Cloisite 20A (CL 20A)

Composição Química	Argilas (teores em %)			
	MMT	OMMT	CL Na	CL 20A
SiO ₂	63,675	66,244	55,067	66,121
Al ₂ O ₃	20,197	18,330	27,120	25,224
Fe ₂ O ₃	9,049	10,009	2,628	5,817
MgO	2,410	2,671	4,169	2,580
Na ₂ O	1,655	—	10,101	—
CaO	1,490	1,141	0,351	0,155
TiO ₂	0,878	0,959	0,093	—
K ₂ O	0,317	0,357	—	—
SO ₃	0,204	0,112	0,441	0,067
Outros	0,359	0,690	0,032	0,037

4.2.2 Espectroscopia na região do Infravermelho

A Figura 13 apresenta os espectros na região do infravermelho das argilas sem tratamento (MMT), organofilica (OMMT), Cloisite Na e Cloisite 20A.

De acordo com o espectro de infravermelho das argilas sem tratamento (MMT) e da Cloisite Na, observa-se uma banda por volta de 3635 cm⁻¹ referente à frequência de vibração dos grupos OH estrutural da argila bentonítica. Como reportado por Maia (2014), esta absorção é típica de esmectitas com elevada quantidade de Al na camada octaédrica. Já a banda de 1635 cm⁻¹ corresponde à

vibrações de estiramento do grupo OH relacionada à água adsorvida presente na esmectita, assim como $1110-986\text{ cm}^{-1}$, às vibrações do grupo Si-O. Na região de $914-750\text{ cm}^{-1}$ é possível identificar as bandas características da camada octaédrica. Como também observado por Maia (2014) e Madejová (2003) há uma substituição parcial de Al octaédrico por Mg, verificado nas bandas em 913 cm^{-1} (Al_2OH) e 833 cm^{-1} (AlMgOH).

Comparando os espectros de todas as argilas, pode-se ver que não houve mudanças significativas quanto às bandas específicas do argilomineral, visto que, a organofilização não altera a estrutura da mesma. Entretanto, o espectro da argila organofílica (OMMT) e da Cloisite 20A apresentaram bandas referentes à cadeia carbônica do sal. Sendo especificadas da seguinte maneira: para as bandas 2924 cm^{-1} e 2848 cm^{-1} tem-se o estiramento assimétrico e simétrico do grupo CH_2 , respectivamente. Para banda 1486 e 1469 cm^{-1} referente à deformações angulares assimétricas da ligação C-H dos grupos CH_2 e CH_3 (Maia, 2014; Paiva *et al.*, 2008; Xi *et al.*, 2005; Madejová, 2003).

A deformação angular assimétrica dos grupos CH_2 também proporcionou o aparecimento da banda de absorção na frequência de 719 cm^{-1} , indicando que as cadeias carbônicas do sal quaternário de amônio foram inseridas nas camadas interlamelares da argila (Maia, 2012). Comprovando assim, os resultados obtidos por FRX que indicam que houve uma eficiente organofilização.

Como citado por Maia (2012), o espectro obtido por FTIR fornece informações detalhadas das vibrações de grupos químicos dos silicatos em camada, devido à separação das unidades constituintes (grupos OH, ânion do silicato, cátions octaédricos e os cátions interlamelares). As vibrações dos grupos OH são pouco dependentes das vibrações do restante da estrutura. No entanto, elas são marcadamente influenciadas pelos íons para os quais os grupos OH são coordenados (Petit, 2006). A absorção devido a grupos estruturais OH e Si-O possui papel importante na diferenciação de minerais de argila (Xi *et al.*, 2005). Já as vibrações da estrutura interlamelar e da fase de alquilamônio entre as galerias da argila, possibilitam a identificação de modificação química (Paiva *et al.*, 2008).

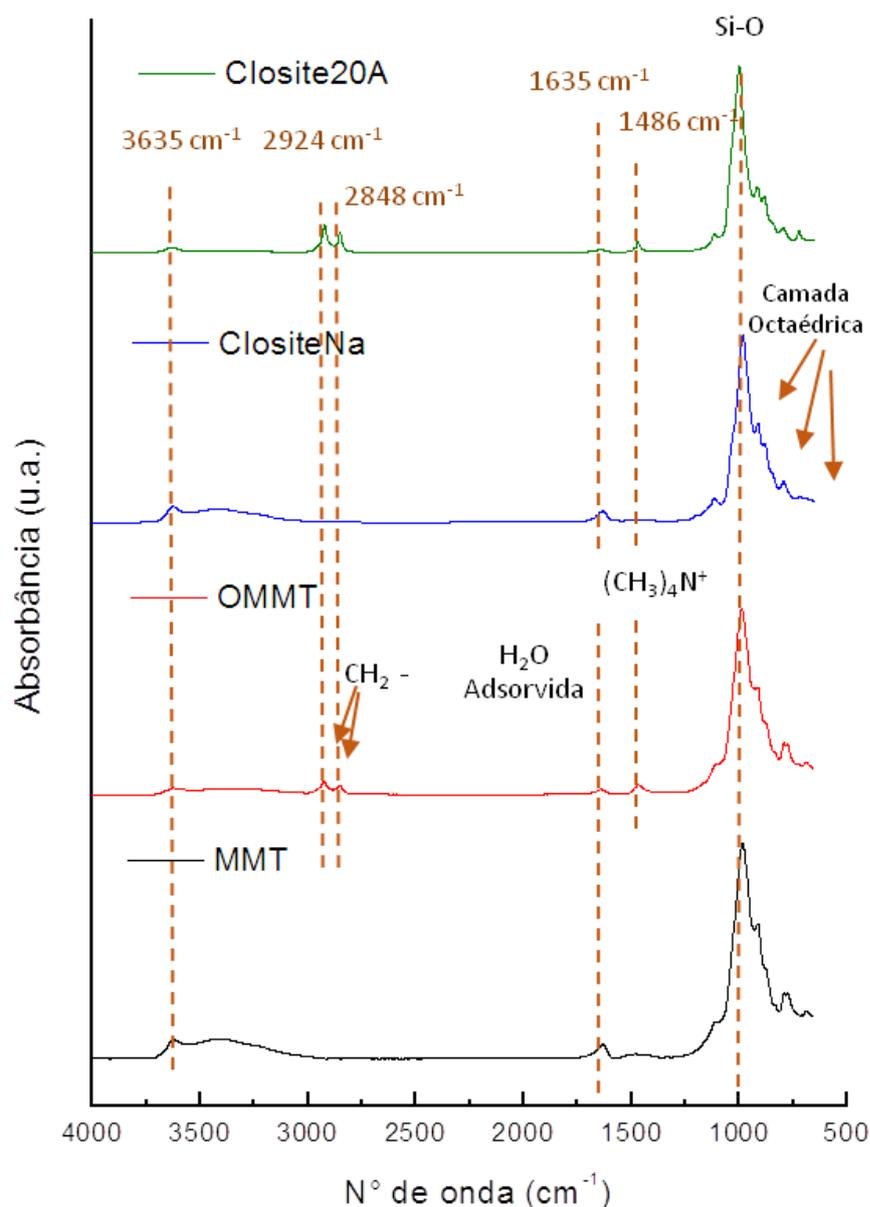


Figura 13 - Espectros de FTIR das argilas: MMT, OMMT, Cloisite Na e Cloisite 20A.

4.2.3 Difração de raios-X (DRX)

A Figura 14 apresenta os difratogramas de raios-X das argilas sem tratamento (MMT), organofílica (OMMT), Cloisite Na e Cloisite 20A. Observa-se que para valores de 2θ igual ou maiores que 10° , as argilas apresentaram características semelhantes entre as amostras MMT e OMMT e entre as amostras CL Na e CL 20A. Existem picos por volta de $20,04^\circ$ característicos da argila que tem a esmectita (E) como argilomineral predominante e outros picos de um mineral não

esmectítico por volta de 21° e $26,05^\circ$ atribuídos a presença de impurezas de quartzo (Q) nas amostras da argilas Brasgel PA (MMT e OMMT), este resultado também foi observado por Ferreira *et al.* (2010).

Para ângulos menores que 10° , observa-se o pico que representa a distância basal d_{001} , determinado através da Lei de Bragg. Para a argila sem tratamento (MMT), o valor encontrado foi de $14,50 \text{ \AA}$ aumentando para $18,63 \text{ \AA}$ para a amostra modificada com o sal (OMMT). Logo, pode-se afirmar que o sal quaternário de amônio promoveu a modificação da estrutura da argila, o que resultou em deslocamento de 2θ para ângulos menores e, conseqüente, aumento da distância basal, evidenciando assim uma efetiva intercalação das moléculas do sal orgânico entre as camadas de argila e, comprovando assim os resultados de FRX relacionados à troca catiônica. Esses resultados também foram alcançados por Rodrigues *et al.* (2009) e Silva *et al.* (2011).

Para as argilas comerciais é observado o mesmo comportamento. A Cloisite Na apresenta valor aproximado da distância basal que a MMT, ou seja, $14,82 \text{ \AA}$. No entanto, a Cloisite 20A apresenta um distanciamento maior, em torno de $24,75 \text{ \AA}$, o que pode ser favorável para uma melhor dispersão no polímero, e um segundo pico de $12,4 \text{ \AA}$, valor relacionado à d_{002} e que segundo Agrawal (2010) pode ser atribuído a parte da argila que não conseguiu ser organofilizada.

Segundo Carvalho, Bertagnolli e Silva (2009), no processo de organofilização, a troca do cátion sódio pelo cátion alquilamônio resulta no aumento do espaço interlamelar da argila. O aumento em questão é verificado por difração de raios-X. Esta técnica fornece dados para o cálculo da distância basal através da Lei de Bragg.

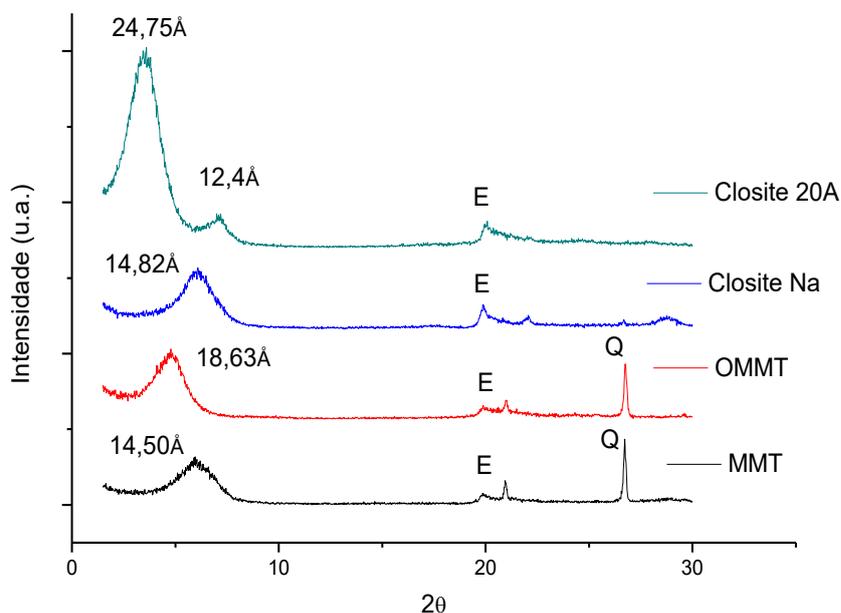


Figura 14 - Difratomogramas das argilas Brasgel PA e Cloisite.

4.3. Considerações Finais

A a partir dos resultados obtidos podemos considerar que:

- Na análise química semiquantitativa realizada por FRX, verificou uma diminuição na presença de óxidos característicos das argilas montmorilonitas, sendo mais evidenciado para o Na_2O e CaO .
- Pela análise de FTIR a presença de bandas de absorção dos grupos CH_2 na argila organofílica (OMMT) e na argila comercial Cloisite 20A, foi observado pela inserção das cadeias carbônicas do sal na bentonita, confirmando que as argilas são organofílicas.
- A partir dos difratogramas, visualiza-se que todas as argilas são do grupo das esmectitas, onde para a Brasgel PA houve a modificação na estrutura da MMT pelo processo de organofilização, a partir do aumento na distância interplanar basal (d_{001}); e verificou a presença de impurezas de quartzo, não ocorrendo para as argila cloisite (Na e 20A).

5 SEGUNDA ETAPA – MEMBRANAS PLANAS

5.1. Metodologia

5.1.1. Preparação das Membranas Planas

O polímero PES (Veradel® 3000P) foi seco em estufa a 80 °C por 24 horas para eliminação de água adsorvida.

Para a composição do polímero puro, o solvente foi misturado com o polímero, sob agitação por 45 minutos no agitador UltraTurrax da marca Ika, modelo T25, a uma velocidade de 16000rpm. Para as composições que contém argila, uma dispersão inicialmente foi preparada contendo argila e solvente, ficando sob agitação por 45 minutos a 16000rpm. Após esse tempo, o polímero foi adicionado na dispersão ficando por igual período sob a mesma agitação. Os fluxogramas presentes nas Figuras 15 e 16 ilustram os passos da preparação da solução.

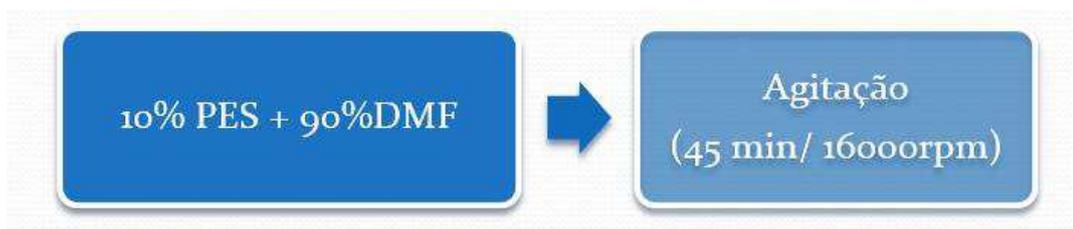


Figura 15 - Fluxograma da preparação da solução para membrana de PES pura



Figura 16 - Fluxograma da preparação da dispersão para membrana de PES com a presença de argila

As membranas planas foram obtidas segundo procedimento utilizado por Habert et al. (2006). Na Figura 17, observa-se a representação esquemática das etapas básicas envolvidas na formação de membranas, onde a solução foi espalhada sobre uma placa de vidro, e exposta ao ar atmosférico por 1 minuto para

que a camada seletiva (densa) fosse formada. Então, a placa foi imersa em um banho de não-solvente (água destilada), para que ocorresse a precipitação da solução e formação da membrana.

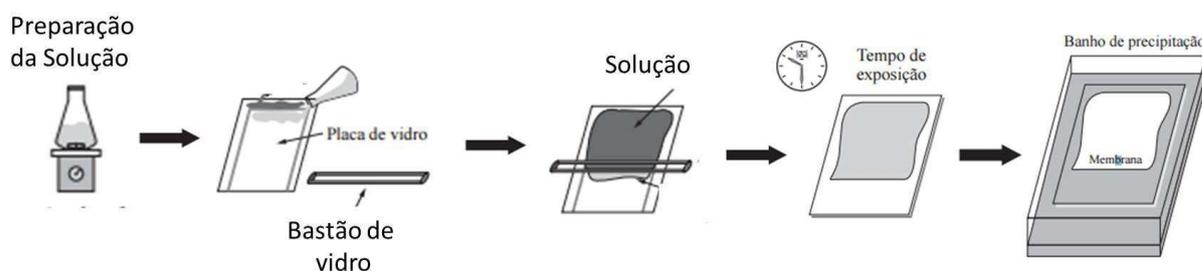


Figura 17 - Representação esquemática das etapas envolvidas na formação de membranas por imersão em banho de não-solvente. (Adaptado de Habert, Borges, Nóbrega, 2006).

5.1.2. Seleção da Composição das Membranas Planas

A escolha da composição das membranas foi realizada por meio de testes preliminares, onde foram obtidas soluções com diversas concentrações de solvente e de componente sólido - CS (polímero puro ou polímero+argila) e então obtidas as membranas planas. Observou-se que existem limites superior e inferior em que essa membrana consegue se formar; onde o limite máximo é 16% e o mínimo 7% de percentagem de partes sólidas em relação ao solvente.

Dependendo da natureza do sistema, podem ocorrer interações físico-químicas entre as cadeias poliméricas, podendo levar à gelificação, ou até mesmo à formação de regiões cristalinas, acelerando a precipitação. Verificou-se que acima de 16% a solução gelificava e não era possível verter a solução na placa de vidro. Para composições abaixo de 7% de CS, a membrana não se formava e a solução ficava sobre a água, ou seja, a solução não precipitava e não formava a membrana.

Com isto, foi fixado o valor de 10% de CS, para que se obtivesse uma membrana menos espessa e assim favorecer à permeação. As composições próximas do limite, no caso 8 e 9%, não foram escolhidas porque apresentavam baixa resistência mecânica, rasgando-se com facilidade e, provavelmente, não iriam suportar a pressão necessária nos testes de permeabilidade.

As concentrações escolhidas de polímero, solvente e argila estão apresentadas na Tabela 2 assim como as suas codificações:

Tabela 2 - Codificação e composição em porcentagem das membranas planas

AMOSTRA	SOLVENTE (%)	COMPONENTES SÓLIDOS =	
		POLÍMERO+ARGILA	
		POLÍMERO (%)	ARGILA(%)
PES Puro	90	10	-
MMT 3%	90	9,7	0,3
MMT 5%	90	9,5	0,5
OMMT 3%	90	9,7	0,3
OMMT 5%	90	9,5	0,5
CL Na 3%	90	9,7	0,3
CL Na 5%	90	9,5	0,5
CL 20A 3%	90	9,7	0,3
CL 20A 5%	90	9,5	0,5

*Componente Sólido (CS) = Polímero Puro ou Polímero + Argila

5.2. Resultados e Discussão

5.2.1 Difração de raios-X (DRX)

O difratograma de raios-X da poliétersulfona pura (virgem), em pó, se encontra na Figura 18. Conforme esperado, a curva não apresenta padrão cristalino, já que o mesmo é um polímero amorfo, segundo a literatura. O ombro observado na faixa de 15,8° até 21,4°, é característico da pequena porção de fase cristalizável da matriz polimérica como também observado por Liang et al. (2012).

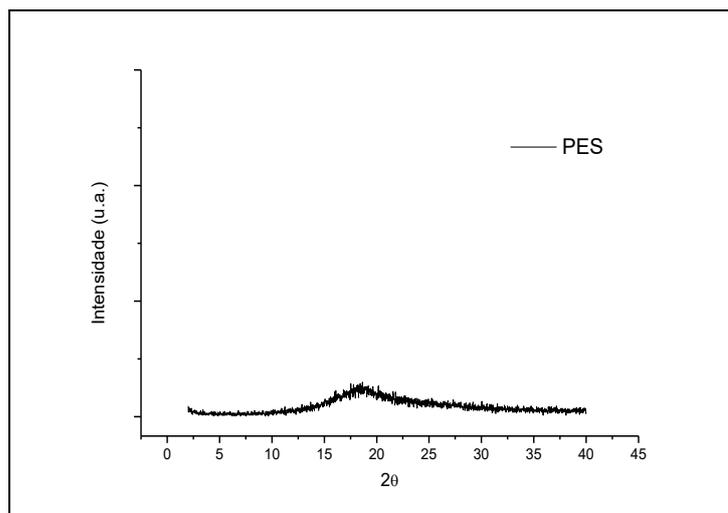


Figura 18 - Difratograma da poliétersulfona pura (PES)

Os difratogramas de raios-X das membranas apresentados na Figura 19, são análogos ao do polímero puro, mostrando que a presença do solvente e de todo o procedimento para a obtenção da membrana não afetaram a estrutura do polímero. Este efeito também foi observado por Liang et al. (2012).

Observa-se também que o pico característico da argila montmorilonita não é evidenciado nas curvas das membranas contendo as argilas MMT nas duas proporções e da CL Na 3%, indicando uma possível estrutura esfoliada e/ou parcialmente esfoliada. Segundo Liang et al. (2012), o não aparecimento do pico característico da montmorilonita pode ser atribuído à uma eficiente intercalação das cadeias de polímero entre as lamelas da argila, gerando uma estrutura esfoliada e/ou parcialmente esfoliada.

Para ambas as composições com a argila OMMT (3 e 5%), Cloisite 20A (3 e 5%) e para a Cloisite Na 5% um ombro é observado, com distância basal de aproximadamente 30,47 Å, 30,84 Å e 15,42 Å, respectivamente, indicando que esta estrutura é intercalada e/ou de um microcompósito. Mesmo a Cloisite 20A apresentando um maior espaçamento basal, aparentemente sua dispersão no polímero não foi eficiente.

Membranas com estruturas esfoliadas também foram observadas por Wang et al. (2011) e Ghaemi et al. (2011), que atribuíram tal efeito ao aumento da entropia, quando as camadas da argila são dispersas em DMF. Em seguida, é adicionado à solução de PES/DMF, a dispersão de DMF/argila, perturbando assim o arranjo das camadas da argila. As camadas de argila delaminadas favorecem à intercalação das

cadeias do polímero, com a solução em agitação. Quando o filme é imerso no banho de não solvente, o solvente é continuamente trocado pela água (não solvente), diminuindo a taxa de difusão. As camadas de argilas cheias de cadeias poliméricas formam as estruturas intercaladas/esfoliadas onde a difusão pode ser dificultada pela superfície precipitada.

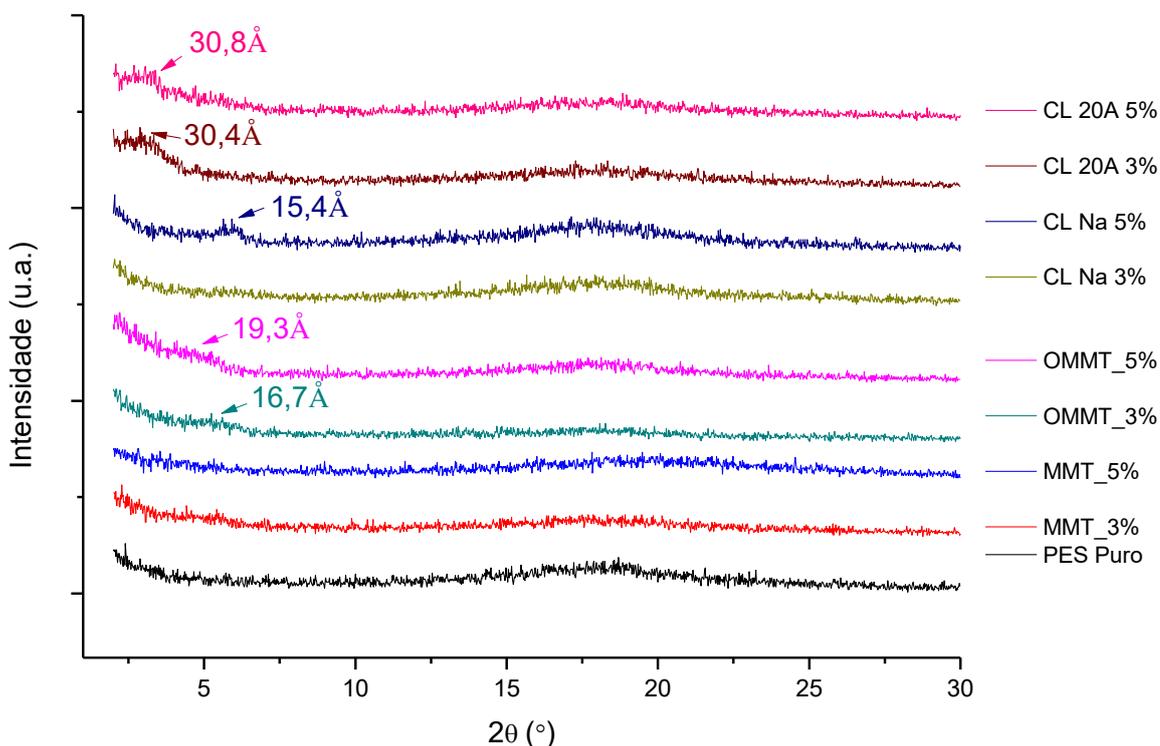


Figura 19 - Difratogramas das membranas de PES e de seus nanocompósitos

5.2.2. Termogravimetria (TG)

O comportamento da degradação térmica de todas as membranas foi avaliado pelas curvas TG em atmosfera inerte são visualizadas na Figura 20. As temperaturas de início e fim da perda de massa, a porcentagem e o resíduo foram determinados a partir de curvas TG e estão listados na Tabela 3.

Observa-se que o comportamento térmico das membranas apresenta a mesma tendência para todas as composições. Contudo, a inclusão das argilas nas membranas desloca o início da decomposição, podendo ser melhor visualizado na Tabela 2, onde para a membrana do PES puro inicia em aproximadamente 501°C e

com a presença de argila passa para o intervalo entre 530 – 549°C dependendo da argila e da quantidade em peso de argila.

Segundo estudo realizado por Lecouvet *et al.* (2013), o PES puro decompõe-se, principalmente, através de uma reação de uma etapa que conduz à formação de um resíduo altamente estável. Um ombro relativamente pequeno observado no intervalo de temperatura de 400-500°C e antes da fase principal de decomposição pode ser atribuído à desidroxilação da extremidade da cadeia. A decomposição da membrana de PES é bastante semelhante ao encontrado na literatura (Lecouvet *et al.*, 2013; Jose *et al.*, 2013; Li *et al.*, 2003; Bynn *et al.*, 2000) para o polímero puro. Sua degradação térmica está bem reportada e esta etapa de decomposição, a partir de 500°C, pode ser atribuída à várias reações de degradação envolvendo a exclusão do dióxido de enxofre, a abstração de hidrogênio, a desidratação e as reações de reticulação entre carbonos aromáticos residuais. A cisão térmica de PES acredita-se ser iniciada nas unidades difenilsulfona devido à menor energia de dissociação da ligação C-S ao longo da cadeia principal do polímero (Li *et al.*, 2003). Ainda segundo Lecouvet *et al.* (2013), os principais produtos de degradação incluem difenilsulfona, éter difenílico e seus derivados, mas também, em menor grau, fenol, dióxido de enxofre, água e hidrogênio.

De acordo com o gráfico da Figura 20 e o valor dos resíduos (Tabela 3), $\geq 42\%$ em massa, é possível supor que a degradação continuaria a ocorrer em temperaturas maiores que 600°C. Contudo, devido à limitação no equipamento não foi possível realizar a análise em temperaturas maiores.

Com relação à incorporação da argila, é possível perceber que nas composições com maior quantidade de argila, o deslocamento pico e a conseqüente estabilidade térmica foram melhorados. Esse efeito é mais pronunciado para as membranas com as argilas organofílicas (OMMT e Cloisite 20A). A utilização de montmorilonitas, na obtenção de nanocompósitos, para aumentar a estabilidade térmica de materiais poliméricos já vem sendo bastante relatada. Para Lecouvet *et al.* (2013), a inclusão desses materiais influencia diretamente as propriedades de barreira de transporte de massa. As limitações de transferência de massa nos nanocompósitos resultam no aumento da tortuosidade formando um efeito labirinto fornecido pelas lamelas da argila.

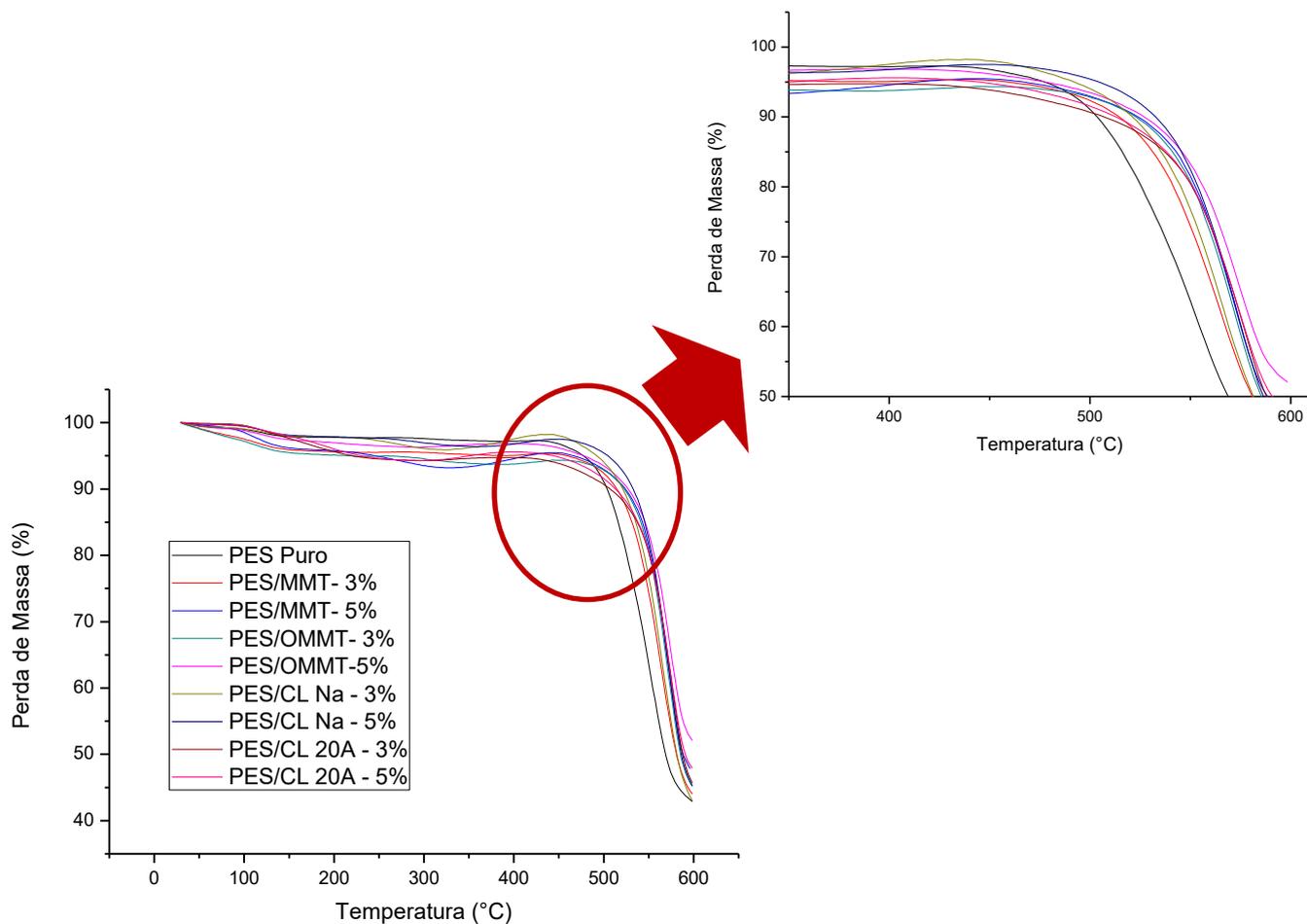


Figura 20 - Curvas TG para as membranas de PES e de seus nanocompósitos.

Tabela 3 - Identificação do início e fim das perdas de massa das membranas.

AMOSTRA	ONSET		RESÍDUO	
	Temperatura	Massa	Temperatura	Massa
PES Puro	501,6°C	93,09%	598,5°C	42,87%
MMT 3%	536,4°C	91,59%	598,6°C	44,00%
MMT 5%	543,0°C	90,52%	598,6°C	47,36%
OMMT 3%	548,7°C	89,55%	598,5°C	45,16%
OMMT 5%	548,2°C	91,81%	598,5°C	52,07%
CL Na 3%	530,4°C	91,81%	598,6°C	43,02%
CL Na 5%	536,5°C	93,94%	598,5°C	45,46%
CL 20A 3%	534,0°C	88,80%	598,5°C	45,68%
CL 20A 5%	541,9°C	90,12%	598,5°C	47,90%

5.2.3. Ângulo de contato

O ângulo de contato da água é o ensaio mais comumente utilizado como parâmetro para descrever a hidrofiliicidade ou hidrofobicidade de uma membrana. Os resultados dos ângulos de contato de uma gota de água destilada e os ângulos de contato de uma gota de óleo sobre as superfícies das membranas de poliétersulfona (PES) e de seus nanocompósitos estão apresentados nas Figuras 21 e 22, respectivamente e na tabela 4 com os seus desvios. As imagens das gotas formando o ângulo estão no Apêndice A para os ângulos com a água e no Apêndice B para o ângulo com o óleo sintético.

Os ângulos de contato das membranas foram medidos pela média de dez pontos em cada membrana. A presença de ligações éter hidrofílicos nas cadeias de PES resulta numa ligeira característica hidrofílica, onde o ângulo verificado foi de 65,3°. Com a inclusão da argila aumentou a hidrofiliicidade das membranas, sendo este efeito mais pronunciado com as composições com um teor de argila maior. As membranas que apresentaram os menores ângulos de contato (60° e 58,6°) foram as que continham de 3 e 5% de argila MMT, respectivamente, na sua composição. Para as demais argilas, o ângulo foi reduzido para aproximadamente 61°. Contudo, para as membranas com a argila CL 20A houve a diminuição do ângulo, embora em menor proporção. Resultados semelhantes foram obtidos por Mierzwa *et al.* (2013) para a adição de argila + hexametafostado de sódio nas concentrações de (1%, 2,5% e 5% em peso).

A inclusão de argila afeta diretamente a morfologia da membrana, aumentando assim o seu caráter hidrófilo, contribuindo para uma melhoria da permeação da água através da membrana. Isto porque a argila facilita a formação de ligações de hidrogênio.

Com relação ao ângulo de contato das membranas com o óleo sintético (Figura 22), observa-se a mesma tendência de comportamento apresentado pela análise com a água destilada. Entretanto, a afinidade da membrana com o óleo é consideravelmente maior, visto que seu ângulo é praticamente a metade do obtido com a água. Verificou-se também que a inclusão da argila aumenta a afinidade membrana/óleo, conforme observado na diminuição dos ângulos das membranas com argila. Esta maior afinidade, pode ser observada para as membranas com a

argila MMT (3 e 5%), onde o ângulo da membrana de PES puro foi de 32,98° e com a inclusão das argilas reduzem para uma faixa de 28 a 31°.

Salmoria *et al.* (2013) explicaram que o fato da polietérsulfona apresentar uma maior afinidade com o óleo é devido ao polímero conter grupos polares, o que favorece esta característica. Outro fator que deve ser considerado é a interação física do óleo com relação à quantidade e tamanho de poros existentes na superfície das membranas. Além disto, a composição do óleo possui diversos aditivos, detergentes e dispersantes, que podem aumentar o poder de adsorção da gota de óleo com a superfície das membranas.

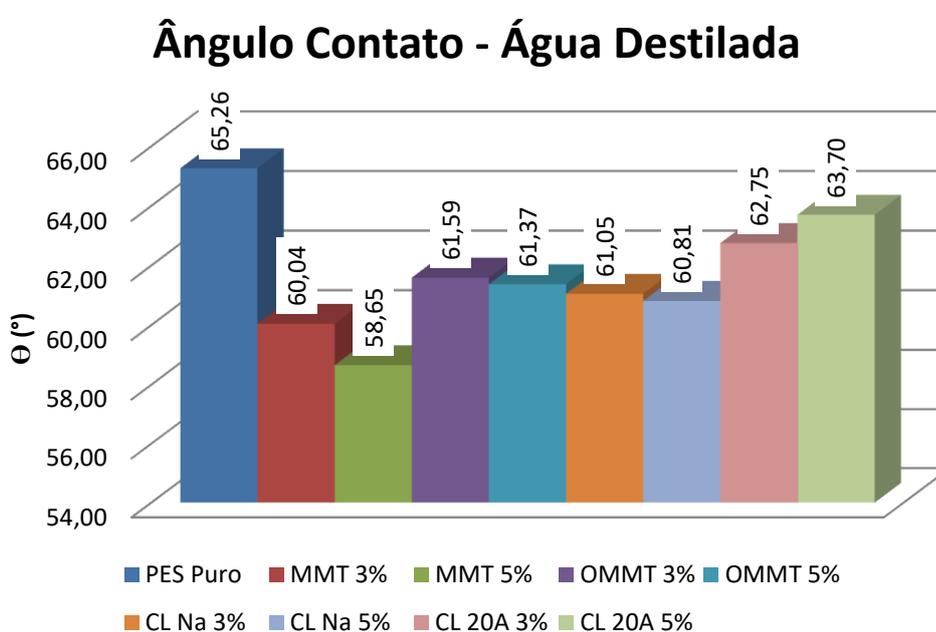


Figura 21 - Ângulos de contato da gota de água destilada com a membrana

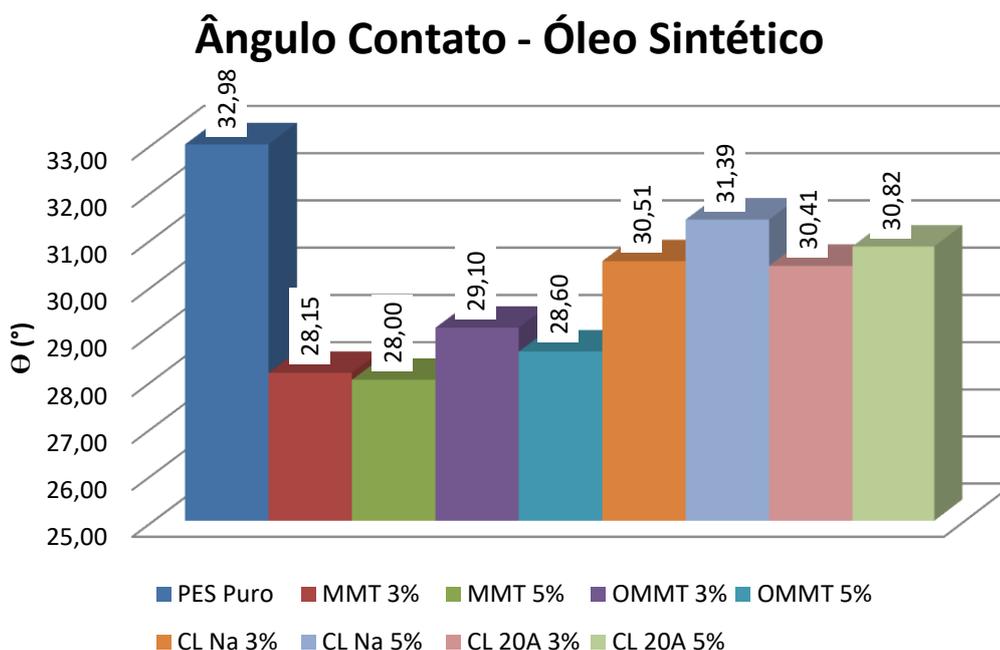


Figura 22 - Ângulos de contato da gota do óleo sintético com a membrana

Tabela 4 - Ângulo de contato das membranas com a água destilada e com o óleo e seus desvios.

	Ângulo com Água destilada	Ângulo com Óleo sintético
PES Puro	65,26 ± 2,82	32,98 ± 1,23
MMT 3%	60,14 ± 1,48	28,15 ± 3,57
MMT 5%	58,65 ± 3,14	28,00 ± 1,45
OMMT 3%	61,59 ± 1,53	29,10 ± 2,81
OMMT 5%	61,37 ± 2,51	28,60 ± 1,33
CL Na 3%	61,05 ± 1,36	30,51 ± 1,24
CL Na 5%	60,81 ± 1,13	31,39 ± 2,03
CL 20A 3%	62,75 ± 4,24	30,41 ± 1,75
CL 20A 5%	63,7 ± 1,42	30,82 ± 2,93

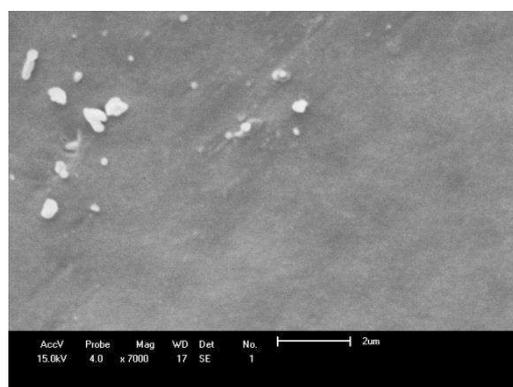
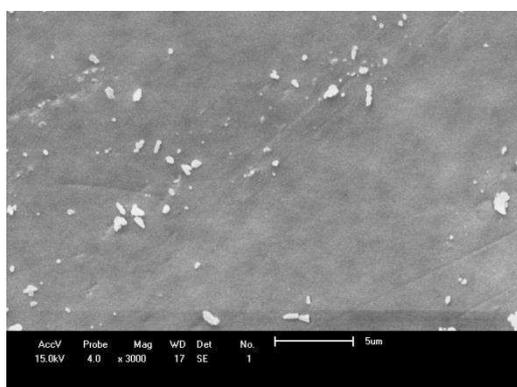
5.2.4. Microscopia Eletrônica de Varredura

As fotomicrografias de MEV da superfície e da secção transversal das membranas planas da PES pura e dos nanocompósitos com as argilas MMT, OMMT, Cloisite Na e Cloisite 20A nas proporções de 3 e 5% são visualizadas nas

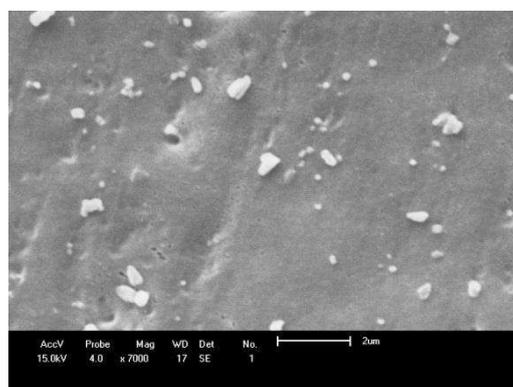
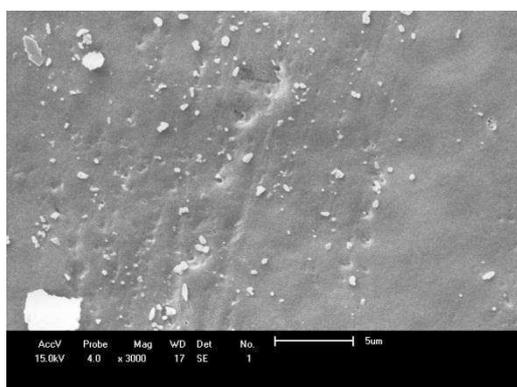
Figuras 23 e 24 respectivamente. A Tabela 5 apresenta a espessura de todas as membranas.

As membranas de PES puro apresentam-se como uma estrutura aparentemente sem poros e superfície sem tanta rugosidade comparada à membrana com MMT 3% e 5%. Todas as composições apresentaram partículas sobre a superfície, indicando possivelmente polímero não dissolvido e/ou partículas de argila, conforme efeito também observado por Wang (2011). Em algumas partes visualizam-se grandes aglomerados das mesmas. Nas membranas com a argila OMMT este efeito foi consideravelmente menor, talvez por que este ensaio visualize apenas uma pequena porção da amostra. As membranas com a argila Cloisite 20A foram as que apresentaram mais partículas na superfície, Segundo Liang (2012), a presença destas partículas pode ser atribuída à fraca adesão entre PES e a cargas inorgânicas (montmorilonita), devido ao caráter hidrofóbico e hidrofílico, respectivamente. Para a amostra Cloisite Na 5%, observam-se poros em toda a superfície da membrana.

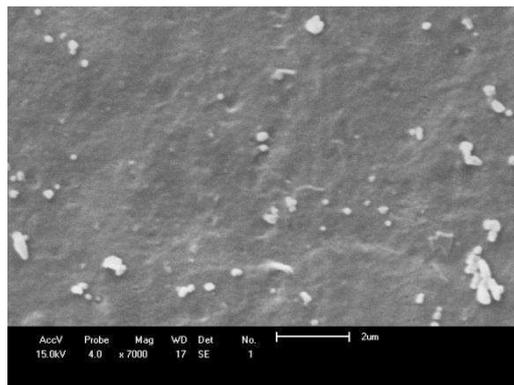
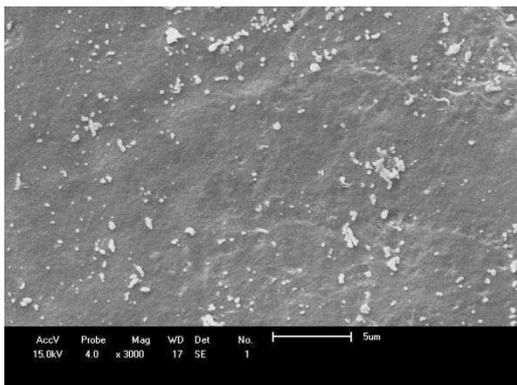
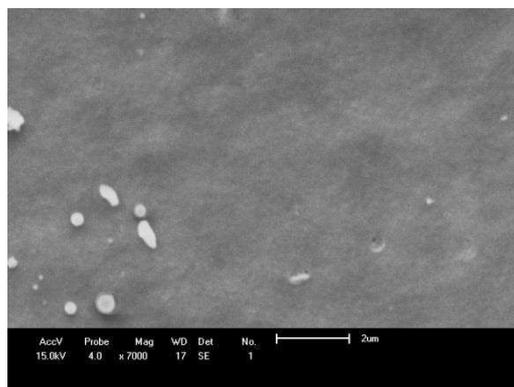
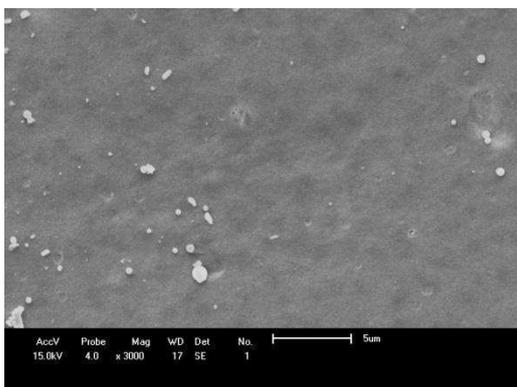
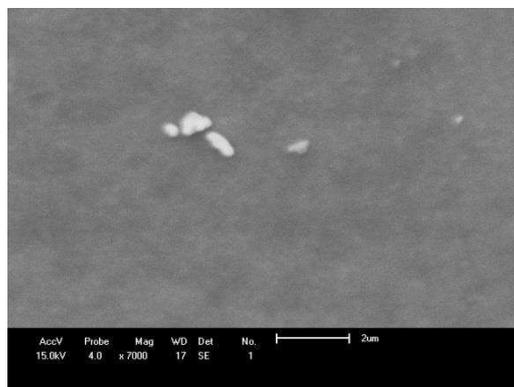
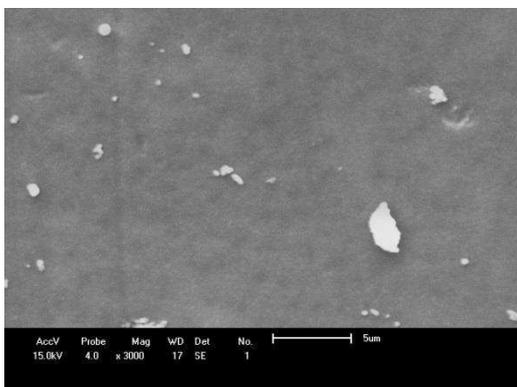
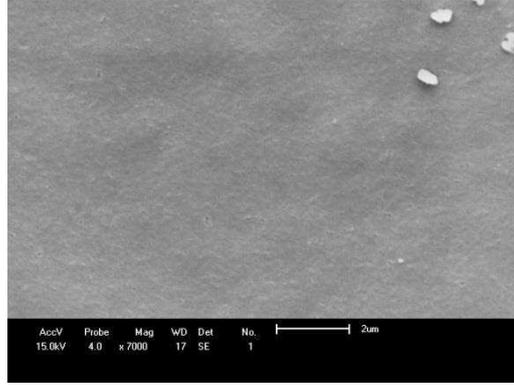
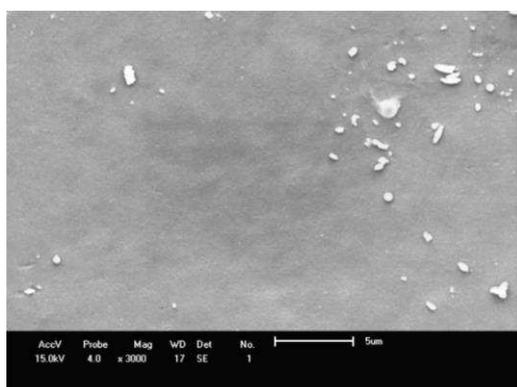
A) PES Puro

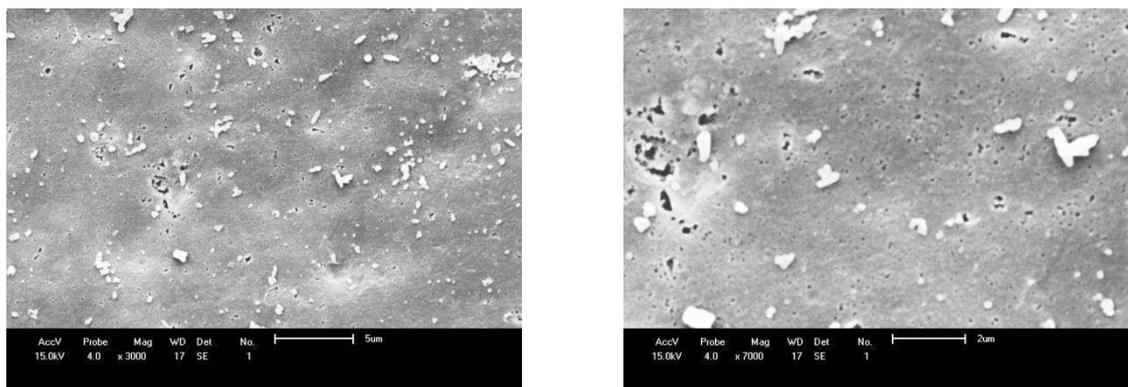


B) MMT 3%

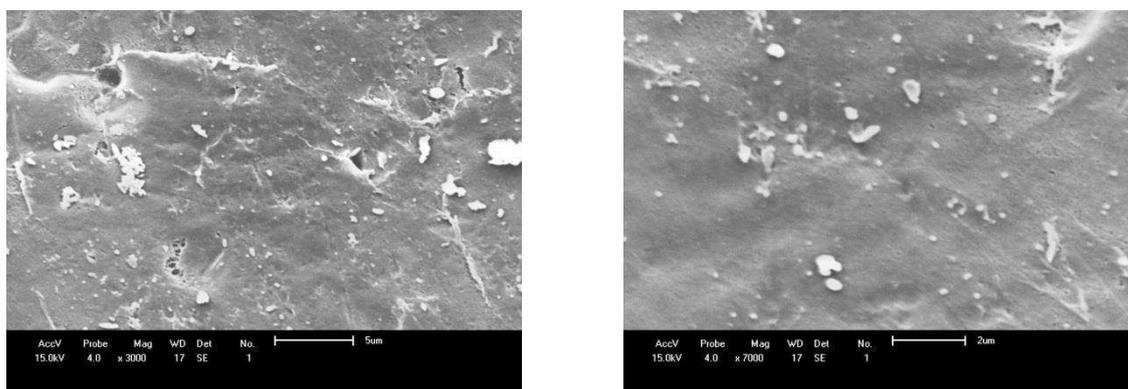


C) MMT 5%

**D) OMMT 3%****E) OMMT 5%****F) Cloisite Na 3%****G) Cloisite Na 5%**



H) Cloisite 20A 3%



I) Cloisite 20A 5%

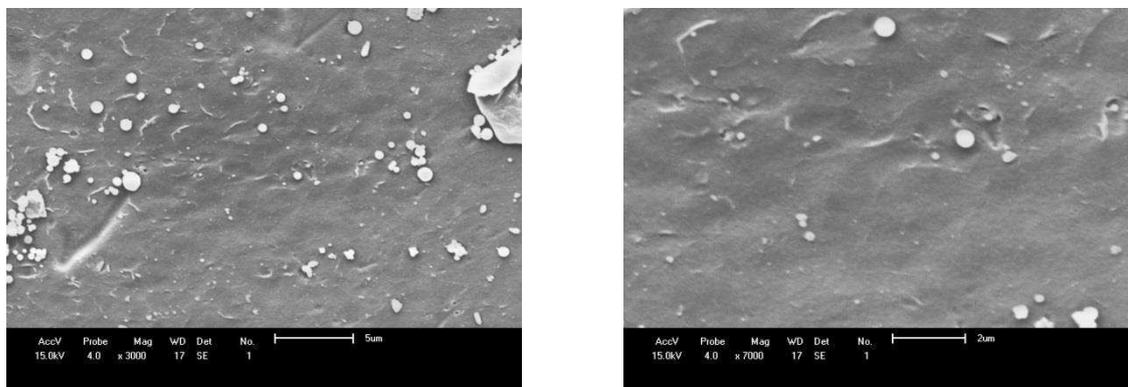


Figura 23 - Fotomicrografias de MEV da superfície das membranas de PES puro e de seus nanocompósitos

A Figura 24 apresenta as fotomicrografias de MEV da secção transversal das membranas de PES puro e dos nanocompósitos com as argilas MMT, OMMT, Cloisite Na e Cloisite 20A nas proporções de 3 e 5%.

Observa-se que no geral, todas as membranas se comportam da mesma maneira, onde há uma camada superior seletiva e densa, e um suporte poroso. Estas são classificadas como anisotrópicas. Com uma morfologia assimétrica, poros

alongados e aparentemente maiores na superfície inferior, característicos do método de imersão precipitação.

A camada seletiva é consideravelmente fina o que é interessante, pois sendo considerada densa, haverá a seletividade mesmo tendo uma espessura total maior, e terá o fluxo facilitado (Tabela 5). É possível observar que as membranas com as argilas apresentaram espessuras maiores que a membrana de PES pura. Outro fator que pode ser observado é que quanto maior o teor de argila, maior a espessura da membrana. Isto provavelmente pode ser atribuído a uma maior viscosidade da solução que aumenta com o aumento do teor de argila. Este efeito é mais pronunciado para as argilas MMT e OMMT, talvez por apresentar mais materiais acessórios (Fe_2O_3 , TiO_2 , K_2O , entre outros).

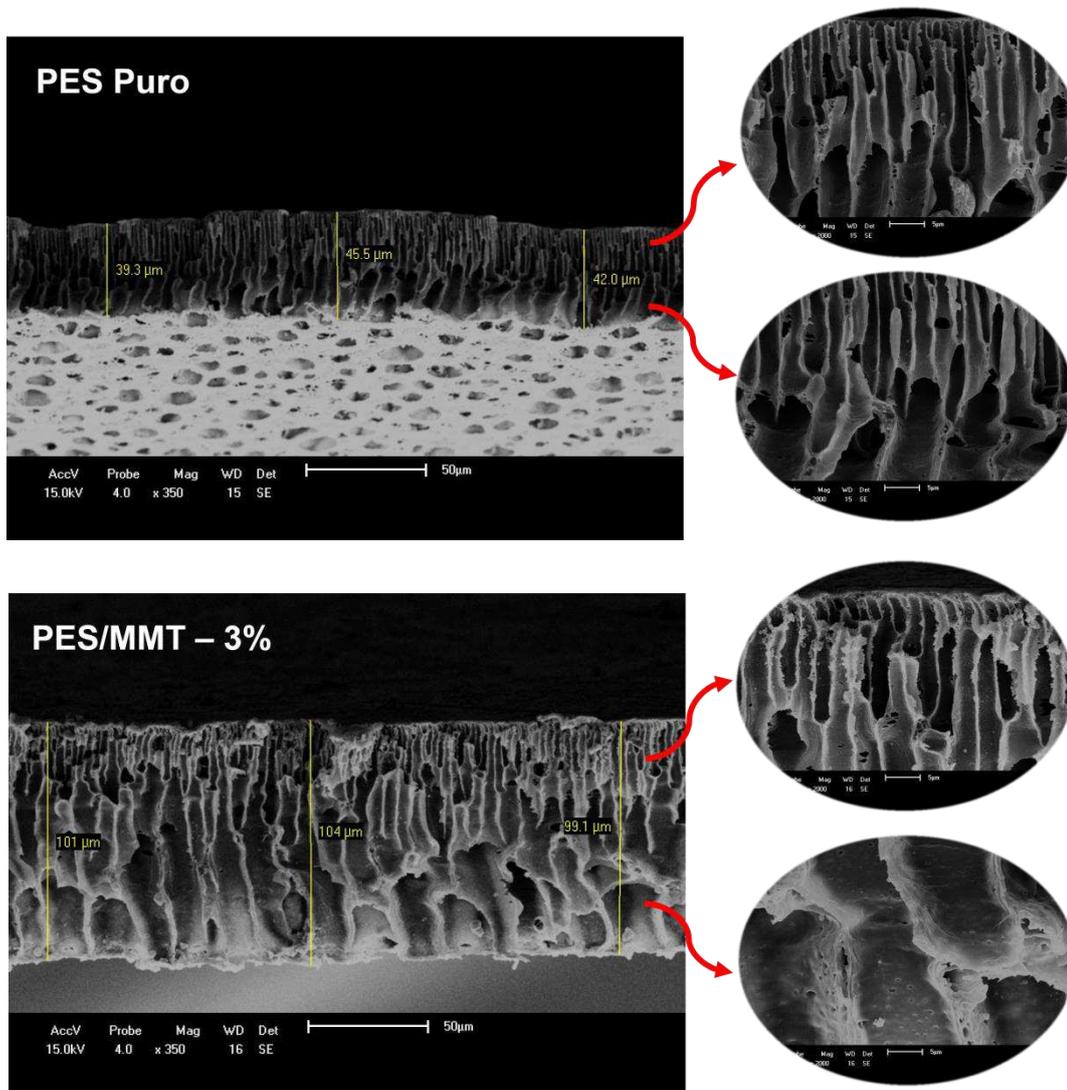
Para o suporte, observam-se macroporos no formato de “fingers”, com poros internos menores e interconectados. Esta morfologia também foi observada por Ran *et al.* (2014), Saedi *et al.* (2014), Wang *et al.* (2013), Mierzwa *et al.* (2013) para a membrana de PES pura.

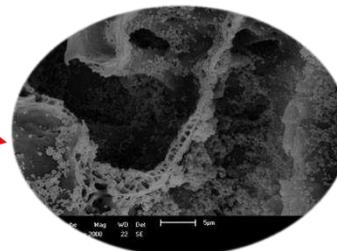
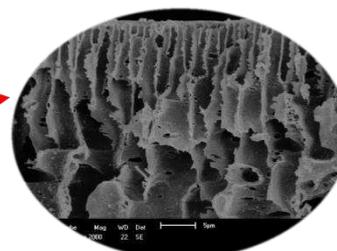
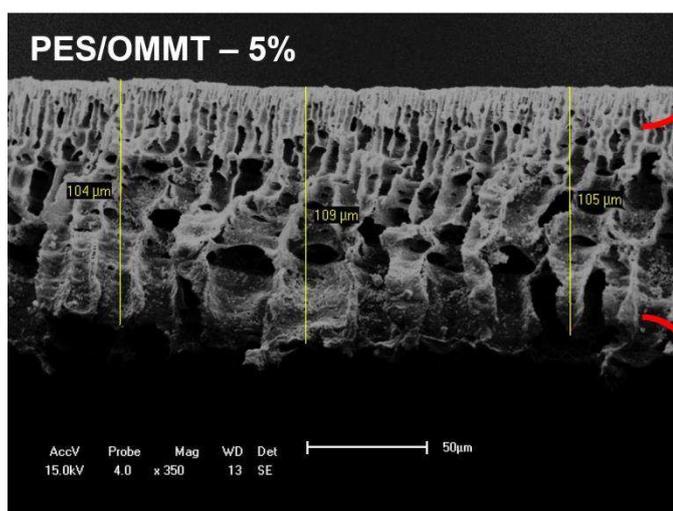
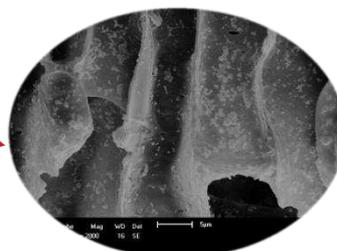
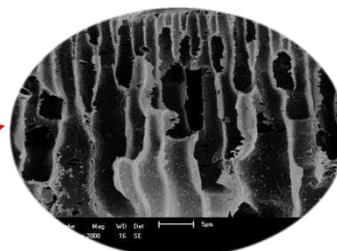
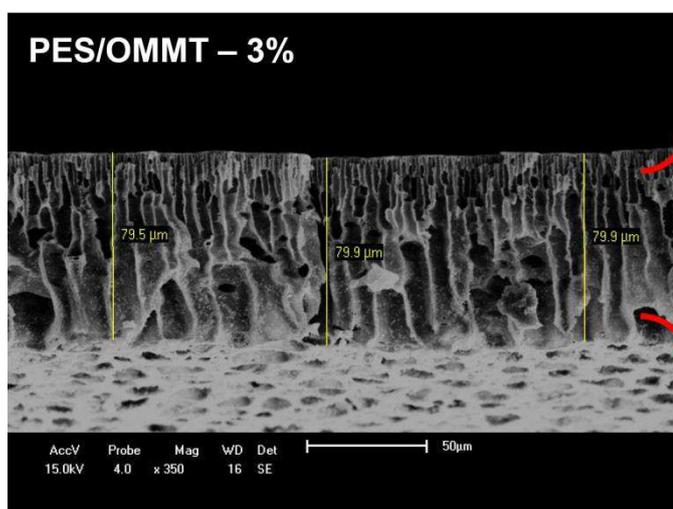
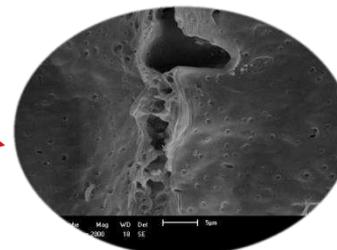
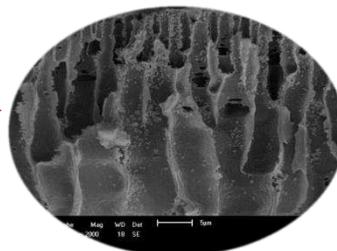
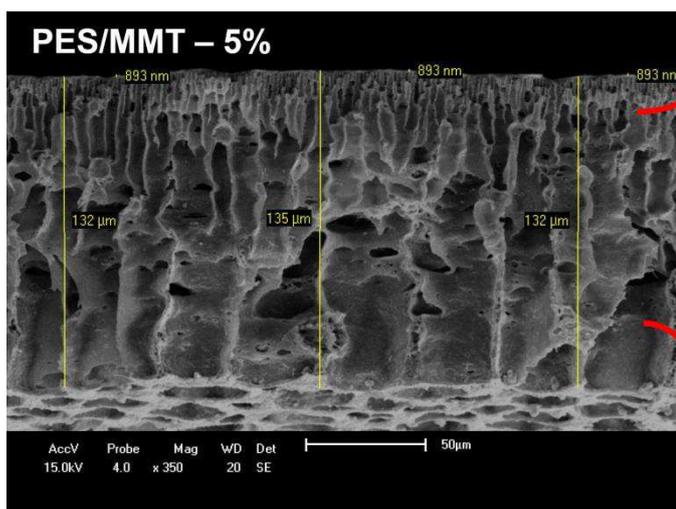
Em detalhes, é possível observar que na parte superior, próximo a camada densa da membrana, há uma conectividade entre as duas camadas. Esta conectividade é desejada, pois pode facilitar o percurso de transporte do soluto no processo de separação.

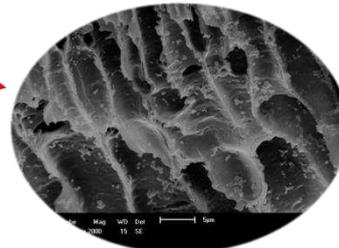
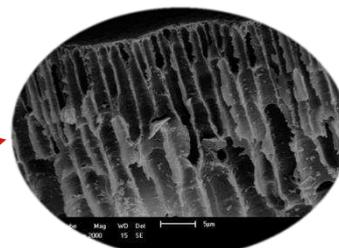
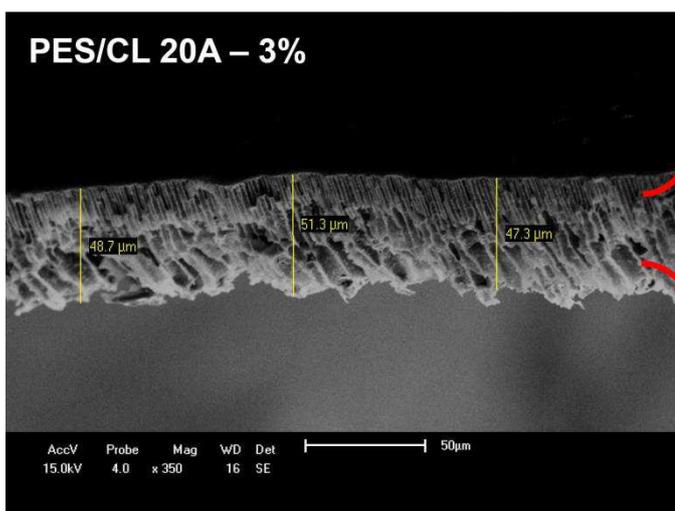
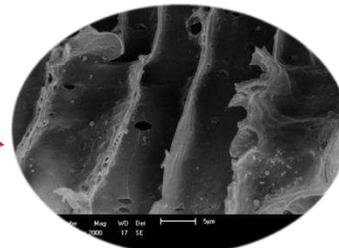
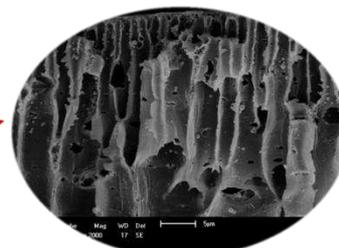
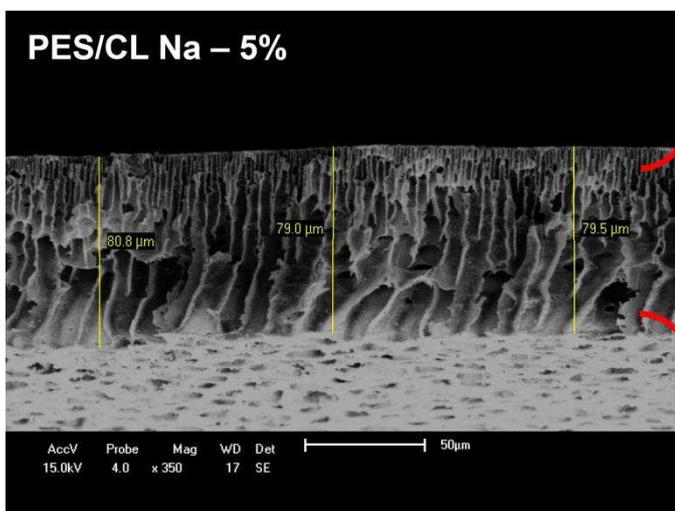
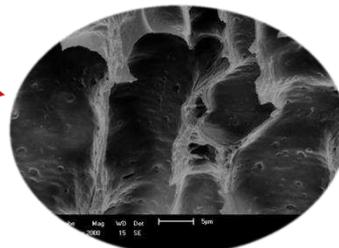
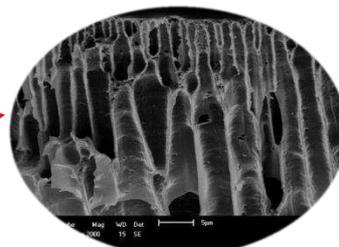
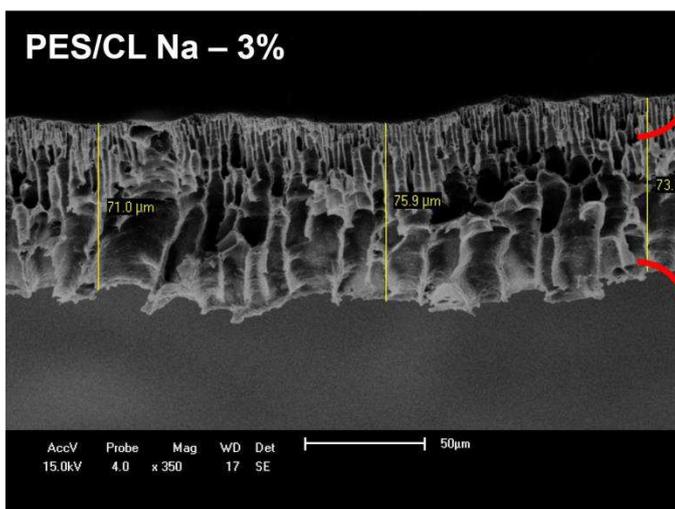
A presença da argila afetou a hidrofiliicidade da membrana, como visto pela medida do ângulo de contato alterando a morfologia da membrana, e favoreceu a formação de poros do tipo fingers durante o processo de inversão de fase. Segundo Wang (2013), que estudou as membranas de PES/nanotubos de carbono, a hidrofiliicidade da membrana afeta as taxas de fluxo do não-solvente e da saída de solvente durante a precipitação.

Os silicatos em camadas e PES são susceptíveis a formar estruturas intercaladas e esfoliadas. No caso de intercalação, o componente orgânico é inserido entre as camadas de argila de modo que o espaço interlamelar é expandido. Em uma estrutura esfoliada, as camadas da argila são completamente separadas e as camadas individuais são distribuídas ao longo da matriz orgânica. A formação destas estruturas reduz a interação entre as cadeias de polímeros, o que resulta num atraso na precipitação da solução de polímero com a presença de argila. Por outro lado, o caráter hidrofílico da argila e da formação de ligações de hidrogênio entre a argila e o DMF, pode retardar a taxa de evaporação do DMF

(solvente) e aumentar a água (não-solvente). Ambos os fenômenos resultam num atraso na precipitação do polímero. Com base nisto, diminui o crescimento da camada de pele e a formação de poros em forma de “fingers” no suporte é favorecido (Ghaemi, 2011).







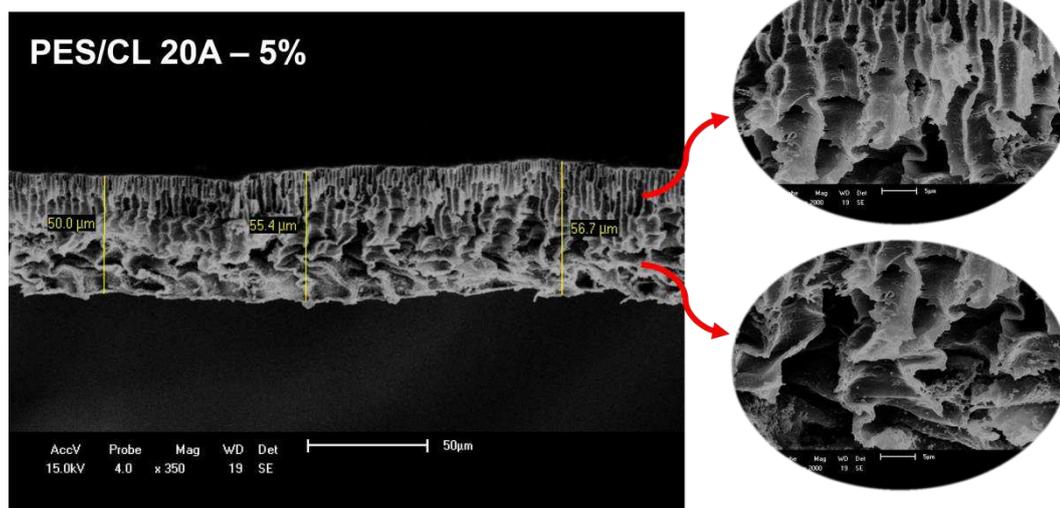


Figura 24 - Fotomicrografias de MEV da seção transversal das membranas de PES puro e de seus nanocompósitos.

Na Tabela 5 observam-se as medidas das espessuras de todas as membranas, como dito anteriormente, a incorporação da argila aumenta significativamente a espessura das mesmas. Verifica-se também que, quanto maior o teor de argila, maior é a espessura das membranas, isto pelo fato da argila aumentar a viscosidade da solução, podendo assim acarretar numa maior espessura. Este fato ocorre para todas as argilas. As camadas seletivas são tão pequenas que não foi possível medir com esta ampliação.

As membranas com as argilas Cloisite (Na e 20A) apresentaram espessura menor que as com a argila Brasgel PA (MMT e OMMT), talvez pelo fato da cloisite ser uma argila mais purificada, sem materiais acessórios, fazendo com que tenha uma menor viscosidade na solução e menor espessura durante a precipitação.

Tabela 5 - Medidas das espessuras das membranas de PES pura e dos seus nanocompósitos

AMOSTRA	MEDIDA 1	MEDIDA 2	MEDIDA 3	MÉDIA
	(μm)	(μm)	(μm)	(μm)
PES Puro	39,3	45,5	42	42,3 \pm 3,1
MMT 3%	101	104	99,1	101,4 \pm 2,5
MMT 5%	132	135	132	133 \pm 1,7
OMMT 3%	79,5	79,9	79,9	79,8 \pm 0,2
OMMT 5%	104	109	105	106 \pm 2,6
CL Na 3%	71	75,9	73,7	73,5 \pm 2,4
CL Na 5%	80,8	79	79,5	79,8 \pm 0,9
CL 20A 3%	48,7	51,3	47,3	49,1 \pm 2
CL 20A 5%	50	55,4	56,7	54,03 \pm 3,5

5.2.5. Permeação ao vapor d'água

Os resultados da análise de permeação ao vapor d'água estão apresentados na Figura 25 para todas as membranas após sua estabilização

Observa-se que a permeação a vapor d'água teve um aumento para as membranas com argila não tratada (MMT e Cl Na) proporcionalmente com o aumento do percentual de argila. A permeação consideravelmente maior foi à observada para as composições com 5% de argila. Este aumento pode ter sido influenciado pela natureza da argila, que é hidrofílica, facilitando assim um maior fluxo do vapor de água. Corroborando assim os resultados obtidos de ângulo de contato e permeabilidade a água.

Para as membranas produzidas com as argilas tratadas (OMMT e CL 20A) este fato não ocorreu. Ao contrário, a inclusão de argila na matriz polimerica diminuiu a permeabilidade, melhorando assim as propriedades de barreira, ou seja, as membranas com 5% de argila apresentaram uma maior barreira, como pode ser visualizado na Figura 25, provavelmente devido as estruturas obtidas.

Aparentemente, a interação polímero/argila/solvente e a morfologia das membranas influenciam sua permeabilidade. Um fator que pode ter interferido na permeabilidade é o caráter hidrofóbico e a dispersão da argila na matriz.

Conforme observado por Garcia *et al.* (2007), a dispersão da argila é um dos fatores que influencia a permeabilidade. Contudo, às vezes a dispersão e, conseqüentemente, a esfoliação, não são suficientes para criar um caminho tortuoso para a difusão do penetrante. Os autores observaram que embora a formação de um caminho tortuoso seja o principal efeito da argila para a melhoria da propriedade de barreira, outros fatores também podem afetar o transporte, como uma maior solubilidade, devido a uma maior interação entre o penetrante com a argila.

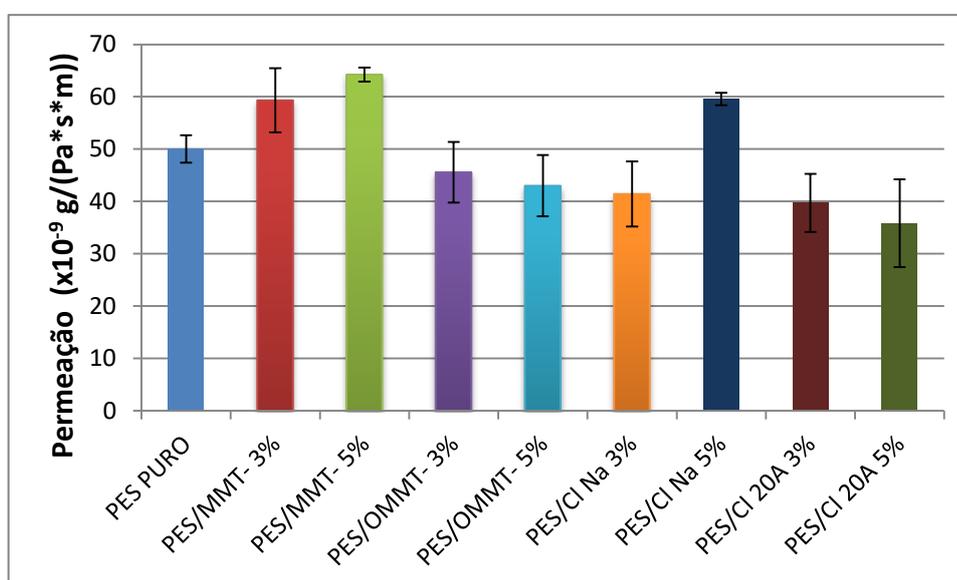


Figura 25 - Permeação ao vapor d'água para todas as membranas

5.2.6 Medidas de Fluxo com água destilada

O ensaio de medidas de fluxo foi realizado para avaliar o fluxo de água destilada através da membrana, sob distintas pressões (0,5; 1,0 e 1,5 bar). Os gráficos dos fluxos em função do tempo estão na Figura 26 para a membrana de PES pura e na Figura 27 para as membranas dos nanocompósitos.

Em geral, observa-se que todas as composições apresentam a mesma tendência de fluxo, o qual começa alto e depois vai estabilizando após aproximadamente 20min de ensaio. Entretanto, a membrana com argila Cloisite 20A

5%, apresentou um comportamento bem diferente, onde houve uma maior constância no fluxo, muito embora, esta apresentasse o menor fluxo entre todas as membranas avaliadas, foi possível observar também que, houve uma mudança na tendência observada para as pressões.

Em todas as membranas, a pressão ideal em que se obteve uma estabilização com maior fluxo foi aquelas operando a 0,5 bar. Nas demais pressões, os fluxos foram menores. Acredita-se que, nesses casos, as pressões tenham sido relativamente altas para a resistência das membranas, e tenham provocado a compactação dos poros, reduzindo assim o fluxo. Este comportamento não foi observado na membrana com a CL 20A – 5%. Talvez, devido ao fato da morfologia do suporte ser um pouco diferente das demais, como observado no MEV, estas membranas tiveram menor espessura e poros maiores e a compactação não foi suficiente para afetar o fluxo.

Ainda na Figura 26, observa-se que o fluxo para a membrana de PES puro com 0,5 bar, após estabilização (50min) foi de aproximadamente 465 Kg/h.m², o que está consideravelmente acima do obtido por Liu *et al.* (2013) que foi de 214 Kg/h.m² e por Mierzwa *et al.* (2013) que foi 176,4 Kg/h.m² para a membrana deste mesmo polímero.

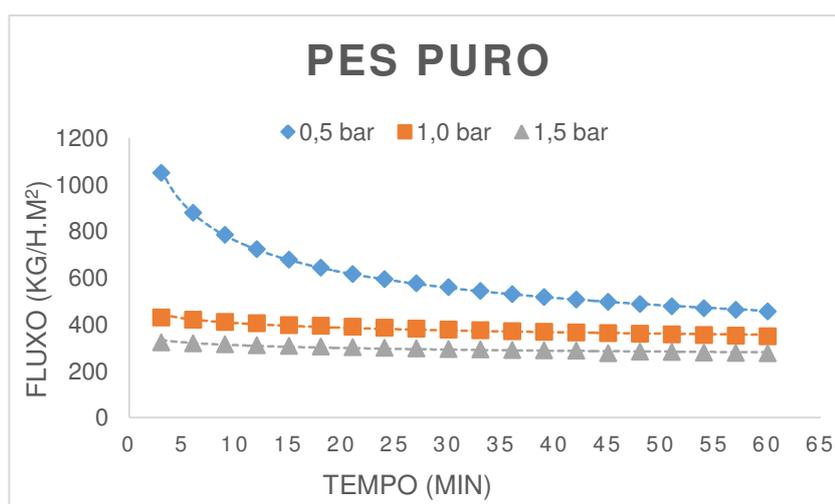


Figura 26 - Fluxo de água destilada em função do tempo para a membrana de PES puro

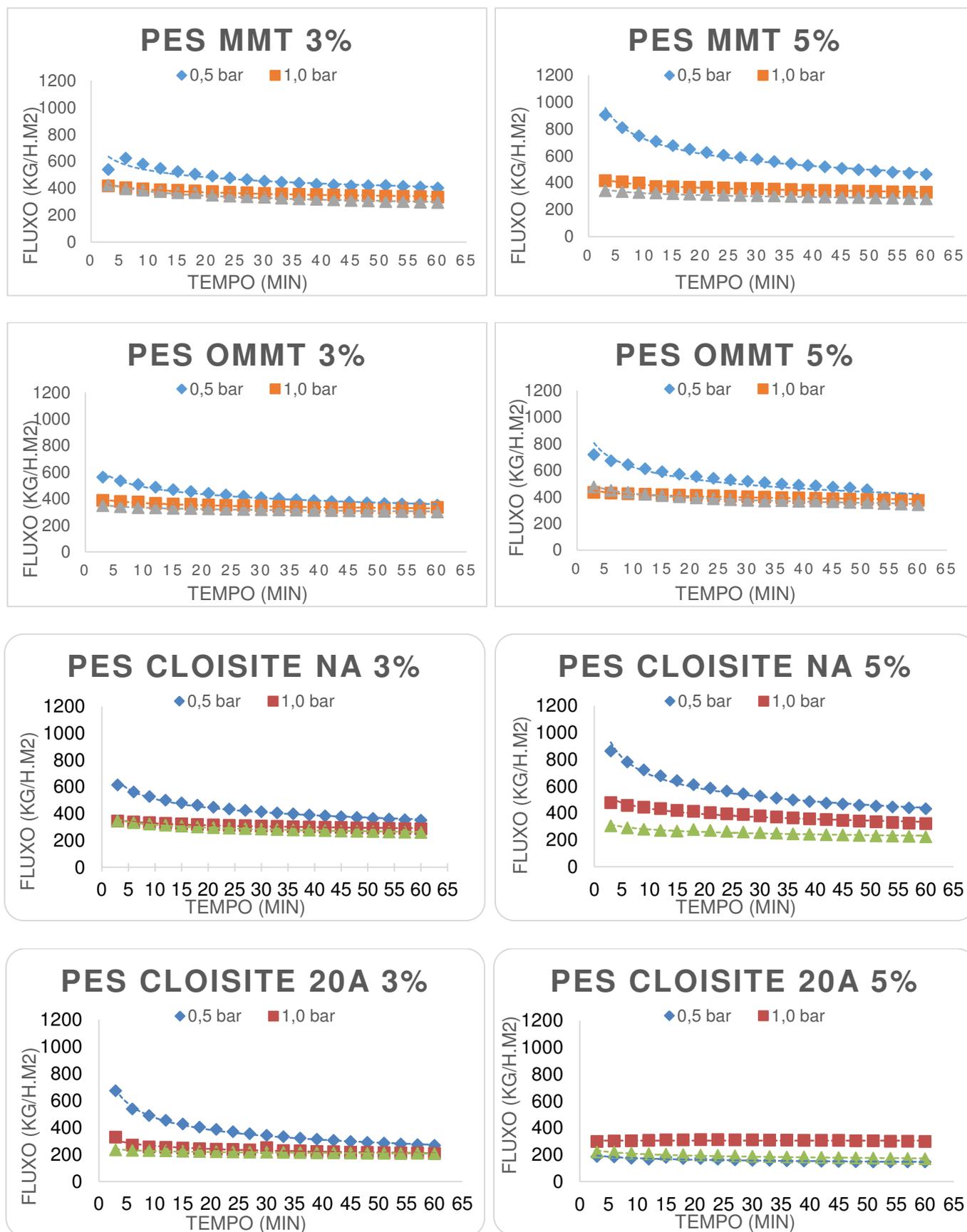


Figura 27 - Fluxo de água destilada em função do tempo para a membrana de PES/Argilas

Para uma melhor visualização, a Figura 28 ilustra o fluxo estabilizado, no tempo de 50 min para todas as pressões e todas as composições de membranas. Nota-se que o fluxo mais alto é para a composição MMT 5% (477kg/h.m^2), um pouco mais alto até que a da membrana do PES puro ($469,8\text{kg/h.m}^2$). Outra composição em que o fluxo se aproxima é o da Cloisite Na 5% ($444,5\text{ kg/hm}^2$). É interessante perceber que este fato ocorre somente para as argilas sódicas regional e comercial para uma concentração de 5%. Como foi visto por MEV, a composição Cloisite Na 5% apresentou poros na superfície. Esses talvez não estejam totalmente interconectados, visto que o fluxo maior foi com MMT 5% que não apresentou poros na superfície.

Para as outras membranas, a incorporação da argila diminuiu o fluxo e conseqüentemente a permeabilidade da água através da membrana. Este efeito pode ser avaliado, devido à interação polímero/argila/solvente e à morfologia da membrana, como a espessura das membranas que foram maiores, e com isto, influenciam a permeabilidade, assim como a dispersão da argila na matriz polimérica ter promovido um caminho mais tortuoso, atuando como barreira. Por meio do ensaio de ângulo de contato, verificou-se também que a argila aumentou a hidrofobicidade das membranas, sendo mais evidenciado nas membranas com a argila MMT, onde apresentaram maior fluxo e menor ângulo de contato (maior afinidade membrana/argila).

Assim como para a membrana pura, o fluxo das membranas com argila foi maior do que o obtido por Mierzwa *et al.* (2013), que utilizaram 1, 2, 3 e 5% de argila montmorilonita e, o seu maior fluxo foi na proporção de 2% de argila, onde obteve um fluxo de $389,3\text{ kg/hm}^2$.

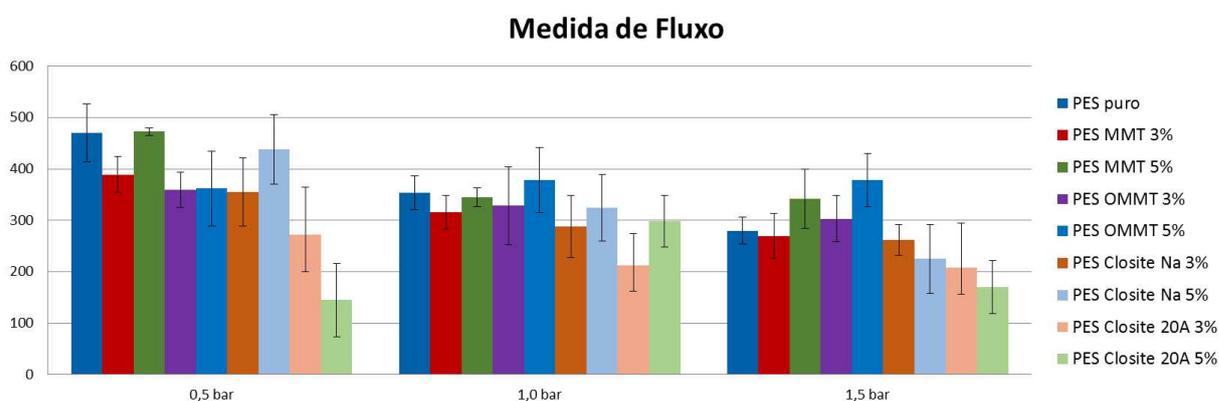


Figura 28 - Fluxo de todas as membranas a pressão de 0,5 bar e no tempo de 50 minutos.

5.2.7 Medida de fluxo água/óleo

O ensaio para as medidas de fluxo das emulsões de óleo em água foi realizado na concentração de 100 ppm e com uma pressão de 1 bar, isto porque os fluxos ficaram mais estáveis. As medidas de fluxo da separação da emulsão de óleo em água estão apresentadas na Figura 29.

É possível observar, na Figura 29, que o fluxo para as membranas apresenta a mesma tendência para todas as composições. A tendência é a mesma observada pelas medidas de fluxo somente com a água destilada, onde começa alto e depois vai estabilizando em aproximadamente 30 min de ensaio.

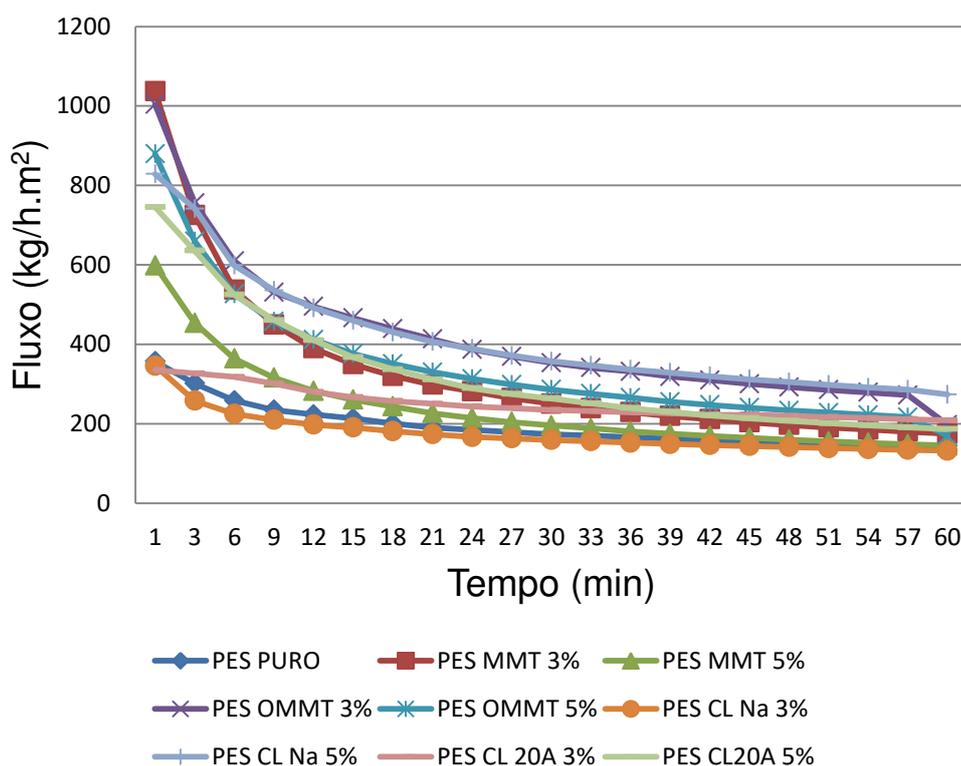


Figura 29 - Fluxo de água/óleo a 100 ppm em função do tempo para todas as membranas com pressão de 1 bar.

Para uma melhor visualização, a Figura 30 apresenta o fluxo da emulsão oleosa com 100ppm para todas as membranas, no tempo de 42 minutos. É possível observar que a inclusão da argila favoreceu o aumento do fluxo para a emulsão de

óleo em água. Os maiores fluxos foram obtidos nas composições com a argila OMMT (3 e 5% em peso, com 309,66 e 247,40 kg/hm², respectivamente) e a argila CL Na 5% (319,82 kg/hm²). A membrana com a argila CL Na 5% foi uma das que também apresentou um alto fluxo para a água destilada. Provavelmente, este efeito pode estar relacionado ao fato desta membrana ter apresentando um aumento na hidrofiliicidade para a água destilada, assim como um aumento no ângulo de contato com o óleo. Outra possível explicação é que provavelmente estas membranas apresentam uma maior porosidade, bem como uma boa distribuição do tamanho dos poros.

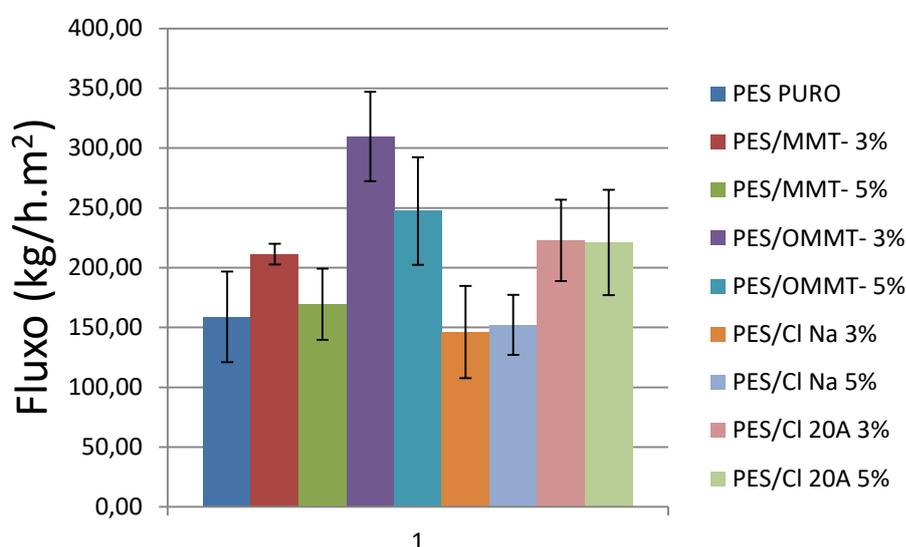


Figura 30 - Fluxo da emulsão oleosa com 100ppm para todas as membranas, no tempo de 42 minutos.

Rendimento

As concentração de óleo no permeado (C_p) e o Rendimento (coeficiente de rejeição), usando emulsão sintética com concentrações (C_o) de 100 ppm para todas as membranas de PES pode ser visualizada na Tabela 6. Esta medida de fluxo foi realizada com a pressão de 1 bar.

Tabela 6 - Valores de Cp e rendimento calculados para todas as membranas na pressão de 1 bar, usando emulsão sintética (C0) de 100 ppm.

MEMBRANAS	Cp (ppm)	RENDIMENTO (%)
PES Puro	6,0	94,01
MMT 3%	10,1	89,86
MMT 5%	15,9	84,14
OMMT 3%	8,0	92,00
OMMT 5%	10,1	89,92
CL Na 3%	2,7	97,26
CL Na 5%	1,3	98,66
CL 20A 3%	4,4	95,65
CL 20A 5%	2,3	97,70

É possível verificar um alto de rendimento para todas as membranas, geralmente acima de 84%, ou seja, todas as membranas testadas no processo de separação das emulsões de óleo em água, com concentração de 100 ppm, obtiveram uma redução significativa de óleo no permeado. Isso é bastante favorável, visto que todas as membranas atenderam aos padrões e às exigências definidos pela Resolução 430 do Conselho Nacional do Meio Ambiente, que determina que óleos e graxas de origem mineral só poderão ser descartados no meio ambiente quando apresentarem uma concentração máxima de até 20 ppm (Conama, 2011).

Nota-se também, que a adição das argilas do grupo das Cloisites apresentou resultados mais satisfatórios, independente da concentração utilizada, pois o concentração de óleo no permeado foi menor do que a com as membranas de PES pura, apresentando rendimentos maiores que 95%.

Para as argilas montmorilonitas (MMT e OMMT), apesar do resultado ter sido satisfatório, com relação ao exigido pelo CONAMA, eles apresentaram maiores concentrações de óleo no permeado, provavelmente devido ao fato dessas argilas apresentarem uma maior afinidade com o óleo, verificado no ensaio de ângulo de contato, favorecendo assim a sua passagem com a água através da membrana. A análise do ângulo de contato com o óleo também confirma este resultado.

Com base nos resultados obtidos, pode-se observar que todas as membranas apresentaram grande potencial para a aplicação no tratamento de emulsões oleosas. Conforme reportado por Motta *et al.* (2013), os PSM representam uma solução para o problema do efluente oleoso com gotas de óleo em micro dimensões. As principais vantagens dos processos de membranas são: retenção de gotas de

óleo com dimensões abaixo de 10 μm ; baixos custos operacionais quando comparados com os processos usuais; dispensa de utilização de produtos químicos e, a capacidade de gerar permeados com qualidade aceitável.

5.3. Considerações Finais

De maneira geral, a partir dos resultados obtidos com as membranas planas pode-se considerar que:

- O polímero puro não apresentou um padrão cristalino no DRX e um ombro foi observado sendo característico da sua fase cristalizável do mesmo. Já as membranas com argila apresentaram estruturas esfoliada e/ou parcialmente esfoliada. Contudo, para ambas as composições com a argila Cloisite 20A (3 e 5%) e para a Cloisite Na 5% um ombro foi observado, indicando que esta estrutura é possivelmente intercalada e/ou de um microcompósito.
- A estabilidade térmica foi melhorada com a adição da argila, conforme visto por TG, onde foi possível perceber que nas composições com maior quantidade de argila, o deslocamento do pico e a consequente estabilidade térmica foram melhorados. Esse efeito é mais pronunciado para as membranas com as argilas organofílicas (OMMT e Cloisite 20A).
- A partir do ângulo de contato com a água destilada e com o óleo sintético foi possível verificar que a inclusão de argila afeta a morfologia das membranas, aumentando o caráter hidrófilo delas e, contribuindo para uma melhoria da permeação da água através da membrana. Este efeito foi mais pronunciado para as composições com a argila MMT nas duas composições.
- Por MEV, concluiu-se que as membranas apresentaram uma superfície aparentemente isenta de poros, com exceção da Cloisite Na 5% que apresentou poros na sua superfície. Para a seção transversal, todas as membranas são anisotrópicas, com a presença de macroporos do tipo “fingers” no suporte poroso. A adição de argila modificou a estrutura dos poros internos.

- A adição da argila não tratada (MMT e Cl Na) aumentou a permeação ao vapor d'água à medida que o seu percentual aumentou, sendo este aumento consideravelmente maior para as composições com 5% de argila. Já as membranas produzidas com as argilas tratadas (OMMT e CL 20A), a inclusão de argila teve efeito contrário, diminuindo a permeação e melhorando assim as propriedades de barreira.

- Praticamente, todas as composições apresentaram um fluxo com água destilada maior do que o reportado na literatura. Em todas as membranas, a pressão ideal em que se obteve uma estabilização com maior fluxo foi de 0,5 bar. As composições com a argila não tratada (MMT) e comercial (CL Na) apresentaram os melhores fluxos.

- Já para o fluxo com a emulsão oleosa, assim como com a água destilada, a inclusão da argila favoreceu o aumento do fluxo. Os maiores fluxos foram obtidos nas composições com a argila OMMT (3 e 5% em peso, com 309,66 e 247,40 kg/hm², respectivamente) e a argila CL Na 5% (319,82 kg/hm²).

- Verificou-se um alto índice de rendimento da separação água/óleo para todas as membranas, todos acima de 84%. Os melhores resultados foram os apresentados com as argilas Cloisites (Na e 20A) em ambas as proporções. Todas as membranas apresentaram grande potencial para o tratamento de efluentes oleoso,s pois todas obedeceram os requisitos exigidos pela Legislação Ambiental.

6 TERCEIRA ETAPA – MEMBRANAS DE FIBRA OCA

6.1. Metodologia

6.1.1. Preparação das Membranas de Fibra oca

Para o preparo das membranas do tipo fibra oca foram utilizados em torno de 400 g de solução para que tivesse um fluxo contínuo durante o procedimento. As membranas foram preparadas utilizando uma extrusora, contendo dois orifícios concêntricos, com diâmetros de 2,5 e 2,0 mm, permitindo a extrusão simultânea do líquido interno (que visa evitar o colapso da solução, no caso foi utilizado água destilada), e da solução polimérica, Figura 31. Após a extrusão, a solução polimérica permaneceu em contato com o banho de não-solvente até a completa precipitação. Logo após, as fibras foram recolhidas e lavadas em água por 24h. A Figura 32 ilustra o processo de obtenção das membranas de fibra oca.

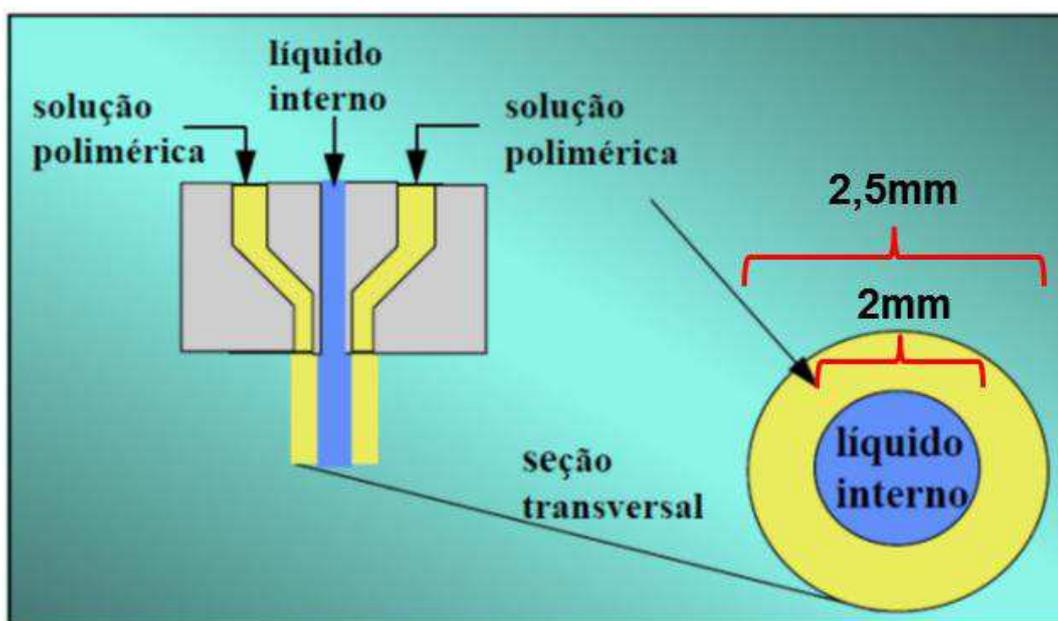


Figura 31 - Representação esquemática da extrusora para a produção de fibras-ocas. (Habert et al., 2006).



Figura 32 - Representação esquemática do processo de obtenção das membranas de fibra oca. (Habert et al., 2006)

6.1.2. Seleção da Composição das Membranas de Fibra Oca

Para as membranas de fibra oca, a seleção da composição também foi baseada em testes preliminares. Foram feitas soluções com diversas percentagens de solvente e de componente sólido - CS e verificou-se a necessidade de um aditivo que aumentasse a viscosidade da solução e auxiliasse no processo de precipitação da fibra. A Tabela 7 ilustra as várias percentagens estudadas e os testes realizados para cada situação. Segundo estudo feito por Ahmad *et. al* (2013), um possível aditivo a ser utilizado é o poli(vinil pirrolidona) (PVP). Desta forma, nesta pesquisa foram realizadas soluções com diferentes concentrações deste aditivo até se obter uma em que se formasse a fibra oca.

Tabela 7 - Variação das percentagens estudadas para seleção da composição

Testes	PES	DMF	PVP	Situação
Teste 1	10%	87,5%	2,5%	Não obteve a fibra
Teste 2	12%	85,5%	2,5%	Não obteve a fibra
Teste 3	14%	83,5%	2,5%	Não obteve a fibra
Teste 4	15%	83,5%	2,5%	Não obteve a fibra
Teste 5	17%	80,5%	2,5%	Não obteve a fibra
Teste 6	17%	80%	3%	Obteve a fibra
Teste 7	23%	70%	7%	Obteve a fibra

Com base nos resultados obtidos e apresentados na seção 6.2.1 (Testes preliminares) foi definido que a composição e os parâmetros para a obtenção das membranas de fibra oca em larga escala são os que estão presentes nas Tabelas 8 e 9, respectivamente que são melhores condições para a fiação e obtenção das membranas.

Tabela 8 - Codificação e composição em percentagem das membranas de fibra oca.

AMOSTRA	SOLVENTE (%)	COMPONENTES SÓLIDOS (%)	COMPONENTES SÓLIDOS = POLIMERO+ARGILA (23%)		ADITIVO PVP (%)
			POLIMERO (%)	ARGILA(%)	
PES puro	70	23	100	-	7
MMT 3%	70	23	97	3	7
MMT 5%	70	23	95	5	7
CL Na 3%	70	23	97	3	7
CLNa 5%	70	23	95	5	7

Tabela 9 - Parâmetros de fiação para obtenção da fibra oca.

PARÂMETROS	VALORES
Viscosidade da solução	≈ 4500 mPa.s
Temperatura da solução	24 °C
GAP	5/10/15/20 cm
Fluxo do líquido Interno	3 g/min
Fluxo da solução	6 g/min

6.2. Resultados e Discussão

6.2.1 Testes Preliminares

Após várias tentativas para se obter as fibras variando composições (Tabela 7), verificou-se a necessidade de um aditivo que aumentasse a viscosidade da solução sem mudar suas propriedades. Observou-se na literatura, que uma opção seria o poli(vinil pirrolidona) (PVP), onde Ahmad *et al.* (2013) estudaram vários aditivos e perceberam que este seria um bastante promissor.

Após a adição do PVP, as membranas de fibra oca de PES puro foram produzidas e sua morfologia avaliada através de MEV. A Figura 33 ilustra as morfologias das primeiras membranas obtidas, referente ao teste 6 da Tabela 7.

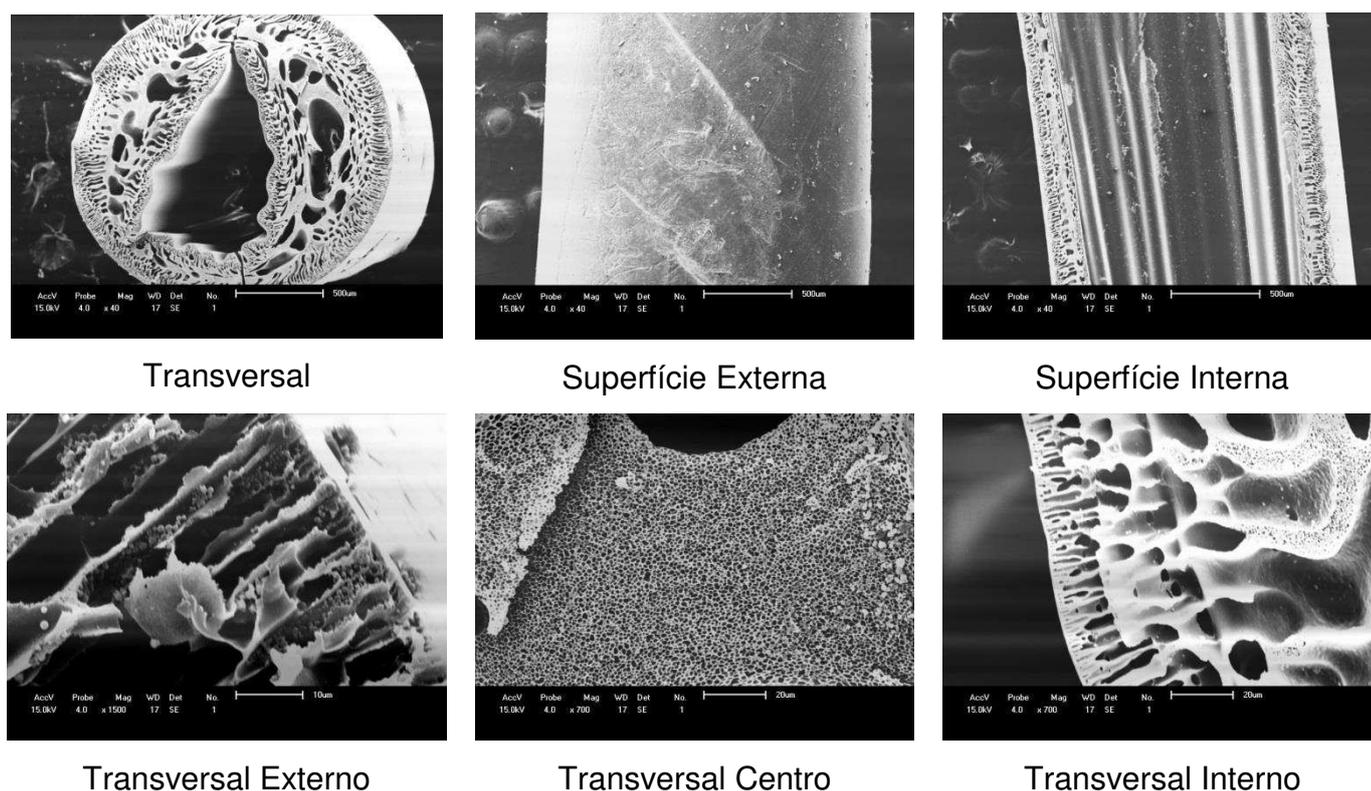


Figura 33 - Fotomicrografias de MEV da primeira membrana de PES pura de fibra oca obtida.

As membranas anisotrópicas apresentaram uma camada seletiva na superfície interna e externa e no centro são microporosas. Porém, verificou-se a falta de uniformidade na cavidade interna da membrana. Como tentativa de minimizar

esse efeito, aumentou-se o fluxo do líquido interno e a porcentagem de CS (componentes sólidos) e de PVP e, diminuiu-se o GAP (distância entre a saída da solução extrudada e o banho de não solvente). A Figura 34 apresenta o resultado obtido para estas alterações, onde sua composição esta na Tabela 7 (teste7).

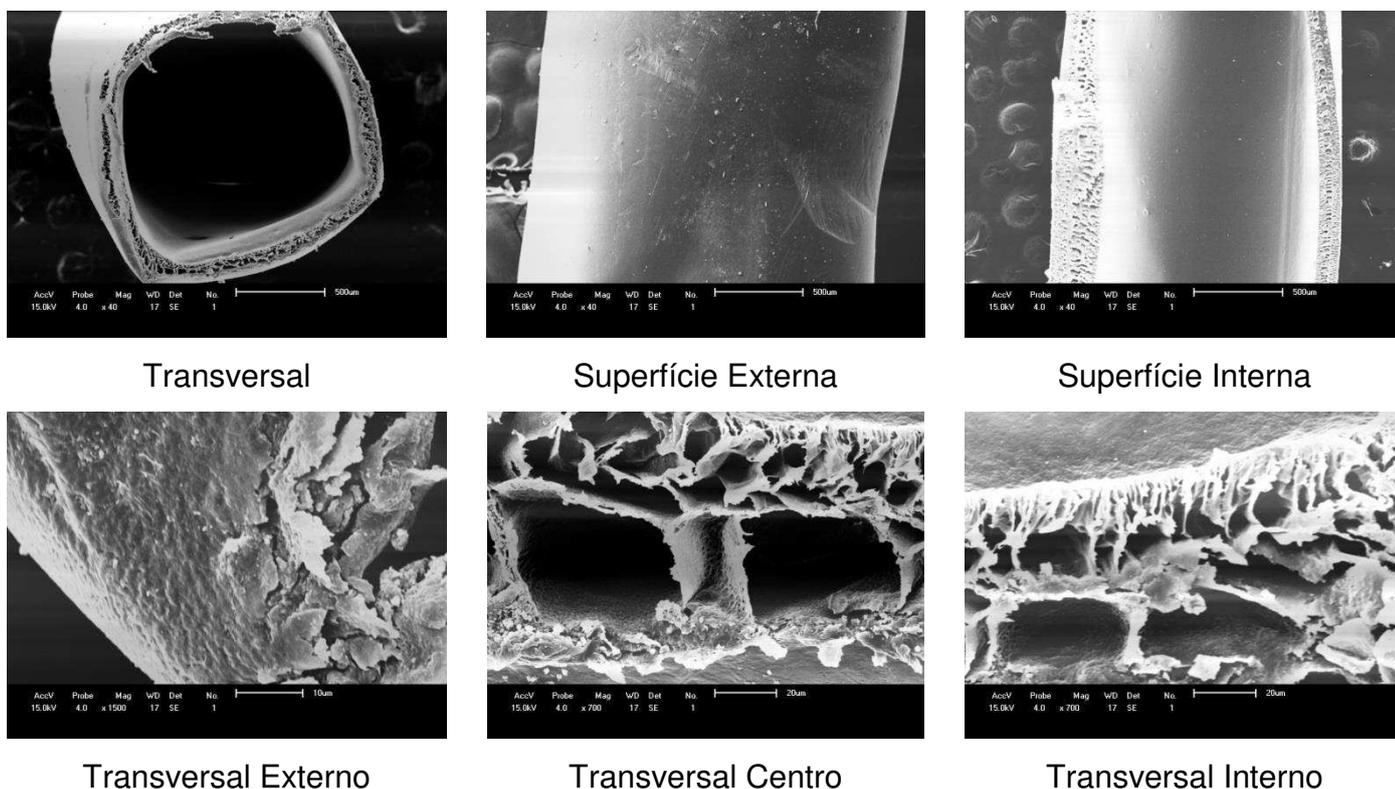


Figura 34 - Fotomicrografias de MEV da segunda membrana de PES pura de fibra oca obtida.

Com as alterações realizadas, percebe-se que a cavidade interna apresentou um diâmetro maior e mais uniforme, mas ainda não está esférica. Com base nisto, (obtenção de uma cavidade interna melhorada), definiu-se que a composição e os parâmetros para a obtenção das membranas de fibra oca em larga escala foram os apresentados anteriormente nas Tabelas 8 e 9.

6.2.2 Avaliação Morfológica das Membranas de Fibra Oca

A morfologia das membranas de fibra oca foi avaliada de acordo com a influência dos parâmetros, argila e GAP.

6.2.2.1 Influência da Argila

As fotomicrografias da seção transversal das membranas pura e com as argilas nas duas concentrações estão presentes na Figura 35, onde estão reportadas também as viscosidades da solução. Observa-se que todas as membranas exibem uma estrutura típica assimétrica com a presença marcante de macroporos (*macrovoids*), do tipo anisotrópicas. Há uma camada superior fina e seletiva, aparentemente densa, suportados por uma camada porosa, com poros do tipo “*fingers*” e, na camada interna no centro da membrana há também uma camada fina e aparentemente densa. Estrutura semelhante também foi observada por Salahi *et al.* (2015) para membranas de PES puro utilizando NMP/DMSO como solventes e PVP como aditivo viscosificante.

Para a camada externa, onde se tem uma camada densa e abaixo uma estrutura porosa, pode-se observar uma modificação nessa estrutura com a adição de argila. Resultados semelhantes também foram verificados por Mierzwa *et al.* (2013), utilizando o PES e argila. Segundo os autores, a primeira alteração é a formação de uma estrutura fina, semelhante a uma esponja na superfície da membrana. Estas estruturas semelhantes a esponjas apresentam maior densidade que as do tipo “*fingers*” e podem adicionar resistência à permeabilidade à água e agir como um filtro de profundidade. No entanto, uma vez que a espessura da estrutura semelhante à esponja é pequena (~ 1-2 mm) e com variações pequenas de percentagens de argila, isto não pode ser usado como explicação para a alteração no seu desempenho. A segunda mudança na estrutura de poros da membrana é a quantidade e o tamanho dos poros.

Outro efeito causado pela adição da argila, é que a introdução desta favoreceu a diminuição dos poros do tipo “*fingers*” e à redução da espessura da camada externa. Isto por causa do aumento da viscosidade da solução que influencia na termodinâmica de precipitação da membrana. As membranas com a argila MMT apresentaram uma camada aparentemente densa internamente, sendo este efeito mais pronunciado na composição com MMT 3%. As membranas com 5% de argila, principalmente com a argila Cloisite Na, apresentaram uma densidade maior de poros esféricos. Este efeito também foi observado por Mierzwa *et al.* (2013), que atestam que estrutura com poros na forma de “*fingers*”, muitas vezes resulta em uma redução da resistência da membrana devido à formação de um

caminho livre para o fluxo de fluido. No entanto, este não é o nosso caso. Outros estudos indicam que o aumento da viscosidade da solução de fiação, favorece a redução desse tipo de poros, onde a produção de “*fingers*” pode ser minimizada se for utilizada uma solução de fiação com uma viscosidade mais elevada e um aumento de temperatura na formação da fibra, como também relatado por Chung, Teoh e Hu, 1997.

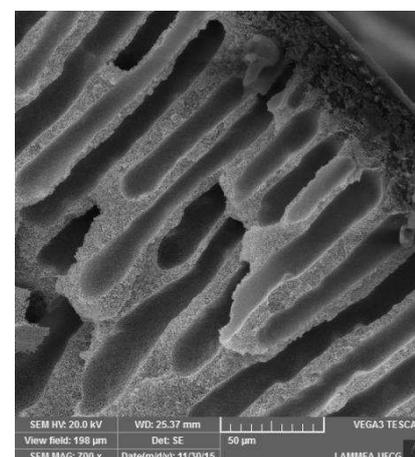
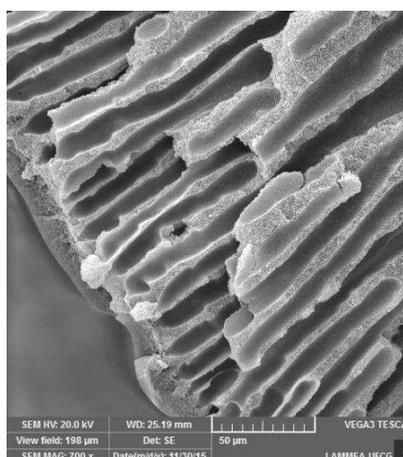
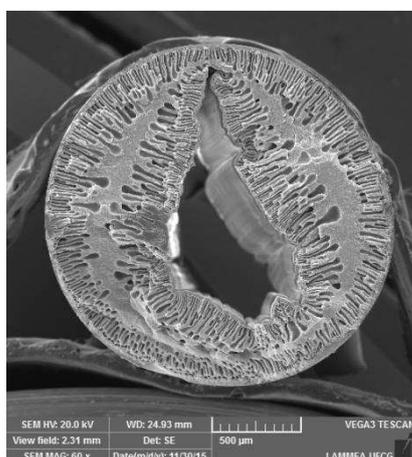
O objetivo destas modificações com a introdução da argila foram para aumentar o fluxo e o seu rendimento. Contudo, a morfologia não é o único parâmetro modificado pela argila capaz de aumentar o fluxo. Outro parâmetro também é o ângulo de contato da membrana e, portanto, a sua hidrofiliicidade tende a aumentar com o aumento da concentração de argila (Fig. 21) e, podem ir de encontro as mudanças causadas na estrutura dos poros internos.

Salimi, Ghaee e Ismail (2016) obtiveram estruturas semelhantes e explicam que a água é um não-solvente com ação forte, o que pode aumentar a taxa de precipitação e favorecer a formação dos poros. Entretanto, eles adicionaram solvente no banho interno. Com isso a taxa de inversão de fases foi reduzida de modo que os poros do tipo “*fingers*” foram capazes de se estender a partir da superfície externa até a superfície interna. Outra variável estudada por eles foi a introdução de um agente hidrofílico, o hidróxido de apatita. Este pode facilitar a entrada de água na estrutura da membrana e formar uma estrutura porosa homogênea, reduzindo a estabilidade termodinâmica e favorecendo a formação da estrutura porosa, já que aumenta a viscosidade da solução de fiação.

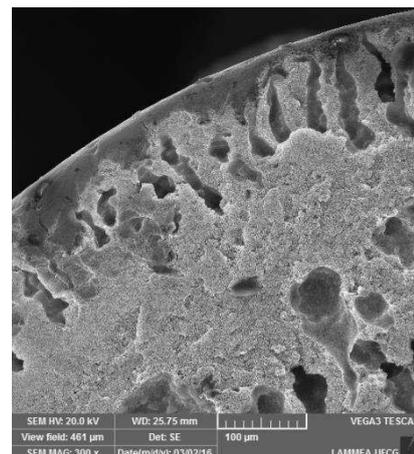
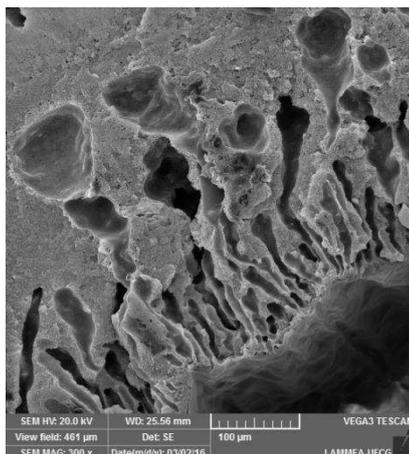
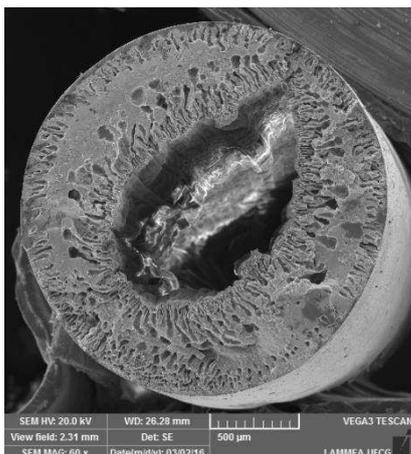
Zoom camada interna

Zoom camada externa

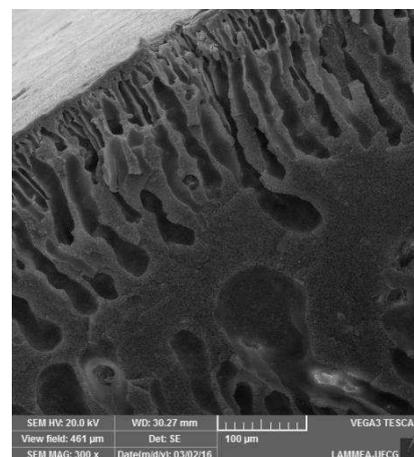
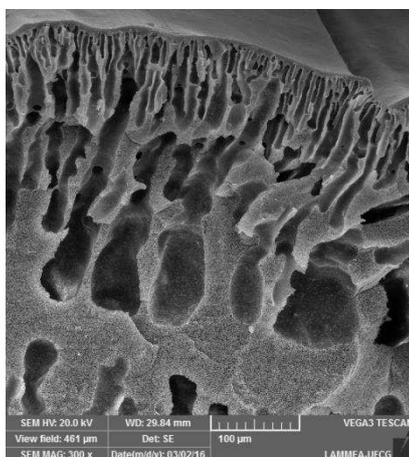
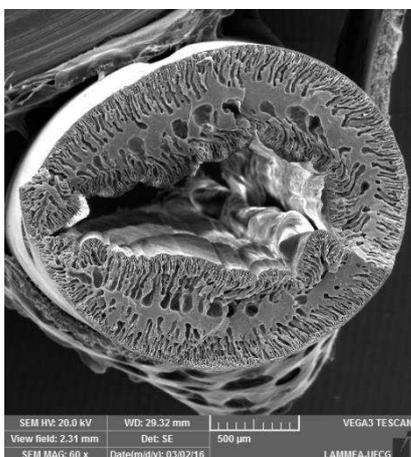
PES pura
Viscosidade:
2205 Mpa



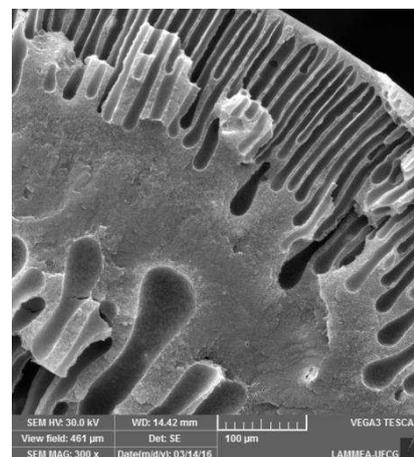
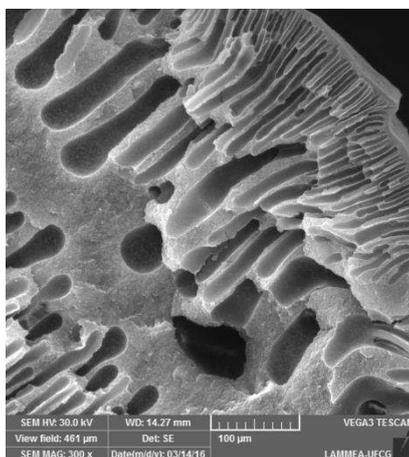
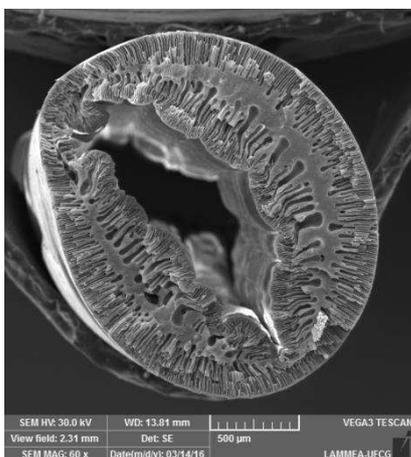
**PES/
MMT 3%**
**Viscosidade:
4483 Mpa**



**PES/
MMT 5%**
**Viscosidade:
6243 Mpa**



**PES/
Cl Na 3%**
**Viscosidade:
5714 Mpa**



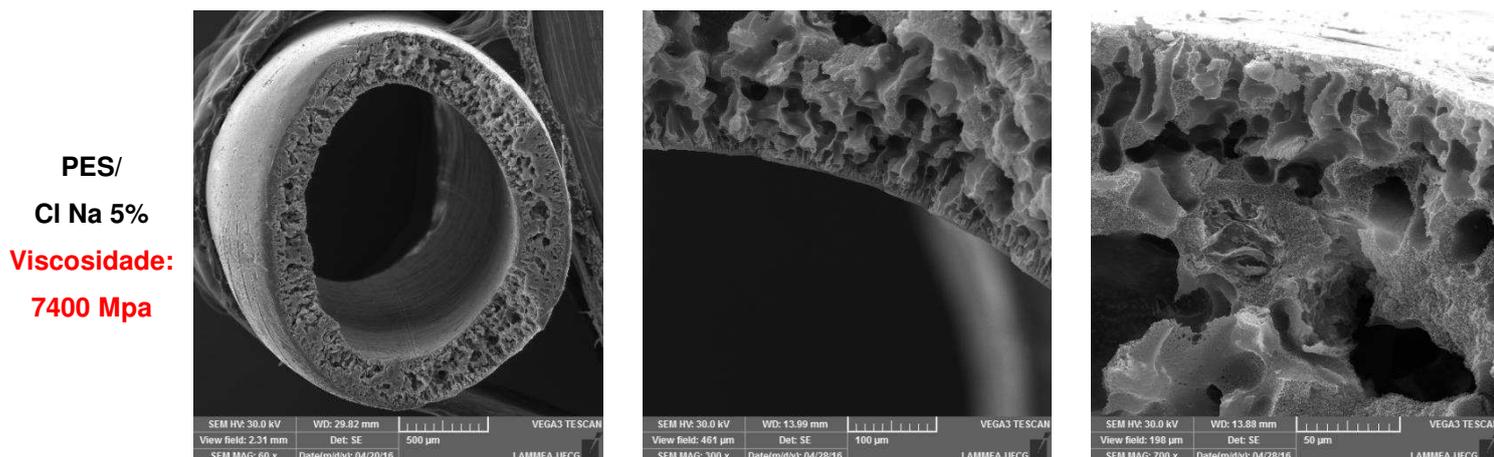


Figura 35 - Fotomicrografias de MEV das membrana de fibra oca de PES pura e com todas as concentrações de argilas.

6.2.2.2 Influência do GAP

A Figura 36 ilustra as fotomicrografias da seção transversal das membranas de PES/CL Na 5% com a variação da distância (5, 10, 15 e 20 cm) da saída da solução de fiação da extrusora até entrar em contato com o banho de precipitação (GAP). A solução de fiação ficou exposta ao ambiente até tocar o banho. Na mesma figura é ilustrado os aumentos realizados na camada interna e externa da membrana.

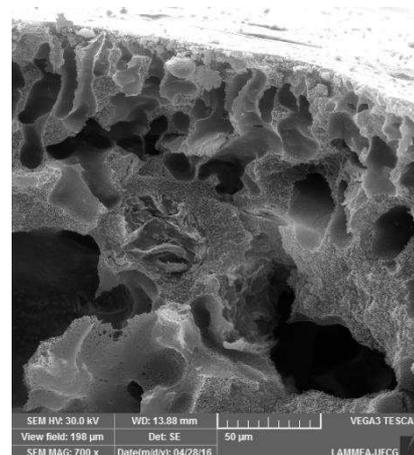
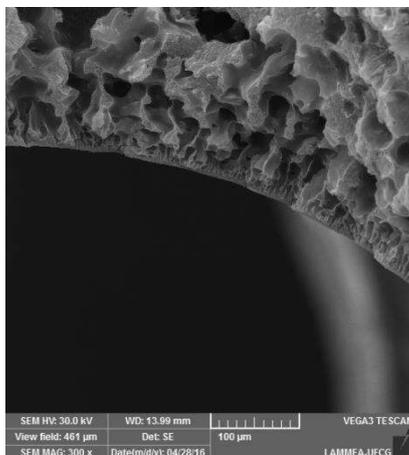
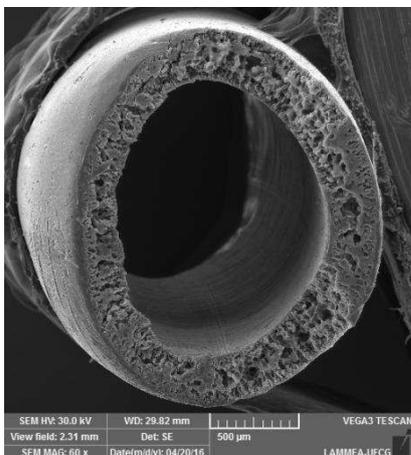
A morfologia da membrana é bastante afetada com essa variação de GAP. É possível observar que tanto a espessura (Tabela 8), quanto a forma e quantidade de poros da membrana são afetadas pelo GAP. Nota-se que com o aumento do GAP, há também o aumento da espessura da camada externa, que aparentemente é densa. Isto provavelmente ocorre pelo fato da membrana ficar exposta ao ar por mais tempo, favorecendo a saída do solvente das camadas superiores, formando uma camada superficial mais densa e com um menor número de poros.

Outro fenômeno observado foi que as membranas fiadas com GAP de 20cm apresentaram mais espaços vazios e poros do tipo “*fingers*”, após a camada seletiva até a superfície interior da membrana, enquanto que as fibras fiadas com GAP de 5 cm, este efeito é consideravelmente reduzido. Chung e Hu (1997) explicaram que estes vazios e poros tipo “*fingers*” são, provavelmente, formados pela decomposição espinodal com o auxílio de tensões localizadas desequilibradas da tensão superficial.

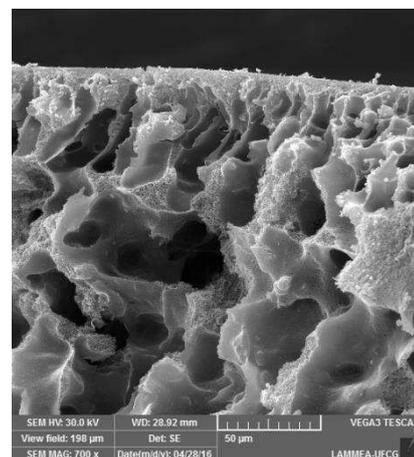
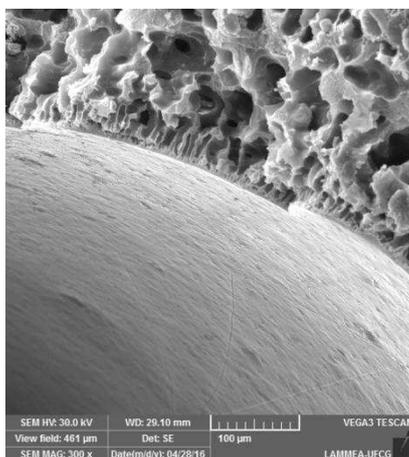
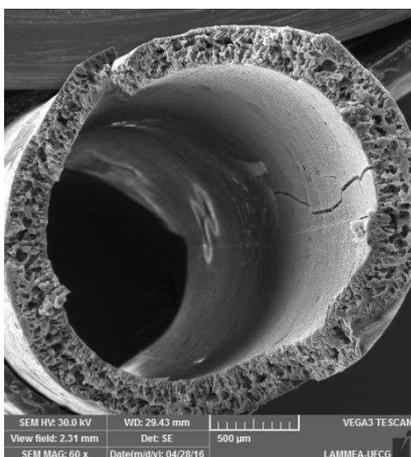
Zoom camada interna

Zoom camada externa

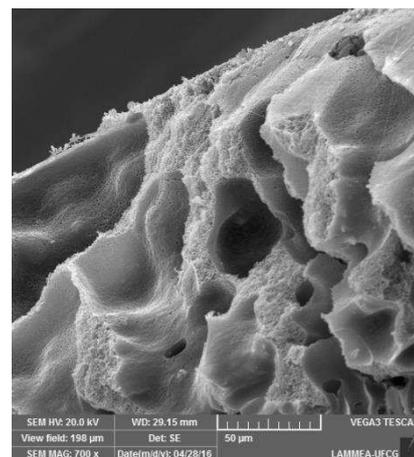
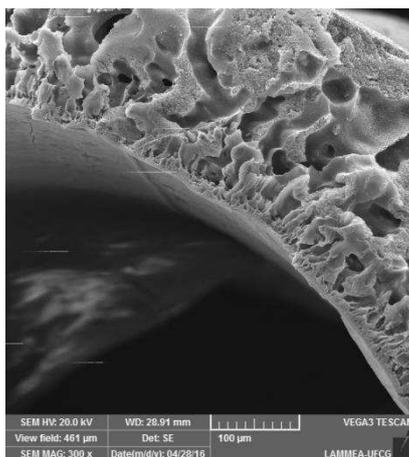
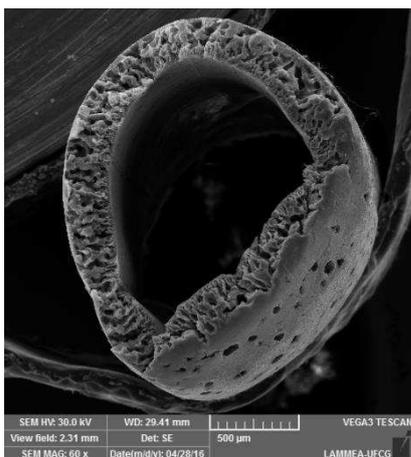
**GAP
5cm**



**GAP
10cm**



**GAP
15cm**



**GAP
20cm**

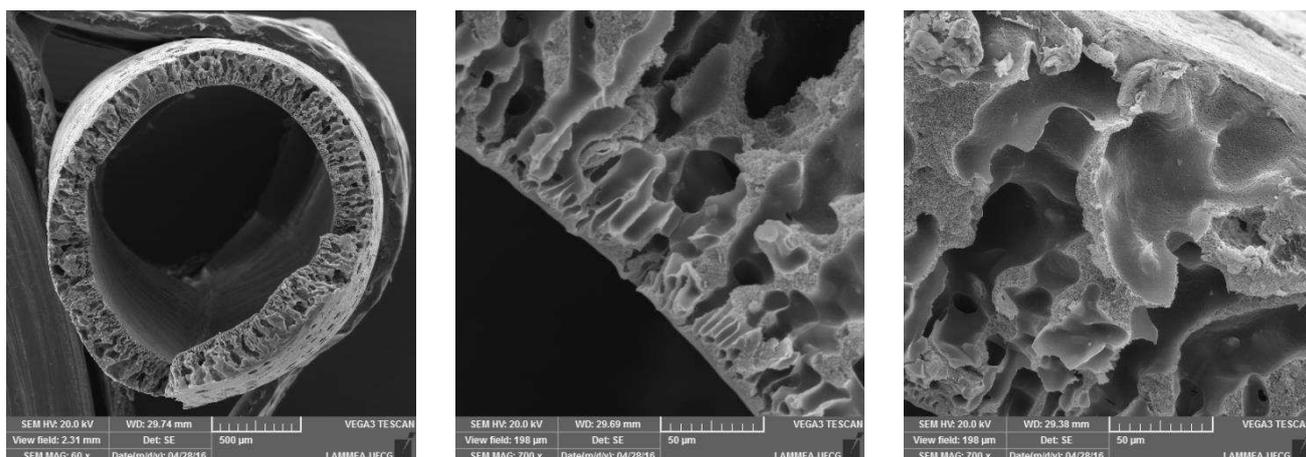


Figura 36 - Fotomicrografias de MEV das membrana de fibra oca de mesma composição variando o GAP de 5 a 20cm.

Na Tabela 8 é ilustrada a influência da variação do GAP nos diâmetros interno e externo das membranas. É possível observar que com o aumento da distância (GAP) os diâmetros da membrana diminuem. Claramente, estas diminuições nas dimensões dos diâmetros interno e externo são devidas ao fato que durante o intervalo que a fibra fica exposta ao ar, uma tensão de alongamento é exercida sobre as fibras, devido à gravidade. Esta tensão pode ter efeitos positivos ou negativos na formação da membrana e no seu desempenho, necessitando uma melhor avaliação com análise de permeabilidade.

Segundo Chung e Hu (1997), uma alta tensão de alongamento pode puxar cadeias moleculares ou domínios de fases separadas para além da fase inicial de separação e criar porosidades, enquanto que uma tensão mediana pode induzir a orientação molecular e reduzir a porosidade da membrana ou o volume livre. Entretanto, a causa mais provável é que as fibras de PES fiado a partir de um grande GAP pode ter uma maior orientação e maior empacotamento molecular.

Tabela 10 - Influência da variação da distância da saída da solução até encontrar o banho de não solvente (GAP) nos diâmetros das membranas.

AMOSTRA	GAP	DIÂMETRO INTERNO	DIÂMETRO EXTERNO
CL Na 5%	5 cm	1475,99	1992,75
CL Na 5%	10 cm	1470,01	1989,60
CL Na 5%	15 cm	1433,36	1864,32
CL Na 5%	20 cm	1338,68	1674,02

6.3. Considerações Finais

De maneira geral, a partir dos resultados obtidos com as membranas de fibra oca pode-se considerar que:

- A composição da solução influencia diretamente a formação das membranas, de modo que foi necessário adicionar um aditivo viscosificante para se obter a membrana.
- As membranas apresentaram uma estrutura assimétrica com a presença marcante de macroporos (*Macrovoids*), do tipo anisotrópicas, com uma camada superior fina e seletiva, aparentemente densa, seguida de uma segunda camada porosa, com poros esféricos e interconectados, suportados por outra camada porosa, com poros do tipo “*fingers*”. Na camada interna no centro da membrana há também uma camada fina e aparentemente densa.
- Outro efeito causado pela adição da argila foi a diminuição dos poros do tipo “*fingers*” e a redução da espessura da camada externa. Isto por causa do aumento da viscosidade da solução que influenciou na termodinâmica de precipitação da membrana.
- A morfologia da membrana foi bastante afetada com essa variação de GAP, onde foi possível observar que esta variação tanto influencia a espessura, quanto à forma e quantidade de poros da membrana. Nota-se que de maneira geral, com o aumento do GAP, há também o aumento da espessura da camada superior, que aparentemente é densa.
- As membranas com GAP maiores apresentaram também mais espaços vazios e poros do tipo “*fingers*”.

7 CONCLUSÕES FINAIS

Membranas planas e de fibra oca de nanocompósitos de PES/argila foram produzidas de acordo com os objetivos propostos do trabalho.

As membranas planas foram obtidas com o PES puro e com as argilas MMT, OMMT, Cloisite Na e Cloisite 20A, nas proporções de 3 e 5%, onde quase todas as membranas apresentaram uma estrutura morfológica semelhante, com camada densa e suporte poroso e alta permeabilidade a água. A adição das argilas favoreceu a um aumento na permeabilidade e no rendimento da separação água/óleo, com os melhores resultados para as membranas com a argila MMT e Cloisite Na.

As membranas de fibra oca foram produzidas com o PES puro e as argilas MMT (3 e 5%) e a Cloisite Na (3 e 5%). A introdução destas argilas modificou consideravelmente a morfologia das membranas, variando com isto sua espessura, densidade, formato e tamanho de poros. A argila aumentou a viscosidade da solução, contudo não sendo suficiente para a formação destas, sendo necessária a adição de um viscosificante.

As membranas apresentaram grande indício de que podem ser utilizadas no tratamento de água residuárias.

8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Analisar as membranas planas obtidas no tratamento de água com outros efluentes, tais como: Soro de Albumina, índigo blue, entre outros.
- Fazer os módulos das membranas de fibra oca e testá-las no tratamento de água e de efluentes.
- Avaliar a introdução de uma maior concentração de argila, para que aumente a viscosidade e melhore a morfologia da membrana.
- Ter um maior controle da vazão do líquido interno e fazer um estudo sobre a influência na morfologia da membrana.
- Estudar a função da argila no controle do tamanho e morfologia dos poros, tensão superficial, fluxo, etc.
- Estudar parâmetros termodinâmicos na formação das membranas com e sem argila.
- Estudar modelos para predição de formação de membranas e de fluxos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGRAWAL, P.; ARAÚJO, E. M.; MÉLO, T. J. A. Resistência ao impacto de nanocompósitos obtidos a partir de blendas poliméricas com matriz de PA6. VI Congresso Nacional de Engenharia Mecânica, 2010.

AHMAD, A.L.; ABDULKARIM, A. A.; OOI, B.S.; ISMAIL, S.; Recent development in additives modifications on polyethersulfone membrane for flux enhancement. *Chemical Engineering Journal*, v. 223, p 246-267, 2013.

AMARAL, R. A., **Remoção de CO₂ e H₂S do gás natural por contactores com membranas**. 2009. 104f. Dissertação de Mestrado, COPPE, Rio de Janeiro.

AMINI, S.; MOWLA, D.; GOLKAR, M.; ESMAEILZADEH, F. Mathematical modelling of a hydrocyclone for the down-hole oil-water separation (DOWS). *Chemical Engineering Research and Design*, v. 90, p 2186-2195, 2012.

ARAÚJO, E. M.; MELO, T. J. A.; OLIVEIRA, A. D.; ARAÚJO, H. L. D.; ARAÚJO, K. D.; BARBOSA, R. Preparação de argilas organofílicas e desenvolvimento de nanocompósitos com matrizes poliméricas de polietileno e nylon6. Parte 1: comportamento mecânico. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v.16, n.1, p. 38-45, 2006.

ARTHANAREESWARAN, G.; STAROV, V. M. Effect of solvents on performance of polyethersulfone ultrafiltration membranes: Investigation of metal ion separations, *Desalination*, v.267, p.57–63, 2011.

BARBOSA, R.; ARAUJO, E.M.; LIRA, H.L.; MELO, T.J.A.; **Argilas Bentoníticas e Nanocompósitos Poliméricos**, In: Araújo, E.M.; Mélo, T.J.A. (orgs.); Nanocompósitos poliméricos: pesquisas na UFCG com argilas bentoníticas; 1. ed.; Campina Grande: Edufcg, 2012; p.17-30

BARBOSA, R.; MAIA, L. F.; PEREIRA, O. D.; ARAÚJO, E. M.; MELO, T. J. A. de; ITO, T. J. A. de; *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 2006, 16, n. 3, 246.

BERTOLDO, L. C. **Desenvolvimento de Membranas de Fibras Ocas para Ultrafiltração e Nanofiltração Utilizando Imersão em Banho Duplo de Precipitação**. Dissertação de Mestrado, 2005. 113f. COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro.

BIZETO, M. A.; A inspiração que vem da Natureza. Disponível em: <http://crq4.org.br/default.php?p=texto.php&c=quimicaviva_materiaishibridos>; publicado em 21/06/2011.

BONYADI, S.; CHUNG, T.S.; KRANTZ, W.B.; Investigation of corrugation phenomenon in the inner contour of hollow fibers during the non-solvent induced phase-separation process, *Journal of Membrane Science*, v.299, p.200–210, 2007.

BYNN, IS; KIM, IC; SEO, JW;. Pervaporation behavior of asymmetric sulfonated polysulfones and sulfonated polyethersulfone membranes. **J Appl Polym Sci**, v.76; p.787-798, 2000.

CARVALHO, R. B.; BORGES, C. P.; NOBREGA, R. Formação de Membranas Planas Celulósicas por Espalhamento Duplo para os Processos de Nanofiltração e Osmose Inversa, **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 11, nº 2, p. 65-75, 2001.

CARVALHO, C. D.; BERTAGNOLLI, C.; SILVA, M. G. C.; Preparação e caracterização de argilas organofílicas do tipo bofe. VIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica, Uberlândia, Minas Gerais, 27 a 30 de julho de 2009.

CHAKRABARTY, B.; GHOSHALAND A.K.; PURKAIT, M.K. Ultrafiltration of stable oil-in-water emulsion by polysulfone membrane. **Journal of Membrane Science**, v. 325, n. 1, p. 427-437, 2008.

CHO, J. W.; PAUL, D. R. Polyamide 6 nanocomposites by melt compounding. **Polymer**. v. 42, p.1083-1094, 2001.

CHUNG, T.S.; JIANG, L.Y.; LI, Y.; KULPRATHIPANJA, S.; Mixed matrix membranes (MMMs) comprising organic polymers with dispersed inorganic fillers for gas separation, **Prog. Polym. Sci.**, v.32, p. 483–507, 2007.

CHUNG, T.S.; TEOH, S.K.; HU, X.; Formation of ultrathin high-performance polyethersulfone hollow-fiber membranes; **Journal of Membrane Science**, V.133 p.161-175, 1997

CONAMA, Conselho Nacional Do Meio Ambiente, Resolução No 430, de 13 de MAIO DE 2011. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>

DEUTSCHES KUNSTSTOFF - INSTITUT DARMSTADT; Determination of the Mechanical Properties of Amorphous and Semi-crystalline Polymers. Disponível em <<http://accelrys.com/resource-center/case-studies/mechanical-properties-polymers.html>>. Acesso em 23 de janeiro de 2013.

ENTECC, Entec Polymers, 2015 < Disponível em <http://www.entecpolymers.com/pt-br/produtos/polietersulfona/>>.

ESTEVEES, A. C., TIMMONS, A. B., TRINDADE, T. Nanocompósitos de Matriz Polimérica: Estratégias de Síntese de Materiais Híbridos. **Química Nova**. v. 27,nº 5, p. 798-806, 2004.

FERREIRA, H. S., LEAL, K. E. A; SANATANA, L. N., COSTA, A. C. F. M., NEVER, G. A.; FREIRE, W. A.; Obtenção de argilas organofílicas através da adição de sal quaternário de amônio em argilas bentonitas sódicas, CD ROM dos Anais do 15º Congresso Brasileiro de Ciências e Engenharia de Materiais, Natal, RN, 2002.

FERREIRA, J.N.; COGO, J. M.; MELLO, I. S.; CARVALHO, M. A.; SILVA, R. A. R.; GUERRA, D. L.; Caracterização de uma Argila Bentonita do Nordeste; Anais do 50º Congresso Brasileiro de Química, Cuiabá-MT, 2010.

GAIN, O.; ESPUCHE, E.; POLLET, E. O.; ALEXANDRE, M.O ; DUBOIS.O. Gas barrier properties of poly (ϵ -caprolactone)/clay nanocomposites: influence of the morphology and polymer/clay interactions. **Journal of Polymer Science**. Part B: Polymer Physics. v. 43-2, p. 205-2140, 2005.

GARCÍA, A.; ECEOLAZA, S.; IRIARTE, M.; URIARTE, C.; ETXEBERRIA, A. Barrier character improvement of an amorphous polyamide (Trogamid) by the addition of a nanoclay. **Journal of Membrane Science**. v. 301, p. 190-199, 2007

GHAEMI, N.; MADAENI, S.S.; ALIZADEH, A.; RAJABI, H.; DARAEI, P.; Preparation, characterization and performance of polyethersulfone/organically modified montmorillonite nanocomposite membranes in removal of pesticides; **Journal of Membrane Science**, v.382, p.135– 147, 2011.

GOODFELLOW, All the materials you need for Scientific and Industrial Research and Manufacturing, 2015 <Disponível em http://www.goodfellow.com/pdf/1981_1111010.pdf >.

HABERT, A. C.; BORGES, C. P.; NÓBREGA, R. **Processos de separação por membranas**. Rio de Janeiro. E-papers, 2006. 180p.

HAMZA, A.; PHAM, V. A.; MATSUURA, T.; SANTERRE, J. P. Development of membranes with low surface energy to reduce the fouling in ultrafiltration applications. **Journal of Membrane Science**. v. 131, p. 217-227, 1997

HONG, A.; FANE, A.G.; BURFORD, R. Factors affecting membrane coalescence of stable oil-in-water emulsions. **Journal of Membrane Science**, v. 222, p. 19-39, 2003.

JOSE, AJ; ALAGAR, M; CHACKO, F. Development and characterization of organo fluorohectorite polyethersulfone nanocomposites for high performance applications. **Appl Clay Sci**, v.71; p.64-72, 2013

JULIANO, L. N. **Preparação, Caracterização e Utilização de Membranas Poliméricas no Reuso de Água da Indústria Têxtil**. 2004. 155f. Tese de Doutorado, Universidade Federal de Santa Catarina.

KHAN, A.L.; LI, X.; VANKELECOM, I.F.J.; Mixed-gas CO₂/CH₄ and CO₂/N₂ separation with sulfonated PEEK membranes, **Journal of Membrane Science**; v.372; p.87–96, 2011.

Laboratório de Engenharia de Polímeros e Compósitos (LEPCom), Universidade Federal de Minas Gerais; disponível em: <<http://www.demet.ufmg.br/docentes/rodrigo/nanocomposito.htm>>. Acesso em 03/08/2012 às 02:24.

LECOUVET, B.; SCLAVONS, M.; BOURBIGOT; S., BAILLY, C.; Thermal and flammability properties of polyethersulfone/halloysite nanocomposites prepared by melt compounding; **Polymer Degradation and Stability**, v.98, p.993-2004, 2013.

LEITE, A. M. D. **Desenvolvimento de membranas assimétricas de nanocompósitos de poliamida 6/argila por inversão de fase**. Tese de doutorado, 119f. 2011. Universidade Federal de Campina Grande, Paraíba.

LEITE, A. M. D.; MAIA, L.F.; MEDEIROS, V.N.; ARAUJO, E.M.; LIRA, H.L.; MELO, T.J.A.; **Nanocompósitos de PA6 E PA66/Argila: Aplicação na obtenção de Membranas** In: Araújo, E.M.; Mélo, T.J.A. (orgs.); Nanocompósitos poliméricos: pesquisas na UFCG com argilas bentoníticas; 1. ed.; Campina Grande: Edufcg, 2012; p.133-147

LI, X.G; SHAO, H.T; BAI, H; HUANG, M.R; ZHANG, W. High-resolution thermogravimetry of polyethersulfone chips in four atmospheres. **J Appl Polym Sci** v.90, p.3631-3637, 2003.

LIANG, C. Y.; UCHYTIL, P., PETRYCHKOVYCH, R.; LAI, Y.C.; FRIESS, K.; SIPEK, M.; REDDY, M. M.; SUEN, S.Y. A comparison on gas separation between PES (polyethersulfone)/MMT(Na-montmorillonite) and PES/TiO₂ mixed matrix membranes, **Separation and Purification Technology**, v.92, p.57–63, 2012.

LIN, C.H.; GUNG, C.H.; SUN, J.J.; SUEN, S.Y. Preparation of polyethersulfone/plant-waste-particles mixed matrix membranes for adsorptive removal of cationic dyes from water; **Journal of Membrane Science**, v.471, p.285–298, 2014.

LINS, A. M. D. L.; BRITO, G. F.; PAZ, R. A.; ARAÚJO, E. M.; MELO, T. J. A. Rheological Behavior of Polyamide 6 Nanocomposites Containing Bentonite Clay, The Polymer Processing Society 23rd Annual Meeting, Salvador-BA, may, 2007.

LIU, M.; WEI, Y.M.; XU, Z.L.; GUO, R.Q.; ZHAO, L.B.; Preparation and characterization of polyethersulfone microporous membrane via thermally induced phase separation with low critical solution temperature system; **Journal of Membrane Science**, V.437, p.169–178, 2013.

MADEJOVÁ, J. FTIR techniques in clay mineral studies. **Vibrational Spectroscopy**. v.31, n. 1, p. 1-10, 2003.

MAIA, L. F. **Preparação e caracterização de membranas microporosas obtidas de nanocompósitos de poliamida 6**, Dissertação de Mestrado. 105f. 2012. Universidade Federal de Campina Grande, Paraíba.

MAIA, L. F.; LEITE, A. M. D. ; Araújo, E. M. ; LIRA, H. L. ; Paz, R. A.; Spectroscopic and Diffractonal Characteristics of Membranes and Polyamide 6 / Regional Bentonite Clay Nanocomposites. **Materials Science Forum** (Online), v. 775-776, p. 168-172, 2014.

MANSOURPANAH, Y.; MADAENI, S.S.; RAHIMPOUR, A.; ADELI, M.; HASHEMI, M.Y.; MORADIAN, M.R.; Fabrication new PES-based mixed matrix nanocomposite membranes using polycaprolactone modified carbon nanotubes as the additive: Property changes and morphological studies, **Desalination**, v.277, p.171–177, 2011.

MIERZWA, J. C.; ARIETA, V.; VERLAGE, M.; CARVALHO, J.; VECITIS, C.D.; Effect of clay nanoparticles on the structure and performance of polyethersulfone ultrafiltration membranes, **Desalination**. v.314, p.147–158, 2013.

MOTTA, A.R.P., BORGES, C.P., KIPERSTOK, A., ESQUERRE, K.P., ARAUJO, P.M., BRANCO, L.P.N.; Tratamento de água produzida de petróleo para remoção de óleo por processos de separação por membranas: revisão. **Engenharia Sanitaria e Ambiental** , v.18(1), p.15-26, 2013.

MULDER, M. **Basic Principles of Membrane Technology**. Netherlands. 2nd Editions. Kluwer Academic Publishers. 1997.363p.

PAIVA, L. B. de; MORALES, A. R.; DÍAZ, F. R. V. Argilas organofílicas: características, metodologias de preparação, compostos de intercalação e técnicas de caracterização. **Cerâmica**. v. 54, n. 330, p. 213-226. Junho 2008.

PAIVA, L. B.; MORALES, A. R.; GUIMARÃES, T.R.; Propriedades Mecânicas de Nanocompósitos de PP e Montmorilonita Organofílica; **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 16, nº 2, p. 136-140, 2006.

PAVLIDOU, S.; PAPASPYRIDES, C. D.A review on polymer – layered silicate nanocomposites. **Progress in Polymer Science**. v. 33, p, 1119-1198, 2008.

PAZ, R. A.; **Efeito do peso molecular da poliamida 6 no desenvolvimento de nanocompósitos**. 2008. 102f. Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Campina Grande, Paraíba.

PETIT, S. Handbook of Clay Science. In: BERGAYA, F.; THENG, B.K.G.; LAGALY, G. **Developments in Clay Science**, Vol. 1. Fourier Transform Infrared Spectroscopy. Elsevier, 2006. P. 909-918.

RAN, F.; LI, J.; LU, Y.; WANG, L.; NIE, S.; SONG, H.; ZHAO, L.; SUN, S.; ZHAO, C. A simple method to prepare modified polyethersulfone membrane with improved hydrophilic surface by one-pot: The effect of hydrophobic segment length and molecular weight of copolymers; **Materials Science and Engineering**, v.37, p.68–75, 2014.

RAY, S.S.; BOUSIMA, M.; Biodegradable polymers and their layered silicate nanocomposites: in greening the 21st century materials world. **Prog Mater Sci** v.50; p.962–1079, 2005

ROBESON, L. M., SMITH, C. D., LANGSAM, M.; A group contribution approach to predict permeability and permselectivity of aromatic polymers. **Journal of Membrane Science**, 132, 33-54, 1997.

ROBESON, L.M., The upper bound revisited. **Journal of Membrane Science**, v.320, p.390–400, 2008.

RODRIGUES, A.W.B.; UEKI, .M.M.; AGRAWALL, P.; ARAÚJO, E.M.; MÉLO, T.J.A. Nanocompósitos de PP e bentonita organofilizada com diferentes tensoativos. In 10º Congresso Brasileiro de Polímeros (CBPOL). Foz do Iguaçu, PR, 2009.

SAEDI, S.; MADAENI, S.S., SHAMSABADI, A.A.; Fabrication of asymmetric polyethersulfone membranes for separation of carbon dioxide from methane using polyetherimide as polymeric additive; **Chemical Engineering Research and design**, v.92, p;2431–2438, 2014.

SAIDI, M.; MADDAHIAN, R.; FARHANIEH, B.; AFSHIN, H. Modeling of flow field and separation efficiency of a deoiling hydrocyclone using large eddy simulation. **International Journal of Mineral Processing**, v. 112-113, p. 84-93, 2012.

SALAH, A.; MOHAMMADI, T.; BEHBAHANI, R.M.; HEMMATI, M.; Asymmetric polyethersulfone ultrafiltration membranes for oily wastewater treatment: Synthesis, characterization, ANFIS modeling, and performance; **Journal of Environmental Chemical Engineering**, V.3, P.170–178, 2015.

SALIMI, E; GHAEI, A; ISMAIL, A. F. Performance and antifouling enhancement of polyethersulfone hollow fiber membranes incorporated with highly hydrophilic hydroxyapatite nanoparticles. **The Royal Society of Chemistry**, v.6, p. 44480-44488, 2016.

SALMORIA, G. V.; MARTINS, W. F. M.; FÚCIO, D. M. Tratamento da Superfície de Cateteres de Poliamida 11 por Plasma de Oxigênio. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 23, p. 565-569, 2013.

SILVA, T.R.G.; MEDEIROS, K.M.; MENEZES, P.C.F.; ARAÚJO, E.M.; MÉLO, T.J.A. Obtenção de argila organofílica para ser utilizada em nanocompósitos de poliamida 6. In 11º Congresso Brasileiro de Polímeros (CBPOL). Campos do Jordão, SP, 2011.

SOKOLOVI, R.M.S.; SOKOLOVI, S.M; SEVIC, S. Oily water treatment using a new steady-state fiber-bed coalescer. **Journal of Hazardous Materials**, v. 162, n. 1, p. 410-415, 2009.

SOLVAY SPECIALTY, Solvay Specialty Polymers Technical Data, 2010 < Disponível em <http://catalog.ides.com/Datasheet.aspx?l=92041&U=0&FMT=PDF&E=84698>>.

SONG, H.; RAN, F.; FAN, H.; NIU, X.; KANG, L.; ZHAO, C. Hemocompatibility and ultrafiltration performance of surface-functionalized polyethersulfone membrane by blending comb-like amphiphilic block copolymer. **Journal of Membrane Science**, v.471, p.319–327, 2014.

STEWART, M. & ARNOLD, K. **Produced Water Treatment Field Manual. Part 1 - Produced Water Treating Systems**, p. 1-134, 2011.

TANAKA, N. P. Possibility of porosity control in nylon-6 membranes. **Polymer**. v. 36, 13, p. 2597-2601, 1995

TECNOLOGÍA DE LOS PLÁSTICOS. Blog dedicado a los materiales plásticos, características, usos, fabricación, procesos de transformación y reciclado, 2011. <Disponível em <http://tecnologiadelosplasticos.blogspot.com.br/2011/10/polieter-sulfonas-pes.html>>

THOMAS, J. L.; OLZOG, M.; DRAKE, C.; SHIH, C. H.; GRYTE, C. C. Polyamide membrane precipitation studied by confocal backscattering microscopy. **Polymer**. v. 43, p. 4153-4157, 2002.

VALADARES, Leonardo F.; **Nanocompósitos de borracha natural e argila: preparação a partir de látex**, UNICAMP, São Paulo, 2005

VALENZUELA DÍAZ, F. R., Obtenção de argilas organofílicas partindo-se de argila esmectita e do sal quaternário de amônio "ARQUAD 2HT-75, Anais do 43º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Florianópolis, SC, 2 a 5 de julho de 1999.

VATSHA, B.; NGILA, J.C.; MOUTLOALI, R.M.; Preparation of antifouling polyvinylpyrrolidone (PVP 40K) modified polyethersulfone (PES) ultrafiltration (UF) membrane for water purification; **Physics and Chemistry of the Earth**, v.67–69, p.125–131, 2014.

WANG, D., LI, K., TEO, WK; Polyethersulfone hollow fiber gas separation membranes prepared from NMP/alcohol solvent systems. **Journal of Membrane Science**, Volume 115, p. 85-108,1996.

WANG, X. L.; QIAN, H. J.; CHEN, L. J.; LU, Z. Y; LI, Z. S., Dissipative particle dynamics simulation on the polymer membrane formation by immersion precipitation, **Journal of Membrane Science**. v. 311, p. 251, 2008.

WANG, Y.; ZHANG, B.; YE, J.; Microstructures and toughening mechanisms of organoclay/polyethersulphone/epoxy hybrid nanocomposites; **Materials Science and Engineering A**, v.528, p.7999– 8005, 2011.

WANG, Y.; OU, R.; GE, Q.; WANG, H.; XU, T.; Preparation of polyethersulfone/carbono nanotube substrate for high-performance forward osmosis membrane. **Dessalination**, v.330, p.70-78; 2013.

XI, Y.; DING, Z.; HE, H.; FROST, R. L. Infrared spectroscopy of organoclays synthesized with the surfactant octadecyltrimethylammonium bromide. **Spectrochimica Acta Part A**. v.61, n.3, p. 515-525, 2005.

XI, Y., DING, Z., HE, H., FROST, R. L., Structure of organoclays – an x-ray diffraction and thermogravimetric analysis study. **J. Colloid Interface Sci**. v. 277, p. 116-120; 2004.

ZHAO, S.; YAN, W.; SHI, M.; WANG, Z.; WANG, J.; WANG, S.; Improving permeability and antifouling performance of polyethersulfone ultrafiltration membrane

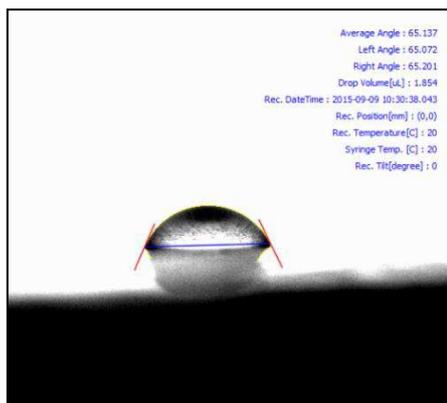
by incorporation of ZnO-DMF dispersion containing nano-ZnO and polyvinylpyrrolidone; **Journal of Membrane Science**, v.478, p.105–116, 2015.

ZHU, L.J.; ZHU, L.P.; JIANG, J.H.; YI, Z.; ZHAO, Y.F.; ZHU, B.K.; XU, Y.Y.; Hydrophilic and anti-fouling polyethersulfone ultrafiltration membranes with poly(2-hydroxyethyl methacrylate) grafted silica nanoparticles as additive; **Journal of Membrane Science**, v.451, p.157–168, 2014.

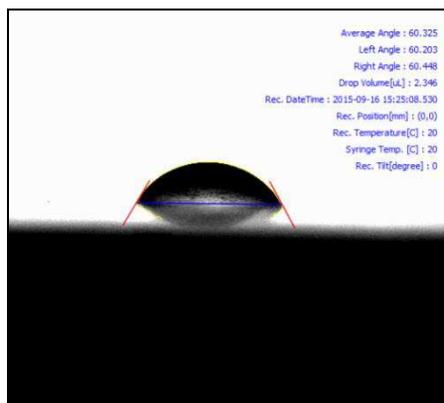
APÊNDICE

APÊNDICE A – Imagens dos ângulos de contato da água destilada na membrana

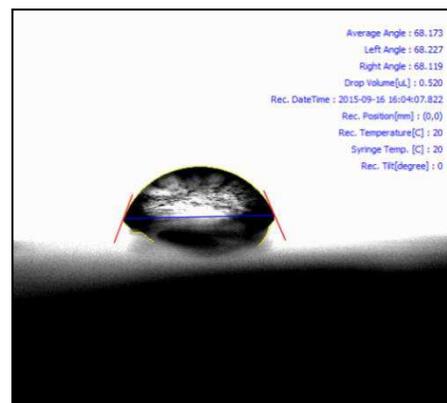
PES puro



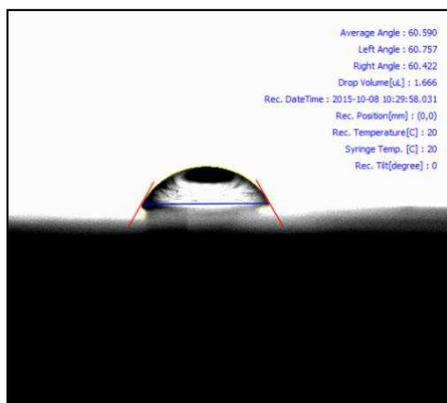
PES/MMT 3%



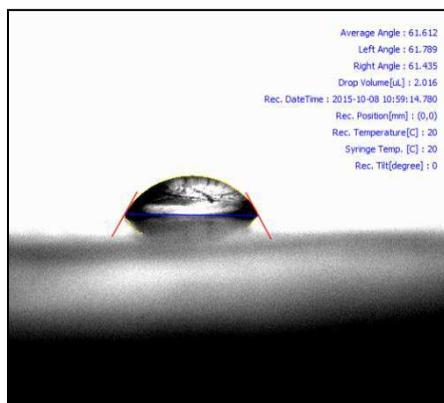
PES/MMT 5%



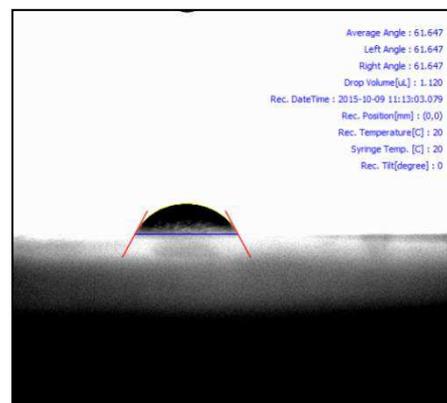
PES/OMMT 3%



PES/OMMT 5%



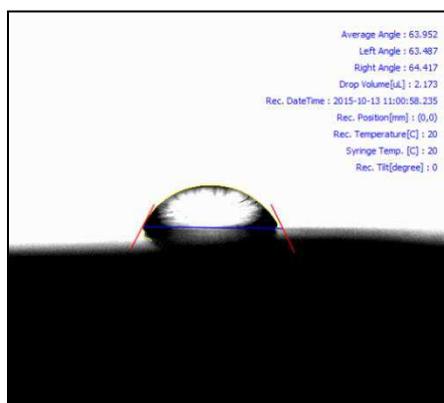
PES/CL Na 3%



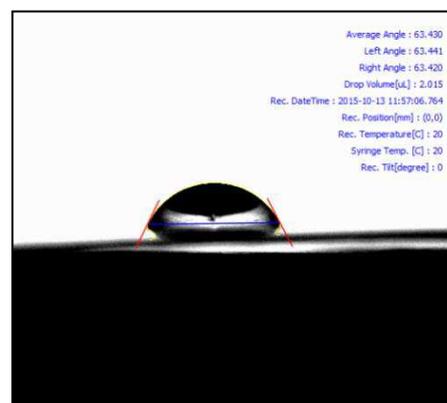
PES/CL Na 5%



PES/CL 20A 3%

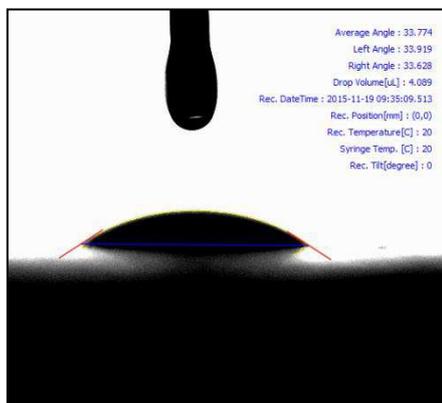


PES/CL 20A 5%

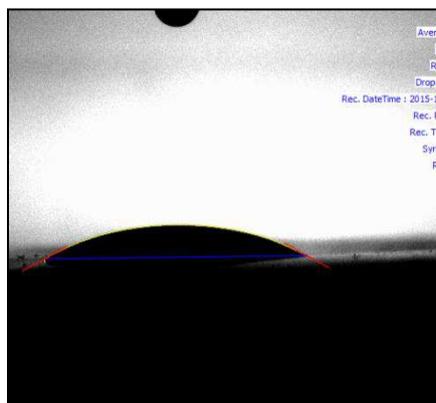


APÊNDICE B – Imagens dos ângulos de contato do óleo na membrana

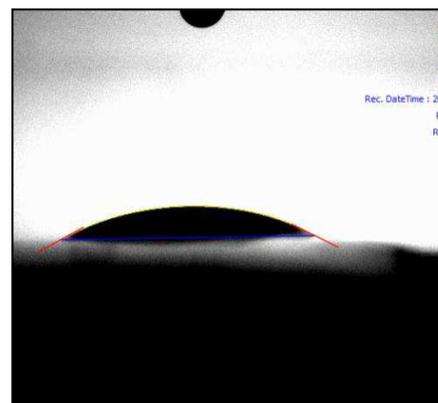
PES puro



PES/MMT 3%



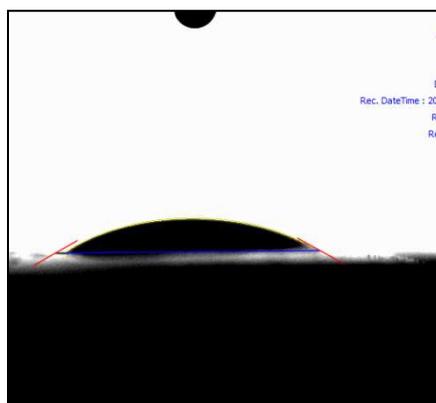
PES/MMT 5%



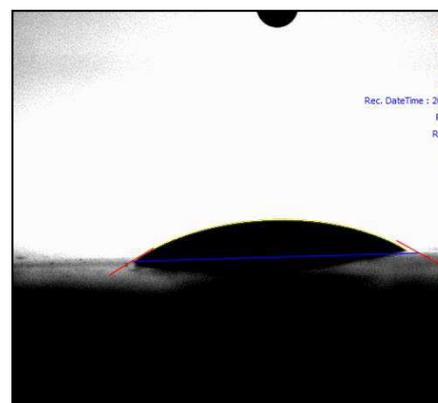
PES/OMMT 3%



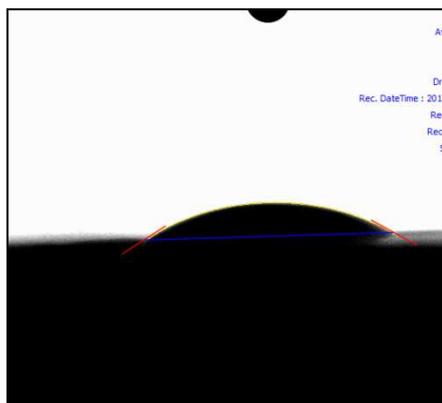
PES/OMMT 5%



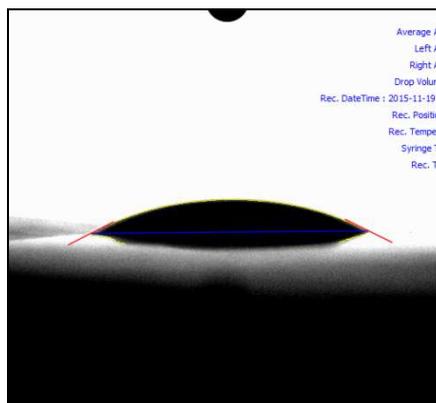
PES/CL Na 3%



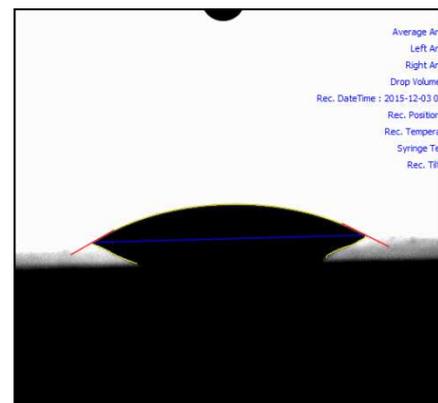
PES/CL Na 5%



PES/CL 20A 3%



PES/CL 20A 5%



ANEXO

Anexo A - Ficha técnica do PES

Technical Data

SOLVAY SPECIALTY POLYMERS
More Products with More Performance™

Veradel® 3000P

polyethersulfone

Veradel 3000P, 3100P, 3200P, 3400P and 3600P are polyethersulfone (PESU) powders for dissolving or dispersing into solutions. They can also be ground to smaller particle size or blended with other solid particles. The grades differ by their molecular weights, with 3000P the highest and 3600P the lowest. There is a direct correlation between molecular weight and solution viscosity.

PESU offers excellent toughness and outstanding hydrolytic resistance. It resists attack from steam, boiling water, and

mineral acids. Cast films or coatings of PESU are transparent and have additional desirable properties including long term thermal stability, excellent metal adhesion and formability and inherent flame resistance.

Typical applications include high-temperature coating formulations, membranes, advanced high-temperature composites, and specialty adhesives.

This grade was formerly marketed as Gazone™ PESU

General

Material Status	• Commercial: Active		
Availability	• Africa & Middle East • Asia Pacific	• Europe • North America	• South America
Features	• Acid Resistant • Flame Retardant • Food Contact Acceptable • Good Adhesion • Good Chemical Resistance	• Good Creep Resistance • Good Dimensional Stability • Good Thermal Stability • Good Toughness • High Heat Resistance	• High Molecular Weight • High Tensile Strength • Hydrolytic Resistant • Low Flow • Medium Rigidity
Uses	• Membranes		
Agency Ratings	• NSF 61 ¹		
RoHS Compliance	• Contact Manufacturer		
Appearance	• Transparent - Slight Yellow		
Forms	• Granules	• Powder	
Processing Method	• Cast Film • Coating	• Solution Processing • Spraying	

Physical	Typical Value	Unit	Test Method
Specific Gravity	1.37	g/cm ³	ASTM D792
Water Absorption (24 hr)	0.60	%	ASTM D570
Solution Viscosity ²	1450	mPa·s	Internal Method
Residual Solvent	0.50	%	Internal Method
Thermal	Typical Value	Unit	Test Method
Glass Transition Temperature	220	°C	ASTM E1356
CTE - Flow	0.00049	cm/cm/°C	ASTM D698

Notes

Typical properties; these are not to be construed as specifications.

¹ Tested at 82 °C (180 °F) (Commercial Hot). Only products bearing the NSF Mark are Certified.

² 25% in dimethylacetamide at 40°C

www.SolvaySpecialtyPolymers.com

Contact Solvay Specialty Polymers

Europe, Middle East and Africa SpecialtyPolymers.EMEA@solvay.com
Americas SpecialtyPolymers.Americas@solvay.com
Asia and Australia SpecialtyPolymers.Asia@solvay.com

For assistance with an emergency involving this product, such as spill, leak, fire or explosion, call day or night:

Emergency Health Information

USA +1.800.621.4590
International +1.770.772.8577

Emergency Spill Information

USA +1.800.424.9300
+1.703.527.3887 (CHEMTREC)
Europe +44.208.762.6322 (CARECHEM)
China +86.10.5100.3039
All other Asian countries +85.633.44.177

For additional product information, technical assistance and Material Safety Data Sheets (MSDS), call:

USA + 1.800.621.4557 / +1.770.772.8760
Europe +39.02.3835.1
Japan +81.3.5425.4300
China & Southeast Asia +86.21.5060.5060

Material Safety Data Sheets (MSDS) for products of Solvay Specialty Polymers are available upon request from your sales representative or by emailing us at specialtypolymers@solvay.com. Always consult the appropriate MSDS before using any of our products.

Solvay Specialty Polymers is comprised of the activities of the Solvay Advanced Polymers, Solvay Solexis and Solvay Pedersen companies along with the Inerte® and Deter® PVDC products lines. To our actual knowledge, the information contained herein is accurate as of the date of this document. However the companies that comprise Solvay Specialty Polymers and none of their affiliates make any warranty, express or implied, or accept any liability in connection with this information or its use. Only products designated as part of the Solvay® family of biomaterials may be considered as candidates for implantable medical devices; Solvay Specialty Polymers does not allow or support the use of any other products in any implant applications. This information is for use by technically skilled persons at their own discretion and risk and does not relate to the use of this product in combination with any other substance or any other process. This is not a license under any patent or other proprietary right. The user alone must finally determine suitability of any information or material for any contemplated use in compliance with applicable law, the manner of use and whether any patents are infringed. This information gives typical properties only and is not to be used for specification purposes. All companies comprising Solvay Specialty Polymers reserve the right to make additions, deletions or modifications to the information at any time without prior notification.

All trademarks and registered trademarks are property of the companies that comprise Solvay Specialty Polymers or their respective owners.
© 2012 Solvay Specialty Polymers. All rights reserved.



a Passion for Progress®

Anexo B – Boletim Técnico do N,N-Dimetilformamida (DMF)

TESTES		LIMITES	RESULTADOS
01	CARACTERÍSTICAS	Liq. límpido, incolor a leve amarelado, odor próprio	de acordo
02	ÁCIDO TITULÁVEL	máx. 0,0005 meq/g	< 0,0005 meq/g
03	BASE TITULÁVEL	máx. 0,003 meq/g	< 0,003 meq/g
04	COR APHA	máx. 15	< 15
05	RESÍDUO DE EVAPORAÇÃO	máx. 0,005%	0,0020%
06	ÁGUA (K.F.)	máx. 0,15%	0,08%
07	TEOR	mín. 99,8%	99,89%

DATA EMISSÃO	ANALISTA	RESPONSÁVEL	RESULTADO
05/11/2012	GRAZIELA	IZILDA MORELLI	APROVADO

CERTIFICADO EMITIDO VIA SISTEMA INTEGRADO COM APROVAÇÃO ELETRÔNICA

Página 01 de 01

Labsynth Produtos para Laboratórios Ltda.

Rua Dr. Cassiano Cunha, 3852 - Vila Mary - Diadema - SP - CEP 09590-006 - Tel. (11) 4672-6130 Fax (11) 4672-8122 - C.N.P.J. 01.462.471/0001-52 - I.E. 296.056.465/111

www.synth.com.br

E-mail: synth@synth.com.br

Anexo C – Boletim Técnico do Polivinilpirrolidona (PVP)



DEPARTAMENTO DE CONTROLE DE QUALIDADE		FAB.: 04/10/2012
BOLETIM TÉCNICO		VAL.: 04/10/2016
PRODUTO		Origem : -----
POLIVINILPIRROLIDONA / PVP K-30		Lote Fabricante : -----
LOTE	FÓRMULA	P.M.
159675	(C ₆ H ₉ N O) n	-----
		CHAVE AUTENTICIDADE
		UNMMT-HESZI-FVVRZ-DLEFQ

TESTES	LIMITES	RESULTADOS
01 CARACTERÍSTICAS	Pó fino, branco amarelado, leve odor próprio	de acordo
02 pH SOL. 5% p/v	3,0 - 7,0	3,70
03 ÁGUA (K.F.)	máx. 5,0%	4,59%
04 CINZAS SULFATADAS	máx. 0,1%	0,1%
05 VINILPIRROLIDONA	máx. 0,1%	< 0,1%
06 VALOR DE K	27,0 - 34,0	30,13
07 TEOR.	mín. 95,0% b.a.	95,41%

DATA EMISSÃO	ANALISTA	RESPONSÁVEL	RESULTADO
10/10/2012	TATIANE	IZILDA MORELLI	APROVADO

CERTIFICADO EMITIDO VIA SISTEMA INTEGRADO COM APROVAÇÃO ELETRÔNICA

Página 01 de 01

Labsynth Produtos para Laboratórios Ltda.

Av. Dr. Cassiano Gabalinho, 3857 - Vila Mary - Ilópolis - SP - CEP 06505-100 - Tel: (11) 4672-6100 - Fax: (11) 4073-0197 - C.O.F.V. 01.462.421/0001-52 - IE 066.086.344-1/11

www.labsynth.com.br

E-mail: synth@synth.com.br