

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

Rodolfo da Silva Barbosa Ferreira

**MEMBRANAS NA FORMA DE FIBRA OCA DE POLIETERSULFONA E
POLISULFONA COM ATAPULGITA MODIFICADAS COM A
POLIVINILPIRROLIDONA**

Campina Grande – PB

2021

Rodolfo da Silva Barbosa Ferreira

**MEMBRANAS NA FORMA DE FIBRA OCA DE POLIETERSULFONA E
POLISULFONA COM ATAPULGITA MODIFICADAS COM A
POLIVINILPIRROLIDONA**

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: Prof.^a Dr.^a Edcleide Maria Araújo

Prof. Dr. Hélio de Lucena Lira

Agência Financiadora: CAPES

Campina Grande – PB

2021

F383m Ferreira, Rodolfo da Silva Barbosa.
Membranas na forma de fibra oca de polietersulfona e polisulfona com atapulgita modificadas com a polivinilpirrolidona / Rodolfo da Silva Barbosa Ferreira. – Campina Grande, 2021.
119 f. : il. color.

Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2021.
"Orientação: Profa. Dra. Edcleide Maria Araújo, Prof. Dr. Hélio de Lucena Lira".
Referências.

1. Membranas Poliméricas. 2. Membranas Polietersulfona. 3. Polisulfona. 4. Atapulgita. 5. Polivilnpirrolidona. I. Araújo, Edcleide Maria. II. Lira, Hélio de Lucena. III. Título.

CDU 678.742.2(043)

VITAE DO CANDIDATO

- Ênfase no Setor de Petróleo e Gás pelo PRH-25/ANP (2014)
- Engenheiro de Materiais pela UFCG (2015).
- Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pela UFCG (2017)

RODHOLFO DA SILVA BARBOSA FERREIRA

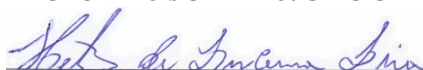
**MEMBRANAS NA FORMA DE FIBRA OCA DE POLIETERSULFONA E
POLISULFONA COM ATAPULGITA MODIFICADAS COM A
POLIVINILPIRROLIDONA**

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: 25/06/2021



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



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

LHCarvalho

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

RENATE MARIA RAMOS
WELLEN:02134452471

Assinado de forma digital por RENATE MARIA RAMOS
WELLEN:02134452471
Dados: 2021.06.28 14:14:25 -03'00'

Dr.^a Renate Maria Ramos Wellen
Examinadora Interna
DEMA/UFPB



Dr.^a Keila Machado de Medeiros
Examinadora Externa
CETENS – UFRB



Dr.^a Vanessa da Nóbrega Medeiros
Examinadora Externa
PNPD/PPGCEMAT/UFCG

AGRADECIMENTOS

A Deus porque sem Ele nada disso seria possível e por Ele me conceder sabedoria para seguir sempre o caminho certo.

Aos meus pais, Rosangela e Welber, pelo amor, por não me deixarem faltar nada e por sempre estarem me apoiando em todas as decisões da minha vida.

À minha noiva e amiga, Raíssa, pelo amor, carinho, dedicação, companheirismo e por torcer e acreditar em tudo que eu faço. Obrigado por ser essa pessoa maravilhosa e estar ao meu lado em todos os momentos.

Aos meus irmãos, Dyego e Eduardo, pela amizade e ajuda nos momentos mais difíceis.

Aos meus colegas e amigos de Laboratório (Sandriely, Edson, Danilo, Eduardo, Vanessa, Aline). Em especial aos meus amigos, Sandriely, Vanessa e Rafael, pela amizade, apoio e ajuda em todas as etapas do trabalho.

À minha orientadora Dr.^a Edcleide Maria Araújo, pelos ensinamentos, conselhos e por sempre acreditar em meu trabalho nesses 8 anos de convivência e amizade. Sou grato sempre pela oportunidade de trabalhar com a senhora.

Ao professor Dr. Hélio de Lucena Lira, pela sua disponibilidade em sempre ajudar e não medir esforços para sanar qualquer problema que existiu nesses 4 anos. Muito obrigado pelo incentivo em todos os momentos.

Aos funcionários da UAEMa/UFCG. Em especial ao meu amigo Emanuel Pereira Soares, pela ajuda e disponibilidade de sempre.

À CAPES pela concessão da bolsa e pelo apoio financeiro na realização deste trabalho.

RESUMO

O processo de separação por membranas vem crescendo devido à sua fácil produção e adaptação em diversos setores industriais. Assim, o objetivo dessa pesquisa foi produzir membranas de fibra oca de polietersulfona (PES) e polisulfona (PSU), utilizando duas amostras de atapulgita e dois tipos de PVP (polivinilpirrolidona) (K30 e K90). Inicialmente foram caracterizados os dois tipos de argila atapulgita (UBM e Basf). A argila Basf apresentou uma maior faixa de distribuição granulométrica, bem como um maior grau de pureza quando comparada com a argila UBM. As membranas de fibra oca produzidas com o PVP K30 e o PVP K90 foram caracterizadas por meio da viscosidade da dispersão, difração de raios – X (DRX), ângulo de contato e microscopia eletrônica de varredura (MEV). A partir da viscosidade foi visto que a solução de PSU obteve uma maior viscosidade, visto que a mesma apresenta uma maior massa molar que a PES. As dispersões com PVP K90 obtiveram viscosidade maior que para o PVP K30. Por DRX foi visto que as membranas com 10% de argila obtiveram uma possível intercalação com o polímero. Já para as membranas com 20%, houve o aparecimento dos picos característicos da atapulgita, indicando a formação de um microcompósito. Para o PVP K90 este comportamento foi mais pronunciado. Medidas de ângulo de contato indicaram que a presença da argila e o tipo do PVP aumentaram consideravelmente a hidrofiliabilidade da PES e da PSU. Por MEV foi observado que a adição da argila modificou a morfologia das membranas de fibra oca. As dispersões com o PVP K90, que são mais viscosas, geraram membranas com morfologia mais uniforme em relação ao tamanho e uniformidade dos poros. Testes de fluxo indicaram que a permeabilidade das membranas aumenta com a incorporação de atapulgita e/ou dos dois tipos de PVP nas duas matrizes investigadas. Todas as membranas produzidas a partir dos compósitos foram seletivas na separação óleo/água, apresentando uma rejeição de até 99,0%, conforme obtido em testes de turbidez do permeado.

Palavras-chave: Membranas. Polietersulfona. Polisulfona. Atapulgita. Polivinilpirrolidona.

ABSTRACT

The membrane separation process has been growing due to its easy production and adaptation in several industrial sectors. Thus, the objective of this research was to produce polyethersulfone (PES) and polysulfone (PSf) hollow fiber membranes, using two types of attapulgite and two types of PVP (polyvinylpyrrolidone) (K30 and K90). Initially, the two types of attapulgite clay (UBM and Basf) were characterized. Basf clay had a greater range of particle size distribution, as well as a higher purity degree when compared to UBM clay. The hollow fiber membranes produced with PVP K30 and PVP K90 were characterized by dispersion viscosity, X-ray diffraction (XRD), contact angle and scanning electron microscopy (SEM). From the viscosity, it was seen that the PSf solution had a higher viscosity, since it has a higher molar mass than PES. Dispersions with PVP K90 had a higher viscosity than with PVP K30. By XRD it was seen that the membranes with 10% clay obtained a possible intercalation with the polymer. As for membranes with 20%, there was the appearance of peaks characteristic of attapulgite, indicating the formation of a microcomposite. For the PVP K90 this behavior was more pronounced. Contact angle measurements indicated that the presence of clay and the type of PVP considerably increased the hydrophilicity of PES and PSf. By SEM it was observed that the addition of clay modified the morphology of hollow fiber membranes. Dispersions with PVP K90, which are more viscous, generated membranes with more uniform morphology in relation to pore size and uniformity. Flux tests indicated that membrane permeability increases with the incorporation of attapulgite and/or the two types of PVP in both investigated matrices. All membranes produced from the composites were selective in the oil/water separation, presenting a rejection of up to 99.0%, as obtained in permeate turbidity tests.

Keywords: Membranes. Polyethersulfone. Polysulfone. Attapulgite. Polyvinylpyrrolidone.

PUBLICAÇÕES

FERREIRA, E. S. B.; FERREIRA, R. S. B.; LUNA, CARLOS BRUNO BARRETO; ARAUJO, E. M.; LIRA, H. L. Membranas de fibra oca de diversos materiais e suas aplicações. **Research, Society and Development**, v. 10, p. 1-16, 2021.

FERREIRA, R. S. B.; OLIVEIRA, S. S. L.; LEITE, A. M. D.; ARAÚJO, E. M.; LIRA, H. L.; MEDEIROS, K. M. Membranas de fibra oca de polietersulfona: efeito do líquido interno e da adição de argila. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 24, n. 1, 2019.

FERREIRA, R. S. B.; OLIVEIRA, S. S. L.; SALVIANO, A. F.; ARAÚJO, E. M.; LEITE, A. M. D.; LIRA, H. L. Polyethersulfone Hollow Fiber Membranes Developed for Oily Emulsion Treatment. **Materials Research**, v. 22, p. 1-8, 2019.

FERREIRA, R. S. B.; SALVIANO, A. F.; OLIVEIRA, S. S. L.; ARAÚJO, E. M.; MEDEIROS, V. N.; LIRA, H. L. Treatment of Effluents from the Textile Industry through Polyethersulfone Membranes. **Water**, v. 11, n. 12, p. 2540, 2019.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Representação esquemática da estrutura molecular da polietersulfona. .	19
Figura 2 – Estrutura molecular da polisulfona.	20
Figura 3 – Estrutura cristalina da atapulgita.	22
Figura 4 – Estrutura molecular da polivinilpirrolidona (PVP)	23
Figura 5 – Funcionamento de uma membrana.....	25
Figura 6 – Desenho esquemático da seção transversal de uma membrana (a) isotrópica e (b) anisotrópica.	27
Figura 7 – Geometria distintas para membranas, a) Plana, b) Fibra oca.	27
Figura 8 – Esquema do diagrama de fases de três componentes frequentemente usado para racionalizar a precipitação por imersão de membranas preparadas por inversão de fases	28
Figura 9 – Esquema de fluxo de um processo típico de inversão de fases em um banho de coagulação à esquerda com duas estruturas possíveis produzidas dentro do processo.....	32
Figura 10 – Esquema da extrusora para obtenção de membranas de fibra oca.....	33
Figura 11 – Representação esquemática da extrusora para a produção de fibra oca simples.	45
Figura 12 – Representação esquemática do processo de obtenção das membranas de fibra oca simples	45
Figura 13 – Representação esquemática do ângulo de contato.	50
Figura 14 – Sistema de medida de fluxo e módulo da membrana com a corrente de alimentação com concentração do soluto.	51
Figura 15 – Distribuição granulométrica das argilas: (a) atapulgita UBM e (b) atapulgita Basf.....	53
Figura 16 – Espectros de FTIR das argilas UBM e Basf.	56
Figura 17 – Difratoformas de raios-X das argilas UBM e Basf.	57
Figura 18 – Difratoformas de DRX para as membranas de polietersulfona com o PVP K30.....	61
Figura 19 – Difratoformas de DRX para as membranas de polisulfona com o PVP K30.....	62
Figura 20 – Difratoformas de DRX para as membranas de polietersulfona com o PVP K90.....	63

Figura 21 – Difratoformas de DRX para as membranas de polisulfona com o PVP K90.....	64
Figura 22 – Análise de ângulo de contato para as membranas densas de PES e seus compósitos com o PVP K30.....	66
Figura 23 – Análise de ângulo de contato para as membranas densas de PSU e seus compósitos com o PVP K30.....	66
Figura 24 – Análise de ângulo de contato para as membranas densas de PES e seus compósitos com o PVP K90.....	67
Figura 25 – Análise de ângulo de contato para as membranas densas de PSU e seus compósitos com o PVP K90.....	68
Figura 26 – Fotomicrografias de MEV da membrana de PES pura.....	69
Figura 27 – Fotomicrografias de MEV da membrana de PES com PVP K30.....	70
Figura 28 – Fotomicrografias de MEV da membrana de PES com 10% UBM com PVP K30.....	70
Figura 29 – Fotomicrografias de MEV da membrana de PES com 20% UBM com PVP K30.....	71
Figura 30 – Fotomicrografias de MEV da membrana de PES com 10% Basf com PVP K30.....	71
Figura 31 – Fotomicrografias de MEV da membrana de PES com 20% Basf com PVP K30.....	72
Figura 32 – Fotomicrografias de MEV da membrana de PSU pura.	73
Figura 33 – Fotomicrografias de MEV da membrana de PSU com PVP K30.	73
Figura 34 – Fotomicrografias de MEV da membrana de PSU com 10% UBM com PVP K30.....	74
Figura 35 – Fotomicrografias de MEV da membrana de PSU com 20% UBM com PVP K30.....	74
Figura 36 – Fotomicrografias de MEV da membrana de PSU com 10% Basf com PVP K30.....	75
Figura 37 – Fotomicrografias de MEV da membrana de PSU com 20% Basf com PVP K30.....	75
Figura 38 – Fotomicrografias de MEV da membrana de PES com PVP K90.....	76
Figura 39 – Fotomicrografias de MEV da membrana de PES com 10% UBM com PVP K90.....	77

Figura 40 – Fotomicrografias de MEV da membrana de PES com 20% UBM com PVP K90.....	77
Figura 41 – Fotomicrografias de MEV da membrana de PES com 10% Basf com PVP K90.....	78
Figura 42 – Fotomicrografias de MEV da membrana de PES com 20% Basf com PVP K90.....	78
Figura 43 – Fotomicrografias de MEV da membrana de PSU com PVP K90.	79
Figura 44 – Fotomicrografias de MEV da membrana de PSU com 10% UBM com PVP K90.....	80
Figura 45 – Fotomicrografias de MEV da membrana de PSU com 20% UBM com PVP K90.....	80
Figura 46 – Fotomicrografias de MEV da membrana de PSU com 10% Basf com PVP K90.....	81
Figura 47 – Fotomicrografias de MEV da membrana de PSU com 20% Basf com PVP K90.....	81
Figura 48 – Resistência a tração das membranas de polietersulfona e seus compósitos com a presença do PVP K30.	82
Figura 49 – Resistência a tração das membranas de polisulfona e seus compósitos com a presença do PVP K30.	83
Figura 50 – Resistência a tração das membranas de polietersulfona e seus compósitos com a presença do PVP K90.	84
Figura 51 – Resistência a tração das membranas de polisulfona e seus compósitos com a presença do PVP K90.	84
Figura 52 – Curvas de fluxo da água destilada das membranas de polietersulfona com seus respectivos compósitos com o PVP K30 sob pressão: a) 0,5 bar e b) 1,0 bar.	86
Figura 53 – Curvas de fluxo da água destilada das membranas de polisulfona com seus respectivos compósitos com o PVP K30 sob pressão: a) 0,5 bar e b) 1,0 bar.	87
Figura 54 – Curvas de fluxo da água destilada das membranas de polietersulfona com seus respectivos compósitos com o PVP K90 sob pressão: a) 0,5 bar e b) 1,0 bar.	88
Figura 55 – Curvas de fluxo da água destilada das membranas de polisulfona com seus respectivos compósitos com o PVP K90 sob pressão: a) 0,5 bar e b) 1,0 bar.	88
Figura 56 – Fluxos estabilizados de todas as membranas produzidas com o PVP K30 com permeação de água destilada e pressão de operação igual (a) 0,5 bar e (b) 1,0 bar.....	89

Figura 57 – Fluxos estabilizados de todas as membranas produzidas com o PVP K90 com permeação de água destilada e pressão de operação igual (a) 0,5 bar e (b) 1,0 bar.	89
Figura 58 – Micrografia obtida por MO da emulsão de óleo em água.	90
Figura 59 – Curvas de fluxo para emulsão oleosa das membranas de polietersulfona com seus respectivos compósitos sob a pressão de 1,0 bar com os dois tipos de PVP (a) K30 e (b) K90.	91
Figura 60 – Curvas de fluxo para emulsão oleosa das membranas de polisulfona com seus respectivos compósitos sob a pressão de 1,0 bar com os dois tipos de PVP (a) K30 e (b) K90.	92
Figura 61 – Fluxos estabilizados de todas as membranas produzidas com o PVP K30 (a) e PVP K90 (b) com permeação da emulsão oleosa e pressão de operação igual a 1,0 bar.	93
Figura 62 – Fotos das amostras: (a) emulsão da alimentação e (b) permeado, membrana PSU+10%UBM a 1,0 bar.	96

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Relação entre viscosidade, K e com massa molar numérica média (Mn) e massa molar ponderada média (Mw) para o PVP.....	23
Tabela 2 – Polímeros utilizados para fabricação de membranas com suas respectivas vantagens e desvantagens.	26
Tabela 3 – Composições das membranas de fibra oca simples de polietersulfona e dos seus compósitos com atapulgita utilizando o aditivo PVP K30.....	46
Tabela 4 – Composições das membranas de fibra oca simples de polisulfona e dos seus compósitos com atapulgita utilizando o aditivo PVP K30.....	46
Tabela 5 – Composições das membranas de fibra oca simples de polietersulfona e dos seus compósitos com atapulgita utilizando o aditivo PVP K90.....	47
Tabela 6 – Composições das membranas de fibra oca simples de polisulfona e dos seus compósitos com atapulgita utilizando o aditivo PVP K90.....	47
Tabela 7 – Distribuição granulométrica das argilas atapulgitas.....	54
Tabela 8 – Análise química por fluorescência de raios-x das argilas UBM e Basf.	55
Tabela 9 – Viscosidades das dispersões para a produção das fibras ocas simples com o PVP K30.....	58
Tabela 10 – Viscosidades das dispersões para a produção das fibras ocas simples com o PVP K90.	59
Tabela 11 – Análise da turbidez do permeado para as membranas produzidas com o PVP K30 a partir dos testes de fluxo com a emulsão oleosa.	94
Tabela 12 – Análise da turbidez do permeado para as membranas produzidas a partir do PVP K90 a partir dos testes de fluxo com a emulsão oleosa.	95

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ASTM - American Society for Testing and Materials
DMAc – Dimetilacetamida
DMF – Dimetilformadida
DRX – Difração de raios-X
FRX – Fluorescência de raios-X
FTIR – Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de fourier
GAP – Distância entre o banho de precipitação e a extrusora
GO – Óxido de grafeno
LDCM – Laboratório de Desenvolvimento e Caracterização de Membranas
Meq – Miliequivalente
MET – Microscopia eletrônica de transmissão
MEV – Microscopia eletrônica de varredura
MMMs – Membranas de matriz mistas
MMT – Montmorilonita
Mn – Massa molar numérica média
MO – Microscopia óptica
Mw – Massa molar ponderada média
NNP – 1-Metill-2-pirrolidona
NP – Nanopartícula
NS – Não-solvente
NTU – Unidade de turbidez nefelométrica
P – Polímero
PA – Poliamida
PC – Policarbonato
PE – Polietileno
PEEK – Poli (éter-éter-cetona)
PEG - Polietilenoglicol
PEI – Polieterimida
PEO – Poli (etileno glicol)
PES – Polietersulfona
PP – Polipropileno
PPO – Poli (propileno glicol)

PSM – Processo de separação por membranas

PSU – Polissulfona

PTFE – Politetrafluoretileno

PVFD – Poli (fluoreto de vinilideno)

PVP – Polivinilpirrolidona

S – Solvente

ST – Seção transversal

STE – Seção transversal próxima à superfície externa

STI – Seção transversal próxima à superfície interna

Tg – Temperatura de transição vítrea

UAEMa – Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais

UBM – União Brasileira de Mineração

UF – Ultrafiltração

UFCG – Universidade Federal de Campina Grande

XPS – Espectroscopia de fotoelétrons de raios-X

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	17
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
2.1	Polietersulfona (PES).....	19
2.2	Polisulfona (PSU).....	20
2.3	Atapulgita	21
2.4	Polivinilpirrolidona (PVP).....	23
2.5	Polímeros e Geometrias Usadas em Membranas.....	24
2.6	Diagrama de Fases de Três Componentes na Formação de Membranas.....	28
2.7	Parâmetros de Solubilidade	29
2.8	Obtenção de membranas.....	31
2.8.1	Inversão de Fases.....	31
2.9	Técnica de Extrusão a Frio com Precipitação por Imersão	32
2.9.1	Extrusão Simples	32
2.10	Revisão Bibliográfica Específica	35
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	43
3.1	Materiais.....	43
3.1.1	Argilas	43
3.1.2	Polímeros.....	43
3.1.3	Solventes	43
3.1.4	Viscosificante	43
3.2	Metodologia.....	44
3.2.1	Preparação da Solução Polimérica	44
3.2.2	Preparação das Membranas Simples	44
3.2.3	Caracterização das Amostras	48
3.2.3.1	Distribuição Granulométrica.....	48
3.2.3.2	Fluorescência de Raios-X (FRX)	48
3.2.3.3	Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	48
3.2.3.4	Difração de Raios-X (DRX).....	49
3.2.3.5	Viscosidade.....	49
3.2.3.6	Ângulo de Contato	49
3.2.3.7	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	50

3.2.3.8	Testes Mecânicos	50
3.2.3.9	Microscopia Ótica (MO)	50
3.2.3.10	Teste de Medidas de Fluxo	51
3.2.3.11	Análise do Permeado	52
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	53
4.1	Caracterizações das Argilas	53
4.1.1	Distribuição Granulométrica	53
4.1.2	Fluorescência de Raios-X (FRX).....	54
4.1.3	Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)55	
4.1.4	Difração de Raios-X (DRX)	56
4.2	Caracterização das Membranas Simples	57
4.2.1	Viscosidade.....	57
4.2.2	Difração de Raios-X (DRX)	60
4.2.3	Ângulo de Contato	64
4.2.4	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	68
4.2.5	Propriedades Mecânicas.....	82
4.2.6	Propriedades de Fluxo das Membranas	84
4.2.6.1	Fluxo com água destilada	84
4.2.6.2	Teste de Separação com Emulsão	89
4.2.7	Análise do Permeado	93
5	CONCLUSÕES	97
6	SUGESTÕES PARA TRABALHO FUTUROS	99
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	100
	ANEXO.....	114

1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, o processo de separação por membranas (PSM) vem sendo bastante utilizado para o tratamento de efluentes em todo o mundo. Os PSM cobrem os mais diversos processos no que se refere ao tratamento de água, tais como: purificação, dessalinização de água salobra, recuperação de águas residuais e tratamento de resíduos industriais perigosos para o meio ambiente (Wang *et al.*, 2008; Ferreira *et al.*, 2018). Neste contexto, o avanço desta tecnologia trouxe um grande desenvolvimento na área de tratamento de efluentes, melhorando a qualidade da saúde pública e do meio ambiente, substituindo os métodos tradicionais de separação (Sridhar, Smitha e Aminabhavi, 2007; Liu *et al.*, 2011). Isso ocorre porque a tecnologia de membranas possui várias vantagens, incluindo a permeação seletiva, o consumo de energia reduzido e o processamento não térmico de produtos sensíveis ao calor (Xia *et al.*, 2018).

A aplicação de uma membrana depende essencialmente de três fatores primordiais, que são: a seleção do material para fabricação das membranas, as condições de preparo e as configurações dos módulos (Faria, Martin e Alves, 2016). Com o controle desses fatores, as membranas tendem a apresentar melhores propriedades em relação à hidrofobicidade, como o tamanho e distribuição dos poros. A evolução da tecnologia de membranas está mudando a cada dia, desde o desenvolvimento inicial de um filme até a sua forma de fibra, e até mesmo o avanço da membrana compósitas, visando obter melhores desempenhos de separação. As membranas compósitas podem ser divididas em duas categorias: uma, por exemplo, pela mistura com materiais orgânicos e/ou inorgânicos à solução de polímero para formar as membranas compósitas; outro tipo de membrana compósita tem uma camada fina densa ligada à superfície do substrato poroso de maneiras diferentes (Tsai *et al.*, 2018).

Vários polímeros são utilizados para produção de membranas poliméricas. Os fatores determinantes para a utilização de um material incluem: resistência mecânica, custo, flexibilidade, resistência à incrustação, estabilidade térmica, durabilidade e resistência química (Warsinger *et al.*, 2018). Dentre os materiais mais utilizados estão as polisulfonas, polietersulfonas, acetato de celulose, poliamidas e poliésteres (Goosen *et al.*, 2005).

O uso da polisulfona, juntamente com a polietersulfona na produção de membranas, vem tendo um grande aumento devido às excelentes propriedades de ambos os polímeros como a estabilidade térmica e de precipitação, resistência mecânica e estabilidade em ampla faixa de pH em meios orgânicos (Mansourpanah *et al.*, 2011; Hoffmann *et al.*, 2018). Mesmo com todas essas boas propriedades, esses polímeros ainda apresentam dificuldades no que diz respeito à baixa hidrofobicidade e à alta tendência de formar incrustações (Fernandes *et al.*, 2018). Para suprir estas deficiências, uma alternativa é a adição de materiais argilosos na solução polimérica para obtenção de membranas híbridas, como também a adição de aditivos como o polivinilpirrolidona (PVP) e o polietilenoglicol (PEG).

Na literatura, observa-se que a adição de cargas como: sílicas, zeólitas, argilas, carvões ativados e nanotubos de carbono vêm melhorando a qualidade das membranas e reduzindo suas limitações (Liang *et al.*, 2012). Com isso, a atapulgita pode ser um agente para melhoria de diversas propriedades, visto que é um argilomineral hidratado com uma morfologia microfibrada, que pode facilitar sua dispersão na solução polimérica. A atapulgita ainda possui aplicações na remoção de óleos e graxas (Xavier *et al.*, 2012).

Também é de suma importância a incorporação de aditivos para suprir as deficiências existentes nas membranas poliméricas. A polivinilpirrolidona é adicionada na matriz polimérica a fim de reduzir as incrustações e assim melhorar o fluxo e permeabilidade das membranas (Sun *et al.*, 2010). Beygmohammdi *et al.* 2020 estudaram o comportamento do PVP enxertado com óxido de grafeno nas propriedades de membranas de poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF) e observaram que houve um aumento na qualidade dos fluxos através das membranas, diminuição do ângulo de contato, melhor distribuição e menor tamanho dos poros.

Diante do exposto, o objetivo dessa pesquisa foi produzir membranas de fibra oca de polietersulfona e polisulfona, utilizando atapulgita como carga e, aditivadas com dois tipos de PVP (K30 e K90), a fim de reduzir incrustações e obter uma morfologia de membrana mais refinada para posterior separação de água com emulsão oleosa.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Polietersulfona (PES)

Polietersulfona é um polímero de engenharia amorfo, duro e rígido, e apresenta alto desempenho quando comparado a outros polímeros, além de apresentar um perfil de temperatura único entre os plásticos de engenharia. Este polímero possui uma boa estabilidade dimensional, elevada temperatura de transição vítrea ($T_g \cong 225^\circ\text{C}$), alta estabilidade térmica e oxidativa. Sua estrutura molecular é formada pelo grupo fenil, éter e a sulfona (Figura 1) o que lhe confere maior estabilidade térmica (Susanto e Ulbricht, 2009; Aurilia *et al.*, 2010).

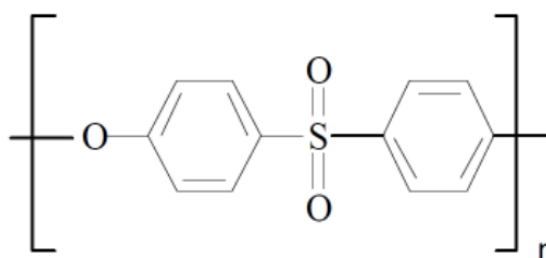


Figura 1 – Representação esquemática da estrutura molecular da polietersulfona (Razi *et al.*, 2012).

A polietersulfona vem tendo uma grande utilização, levando em conta as suas excelentes propriedades, sendo empregada principalmente para na produção de membranas de filtração, dispositivos médicos, peças de automóveis, aviões e também no desenvolvimento de novos materiais compósitos (Susanto e Ulbricht, 2009; Aurilia *et al.*, 2010).

As membranas baseadas em PES apresentam excelente estabilidade oxidativa, térmica e hidrolítica, além de boas propriedades mecânicas. As membranas apresentam estrutura assimétrica e são preparadas pelo método de inversão de fase. A estrutura final da membrana é influenciada pela composição (concentração, solvente, aditivos) e temperatura da solução da PES, o não solvente ou a mistura de não-solventes, e o banho de coagulação ou o ambiente em que a membrana é produzida (Zhao *et al.*, 2013).

Dentre as limitações da PES está o seu caráter hidrofóbico. Para aplicações em processo de separação por membranas utilizando líquidos/substâncias

hidrofóbicas, ocorre a formação de incrustações (*fouling*) na superfície da membrana, o que leva a uma perda na eficiência da membrana. Para reduzir este problema é comum a adição de cargas ou substâncias hidrofílicas à matriz polimérica como, por exemplo, argilas, onde vão proporcionar maior hidrofílicidade a matriz polimérica e, conseqüentemente, melhorar as propriedades de fluxo da membrana (Van der Bruggen, 2009).

2.2 Polissulfona (PSU)

A polissulfona (PSU) é um polímero amorfo que possui excelentes propriedades mecânicas e boa estabilidade térmica e química (Mahmoudi *et al.*, 2018). A estrutura molecular da polissulfona está apresentada na Figura 2.

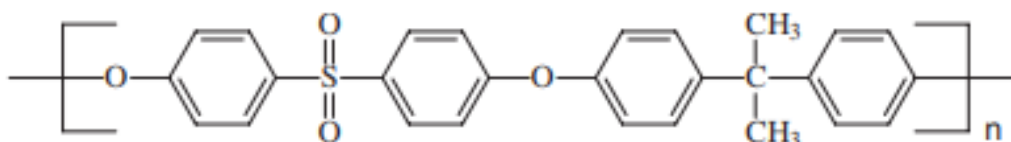


Figura 2 – Estrutura molecular da polissulfona (Labahn, Mix e Schönhals, 2009).

Os anéis fenóxido e a união sulfônica fornecem rigidez ao polímero, enquanto os átomos de oxigênio entre os anéis fenóxidos (ligação éter entre anéis aromáticos) proporcionam flexibilidade e resistência, além de fornecerem estabilidade à oxidação. A PSU possui um excelente conjunto de propriedades como, boa estabilidade oxidativa e térmica (podem ser utilizados por longos tempos a temperaturas entre 150°C e 170°C), estabilidade química em toda faixa de pH, além de serem resistentes mecanicamente (tração, flexão, compressão). Assim, as PSU são bastante utilizadas na produção de filmes e membranas (Huang e Yang, 2006; Abdelrasoul *et al.*, 2015; Fernandes *et al.*, 2018).

Este polímero é solúvel em diversos solventes orgânicos e completamente solúvel em solventes polares apróticos. O parâmetro de solubilidade (δ) da PSU é de 21,8 (J/cm³), de modo que a polissulfona pode ser dissolvida em: N-metil-2 pirrolidona (NMP); dimetilformamida (DMF); dimetilacetamida (DMAc) (Ebewele, 1996). Sendo estes solventes preferenciais para a solubilização e obtenção de membranas de polissulfona.

Como todo material, a PSU apresenta desvantagens em relação a sua natureza hidrofóbica, considerando uma limitação para algumas aplicações em membranas. Por este motivo, vêm se estudando a introdução de aditivos, modificação química da superfície da membrana como também a introdução de materiais argilosos, para que se tenha uma redução do *fouling* e aumento da hidroflicidade da membrana. Evidências provaram que as superfícies da membrana mais hidrofílicas e mais resistentes aos fenômenos incrustantes, podem contribuir para uma maior permeabilidade de fluxos em comparação com aquelas de superfície mais hidrofóbica (Trivedi *et al.*, 2005; Leo *et al.*, 2012; Mahmoudi *et al.*, 2018).

2.3 Atapulgita

Argilas são materiais naturais, terrosos, possuindo granulação fina (partículas com diâmetro geralmente inferior a 2 μm) e são formadas principalmente por silicatos hidratados de alumínio, contendo outros elementos, como ferro, magnésio, cálcio, sódio, potássio, lítio e outros. São constituídas por partículas cristalinas extremamente pequenas, possuindo um número restrito de minerais conhecidos como argilominerais. Uma argila pode conter um único argilomineral ou uma mistura de vários deles. Estas também podem conter matéria orgânica, partículas de quartzo, sais solúveis, calcita, entre outros minerais (Souza Santos, 1989).

Os diferentes argilominerais são classificados em grupos com base nas semelhanças na estrutura cristalina e na composição química. As estruturas cristalinas podem ser classificadas em 2 tipos: estruturas 1:1 e estruturas 2:1. Nas estruturas 1:1, estão os grupos: da caulinita; das serpentinas; dos argilominerais ferríferos. Nas estruturas 2:1 estão os grupos: do talco-pirofilita; das micas; das esmectitas; das vermiculitas; das cloritas; da atapulgita (paligorsquita) (Coelho, Santos e Santos, 2007).

A atapulgita é um argilomineral que apresenta uma estrutura fibrosa, e é pertencente ao grupo paligorsquita-sepiolita (Coelho, Souza Santos e Souza Santos, 2007) (Figura 3). A atapulgita apresenta alta superfície específica e elevada microporosidade, características muito importantes em algumas aplicações em membranas poliméricas (Ruiz-Hitzky *et al.*, 2011).

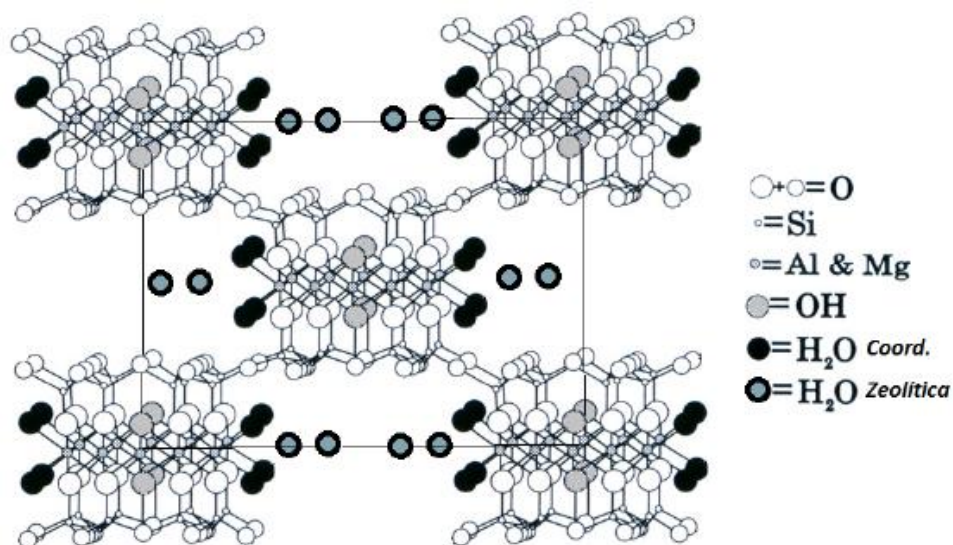


Figura 3 – Estrutura cristalina da atapulgita (Xavier et al., 2012).

A atapulgita pode apresentar substituições isomórficas parciais do magnésio pelo alumínio e/ou ferro. Essas substituições do magnésio, nas camadas octaédricas dos minerais de argila, resultam num excesso de cargas negativas. Estas, associadas à altas superfícies específicas, tornam a atapulgita um absorvente para algumas moléculas polares ou íons positivos (Luz e Lins, 2005). A capacidade de troca catiônica da atapulgita varia entre 20 e 50 meq/100g, bem inferior à das esmectitas, porém maior do que a da caulinita. Devido às suas excelentes propriedades, a atapulgita pode ser empregada em diversos processos como refino de derivados de petróleo, descolorante de óleos, cargas em produtos poliméricos, produção de nanocompósitos, purificação de água, fluidos de perfuração, indústria de fármacos e cosméticos, entre outros setores (Luz e Lins, 2005).

Compostos inorgânicos vêm tendo uma grande utilização como material de preenchimento em matrizes poliméricas visando melhorar e reforçar as propriedades dos materiais orgânicos. A adição de cargas inorgânicas para a produção de membranas poliméricas tem sido empregada no desenvolvimento de membranas porosas e não porosas. Tomando como base as membranas porosas, os estudos reportam várias vantagens relativas à formação da membrana, tendo também uma melhora na resistência mecânica, melhoria na interconectividade dos poros e aumento do seu tempo de vida útil (Aerts, 2000; Monticelli *et al.*, 2007). Com todas essas vantagens e melhorias na membrana, se tem como resultado uma permeabilidade superior.

2.4 Polivinilpirrolidona (PVP)

A polivinilpirrolidona (PVP), também chamada de povidona (Figura 4), é um homopolímero de N-vinil-2-pirrolidona obtido por polimerização via radicalar em água ou em álcool isopropílico. É um pó branco amorfo e fluxo livre de natureza higroscópica e compatível com uma ampla faixa de resinas hidrofílicas e hidrofóbicas, que apresenta solubilidade em água e em solventes orgânicos e que é capaz de formar complexos estáveis com polímeros e surfactantes. A massa molar da PVP é frequentemente reportada pelo seu valor – K de Fikentscher, derivado da viscosidade de uma solução (Bianco *et al.*, 2003; Dornelas *et al.*, 2008). Esta relação entre a viscosidade intrínseca, o valor K e a massa molar aproximada para a PVP é ilustrada pela Tabela 1.

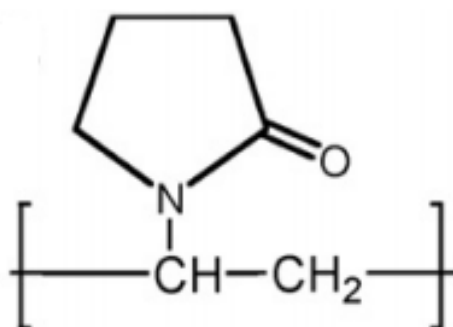


Figura 4 – Estrutura molecular da polivinilpirrolidona (PVP) (Al Malek *et al.*, 2012).

Tabela 1 – Relação entre viscosidade, K e com massa molar numérica média (M_n) e massa molar ponderada média (M_w) para o PVP (Dornelas *et al.*, 2008).

Viscosidade em água cSt (PVP%)	Escala do valor K	M_n	M_w
7(20)	13-19	10.000	12.000
25(20)	26-34	40.000	55.000
50 (10)	50-62	220.000	400.000
400 (10)	80-100	630.000	1.280.000
7000 (10)	115-125	1.450.000	2.800.000

O PVP é um polímero volumoso, não tóxico e não iônico com grupos funcionais C=O, C–N e CH₂. A molécula do PVP contém um componente fortemente hidrofílico (a porção pirrolidona) e um grupo hidrofóbico (grupo alquil). Água e muitos

líquidos não aquosos são excelente solvente para o PVP, como resultado do grupo amida altamente polar dentro do anel e dos grupos apolares metileno e eteno ao longo da cadeia polimérica (Koczur *et al.*, 2015).

Os aditivos (geralmente polímeros hidrofílicos) utilizados em uma solução polimérica são incorporados com o intuito de ajustar a viscosidade da solução, aumentar o tamanho de poros e a porosidade e, conseqüentemente, diminuir a formação de macroporos e “fingers”. O PVP, devido à sua não toxicidade, solubilidade e excelente biocompatibilidade, tem sido amplamente utilizado como aditivo para a fabricação de membranas poliméricas, melhorando a capacidade de anti-incrustação destas (Sun *et al.*, 2010).

2.5 Polímeros e Geometrias Usadas em Membranas

Os processos de separação por membranas (PSM) com diferentes seletividades e sob condições operacionais distintas são amplamente usados para concentrar, fracionar e purificar as soluções que estão diluídas, principalmente soluções aquosas (Mulder, 1997). Os PSM têm sido utilizados de maneira crescente como processos de separação, purificação, fracionamento e concentração numa ampla variedade de indústrias, tais como as químicas, farmacêuticas, têxteis, de papel e alimentícias.

Os PSM vêm empregando membranas poliméricas na técnica de separação de massa em vários processos tecnológicos (Hamza *et al.*, 1997; Sysel *et al.*, 2009; Anadão *et al.*, 2018). O conhecimento da estrutura de membranas e sua relação com as propriedades de transporte são importantes para uma melhor compreensão dos fenômenos envolvidos nos problemas de separação e fornece informações que permitem selecionar a melhor estrutura para uma dada separação (Medeiros *et al.*, 2014).

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 (Habert, Borges e Nóbrega, 2006).

De acordo com a literatura (Baker, 2004; Habert, Borges e Nóbrega, 2006; Hilal, Ismail e Wright, 2015), membrana pode ser definida como sendo uma barreira

seletiva que separa duas fases e que restringe, total ou parcialmente, o transporte de uma ou várias espécies químicas presentes nas fases, tendo assim um controle no transporte das substâncias (Figura 5). As tecnologias de membranas são amplamente reconhecidas como processos avançados de separação/concentração, onde são introduzidas para intensificar processos de separação, graças à possibilidade de explorar a sinergia entre as diferentes operações nos PSM.

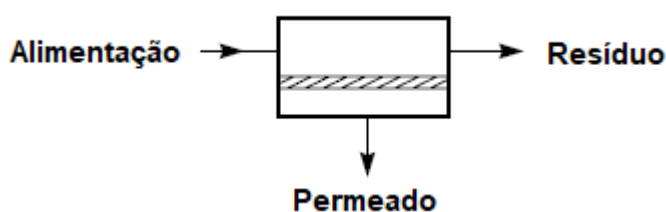


Figura 5 – Funcionamento de uma membrana (Adaptado de Baker, 2004).

No processo de separação por membranas poliméricas tem-se a preocupação de conhecer as características e propriedades do polímero utilizado para produção das membranas, a fim de minimizar problemas durante sua aplicação. As membranas devem combinar altas permeabilidade e seletividade com estabilidade mecânica adequada. Além das cerâmicas, os materiais tradicionais utilizados em processos de membranas são os polímeros orgânicos. Para microfiltração, os materiais mais utilizados são o politetrafluoretileno (PTFE), poli (fluoreto de vinilideno) (PVDF), polipropileno (PP), polietileno (PE), ésteres de celulose, policarbonato (PC), polisulfona (PSU), polietersulfona (PES), poli (éter imida) (PEI), poliamida alifática (PA) e polieteretercetona (PEEK) (Van der Bruggen *et al.*, 2003). A Tabela 2 faz uma comparação das características de alguns polímeros utilizados para produção de membranas poliméricas.

Tabela 2 – Polímeros utilizados para fabricação de membranas com suas respectivas vantagens e desvantagens (Wagner, 2001; Peinemann e Nunes, 2010; Warsinger *et al.*, 2018).

Polímero	Vantagens	Desvantagens
PES	<ul style="list-style-type: none"> - altos fluxos e alta vida útil - alta flexibilidade - estável em faixa de pH de 1-13 - Tg = 225°C - resistente à hidrólise - boa resistência mecânica 	<ul style="list-style-type: none"> - baixa a moderada adsorção não seletiva - estabilidade limitada a solventes orgânicos
PP	<ul style="list-style-type: none"> - excelente estabilidade química - alta resistência mecânica 	<ul style="list-style-type: none"> - alta adsorção não seletiva - fácil incrustação - baixa resistência ao cloro e são susceptíveis aos óleos
PSf	<ul style="list-style-type: none"> - altos fluxos e alta vida útil - estável em faixa de pH de 1-12 - Tg = 195°C 	<ul style="list-style-type: none"> - moderada a alta adsorção não seletiva - estabilidade limitada frente a solventes orgânicos
Acetato de celulose	<ul style="list-style-type: none"> - alta hidrofiliabilidade - facilidade de fabricação - ampla faixa de diâmetro de poros - baixo custo de fabricação 	<ul style="list-style-type: none"> - faixa estreita de pH - temperatura máxima de aplicação em torno de 30 °C - baixa resistência ao cloro - baixa resistência a microorganismos
PVDF	<ul style="list-style-type: none"> - alta resistência a hidrocarbonetos - resistência a ambientes oxidantes 	<ul style="list-style-type: none"> - dificuldade de obtenção das membranas - não possui boa característica de separação
Poliamida	<ul style="list-style-type: none"> - poros pequenos - excelente rejeição e seletividade 	<ul style="list-style-type: none"> - baixa resistência em meios ácidos e alcalinos - fácil compactação

Dependendo da aplicação utilizada, as membranas podem apresentar diversas morfologias, sendo divididas em membranas isotrópicas (simétricas) e anisotrópicas (assimétricas). As membranas isotrópicas possuem uma estrutura uniforme em toda espessura da membrana, podendo ser densas ou porosas. Já as membranas anisotrópicas não apresentam as mesmas características ao longo da membrana, se caracterizando por uma película fina no topo da membrana, contendo

ou não poros, chamada de “pele”, suportada em uma estrutura porosa, chamada de suporte poroso (Khulbe, Feng e Matsuura, 2007; Ho e Sirkar, 2012). A Figura 6 ilustra as estruturas morfológicas das membranas.

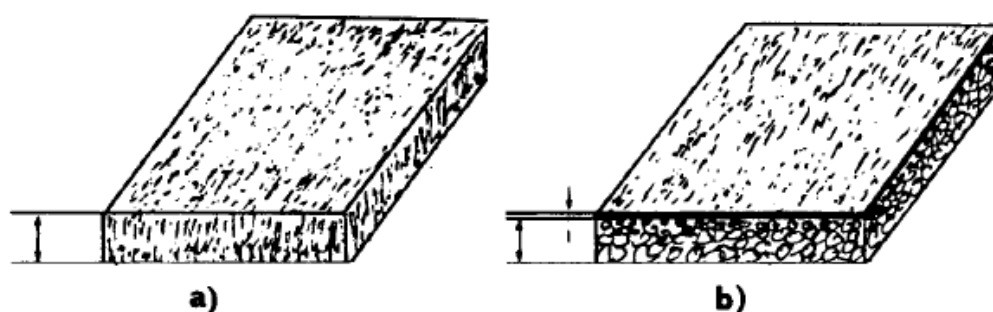


Figura 6 – Desenho esquemático da seção transversal de uma membrana (a) isotrópica e (b) anisotrópica (Porter, 1989).

Além dos níveis estruturais das membranas é de suma importância definir a geometria em que a membrana será empregada no processo de separação. Duas geometrias são comumente utilizadas, que são as membranas na forma plana e na forma de fibra oca (Figura 7). A geometria da membrana influencia o próximo nível organizacional superior, que é a maneira pela qual a membrana é empacotada para a aplicação final. A embalagem final, consistindo das membranas montadas em sua contenção de pressão, é chamada de módulo de membrana (Ho e Sirkar, 2012).

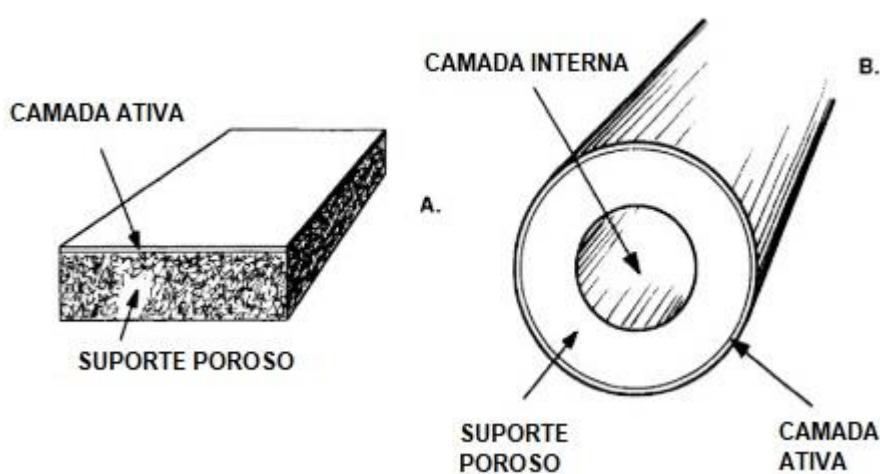


Figura 7 – Geometria distintas para membranas, a) Plana, b) Fibra oca (Adaptado de Ho e Sirkar, 2012).

2.6 Diagrama de Fases de Três Componentes na Formação de Membranas

Para que se tenha um melhor entendimento da formação da membrana a partir dos três componentes básicos (polímero, solvente e não solvente), faz-se necessária a utilização de um diagrama de fases com todos esses componentes de modo a verificar o comportamento da mistura. Um diagrama de fase típico de três componentes usados para preparação de membranas é visto na Figura 8. Os cantos do triângulo representam os três componentes puros: polímero, solvente e não solvente (tipicamente água). As regiões no interior triângulo representam as misturas dos três componentes. O diagrama possui duas regiões principais: uma região de uma fase, na qual todos os componentes são miscíveis e uma região de duas fases, na qual o sistema se separa em uma fase rica em polímero e uma fase pobre em polímero líquido. A linha que se conecta ao par de composições de equilíbrio no diagrama de fase é chamada de linha de ligação. A fase limite da fase líquida é chamada binodal. Toda composição dentro da curva binodal se desintegrará em duas fases líquidas que diferem na composição, mas que estão em equilíbrio termodinâmico entre si (Guillen *et al.*, 2011; Hilal, Ismail e Wright, 2015).

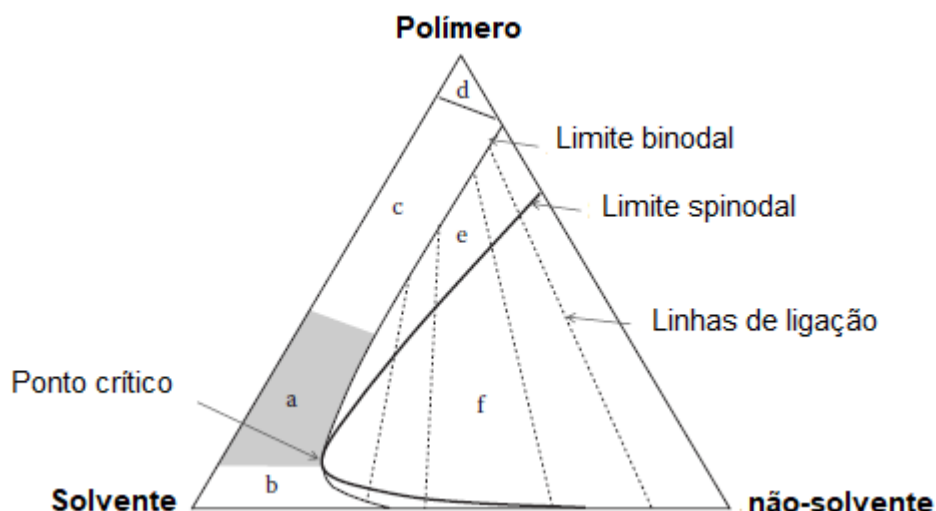


Figura 8 – Esquema do diagrama de fases de três componentes frequentemente usado para racionalizar a precipitação por imersão de membranas preparadas por inversão de fases (Adaptado de Hilal, Ismail e Wright, 2015).

Com referência à Figura 8, dependendo da concentração de polímero na solução, da composição do polímero e do solvente podem ser identificadas em diferentes regiões: polímero líquido (a e b), região de polímero em gel (c) e uma região

de polímero em estado vítreo (d). Para a formação da membrana, a solução polimérica se encontra na forma líquida com baixa concentração de polímero e baixa viscosidade (a). Se a concentração de polímero aumenta, a viscosidade da solução também aumenta rapidamente, atingindo valores elevados até que a solução seja considerada um gel. Se a concentração de polímero chegar a 90%, a solução pode ficar rígida, fazendo com que o polímero se torne um sólido caso o polímero seja vítreo (Hilal, Ismail e Wright, 2015).

Após a precipitação do polímero, a membrana perde parte do teor de solvente e ganha em não solvente. Assim, a composição da película moldada move-se da região onde a solução é mais estável (a) para a região instável das duas fases (f). Entre regiões estáveis e instáveis, existe uma região metaestável (e), onde a composição está em equilíbrio térmico e a partir de uma perturbação externa tende a mover-se ao estado de equilíbrio termodinâmico, que normalmente não precipitará a menos que seja bem nucleada. Com a saída do solvente, o não solvente entra e a composição da membrana entra em uma região metaestável atravessando o limite binodal que separa a região de uma fase e as regiões metaestáveis, onde ocorre a separação líquido-líquido. Além disso, à medida que prossegue a troca de solvente e não solvente, a composição da membrana cruza para outra região do diagrama de fases, em que uma solução de uma fase é sempre termodinamicamente instável.

O limite entre as regiões metaestável e instável é chamado de limite spinodal. Nesta região, a solução polimérica se separa espontaneamente em duas fases, com suas composições separadas por uma linha de ligação. A separação de fases pode ser muito rápida através de uma decomposição spinodal ou mais lenta através de mecanismos de nucleação e crescimento, dependendo do caminho da mudança de composição no diagrama de fases (Hilal, Ismail e Wright, 2015).

2.7 Parâmetros de Solubilidade

Os parâmetros de solubilidade (δ) são índices usualmente empregados para avaliar as interações entre a matriz polimérica, o solvente e o não-solvente, como por exemplos a capacidade de um solvente dissolver um polímero específico, a miscibilidade entre o solvente e o não solvente e como também a taxa de coagulação do não solvente em relação ao polímero de estudo. Essas interações afetam

fortemente o sistema polímero/solvente/não-solvente durante a inversão de fase, modificando a morfologia final da membrana (Hilal, Ismail e Wright, 2015).

Podem ser usados para estimar δ_{12} e ajudar na escolha combinações apropriadas de solvente-polímero. Parâmetros de solubilidade de solventes estão relacionados com a energia molar de vaporização, ΔE^v e volume molar, V , de um líquido puro, dado pela Equação 1 (Guillen *et al.*, 2011):

$$\delta = \sqrt{\frac{\Delta E^v}{V}} \quad (1)$$

onde ΔE^v representa a mudança de energia após a isoterma de vaporização do líquido saturado para o estado de gás ideal a infinito diluição. A energia de vaporização está relacionada com a entalpia de vaporização por $\Delta E^v \approx \Delta H^v - RT$.

Os parâmetros de solubilidade do polímero podem ser determinados experimentalmente por imersão do polímero em diferentes solventes, sendo o valor do parâmetro de solubilidade do polímero igual ao do solvente que causa o máximo de inchamento de polímero (Guillen *et al.*, 2011; Hilal, Ismail e Wright, 2015).

De acordo com a teoria de Hansen, o parâmetro de solubilidade, pode ser calculado usando os três componentes: energia das ligações de dispersão (δ_d); energia das ligações de hidrogênio (δ_h) entre as moléculas e a energia das forças intermoleculares dipolares (δ_p). Com isto é possível calcular o parâmetro de solubilidade total, ou parâmetro de Hilderbrand (Equação 2) (Guillen *et al.*, 2011; Hilal, Ismail e Wright, 2015):

$$\delta = \sqrt{\delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2} \quad (2)$$

As interações entre o polímero (P), o solvente (S) e o não-solvente (NS) podem ser avaliadas calculando a diferença entre seus parâmetros de solubilidade usando as Equações 3, 4 e 5 (Hilal, Ismail e Wright, 2015):

$$P - S: \delta_{P,S} = \sqrt{(\delta_{d,P} - \delta_{d,S})^2 + (\delta_{p,P} - \delta_{p,S})^2 + (\delta_{h,P} - \delta_{h,S})^2} \quad (3)$$

$$P - NS: \Delta\delta_{P-NS} = \sqrt{(\delta_{d,P} - \delta_{d,NS})^2 + (\delta_{p,P} - \delta_{p,NS})^2 + (\delta_{h,P} - \delta_{h,NS})^2} \quad (4)$$

$$S - NS: \Delta\delta_{S-NS} = \sqrt{(\delta_{d,S} - \delta_{d,NS})^2 + (\delta_{p,S} - \delta_{p,NS})^2 + (\delta_{h,S} - \delta_{h,NS})^2} \quad (5)$$

2.8 Obtenção de membranas

Na literatura existem vários métodos de se obter uma membrana sintética. Entre os métodos disponíveis estão o estiramento, sinterização, gravação (“*track-etching*”), técnica de recobrimento e o mais utilizado de todos que é a técnica de inversão de fases.

2.8.1 Inversão de Fases

Tipicamente, membranas poliméricas de ultrafiltração e de microfiltração são produzidas por um processo de inversão de fases, que se dá pela precipitação de um filme polimérico a partir de uma solução (geralmente em solvente orgânico), onde o filme produzido é imerso em um não solvente (geralmente água), fazendo com que o polímero precipite da solução, e forme uma membrana porosa (Miller, Paul e Freeman, 2014).

As membranas de filtração comercial baseiam-se principalmente na separação de fases para formar poros controlados em membranas poliméricas planas. Com o controle preciso, é possível formar uma membrana com porosidade variada (Figura 9). Diversas modificações no processo podem ser realizadas, como por exemplo a introdução de partículas sólidas para estabilizar a formação de cavidades maiores dentro do suporte poroso da membrana. A formação de poros também pode ser induzida termicamente pela evaporação do solvente, onde o ar circundante atua como não solvente ao polímero, bem como pela separação de fases induzida pelo calor. Essa versatilidade levou a um sucesso comercial significativo desta técnica, onde é possível adaptar o sistema para os diversos tipos de polímeros (Stucki, Loepfe e Stark, 2018).

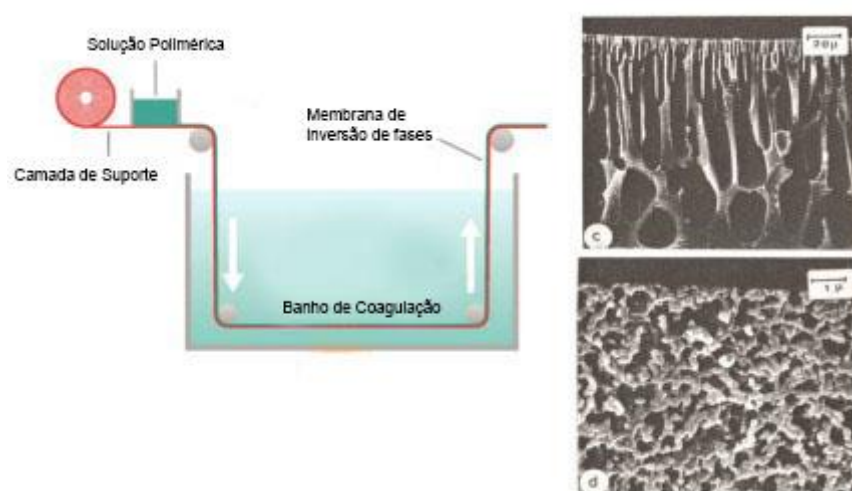


Figura 9 – Esquema de fluxo de um processo típico de inversão de fases em um banho de coagulação à esquerda com duas estruturas possíveis produzidas dentro do processo (Adaptado de Strathmann e Kock, 1977).

O processo de inversão de fases para preparação de membranas porosas por precipitação por imersão pode ser realizado de duas formas: espalhamento simples ou extrusão seca e úmida.

A inversão de fases é um dos meios mais utilizados para preparar membranas assimétricas de fibra oca. As membranas resultantes possuem uma camada densa que é integralmente ligada a uma subestrutura espessa porosa. A camada densa, que contém a camada de separação efetiva, é um dos elementos chave na determinação do fluxo de membrana e do fator de separação para líquidos, bem como a permeabilidade e seletividade para a separação de gases (Li *et al.*, 2011).

2.9 Técnica de Extrusão a Frio com Precipitação por Imersão

2.9.1 Extrusão Simples

Membranas de fibras ocas, como também as membranas com outras geometrias, podem ser preparadas por diversas técnicas, sendo que a técnica de extrusão a frio com precipitação por imersão, é a que possibilita a maior variedade no que se diz respeito a morfologia da membrana. A técnica constitui na extrusão de uma solução polimérica utilizando um solvente apropriado onde a solução é extrudada em direção a um banho contendo um não solvente para o polímero, onde ocorre a precipitação. A extrusora (Figura 10) possui dois orifícios circulares concêntricos, por

onde se escoia a solução polimérica e o líquido interno, que visa o não colapso dos poros na formação da membrana (Habert, Borges e Nobrega, 2006; Paul, 2018).

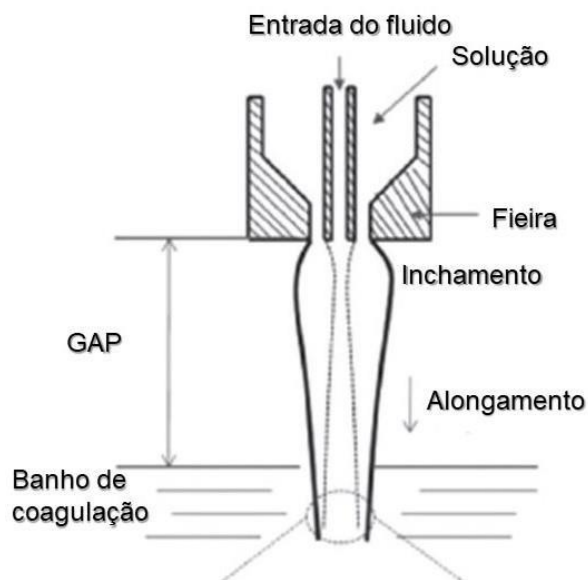


Figura 10 – Esquema da extrusora para obtenção de membranas de fibra oca (Adaptado de Hilal, Ismail e Wright, 2015).

A formação de membranas de fibra oca assimétrica consiste em sete etapas: (1) preparação da solução, (2) desgaseificação, (3) medição, (4) fiação, (5) evaporação (na região do GAP – distância entre o banho de precipitação e a extrusora), (6) coagulação e (7) troca de solvente. A maioria das fibras ocas comerciais disponíveis são fiadas a partir de uma extrusora quente com um GAP e uma velocidade moderada para aumentar a produção de fibra, bem como reduzir o diâmetro da fibra (a fim de aumentar a densidade de empacotamento). É um processo não-isotérmico, e há pelo menos três forças (tensões) aplicadas sobre a solução polimérica: (1) tensões de cisalhamento e alongamento dentro da fieira, (2) gravidade induzida pelo próprio peso da fibra e (3) estresses induzidos pelo banho de coagulação (Wang *et al.*, 2004; Li *et al.*, 2011).

Existem duas coagulações nas superfícies interna e externa durante a fiação em fibra oca. Escolhendo apropriadamente a característica química dos fluidos, a taxa de fluxo e o controle da coagulação interna, pode-se razoavelmente controlar a morfologia interna da pele. Similarmente, pode-se controlar a morfologia externa da pele ajustando as características químicas do coagulante e as condições de coagulação. Os líquidos utilizados no processo de coagulação são de extrema importância, pois a precipitação vai começar internamente. Normalmente, a água é o

coagulante externo preferido por causa do baixo custo e ser ambientalmente amigável. A escolha apropriada do coagulante interno está, portanto, se tornando muito importante porque a taxa de separação (isto é, separação de fases) e a morfologia interna da pele resultante dependem fortemente da química e das composições do coagulante interno (Li *et al.*, 2011).

Em função das dimensões das membranas, é possível distinguir as membranas de fibra oca (diâmetro < 0,5 mm), as membranas capilares (0,5 mm < diâmetro < 5 mm) e as membranas tubulares (diâmetro > 5 mm). A obtenção de membranas de fibras ocas pelo método de inversão de fases é mais complexa do que a de obtenção de membranas planas, devido ao maior número de parâmetro que estão envolvidos no processo. No entanto, a produção de membranas na forma de fibras é geralmente mais utilizada, tendo em vista a sua economia de espaço, maior produtividade e também a redução de custos, visto que a manutenção dos módulos de fibras ocas pode fazer um *backflushe* (retrolavagem) (Guillen *et al.*, 2011; Peng *et al.*, 2012).

Para a preparação das fibras ocas é necessário a preparação de uma solução polimérica de viscosidade adequada para o processo. As concentrações do polímero e dos aditivos presentes afetam a porosidade e o tamanho dos poros da membrana. São três os métodos para preparação de fibras ocas: fiação úmida, fiação a seco e fiação por fusão (Guillen *et al.*, 2011; Peng *et al.*, 2012).

Vários parâmetros podem afetar a morfologia da fibra e, portanto, as propriedades e o desempenho da membrana. Estes parâmetros podem ser divididos (Hilal, Ismail e Wright, 2015) em:

- Parâmetros ligados à composição da solução, incluindo o polímero e os aditivos presentes, bem como a concentração, viscosidade e temperatura da solução.
- Parâmetros relacionados com a fiação, incluindo a temperatura, taxa de extrusão, tipo de extrusora, geometria e dimensões da matriz, gap e umidade.
- Parâmetros ligados ao banho de coagulação, como a temperatura e composição do banho.
- Parâmetros relacionados aos tratamentos que irão ocorrer depois da fiação, como a velocidade de puxamento da membrana, tratamentos químicos e técnicas de secagem.

2.10 Revisão Bibliográfica Específica

Frequentemente, são utilizados baixos teores de cargas na matriz polimérica para formação de membranas. Estas cargas possuem o intuito de melhorar a hidrofiliabilidade, permeabilidade e propriedades de barreira das membranas poliméricas. Assim, vários estudos nesta área vêm sendo explorados a fim de otimizar as características destas membranas.

Anadão *et al.* (2010) estudaram membranas produzidas a partir de nanocompósitos de polisulfona e montmorilonita sódica. As membranas foram preparadas por uma combinação de dispersão da solução e a etapa de imersão do método de inversão em fase úmida. O objetivo foi estudar a adição de argila com teores de 0,5 e 3,0% em massa na preparação das membranas e avaliá-las por meio das propriedades morfológicas, térmicas, mecânicas e hidrofílicas das membranas e assim comparar essas propriedades com a membrana de PSU pura. Os padrões de difração de raios X de ângulo baixo revelaram a formação de camadas minerais de argila intercaladas na matriz PSU e as imagens MET também apresentaram uma estrutura esfoliada. Uma boa dispersão das partículas minerais da argila foi detectada por imagens MEV. Testes de tração mostraram que tanto o alongamento na ruptura quanto a resistência à tração dos nanocompósitos foram melhorados em comparação ao PSU puro. A estabilidade térmica das membranas produzidas a partir dos nanocompósitos, avaliada pelo início e pela temperatura final da degradação, também foi aprimorada. A hidrofiliabilidade das membranas contendo argila, determinada por medidas do ângulo de contato com a água, foi maior; portanto, a adição de MMT foi útil para produzir membranas mais hidrofílicas.

Mierzwa *et al.* (2013) avaliaram o efeito de nanopartículas de argila como aditivo na morfologia e desempenho das membranas de ultrafiltração de polietersulfona. A permeabilidade à água ultrapura foi usada para avaliar inicialmente o desempenho da membrana, contendo 1% de argila + 1% de hexametáfosfato de sódio e as membranas com 2% de argila apresentaram as maiores permeabilidades. A permeabilidade à água pura não teve correlação com a espessura da membrana, porosidade, ângulo de contato ou densidade de carga superficial negativa. Imagens de microscopia eletrônica de varredura da superfície e seção transversal da membrana foram usadas para determinar a porosidade da superfície da membrana, tamanho dos poros da superfície e estrutura interna, e todas essas características da

membrana foram afetadas pela adição e concentração de argila. A maior permeabilidade da membrana com 2% de argila é atribuída ao seu maior tamanho e porosidade da superfície dos poros. As membranas produzidas com adição de argila apresentaram menor incrustação quando comparadas ao polímero puro. Um simples procedimento de limpeza com detergente indicava que a incrustação da membrana era completamente reversível.

Simone *et al.* (2017) produziram e estudaram fibras ocas de ultrafiltração (UF) de polietersulfona modificadas através da introdução de nanopartículas de TiO_2 (TiO_2 -NPs) na solução polimérica, para melhores propriedades fotocatalíticas. Diferentes composições e condições de fiação para a produção de fibras PES UF pura com propriedades adequadas foram investigadas. Foi utilizado como aditivo o copolímero em bloco PEO – PPO – PEG, poli (etileno glicol) - poli (propileno glicol) - poli (etileno glicol), Pluronic® (Sigma-Aldrich, Milão, Itália). Após a detecção de uma composição apropriada da solução e a otimização dos parâmetros de fiação, foi produzido o PES- TiO_2 UF. A composição otimizada foi empregada para preparar a matriz mista contendo TiO_2 NPs. O efeito de diferentes concentrações de TiO_2 NP (0,3–1% em peso) foram analisadas. A morfologia das fibras produzidas foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura. As fibras também foram caracterizadas pelo diâmetro médio de poros e espessura, porosidade e permeabilidade à água pura. A atividade fotocatalítica das novas membranas também foi testada por irradiação com luz UV. O modelo "foulant" azul de metileno foi usado para comprovar a eficiência da nova membrana de UF para a fotodegradação do corante.

Ahmad *et al.*, 2019 tiveram como estudo a análise do comportamento de incrustação da membrana de polietersulfona/polivinilpirrolidona/óxido de titânio para o tratamento do ácido húmico. As membranas foram fabricadas por inversão de fase pelo método *dry-jet*, adicionando quantidades variáveis de nanopartículas de TiO_2 (1, 2, 3 e 4% em peso) na solução de PES. As membranas foram caracterizadas em termos de morfologia da superfície e da seção transversal, ângulo de contato, tamanho de poro e porosidade. Essas características podem afetar significativamente o comportamento anti-incrustante da membrana, bem como o fluxo através da mesma. As membranas contendo 2% em peso de TiO_2 obtiveram as melhores características anti-incrustante e fluxo com menor valor de incrustação. Sob esta formulação, o teste de permeação com o ácido húmico registrou um fluxo de $23.851 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ e rejeição de 97,89%; uma melhoria de 28,9% e 3,8%, respectivamente, em comparação com a

membrana PES pura. A rejeição do ácido aumentou drasticamente devido à maior hidrofiliabilidade superficial das membranas misturadas de TiO_2 , que repele o ácido húmico hidrofóbico e impede sua adsorção na superfície da membrana. Isso também minimiza a formação de incrustações reversíveis e irreversíveis ocasionadas pelo ácido.

Otitoju *et al.* (2020) estudaram a incorporação de vários aditivos inorgânicos como óxido de zinco (ZnO), dióxido de silício (SiO_2), dióxido de titânio (TiO_2), óxido de grafeno (GO) e óxido de alumínio (Al_2O_3) na matriz da membrana de polietersulfona para produção de membranas mistas (MMMs) através do método de inversão de fase induzido pela troca de não solvente. Foi utilizado como solvente a dimetilacetamida e a polivinilpirrolidona como formador de poros. Os efeitos dessas nanopartículas inorgânicas nas propriedades físico-químicas e na eficiência das membranas para a remoção do corante de rodamina B (RhB) das águas residuais têxteis, foram realizadas e comparadas sistematicamente. Todas as MMMs exibem maior eficiência de remoção de RhB na faixa de 91,96 a 96,92% em comparação à membrana pura, com um valor de 85,53%. Entre as membranas produzidas, as membranas fabricadas com nanopartículas de óxido de grafeno apresentaram o maior fluxo de água pura ($23,32 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$) e fluxo de permeado ($10,19 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$). Também exibiu a maior hidrofiliabilidade com um valor de ângulo de contato de $55,32 \pm 0,10^\circ$. Além disso, apresentou o menor fenômeno de incrustação entre as membranas com taxa de recuperação de fluxo e redução relativa de fluxo de 55,99% e 56,31%, respectivamente.

Kusworo, Ariyanti e Utomo (2020) exploraram o estudo de membranas de polisulfona com nanopartículas de TiO_2 para tratamento de águas residuais de borracha natural. A caracterização por MEV mostra que a carga de nano- TiO_2 causou aumento dos macrovazios em forma de *fingers* na subcamada da membrana, como também a localização das nanopartículas de TiO_2 na superfície da membrana. A adição de nano- TiO_2 também melhorou a hidrofiliabilidade, reduzindo o ângulo de contato com a água de $61,83$ para $41,67^\circ$ e aumentou a resistência mecânica da membrana de 4,1 para 7,2 MPa. No entanto, teores mais elevados de nano- TiO_2 ($> 1,5\%$ em peso), a resistência à tração e a hidrofiliabilidade diminuiriam ligeiramente. Devido à sua maior porosidade e tamanho dos poros, o maior fluxo foi para membrana com 2,0% em peso de TiO_2 . A melhor eficiência de remoção de poluentes foi exibida pela membrana de PSf-1% TiO_2 com rejeições de TDS, COD, NH_3 e turbidez de

14,03%, 87,88%, 88,79% e 99%, respectivamente. Devido à hidrofiliçidade aprimorada da membrana de carga de 0,5% em peso de TiO_2 , obteve a menor resistênçia reversível à incrustaçãõ R_{rf} ($6,90 \times 10^{15} \text{ m}^{-1}$) para o tratamento de águas residuais de borracha natural. As membranas desenvolvidas têm o potencial de aplicaçãõ no tratamento de efluentes industriais de borracha para produzir água limpa para reutilizaçãõ.

Devido ao alto número de trabalho envolvendo baixos teores de cargas em matriz poliméricas para produçãõ de membranas, faz-se necessário também um estudo mais aprofundado, relacionando a utilizaçãõ de elevadas quantidades de cargas para fabricaçãõ e estudo de membranas poliméricas. Desta forma, alguns estudos nesta área vêm sendo desenvolvidos.

Bhardwaj *et al.* (2003) estudaram três cargas diferentes, negro de fumo, fibras de carbono cultivadas a vapor e TiO_2 , incorporadas em soluções de fiaçãõ de polisulfona com a intençãõ de produzir membranas altamente seletivas com maior resistênçia mecânica. O efeito da carga nas características de permeaçãõ à gás, resistênçia mecânica (pressão de ruptura) e morfologia foi investigado e comparado com membranas com PSU pura. Além de estudar os tipos de carga, a influênçia da concentraçãõ de negro de fumo no desempenho da membrana também foi examinada. Para todos os tipos de cargas (a uma concentraçãõ de 5% em peso), o fluxo normalizado sob pressão de O_2 , N_2 e CH_4 foi maior no compósito do que nas membranas não preenchidas. O fluxo normalizado de pressão de CO_2 foi maior apenas nas membranas compostas de TiO_2 . Para negro de fumo e a fibra de carbono, o fluxo normalizado de pressão de CO_2 foi reduzido em comparaçãõ com as membranas com PSU pura. Três concentrações de negro de fumo foram investigadas (2, 5 e 10% em peso). Para O_2 , N_2 e CH_4 , o fluxo normalizado por pressão atingiu o pico com 5% em peso do negro de fumo. O CO_2 exibiu a tendênçia oposta, mostrando um fluxo normalizado de pressão mínima a 5% em peso. Considerando os pares de gás O_2/N_2 e CO_2/CH_4 e as várias categorias de membranas, apenas a eletividade O_2/N_2 das membranas contendo 2% em peso de negro de fumo foi maior que a das fibras não preenchidas, todas as outras seletividades foram menores. Em termos de concentraçãõ de negro de fumo, a seletividade foi mínima na concentraçãõ intermediária de 5% em peso. Todos os tipos de membrana preenchida exibiram maior resistênçia mecânica (pressão de ruptura) do que as fibras puras, além dos compósitos com fibra de carbono a 5%. Os compósitos de negro de fumo a 2% em

peso foram os mais fortes. A microscopia eletrônica não mostrou diferenças visíveis na morfologia geral entre as várias membranas produzidas.

Liang *et al.* (2012) avaliaram membranas de matriz mista (MMMs) à base de polietersulfona com a incorporação de cargas de diferentes formas (argila montmorilonita sódica lamelar (MMT) e nanopartículas esféricas de TiO_2) utilizando até 20% de cargas. Verificou-se que a aglomeração de carga se tornou maior nas MMMs com maior conteúdo de carga. No caso de MMMs de PES/MMT, as permeabilidades de CO_2 e CH_4 aumentaram significativamente com o aumento do conteúdo de carga e, conseqüentemente, a seletividade de gás foi bastante reduzida. Em altas cargas de MMT (10% em peso), a difusão de Knudsen se tornou o mecanismo de transporte de gás predominante. Uma tendência diferente foi alcançada no caso de MMMs de PES/ TiO_2 . A seletividade de separação CO_2/CH_4 aumentou de 24,5% (membrana PES pura) para um valor máximo de 38,5% em membranas com 4% em peso de TiO_2 e depois diminuiu com um aumento adicional no teor de TiO_2 (por exemplo, 17,3 para 20% em peso). A formação de vazios de interface e defeitos da membrana contribuiu para as altas permeabilidades e baixas seletividades ao gás.

Costa *et al.* (2020) observaram o comportamento do MCM-41- NH_2 fabricado a partir da sílica amorfa extraída da cinza de casca de arroz, na preparação de membranas de polisulfona modificada com acrilato. As propriedades de transporte foram influenciadas pela incorporação do MCM-41- NH_2 na polisulfona. As membranas produzidas exibiram valores de permeação, retenção e remoção de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos variando entre 1,66 - 6,70%; 93,30 - 98,34% e 36,57 - 78,89%, respectivamente. Conseqüentemente, as membranas apresentam potencial para remediar os hidrocarbonetos aromáticos policíclicos a partir de meios aquosos.

Dentre a variedade de cargas utilizadas para suprir as desvantagens das membranas poliméricas tem-se a argila atapulgita. Este tipo de argila possui inúmeras características como ser um excelente purificador de água e descolorante de óleos. A atapulgita vai proporcionar à membrana polimérica uma maior hidrofiliabilidade e, conseqüentemente, um maior fluxo do permeado.

Zhang *et al.* (2014) observaram e estudaram o efeito de partículas de atapulgita enxertadas com amina (NH_2) usando um agente de acoplamento de silano para destacar os feixes de cristal em cristal único e aumentar a dispersão uniforme em uma matriz de polímero orgânico; esses componentes foram subseqüentemente

incorporados a uma matriz de fluoreto de polivinilideno (PVDF) para desenvolver uma membrana híbrida através do método de inversão de fase. A atapulgita modificada foi caracterizada usando MEV e FTIR para confirmar a presença do grupo amina na superfície. Outras técnicas (FTIR-ATR, DRX e TGA) e parâmetros (porosidade, tamanho médio dos poros, ângulo de contato e medidas de filtração da água e albumina sérica bovina (BSA)) foram aplicadas para estudar o desempenho das membranas produzidas. Comparadas com a amostra pura de PVDF, as membranas misturadas com partículas atapulgita exibiram melhor estabilidade térmica, menor tamanho de poro e maior hidrofiliabilidade. Os valores de fluxo puro, taxa de recuperação de fluxo e rejeição da solução BSA indicaram que as membranas híbridas PVDF/atapulgita oferecem excelente hidrofiliabilidade, permeabilidade à água e bom desempenho anti-incrustante.

Xiang *et al.* (2016) avaliaram o efeito da atapulgita no polímero em bloco poli (éter-amida) (Pebax® 1657). A interação entre a atapulgita e matriz de Pebax foi caracterizada por DRX e FTIR, e a adesão entre as matrizes também foi examinada por MEV. As medições de permeação de gás mostraram que a permeabilidade ao CO₂ e a seletividade de CO₂/N₂ aumentaram com baixas cargas de ATP (<6,3% em peso). Comparado com a membrana Pebax pura, a adição de 1,7% em peso de atapulgita aumentou a permeabilidade do CO₂ de 56 a 77 Barrer e a seletividade de CO₂/N₂ de 40% a 52%, respectivamente. Além disso, a permeabilidade ao CO₂ e a seletividade de CO₂/N₂ de 1,7% em peso de argila puderam ser aumentadas ainda mais para 104 e 84 Barrer, respectivamente, à medida que a pressão de alimentação foi aumentada para 10 bar. As membranas de atapulgita/Pebax exibiram boa estabilidade, mesmo sob a alimentação umidificada. No geral, as membranas compostas fornecem uma alternativa potencialmente promissora para a separação de CO₂ do N₂.

Dentre os fatores de levam à fabricação de membranas com excelentes propriedades está o estudo dos aditivos incorporados que permitem a obtenção de membranas com poros e características mais adequados à várias aplicações. Sendo assim, o estudo da polivinilpirrolidona (PVP) como aditivo em membranas poliméricas é de suma importância.

Sun *et al.* (2010) sintetizaram um nanocompósito de sílica-PVP para ser incorporado como aditivo hidrofílico em membranas de polietersulfona, visando melhorar suas propriedades de anti-incrustação. A observação por microscopia

eletrônica de transmissão (MET) mostrou que as membranas PES, usando aditivos PVP e sílica-PVP, possuem estruturas assimétricas semelhantes. A medição por espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS) indicou que a cobertura próxima à superfície de PVP para membrana PES com um aditivo nanocompósito de sílica-PVP é maior que a com unicamente o aditivo PVP. O experimento de ultrafiltração de proteínas também mostrou que a capacidade anti-incrustante da membrana PES com um aditivo nanocompósito de sílica-PVP é mais forte que a com um aditivo PVP. A modificação hidrofílica com um nanocompósito de sílica-PVP é um método apropriado para melhorar a propriedade anti-incrustante das membranas de ultrafiltração de PES.

Beygmohammdi *et al.* (2020) estudaram o efeito do óxido de grafeno (GO) enxertado em polivinilpirrolidona (PVP) (PVP-GO) nas propriedades de hidrofilicidade e anti-incrustantes do poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF). O PVP-GO foi sintetizado através do método de polimerização por radicais livres iniciado na superfície. A imobilização bem-sucedida de PVP na superfície GO foi comprovada por análises de FTIR e DRX. Os resultados da microscopia eletrônica de varredura de emissão de campo das nanopartículas de PVP-GO mostraram que a imobilização aumentou espaço entre as camadas entre das nanopartículas, o que resultou em melhor dispersão do PVP-GO nas membranas de PVDF. Além disso, a presença de nanopartículas GO e PVP-GO resultaram em membranas com poros semelhantes a “fingers” cada vez maiores e uma camada esponjosa mais fina. Foram investigados o ângulo de contato, resistência à abrasão e fluxo de água pura através de membranas contendo diferentes porcentagens de GO e PVP-GO variando de 0 a 2% em peso. PVDF/GO (1,5% em peso) e PVDF/PVP-GO (1,5% em peso) apresentaram a melhor hidrofilicidade e permeação de água pura e, portanto, seu desempenho foi comparado com o PVDF puro no sistema MBR. Os resultados indicaram que a presença de GO e PVP-GO melhorou as propriedades anti-incrustantes da membrana de PVDF devido à sua hidrofilicidade.

Nawi *et al.* (2021) estudaram membranas de poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF) customizadas para separação de emulsão óleo/água, incorporando a montagem de ácido tânico (TA) e polivinilpirrolidona (PVP) na matriz polimérica. A incorporação do conjunto TA/PVP na membrana leva a um aprimoramento da hidrofilicidade da superfície, diminuindo o ângulo de contato de 82° para 47°. A montagem in situ do complexo TA/PVP também leva a uma maior permeabilidade para água limpa a partir do aumento do tamanho do poro de fluxo médio de 0,2 a 0,9

μm . Devido à química de superfície aprimorada e vantagens estruturais, a membrana PVDF/TA/PVP hidrofílica ideal apresenta permeabilidade de $540,18 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$ para filtração de emulsão de óleo/água, três vezes maior do que a membrana PVDF pura usada como referência.

Por meio da revisão bibliográfica apresentada é possível verificar que a utilização de materiais argilosos bem como a presença de aditivos têm a influência direta na hidroflicidade e melhoria das propriedades de fluxo das membranas poliméricas. No entanto, na literatura não se têm muitos trabalhos sobre membranas de fibra oca utilizando elevados teores de argila. Tal lacuna abre espaço para que esta pesquisa seja desenvolvida. No estudo aqui apresentado, avalia-se a influência da formação de um compósito nas propriedades de membranas de fibra oca de polietersulfona e polisulfona, bem como a incorporação de dois tipos de PVP como aditivos na estrutura e hidroflicidade dessas membranas.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

3.1.1 Argilas

Foram utilizadas a argila Atapulgita fornecida pela União Brasileira de Mineração (UBM) e a argila Atapulgita fornecida pela Basf, ambas sob a forma de pó e empregadas como carga.

3.1.2 Polímeros

Os dois polímeros utilizados para fabricação da membrana de camada dupla foram a Polietersulfona – PES ($M_w \sim 63.000 \text{ g.mol}^{-1}$), com nome comercial Veradel® 3000P, na forma de pó de coloração branca e a Polisulfona – PSU ($M_w \sim 81.000 \text{ g.mol}^{-1}$), com nome comercial UDEL® P3500 LCD MB, na forma de grânulos de coloração amarelada. Ambos os polímeros foram fornecidos pela Solvay. As fichas técnicas dos polímeros se encontram no Anexo.

3.1.3 Solventes

O solvente 1-Metil-2-Pirrolidona (NMP), com 99,92% de pureza (Sigma Aldrich), fornecido pela Neon Comercial foi utilizado no preparo da solução contendo PSU e o solvente N,N-Dimetilformamida P.A./ACS (DMF), da Labsynth Produtos para Laboratório Ltda, foi utilizado na solução contendo PES.

3.1.4 Viscosificante

Polivinilpirrolidona – PVP K30, $(C_6H_9NO)_n$, produzido pela Labsynth Produtos para Laboratório Ltda e Polivinilpirrolidona – PVP K90, $(C_6H_9NO)_n$, produzido pela Sigma Aldrich.

3.2 Metodologia

3.2.1 Preparação da Solução Polimérica

Inicialmente, os insumos (polietersulfona, a polisulfona, as argilas e os PVP's) foram secos em estufa a 80 °C por 24 horas para eliminação da umidade.

Para a solução do polímero puro, o solvente foi misturado ao polímero correspondente (polietersulfona com DMF e polisulfona com NMP), sob agitação por 2 horas, a uma velocidade de 1000 rpm em temperatura ambiente. Para as composições contendo argila, inicialmente a argila foi adicionada ao solvente para evitar a aglomeração na dispersão, em seguida foram adicionados o polímero e o viscosificante, onde a dispersão permaneceu sob agitação por 2 horas, a uma velocidade de 1000 rpm. Após o preparo das soluções e das dispersões, as mesmas ficaram em repouso por um período de 24 horas, para a eliminação de bolhas e estabilização.

3.2.2 Preparação das Membranas Simples

Para o preparo das membranas de fibra oca simples foram utilizados em torno de 400 g da dispersão para que fosse possível obter um fluxo contínuo em todo o processo. As membranas foram preparadas utilizando uma extrusora, contendo dois orifícios concêntricos, permitindo a extrusão simultânea do líquido interno (água + 10% de solvente de acordo com polímero utilizado), e da dispersão conforme visto na Figura 11. O impulsionamento da dispersão foi feito por nitrogênio e pressão de 1 bar para as membranas com PVP K30 e pressão de 4 bar para as membranas com PVP K90. Para o controle do líquido interno para a precipitação da membrana, foi utilizada uma bomba de seringa. A Figura 12 ilustra o processo de obtenção das membranas de fibra oca simples.

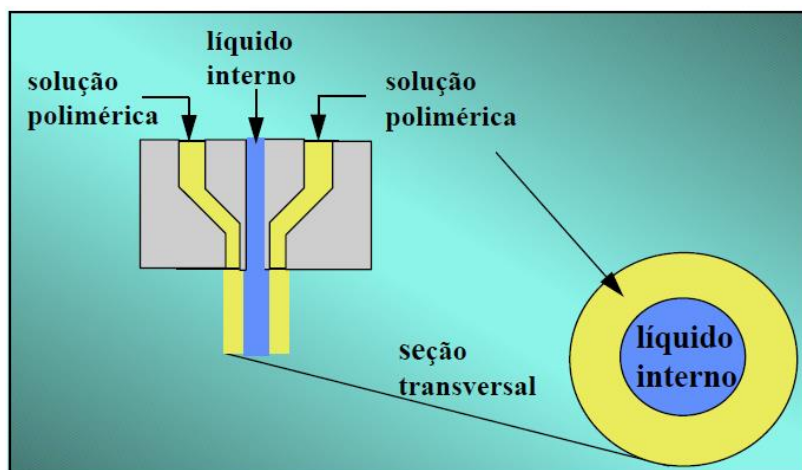


Figura 11 – Representação esquemática da extrusora para a produção de fibra oca simples (Habert, Borges e Nóbrega, 2006).



Figura 12 – Representação esquemática do processo de obtenção das membranas de fibra oca simples (Adaptado de Luiten *et al.*, 2012).

Após a extrusão, a membrana formada permanece em contato com o banho de precipitação contendo não-solvente (água), até a completa precipitação. Logo após, as fibras são recolhidas, lavadas e depositadas em água destilada por um período de 24 horas. Antes do preparo das membranas de fibra oca foi obtido um filme denso de cada uma das composições em estudo, com o intuito de realizar algumas caracterizações que só são possíveis em superfícies planas.

Para o processo de produção das membranas de fibra oca simples foram utilizadas composições de concentrações específicas, determinadas a partir de estudos previamente realizados no Laboratório de Desenvolvimento de Membranas

(LDCM) da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG). Nas Tabelas 3 e 4 estão apresentadas as composições que foram utilizadas para a produção das membranas simples produzidas com o aditivo PVP K30.

Tabela 3 – Composições das membranas de fibra oca simples de polietersulfona e dos seus compósitos com atapulgita utilizando o aditivo PVP K30.

AMOSTRA	SOLVENTE (%)	COMPONENTES SÓLIDOS = POLIMERO+ARGILA (23%)		ADITIVO PVP K-30 (%)
		POLIMERO (%)	ARGILA(%)	
PES pura	70	100		0
PES + PVP	70	100	-	7
UBM 10%	70	90	10	7
UBM 20%	70	80	20	7
BASF 10%	70	90	10	7
BASF 20%	70	80	20	7

Tabela 4 – Composições das membranas de fibra oca simples de polisulfona e dos seus compósitos com atapulgita utilizando o aditivo PVP K30.

AMOSTRA	SOLVENTE (%)	COMPONENTES SÓLIDOS = POLIMERO+ARGILA (22%)		ADITIVO PVP K-30 (%)
		POLIMERO (%)	ARGILA(%)	
PSU Pura	75	100		0
PSU + PVP	75	100	-	3
UBM 10%	75	90	10	3
UBM 20%	75	80	20	3
BASF 10%	75	90	10	3
BASF 20%	75	80	20	3

Nas Tabelas 5 e 6 estão apresentadas as composições para a produção das membranas simples com o aditivo PVP K90.

Tabela 5 – Composições das membranas de fibra oca simples de polietersulfona e dos seus compósitos com atapulgita utilizando o aditivo PVP K90.

AMOSTRA	SOLVENTE (%)	COMPONENTES SÓLIDOS = POLIMERO+ARGILA (23%)		ADITIVO PVP K-90 (%)
		POLIMERO (%)	ARGILA(%)	
PES pura	70	100		0
PES + PVP	70	100	-	7
UBM 10%	70	90	10	7
UBM 20%	70	80	20	7
BASF 10%	70	90	10	7
BASF 20%	70	80	20	7

Tabela 6 – Composições das membranas de fibra oca simples de polisulfona e dos seus compósitos com atapulgita utilizando o aditivo PVP K90.

AMOSTRA	SOLVENTE (%)	COMPONENTES SÓLIDOS = POLIMERO+ARGILA (22%)		ADITIVO PVP K-90 (%)
		POLIMERO (%)	ARGILA(%)	
PSU pura	75	100		0
PSU + PVP	75	100	-	3
UBM 10%	75	90	10	3
UBM 20%	75	80	20	3
BASF 10%	75	90	10	3
BASF 20%	75	80	20	3

Os parâmetros para obtenção das membranas de fibra oca foram definidos através de testes preliminares realizados em laboratório, variando a viscosidade da solução, o GAP (distância entre a extrusora e o banho de precipitação), o fluxo do líquido interno, o fluxo da solução polimérica, a introdução de aditivos na solução

polimérica e o aumento da temperatura do banho de coagulação. Esses parâmetros foram controlados a fim de estabelecer as melhores condições para a fiação e obtenção das membranas.

3.2.3 Caracterização das Amostras

3.2.3.1 Distribuição Granulométrica

Para realização dessa análise foi utilizado um analisador de tamanho de partículas por difração a laser (granulômetro) CILAS modelo 1064, em modo úmido. Neste método é combinada a relação proporcional entre a difração do laser e a concentração e tamanho de partículas. Os dois tipos de argilas atapulgita foram passadas em malha #200 (0,0074 mm). A análise foi realizada no Laboratório de Caracterização de Materiais da UAEMA/UFCG.

3.2.3.2 Fluorescência de Raios-X (FRX)

A análise química das duas argilas, foram realizadas pelo método semiquantitativo, sob atmosfera de nitrogênio em um equipamento EDX 720 da Shimadzu. O material fornecido foi quarteado e prensado manualmente em forma de pastilha, com diâmetro de cerca de 15 mm. A análise foi realizada no Laboratório de Caracterização de Materiais da UAEMA/UFCG.

3.2.3.3 Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A Espectroscopia na região do Infravermelho foi realizada para as duas argilas, em Spectrum 400 da Perkin Elmer FTIR/FT-NIR Spectrometer, com varredura de 4000 a 650 cm^{-1} operando no modo de Reflexão Atenuada Total (ATR-FTIR). A análise foi realizada no Laboratório de Materiais Multifuncionais e Experimentação Numérica (LAMMEN) da ECT/UFRN.

3.2.3.4 Difração de Raios-X (DRX)

As análises de DRX das argilas e das membranas foram conduzidas à temperatura ambiente em um equipamento Shimadzu XRD-6000, utilizando radiação $\text{Cu } k\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), tensão de 40 kV, corrente de 30 mA, varredura entre 2θ de 5° a 40° para as argilas e de 5° a 80° para as membranas com velocidade de varredura de $2^\circ/\text{min}$. A análise foi realizada no Laboratório de Caracterização de Materiais da UAEMa/UFCG.

3.2.3.5 Viscosidade

Foram medidas as viscosidades das dispersões com o intuito de analisar o comportamento da dispersão e definir melhor os parâmetros de fiação. O equipamento utilizado foi o viscosímetro rotativo microprocessado Q860M21. A análise foi realizada no Laboratório de Desenvolvimento e Caracterização de Membranas da UAEMa/UFCG.

3.2.3.6 Ângulo de Contato

A análise do ângulo de contato para determinar a hidrofiliabilidade das membranas foi realizada pelo método da gota séssil, através de um medidor de ângulo de contato portátil, modelo Phoenix-i da Surface Electro Optics – SEO. A gota foi formada manualmente por meio de um dosador micrométrico. As Figura 13 ilustra a representação esquemática da gota, que é captada por uma câmera embutida no equipamento, onde posteriormente é analisada por *software*. Esta análise foi feita a partir do filme denso, para determinar a hidrofiliabilidade da camada polimérica na membrana de fibra oca. A análise foi realizada no Laboratório de Desenvolvimento e Caracterização de Membranas da UAEMa/UFCG.

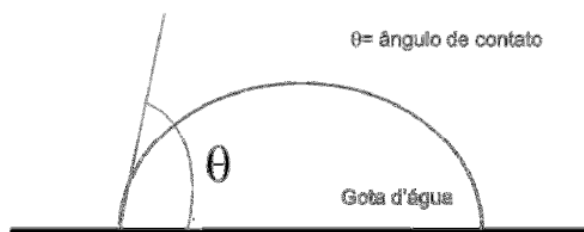


Figura 13 – Representação esquemática do ângulo de contato.

3.2.3.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Para análise da morfologia das membranas do tipo fibra oca simples e duplas, foram realizadas fotomicrografias da seção transversal (ST), das amostras com detalhe da seção transversal próxima à superfície externa (STE) e interna (STI). Para análise da seção transversal, as amostras foram fraturadas em nitrogênio líquido para evitar deformação da morfologia original da membrana produzida. As superfícies das amostras foram revestidas com ouro com o intuito de evitar o acúmulo de carga negativa. As análises foram realizadas no equipamento SSX 550 Superscan – Shimadzu, do Laboratório de Caracterização de Materiais da UAEMa/UFCG operando em 15 kV e no equipamento VEGA 3 – TESCAN, pertencente ao Laboratório de Engenharia Mecânica da UFCG.

3.2.3.8 Testes Mecânicos

Os testes de resistência à tração das membranas foram realizados em máquina universal de ensaios, da marca EMIC DL 2000, com uma carga de 20 kgf, sob uma velocidade de 5,0 mm/min. Os ensaios foram conduzidos em temperatura ambiente adaptando a norma ASTM D 882. A análise foi realizada no Laboratório de Caracterização de Materiais da UAEMa/UFCG.

3.2.3.9 Microscopia Ótica (MO)

A análise de microscopia ótica (MO) foi realizada no microscópio trinocular petrográfico, TNP-09NT da Opton Microscópios. O MO foi utilizado para obter imagens reais com luz polarizada das gotículas obtidas nas emulsões de óleo em água

preparadas em laboratório. A análise foi realizada no Laboratório de Desenvolvimento e Caracterização de Membranas da UAEMA/UFCG.

3.2.3.10 Teste de Medidas de Fluxo

Para as medidas de fluxo (água destilada e óleo) através das membranas de fibra oca simples e duplas foram produzidos módulos. Para a fabricação do módulo foram utilizados tubos poliméricos com 20 cm de comprimento e 1cm de diâmetro, onde as membranas de fibra oca (cinco fibras) foram inseridas e impermeabilizadas com resina epóxi nas extremidades (Figura 14) (FERREIRA *et al.*, 2016). Para a emulsão com o óleo do Campo de Piranema (Bacia Sergipe/Alagoas) foram utilizadas soluções com concentração em torno de 300 mg.L^{-1} . A análise foi realizada no Laboratório de Desenvolvimento e Caracterização de Membranas da UAEMA/UFCG.

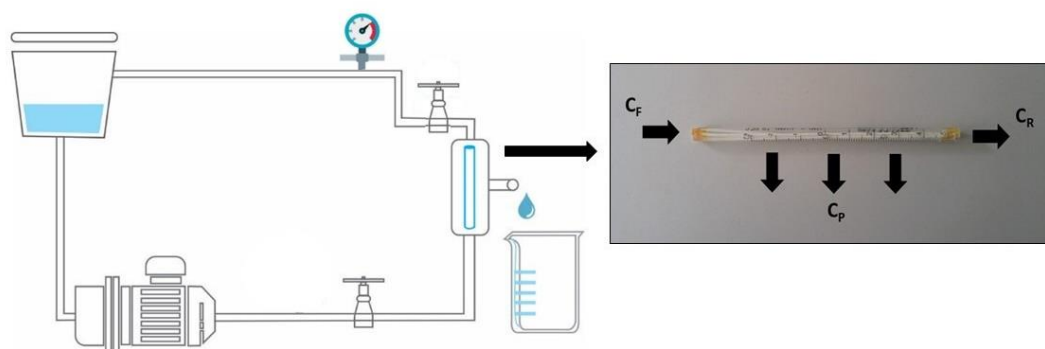


Figura 14 – Sistema de medida de fluxo e módulo da membrana com a corrente de alimentação com concentração do soluto.

As medidas de fluxo foram primeiramente realizadas nas membranas de fibra oca simples, com o intuito de conhecer o comportamento de cada tipo de membrana a partir do efluente utilizado e assim poder ter uma noção melhor na escolha das composições para as membranas de fibra oca dupla. Para evitar o ressecamento as membranas foram depositadas em uma mistura contendo água e 10% de glicerina logo após as 24 horas de repouso em água destilada. Este procedimento impede o colapso e fechamento dos poros das membranas, melhorando assim o fluxo no ensaio de permeação.

3.2.3.11 Análise do Permeado

O permeado coletado foi analisado em um turbidímetro digital microprocessado da DELLAB, visando determinar o teor de sólidos na alimentação e no permeado. As análises foram realizadas no Laboratório de Desenvolvimento e Caracterização de Membranas da UAEMa/UFCG.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterizações das Argilas

4.1.1 Distribuição Granulométrica

A Figura 15 apresenta a distribuição granulométrica das partículas das duas argilas estudadas. A distribuição do tamanho de partículas é do tipo bimodal com larga faixa de distribuição apresentando um diâmetro médio de partículas de $\sim 11,50 \mu\text{m}$ para a argila atapulgita UBM e $\sim 9,30 \mu\text{m}$ para a argila atapulgita Basf. A faixa de distribuição granulométrica para a argila UBM é de 1,37 a $28,76 \mu\text{m}$ e para a argila Basf é de 0,80 a $20,26 \mu\text{m}$. A argila Basf apresenta um menor diâmetro médio, o que pode afetar mais fortemente a morfologia das membranas produzidas, devido à sua maior área específica (Nunes *et al.*, 2019).

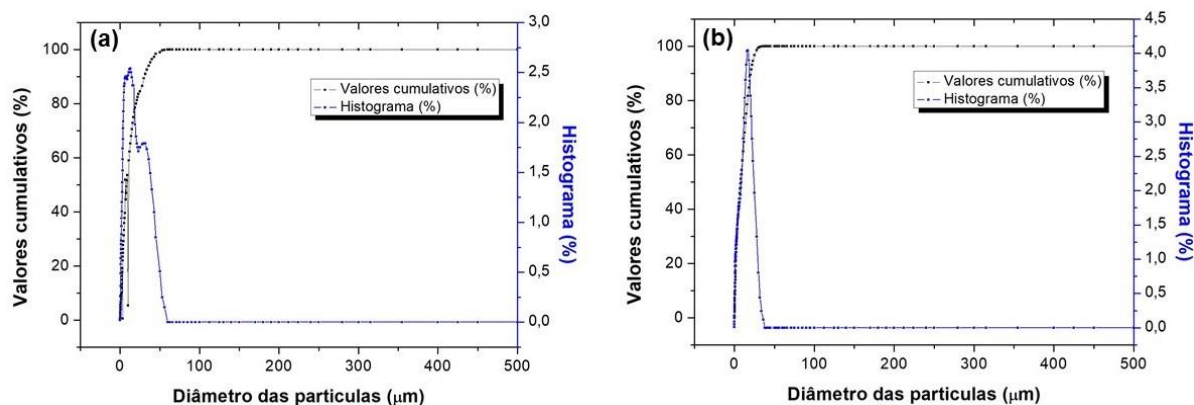


Figura 15 – Distribuição granulométrica das argilas: (a) atapulgita UBM e (b) atapulgita Basf.

A Tabela 7 apresenta de forma mais clara o D_{10} , D_{50} e o D_{90} para as duas argilas estudadas, bem como o diâmetro médio. Segundo a lei de Griffith, partículas com tamanhos menores (argila Basf) tendem a uma melhor dispersão e, conseqüentemente, aumentando as propriedades de barreira das membranas poliméricas produzidas.

Tabela 7 – Distribuição granulométrica das argilas atapulgitas.

Argilas	Diâmetro a 10% (μm)	Diâmetro a 50% (μm)	Diâmetro a 90% (μm)	Diâmetro médio (μm)
UBM	1,37	7,64	28,76	11,50
Basf	0,80	7,68	20,26	9,30

4.1.2 Fluorescência de Raios-X (FRX)

Na Tabela 8 estão expostos os resultados de análise química por FRX para os dois tipos de argila utilizadas. A argila atapulgita apresenta composição de material argiloso, sendo rica em SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO que são os principais constituintes das folhas tetraédricas e octaédricas (Xavier *et al.*, 2012; Silva *et al.*, 2014; Xavier *et al.*, 2014). A composição química da argila atapulgita difere dependendo do local onde as mesmas foram encontradas e também do beneficiamento a que foram submetidas (Liu *et al.*, 2013). A argila Basf contém maiores porcentagens de MgO e CaO . Sabe-se que a atapulgita pode conter outros minerais como, por exemplo, a dolomita. Neste caso, conforme evidenciado por FRX, a presença de um alto teor de CaO e MgO sugere que a argila Basf contenha dolomita que é um mineral carbonato duplo de cálcio e magnésio [$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$] (Liu *et al.*, 2013). O teor de Fe_2O_3 da atapulgita UBM é quase duas vezes maior do que a da Basf, fazendo com que a primeira apresente uma cor mais avermelhada.

A atapulgita faz parte do grupo dos argilominerais fibrosos, leves e de composição $(\text{MgAl})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_4\text{H}_2\text{O}$, se caracterizando pela presença forte do magnésio (MgO) sobre o alumínio (Haden, 1963; Coelho *et al.*, 2007).

Tabela 8 – Análise química por fluorescência de raios-x das argilas UBM e Basf.

Elementos presentes	Argilas (teores em %)	
	UBM	Basf
SiO₂	66,48	61,78
Al₂O₃	15,67	12,92
Fe₂O₃	6,83	3,887
MgO	6,84	12,23
CaO	1,20	6,53
P₂O₃	—	1,02
K₂O	1,91	0,88
TiO₂	0,77	0,50
MnO	0,16	0,06
Outros	0,17	0,10

4.1.3 Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros na região do infravermelho da argila atapulgita UBM e da Basf estão apresentados na Figura 16.

Nos espectros da argila UBM bem como da argila Basf pode-se observar uma banda em 3623 cm^{-1} que corresponde à vibração de estiramento da hidroxila que liga o Mg e o Al que se encontram entre um tetraedro e um octaedro da estrutura da atapulgita (Deng e Li, 2020; Hu *et al.*, 2020). Ainda, o pico em 3535 cm^{-1} pode ser atribuído ao estiramento vibracional da água conectada ao Mg e o Al octaedros (Hu *et al.*, 2020; Yang *et al.*, 2020). É possível observar um pico na faixa de 1652 cm^{-1} , atribuído à água de coordenação da estrutura da atapulgita (Hu *et al.*, 2020; Yang *et al.*, 2020). A banda em 1191 cm^{-1} é característica do estiramento simétrico do Si-O (Zhong *et al.*, 2020). Também foi confirmada a presença dos picos característicos do estiramento Si-O-Si das camadas tetraédricas que ocorreram em 1030 e 956 cm^{-1} (Hu *et al.*, 2020; Zhong *et al.*, 2020).

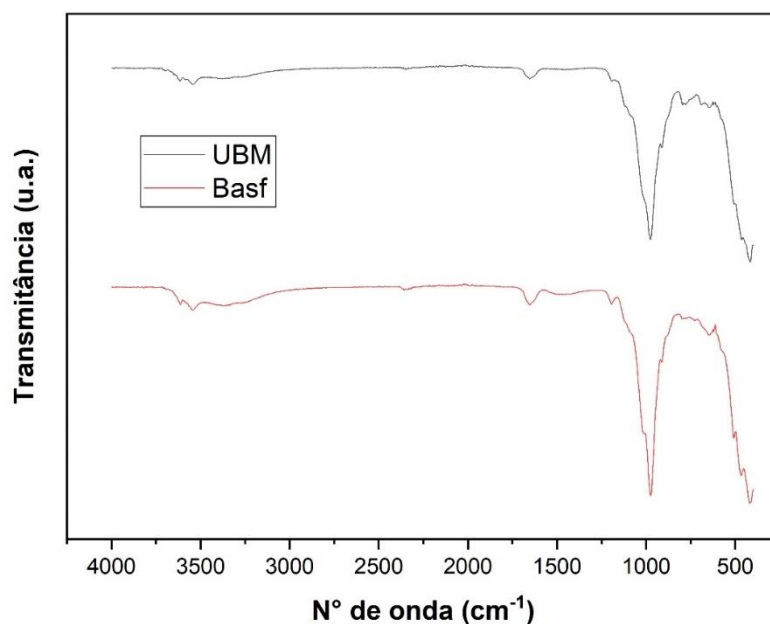


Figura 16 – Espectros de FTIR das argilas UBM e Basf.

4.1.4 Difração de Raios-X (DRX)

A Figura 17 ilustra os padrões de raios-X das duas argilas estudadas. Na argila atapulgita UBM foram encontrados os picos característicos da atapulgita, quartzo e caulinita. Já para a argila Basf só foram encontrados os picos da atapulgita e quartzo. O desaparecimento dos picos característicos da caulinita juntamente com a diminuição da intensidade dos picos de quartzo indica que a argila Basf apresenta um maior grau de pureza em relação à argila UBM, conforme reportado por Xavier *et al.* (2012). Além disso, foi constatado por meio da análise de FRX que a argila Basf se comparada com a da UBM, possui um menor teor de óxido de ferro (III) que é considerado como uma impureza presente na argila.

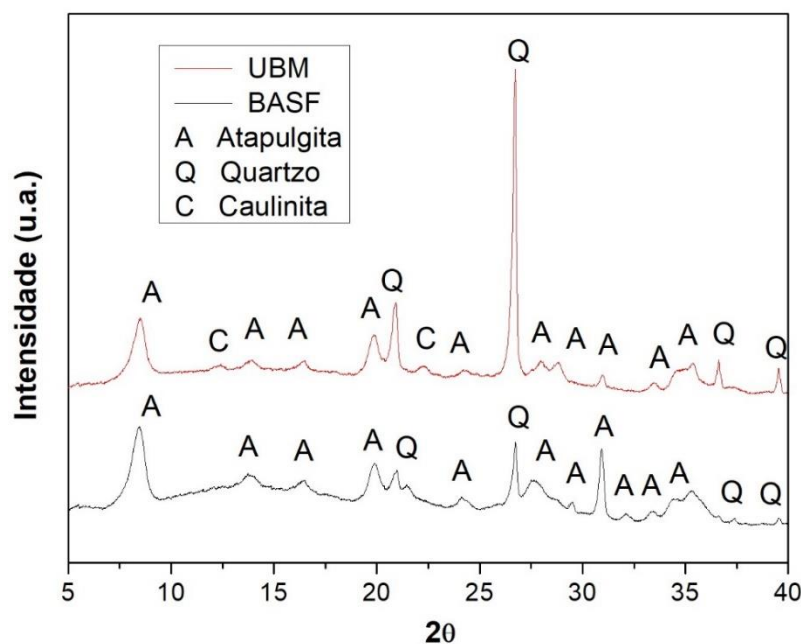


Figura 17 – Difratomogramas de raios-X das argilas UBM e Basf.

O pico principal característico da atapulgita pode ser visto em $2\theta \sim 8,51^\circ$ referente ao plano basal (001) com distância interplanar basal $d_{001} = 10,50 \text{ \AA}$ (Xing *et al.*, 2016; Wu *et al.*, 2017; Benobeidallah *et al.*, 2019). Outras reflexões a $13,92^\circ$; $19,84^\circ$ e $27,85^\circ$ correspondem aos planos cristalinos (200), (040) e (400) (Chen *et al.*, 2012; Benobeidallah *et al.*, 2019). Para o quartzo foram encontradas as reflexões $20,84^\circ$ no plano (100) e $26,75^\circ$ no plano (101). Na argila UBM foi possível encontrar picos característicos de caulinita, sendo o mais pronunciado na reflexão de $12,32^\circ$ no plano cristalino (001) (Souza Santos, 1989).

4.2 Caracterização das Membranas Simples

4.2.1 Viscosidade

A Tabela 9 apresenta os valores de viscosidade para as dispersões poliméricas produzidas com a presença do PVP K30. A viscosidade para os polímeros puros foram de 4609,0 mPa.s para a polietersulfona e de 6400,0 mPa.s, para a polisulfona. Comprovando, como esperado, que a solução com a polisulfona possui maior viscosidade do que a de polietersulfona, já que a sua massa molar é de $81.000 \text{ g.mol}^{-1}$ e da polietersulfona é $63.000 \text{ g.mol}^{-1}$.

A viscosidade das dispersões contendo argila foram inferiores às das soluções dos polímeros puros. Isto pode ser atribuído à diminuição do teor de polímero nas soluções com a presença de argila. Mesmo com a introdução de um elevado teor de argila não houve um aumento da viscosidade da solução polimérica. Geralmente, quando se tem à adição de uma carga inorgânica a uma solução polimérica há aumento da viscosidade (Yang, Wang e Zheng, 2006; Rekik *et al.*, 2017).

Tabela 9 – Viscosidades das dispersões para a produção das fibras ocas simples com o PVP K30.

Amostras	Viscosidade (mPa.s)
PES pura	2480,0
PES + PVP K30	4609,0
PES + 10%UBM	1875,6
PES + 20%UBM	1343,0
PES + 10%BASF	2280,9
PES + 20%BASF	2100,0
PSU Pura	2580,7
PSU + PVP K30	6400,0
PSU + 10%UBM	3879,4
PSU + 20%UBM	2056,4
PSU + 10%BASF	4100,0
PSU + 20%BASF	3270,0

É visto também que a argila atapulgita Basf aumentou a viscosidade da solução polimérica quando comparada com a argila UBM. Este comportamento é conferido pela maior viscosidade aparente da argila Basf que aumenta a viscosidade da solução.

A Tabela 10 apresenta os valores de viscosidade para as dispersões poliméricas produzidas com a presença do PVP K90. É possível observar um comportamento diferente das viscosidades em relação as dispersões com o PVP K30. Houve um aumento considerável quando comparado a viscosidade das duas

dispersões. Este aumento se deu a partir da massa molar do PVP K90 ser maior do que a do PVP K30. Além disso, esta diferença resultou em mudanças dos parâmetros no processo de fiação das membranas como, por exemplo, no aumento do GAP, aumento da pressão do gás de arraste da dispersão e aumento da vazão do líquido interno.

Yoo *et al.* (2004) observaram que a introdução de um PVP com maior peso molecular aumentou a viscosidade das soluções para a produção de membranas de poliimida, e que esta mudança de viscosidade afetou a taxa de separação de fase. A partir de conhecimentos termodinâmicos sabe-se que a imiscibilidade e a cinética de separação de fases vão impactar diretamente na morfologia das membranas a serem produzidas.

Tabela 10 – Viscosidades das dispersões para a produção das fibras ocas simples com o PVP K90.

Amostras	Viscosidade (mPa.s)
PES pura	2480,0
PES + PVP K90	56121,5
PES + 10%UBM	48224,6
PES + 20%UBM	39216,0
PES + 10%BASF	54963,1
PES + 20%BASF	50793,3
PSU Pura	2580,7
PSU + PVP K90	20958,2
PSU + 10%UBM	13543,2
PSU + 20%UBM	9606,0
PSU + 10%BASF	14950,8
PSU + 20%BASF	10008,9

Simona *et al.* (2017) observaram que durante a preparação da solução para produção da membrana, as camadas inorgânicas são dispersas no solvente e depois é que se inicia a dissolução do polímero. As moléculas do polímero penetram entre as

camadas da argila e devido à evaporação do solvente, as camadas tendem a formar uma estrutura reordenada de múltiplas camadas com a redução da viscosidade.

4.2.2 Difração de Raios-X (DRX)

As Figuras 18 e 19 ilustram os difratogramas de DRX para as membranas com os polímeros puros e de seus compósitos com o PVP K30. Na Figura 18 é possível observar no difratograma, o comportamento da polietersulfona, que não apresenta um padrão cristalino, caracterizando-se assim como um material amorfo, com um ombro na faixa entre $15,8^\circ$ até $21,4^\circ$ (Medeiros *et al.*, 2015; Liang *et al.*, 2012). A adição da Atapulgita na matriz polimérica de polietersulfona alterou a estrutura do polímero.

As membranas com 10% de teor de argila apresentaram um comportamento semelhante ao de um nanocompósito, visto que o pico característico da atapulgita praticamente não é observado para estas membranas. Isto pode ser atribuído a uma boa intercalação do material argiloso na matriz polimérica da polietersulfona. Assim, possivelmente ocorreu uma delaminação das camadas da argila na matriz polimérica (Ghaemi *et al.*, 2011).

Para as membranas contendo 20% de argila foi observado um comportamento diferente. Foi observado o pico característico da PES, juntamente com o aparecimento de outros picos presentes no padrão de raios-X das duas argilas utilizadas. Este fenômeno pode ser atribuído à alta quantidade de argila adicionada à matriz para formação da membrana, gerando aglomerados de argila no polímero, como observado por Ghaemi *et al.* 2011. Aquele autor ainda afirma que a adição de altas concentrações de argila pode acarretar em uma menor difusão das cadeias moleculares da PES na argila. Wen *et al.* (2012) verificaram que o espaçamento interplanar basal foi ampliado com adição de elevados teores de atapulgita na matriz de polietersulfona, indicando uma menor ordem de orientação macromolecular dentro da matriz polimérica.

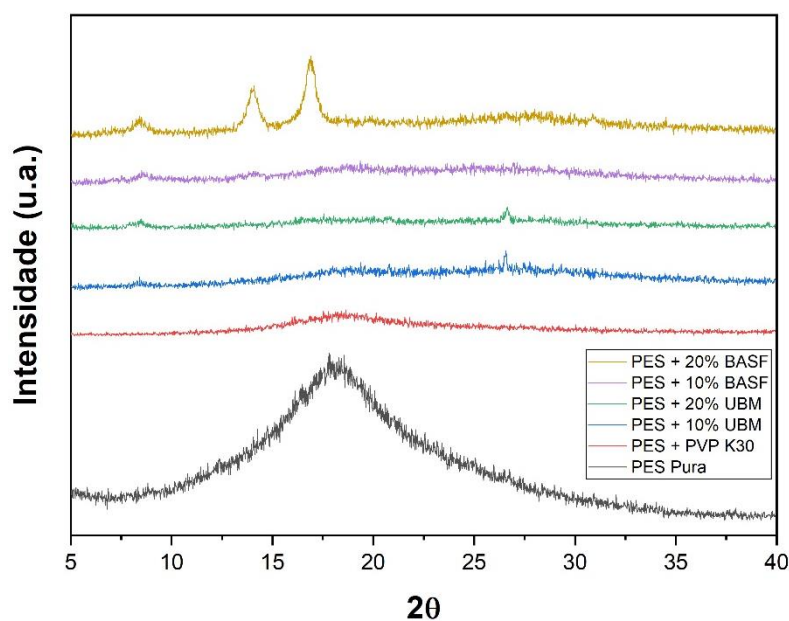


Figura 18 – Difratomogramas de DRX para as membranas de polietersulfona com o PVP K30.

A Figura 19 ilustra os difratogramas de DRX para as membranas de polisulfona com PVP K30. Para o difratograma da polisulfona pura é possível observar a semelhança com o da polietersulfona (Mys *et al.*, 2016), ou seja, um ombro na faixa de 15° a 20°.

Como observado para a polietersulfona, na polisulfona com a adição de 10% da atapulgita não se observou o aparecimento do pico da argila, podendo-se entender que houve uma esfoliação ou parcial esfoliação das lamelas da atapulgita no polímero. Diferente das membranas de polietersulfona com 10% de atapulgita, as membranas de PSU obtiveram uma maior esfoliação, podendo ser atribuído a menor compactação das cadeias poliméricas da PSU. Segundo Ma *et al.* (2012a), materiais argilosos apresentam uma boa dispersão em matrizes de polisulfona.

Para as membranas contendo 20% de atapulgita, foi visto que houve o aparecimento do pico característico da argila. Como nas membranas de polietersulfona, este efeito é dado pela alta concentração de argila na matriz polimérica. Certamente, a quantidade, cisalhamento e o tempo de dissolução não foram suficientes para uma boa homogeneização do sistema argila/polisulfona. A intercalação levou ao desordenamento da estrutura da argila na matriz polimérica (Ma *et al.*, 2012). Ainda, Shokri *et al.* 2016 avaliaram que uma maior quantidade de carga tem a tendência de aglomerar e com isso diminui a chance das cadeias poliméricas se intercalarem completamente com as camadas da argila.

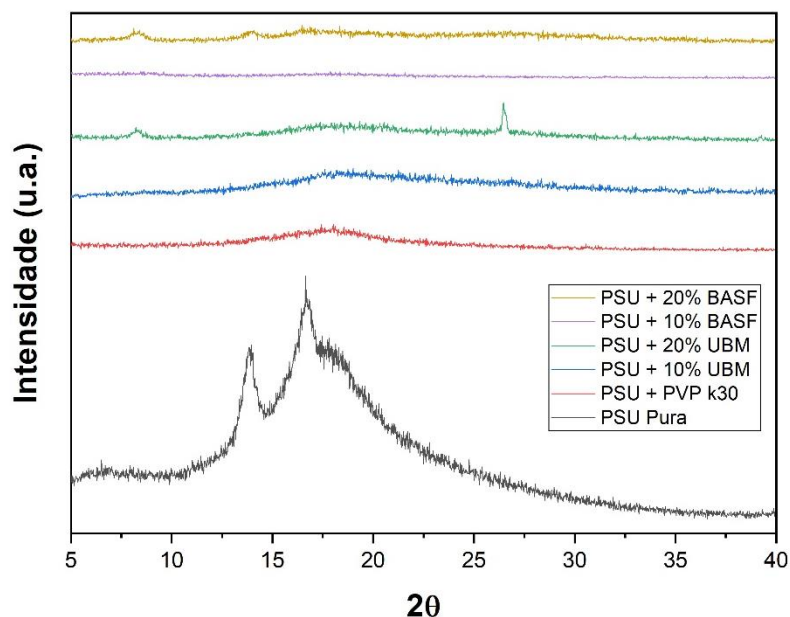


Figura 19 – Difratogramas de DRX para as membranas de polissulfona com o PVP K30.

As Figuras 20 e 21 apresentam os difratogramas de DRX para as membranas com os polímeros puros e de seus compósitos com o PVP K90. Foi possível observar (Figura 20) que a mudança para o PVP K90 modificou os difratogramas. A banda específica presente na polietersulfona ficou aparente em quase todos os difratogramas. Mostrando assim que o PVP influenciou na estrutura da PES.

Para as membranas produzidas a partir dos compósitos houve uma maior evidência dos picos característicos das argilas atapulgita. Foi visto que não se teve uma boa intercalação da argila na matriz polimérica, podendo isto ser atribuído ao alto peso molecular do PVP K90.

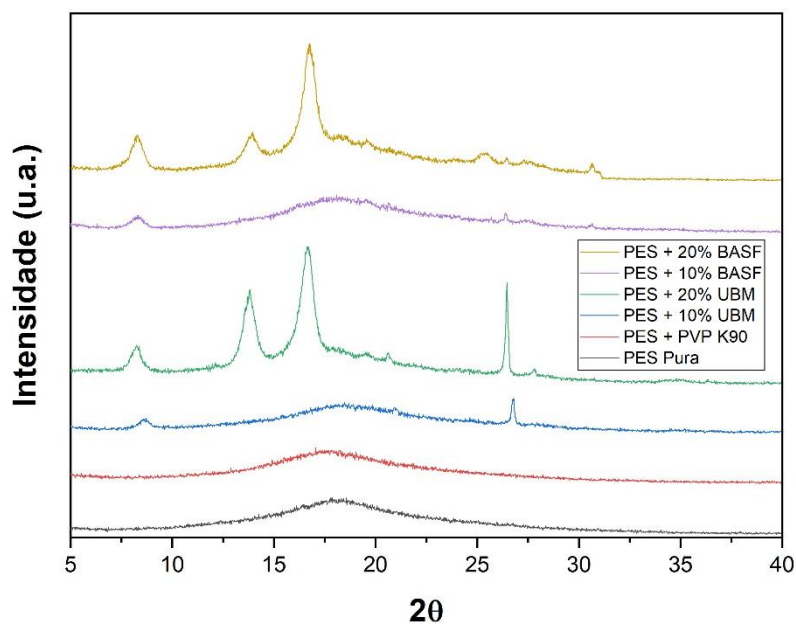


Figura 20 – Difratomogramas de DRX para as membranas de polietersulfona com o PVP K90.

Para as membranas de polisulfona com o PVP K90 (Figura 21), foi visto que houve a preservação das duas bandas características da polisulfona, diferentemente do que ocorreu para a membrana com o PVP K30 (Figura 19).

Foi observada uma mudança considerável para as membranas com a presença de argila em relação as membranas com o PVP K30. Além do aparecimento das bandas características da PSU, também é possível visualizar os picos característicos da argila atapulgita em todos os difratogramas.

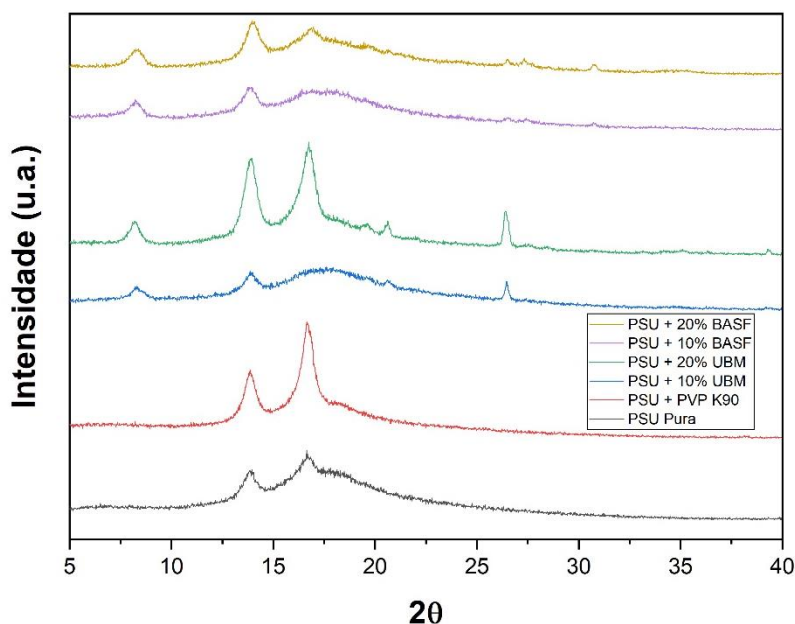


Figura 21 – Difratogramas de DRX para as membranas de polisulfona com o PVP K90.

4.2.3 Ângulo de Contato

As Figuras 22 e 23 apresentam a análise de ângulo de contato para as membranas de PES e PSU e dos seus respectivos compósitos com o PVP K30.

Várias pesquisas se utilizam do ângulo de contato para avaliar a hidrofobicidade e hidrofobicidade da superfície da membrana, implicando em uma estimativa clássica da molhabilidade e da interação superfície e líquido utilizado (Zinadini *et al.*, 2014; Abdel-Karim *et al.*, 2017; Wu *et al.*, 2017). Assim, esta análise pode ser relacionada com as propriedades de fluxo das membranas produzidas por meio da hidrofobicidade da superfície.

Como é possível observar a partir das análises, o ângulo de contato tanto para a PES quanto para a PSU é elevado, o que caracteriza a baixa hidrofobicidade dos dois polímeros, como visto por Rahimi *et al.* (2016) e Mahmoudi *et al.* (2018). Para aumentar a baixa hidrofobicidade dos polímeros, adicionou-se atapulgita á esses polímeros.

Com a introdução da atapulgita na matriz polimérica houve uma diminuição considerável no ângulo de contato para ambos os polímeros. Isto pode ser atribuído à característica hidrofílica do componente inorgânico utilizado (Shokri *et al.*, 2016; Ahmad *et al.*, 2017). Membranas mais hidrofílicas, em geral, apresentam fluxo mais elevado. Portanto, a incorporação da argila deve aumentar o fluxo das membranas de

polietersulfona e polisulfona, já que os nanobastonetes da atapulgita presentes na sua estrutura cristalina, tornam a superfície da PES e da PSU mais hidrofílica (Wu *et al.*, 2017). Sendo assim, na maioria das situações, a carga é um fator indicador do desempenho das membranas poliméricas.

O ângulo de contato de todas as membranas contendo a argila Basf foi menor do que as contendo atapulgita UBM. Conforme visto através da análise granulométrica, a argila Basf apresentou partículas mais finas do que a argila UBM e conseqüentemente, uma maior área específica e também uma maior dispersão na matriz polimérica. Isto faz com que a presença destas partículas (com grupos hidroxila) próximo e/ou na superfície das membranas seja mais evidenciada e por sua vez influencia o ângulo de contato das membranas. Quanto maior a concentração da argila na matriz polimérica, mais partículas podem ser observadas na superfície atribuindo uma maior hidrofiliçidade à membrana. Isto também é atribuído a polaridade da argila atapulgita (Pramono *et al.*, 2017).

Abdelrasoul *et al.* (2015) estudaram o efeito da adição de nanotubos de carbono na matriz de polisulfona. Foi observado que com o aumento da concentração dos nanotubos aumentou a hidrofiliçidade da membrana, o que foi atribuído à presença de grupos hidrofílicos na superfície dos nanobutos.

Zhang *et al.* (2014) estudaram a adição da argila atapulgita na matriz de fluoreto de polivinilideno (PVDF) e observaram que quanto maior o teor do material argiloso, menor o ângulo de contato. Este comportamento é atribuído à maior quantidade de grupos hidroxila na superfície da membrana, resultando em uma maior hidrofiliçidade. Este comportamento também foi observado para as membranas produzidas neste presente trabalho.

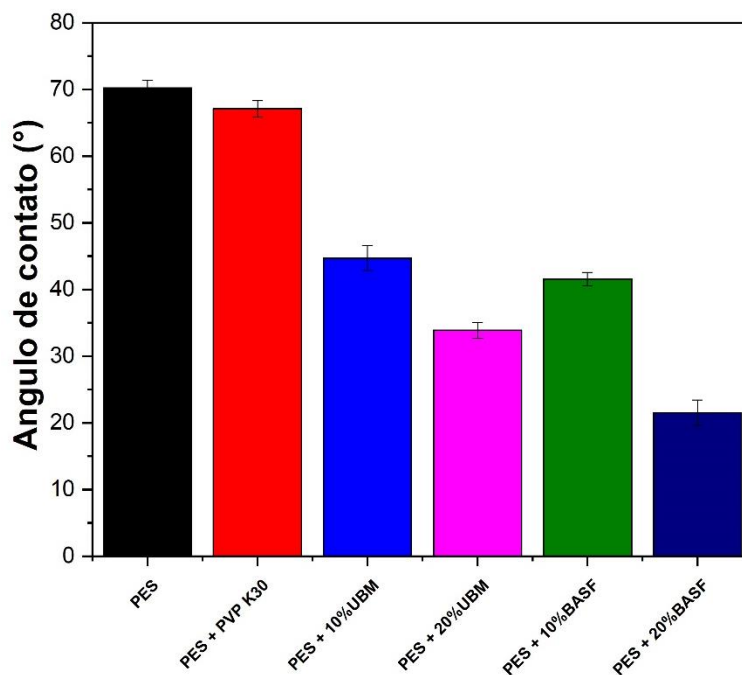


Figura 22 – Análise de ângulo de contato para as membranas densas de PES e seus compósitos com o PVP K30.

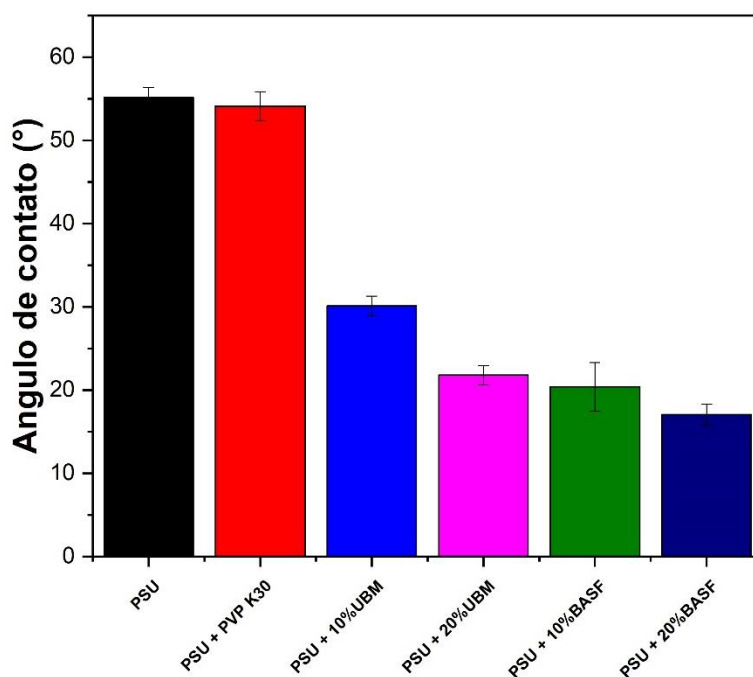


Figura 23 – Análise de ângulo de contato para as membranas densas de PSU e seus compósitos com o PVP K30.

As Figuras 24 e 25 apresentam a análise de ângulo de contato para as membranas de PES e PSU e dos seus respectivos compósitos com o PVP K90.

Com a adição do PVP K90 houve uma diminuição considerável do ângulo de contato comparando aos das membranas com o PVP K 30, independente da quantidade e tipo de argila adicionada a matriz polimérica. Esta alta hidrofiliçidade se dá a partir

da introdução do PVP na matriz polimérica, atribuindo assim uma maior afinidade com a água para ambos os polímeros (Higuchi *et al.*, 2002). A massa molar do PVP K90 ajudou a aumentar a hidrofiliabilidade das membranas de PES e PSU e conseqüentemente deve ajudar a melhorar o desempenho da microfiltração em termos de maior permeabilidade e redução da inscrustração (Pagidi *et al.*, 2014).

A hidrofiliabilidade da camada da pele das membranas modificadas com o PVP K90 é aumentada devido à presença dos grupos C=O e C–N do PVP imobilizando sobre as macromoléculas e que podem formar ligações de hidrogênio com água proporcionando fácil propagação da água na superfície da camada da pele (Bildyukevich *et al.*, 2017).

Em relação à adição da argila nas membranas com o PVP K90, houve uma diferença no comportamento. As membranas com a argila UBM foi a que obtiveram um menor ângulo de contato em comparação com a Basf. Foi observado uma significativa redução do ângulo de contato e, inclusive, esta redução foi ainda maior do que a apresentada para o PVP K30.

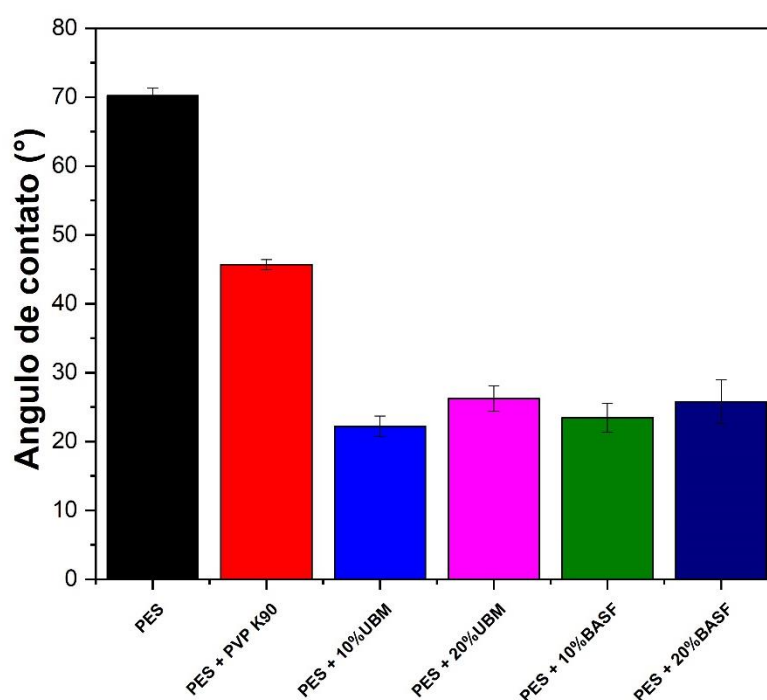


Figura 24 – Análise de ângulo de contato para as membranas densas de PES e seus compósitos com o PVP K90.

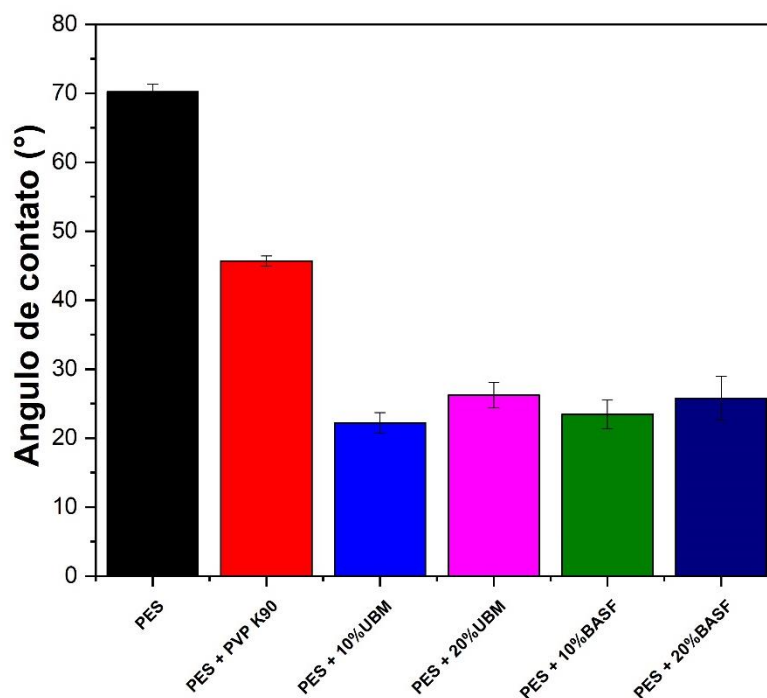


Figura 25 – Análise de ângulo de contato para as membranas densas de PSU e seus compósitos com o PVP K90.

4.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As Figuras de 26 a 31 ilustram as membranas simples de polietersulfona com 10 e 20% de argila UBM e Basf com a presença do PVP K30. É visto que todas as membranas apresentam uma estrutura tipicamente assimétrica com a presença de poros e macroporos em toda seção transversal, também verificada por outros autores (Ahmad *et al.*, 2017; Ferreira *et al.*, 2019). As membranas possuem uma camada superior extremamente fina e aparentemente menos porosa que é sustentada pelo suporte poroso da membrana, com a presença de poros e macroporos, bem como a presença de “*fingers*”, formados pela precipitação com atraso da membrana quando a mesma entra em contato com o banho de não-solvente (água), por decomposição espinodal com tensões localizadas. Além disso, essa estrutura também depende da viscosidade da dispersão (Quin e Chung, 2004; Xu e Qusay, 2004). Foi possível observar uma camada extremamente porosa no centro do suporte, podendo ser atribuído à frente de precipitação da membrana (Ferreira *et al.*, 2019).

A Figura 26 apresenta a fotomicrografia de MEV para a membrana de PES pura. É possível verificar que a membrana tem como característica “*fingers*” em toda a sua seção transversal, indicados por setas, que se apresentam numa forma larga e

não homogênea (Xu e Qusay, 2004). A membrana possui uma camada menos porosa, no centro do suporte extremamente espessa, o que pode ser atribuído a uma rápida precipitação da mesma.

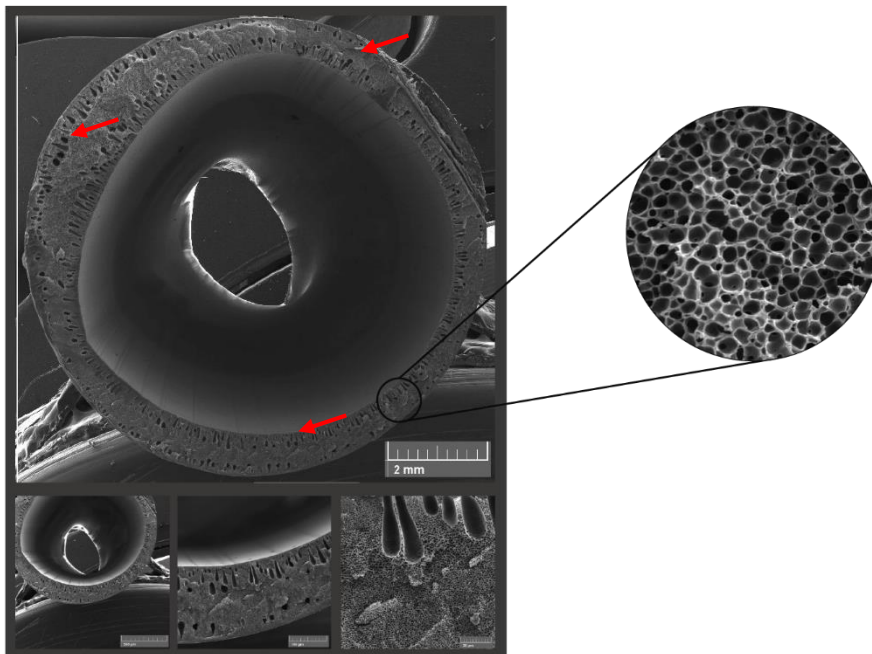


Figura 26 – Fotomicrografias de MEV da membrana de PES pura.

Com a introdução do PVP na matriz de polietersulfona foi possível observar que houve aumento na quantidade e esfericidade dos poros (Figura 27). Na fotomicrografia é visto uma maior quantidade de macroporos em relação à membrana de PES pura, sendo este efeito atribuído a uma maior viscosidade da dispersão polimérica para produção da membrana (Ong *et al.*, 2014).

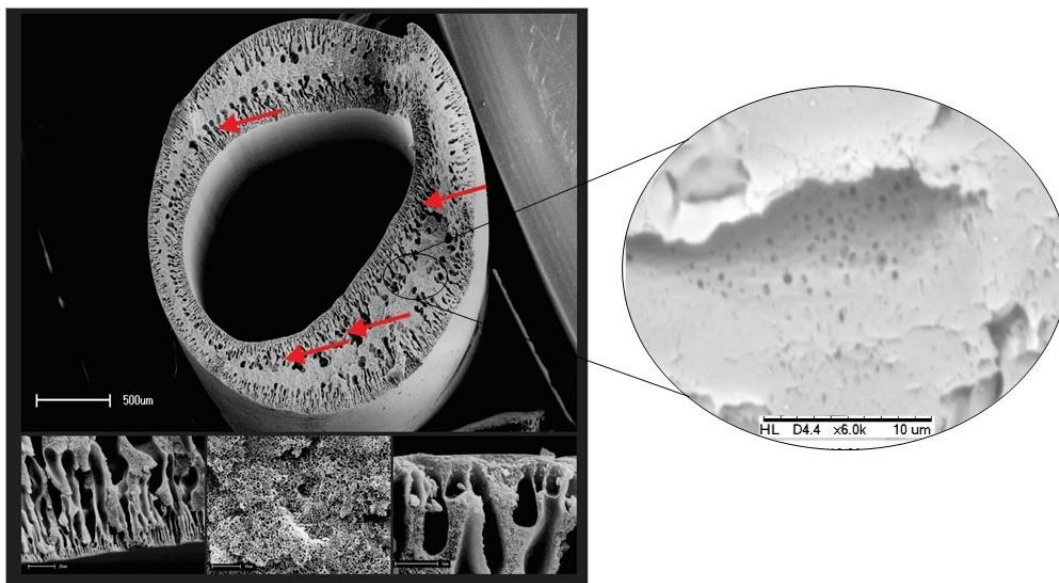


Figura 27 – Fotomicrografias de MEV da membrana de PES com PVP K30.

As Figuras 28 a 31 ilustram as membranas com 10 e 20% de argila UBM e Basf. Com a adição da argila houve um aumento na quantidade de “fingers”, mas os mesmos se mantiveram mais uniformes ao longo de toda a seção transversal da membrana. De acordo com Junaidi *et al.* (2019), a natureza hidrofílica de um material inorgânico, vai aumentar a taxa de transferência de massa entre o solvente e o não solvente durante a inversão de fase. Foi observado um aumento na quantidade de poros na camada central do suporte poroso, provocado pela ação da argila.

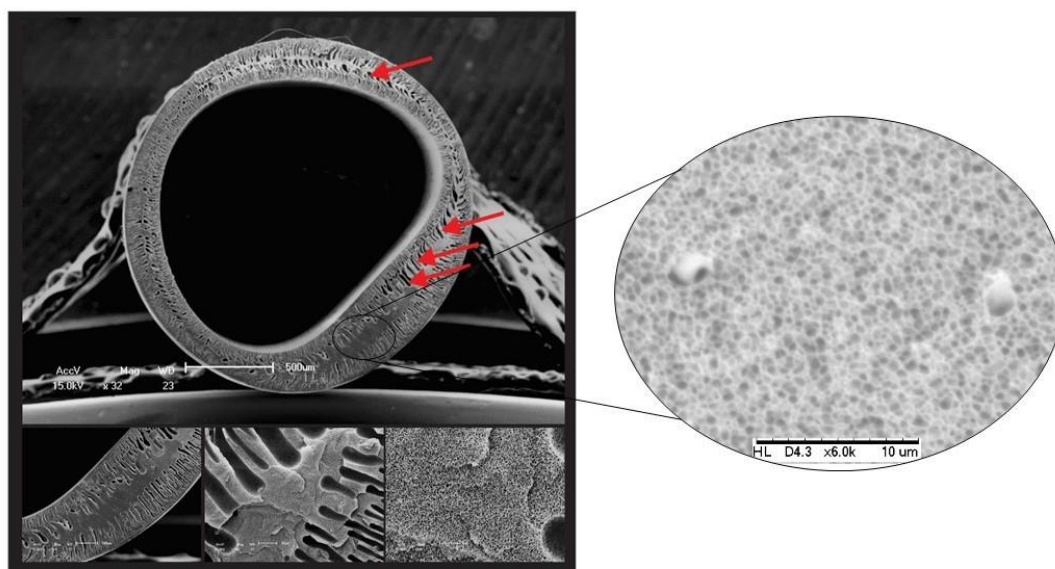


Figura 28 – Fotomicrografias de MEV da membrana de PES com 10% UBM com PVP K30.

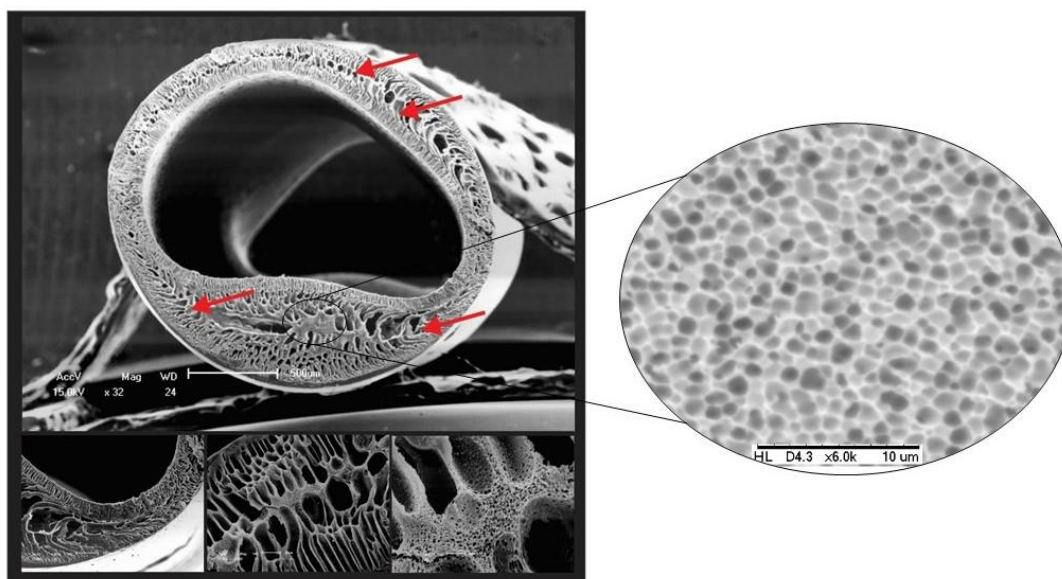


Figura 29 – Fotomicrografias de MEV da membrana de PES com 20% UBM com PVP K30.

Além disso, as membranas contendo argila apresentaram uma maior concentração de poros em toda sua seção transversal, com poros menores, mais uniformes e presentes em maior quantidade. Esses dados estão de acordo com os reportados por Low *et al.* (2015), que atestam que a maior concentração de um material inorgânico aumenta a quantidade de poros e diminui o tamanho dos mesmos, de modo que uma estreita distribuição é obtida. Junaidi *et al.* (2019) também reportam que o aumento do teor de argila atapulgita na matriz polimérica, provocam aumento na quantidade de poros na membrana de polietersulfona.

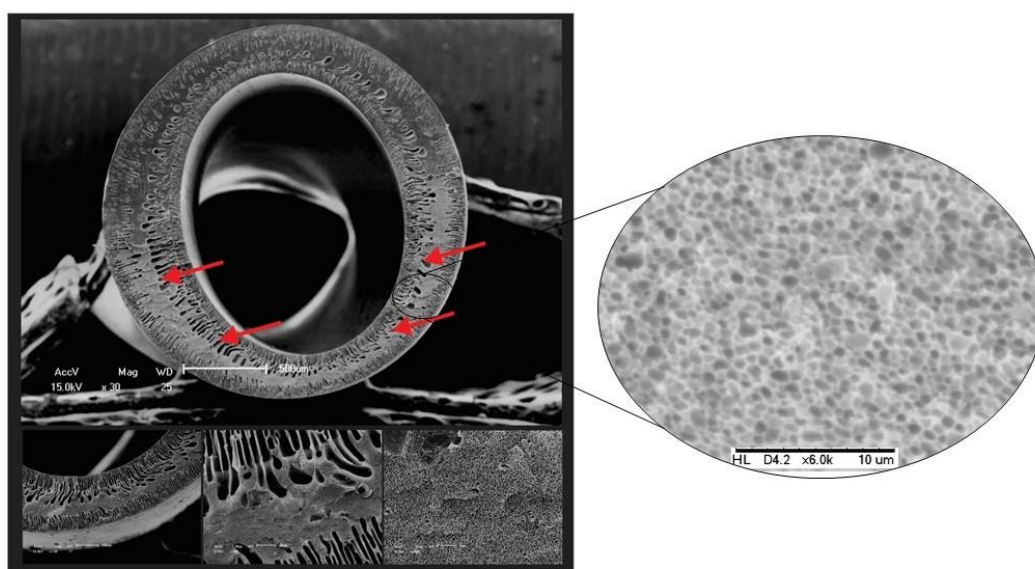


Figura 30 – Fotomicrografias de MEV da membrana de PES com 10% Basf com PVP K30.

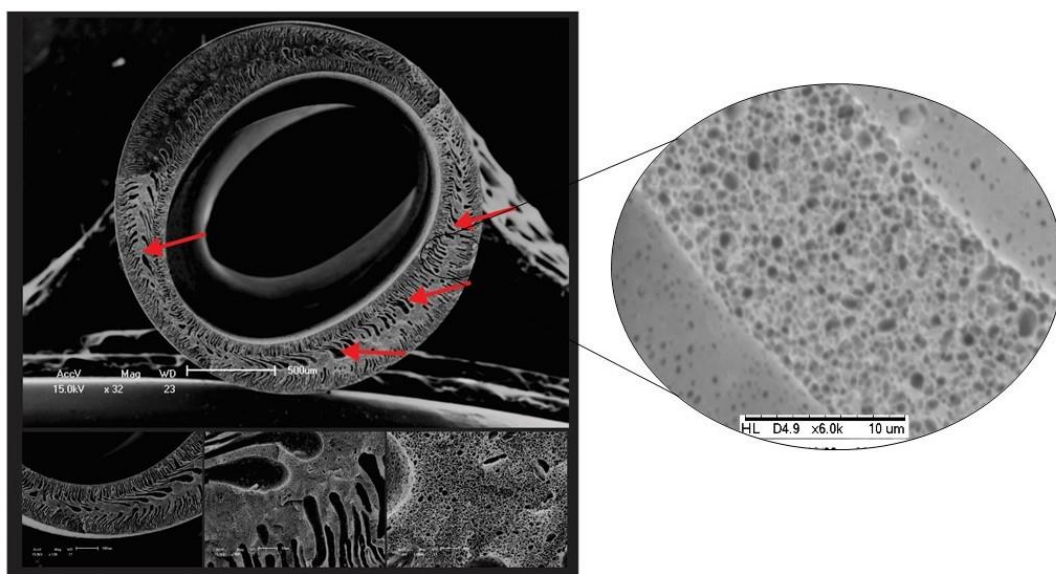


Figura 31 – Fotomicrografias de MEV da membrana de PES com 20% Basf com PVP K30.

As Figuras de 32 a 37 ilustram as membranas simples de polisulfona com 10 e 20% das argilas UBM e Basf aditivadas com PVP K30. A morfologia da membrana é basicamente a mesma da polietersufona. É possível observar uma camada menos porosa na superfície externa da membrana, mesma característica apresentada pelas membranas anteriores. No suporte poroso da membrana, temos a presença de “fingers” e de macroporos em toda a seção transversal. Além disso, as membranas de PSU são mais porosas do que membranas de PES, o que pode ser associado à precipitação mais lenta da polisulfona (Mansourizadeh e Ismail, 2010). Como a membrana de PSU possui uma precipitação mais lenta, a camada no centro do suporte poroso possui uma maior quantidade de poros, apresentando-se menos espessa do que, as membranas de PES.

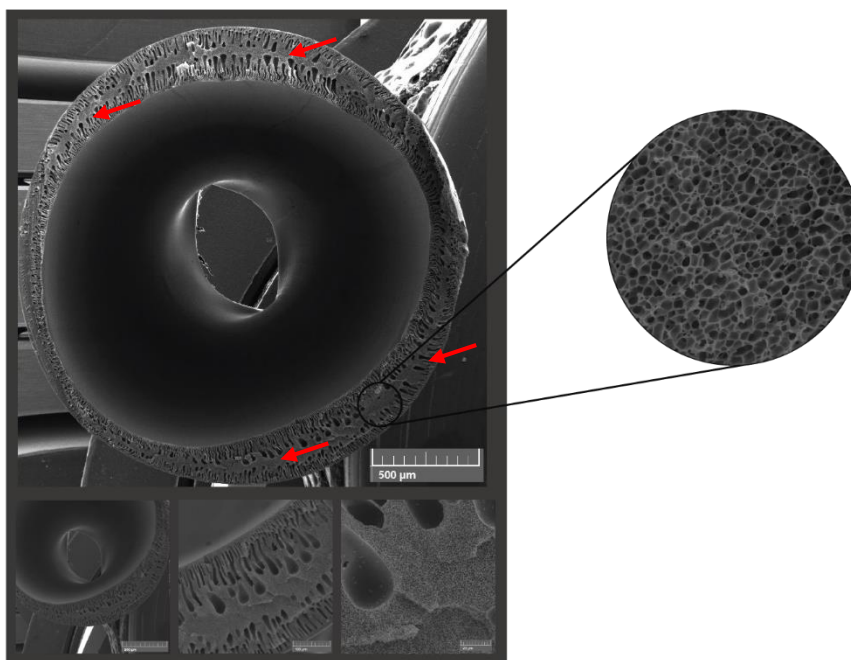


Figura 32 – Fotomicrografias de MEV da membrana de PSU pura.

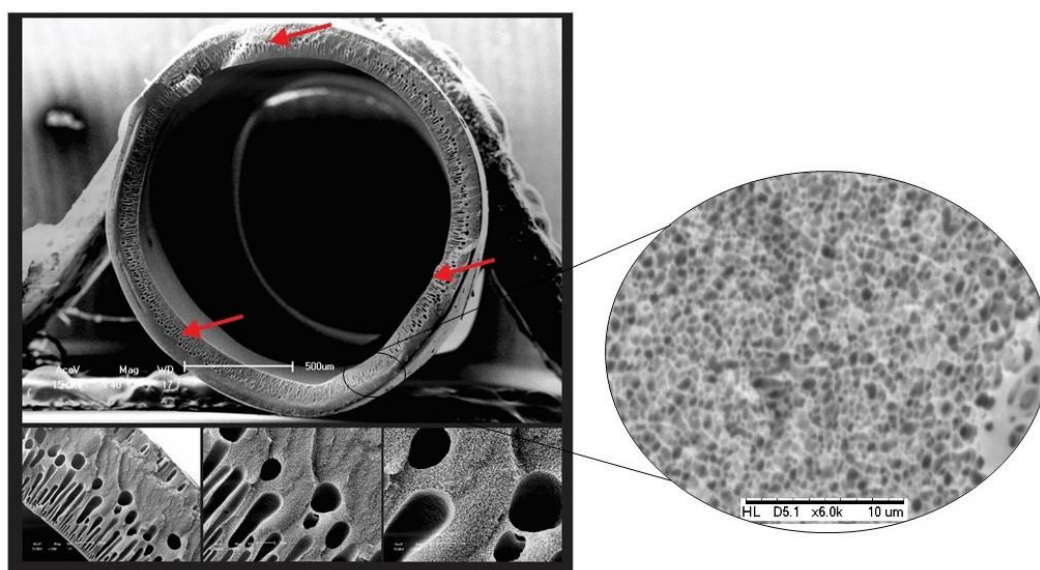


Figura 33 – Fotomicrografias de MEV da membrana de PSU com PVP K30.

Nas Figuras 34 a 37 estão apresentadas as membranas de polisulfona contendo 10 e 20% de argila UBM e Basf com a presença do PVP K30. A partir das fotomicrografias se tem um indicio que não há presença da atapulgita na membrana produzida, isto também é visto para as membranas de polietersulfona, evidenciando uma boa dispersão da atapulgita na matriz polimérica, pelo fato de não se ter a presença de partículas soltas na seção transversal da membrana. Este efeito pode

ser atribuído à desorganização da camada mineral argilosa, que ocorreu devido ao aumento da entropia do sistema quando da produção da solução polimérica, fazendo com que ocorresse uma melhor e maior delaminação das camadas de argila e, conseqüentemente, uma melhor dispersão (Anadão *et al.*, 2010).

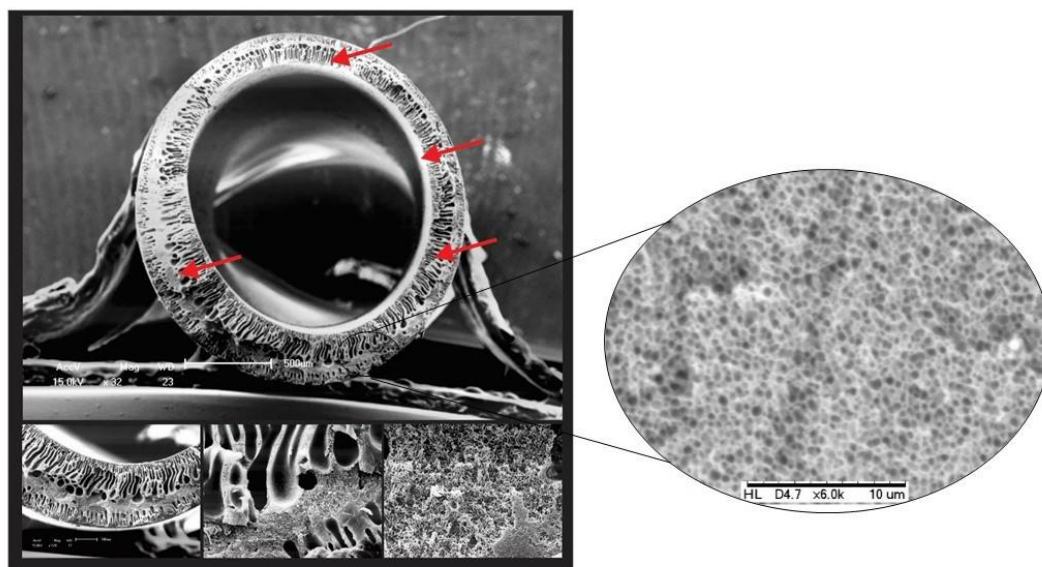


Figura 34 – Fotomicrografias de MEV da membrana de PSU com 10% UBM com PVP K30.

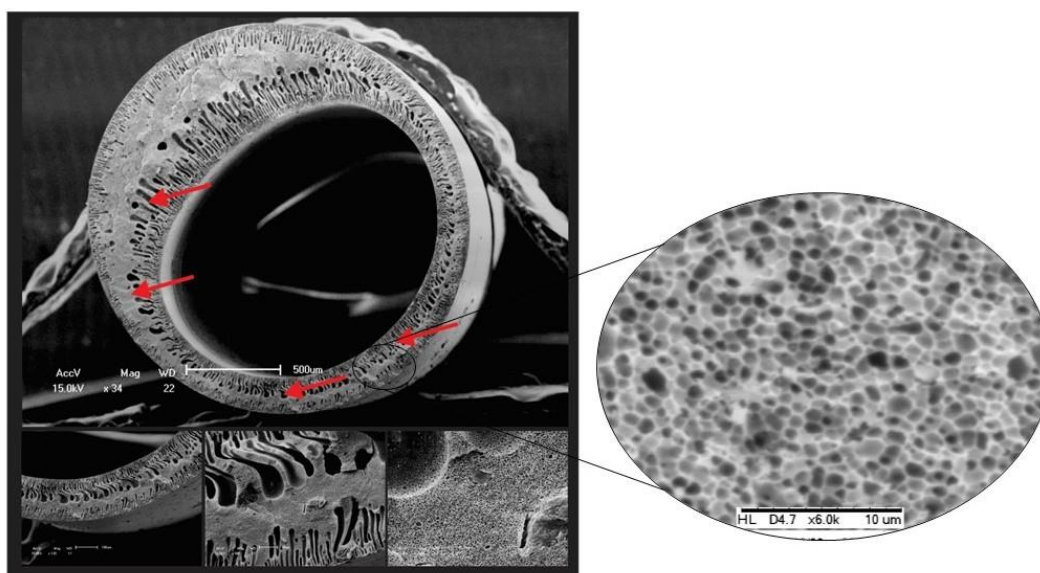


Figura 35 – Fotomicrografias de MEV da membrana de PSU com 20% UBM com PVP K30.

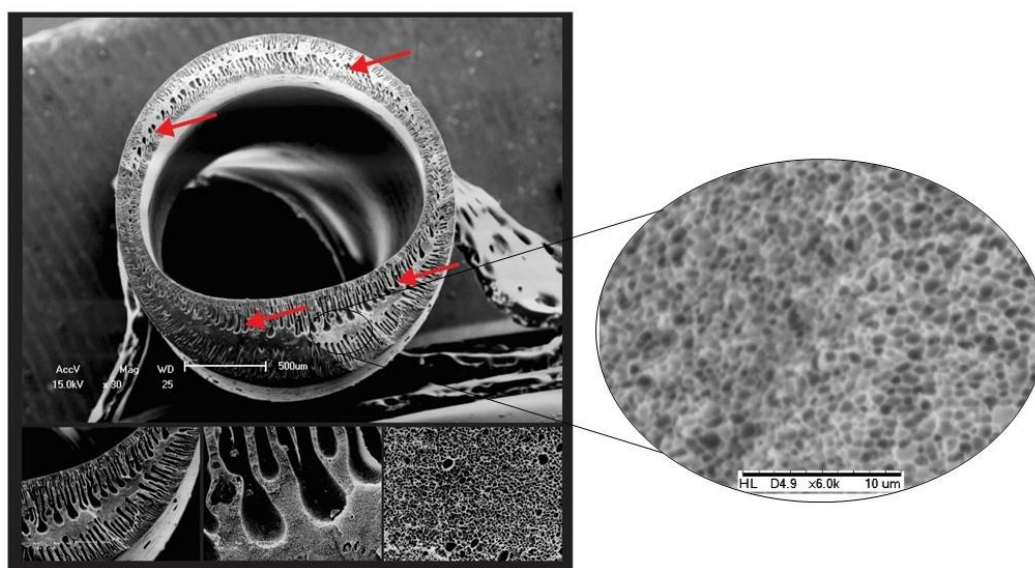


Figura 36 – Fotomicrografias de MEV da membrana de PSU com 10% Basf com PVP K30.

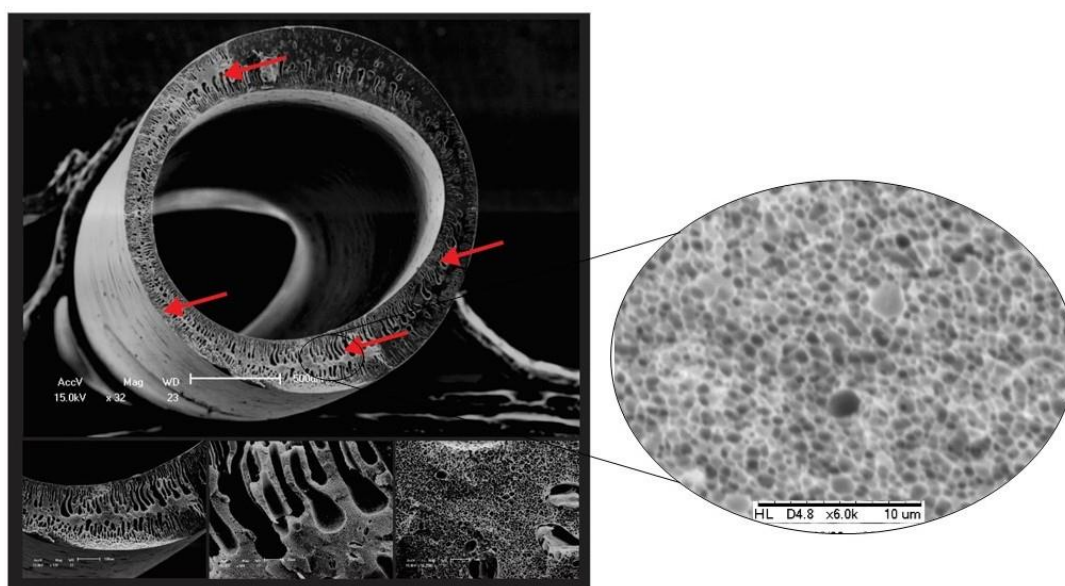


Figura 37 – Fotomicrografias de MEV da membrana de PSU com 20% Basf com PVP K30.

Pela análise de microscopia eletrônica de varredura, verificou-se que a adição da atapulgita modificou a morfologia da membrana, aumentando a homogeneidade dos “fingers” e macroporos e que houve um aumento na porosidade das membranas, tanto de politer sulfona quanto de polisulfona.

Nas Figuras 38 a 42 estão apresentadas as membranas de politer sulfona contendo 10 e 20% de argila UBM e Basf com a presença do PVP K90. Foi observado uma mudança na morfologia da membrana de PES com a presença do PVP K90 (Figura 38) em relação com a membrana de PES com o PVP K30 (Figura 27). É

possível observar a presença de “fios” que pode ser atribuído a presença do PVP K90 na composição da membrana. Também foi verificado o desaparecimento dos “*fingers*” na seção transversal da membrana, evidenciando que o PVP K90 auxiliou na precipitação em atraso da membrana de PES sem a presença da argila atapulgita. O suporte poroso permaneceu com poros em sua seção transversal.

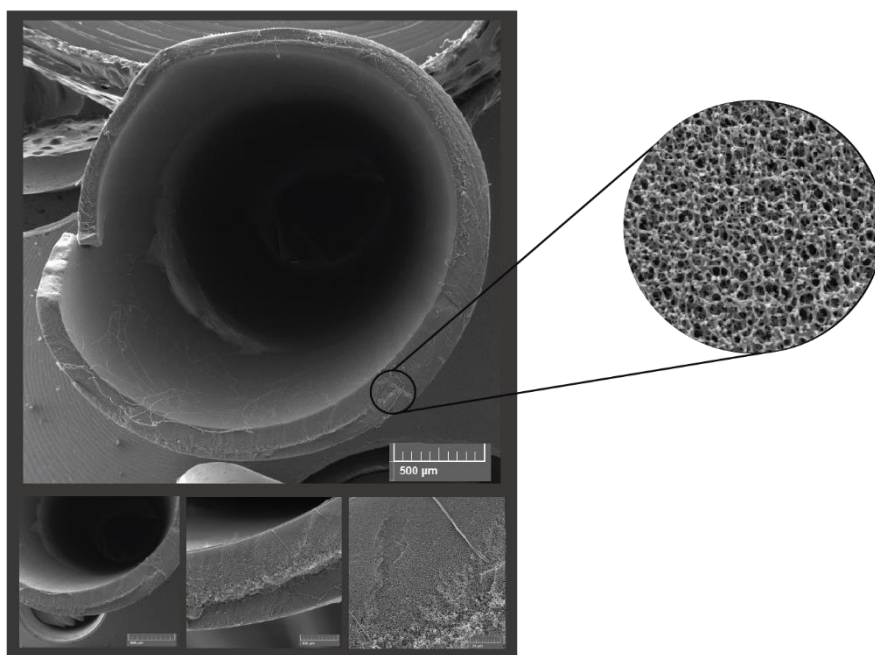


Figura 38 – Fotomicrografias de MEV da membrana de PES com PVP K90.

As Figuras 39 e 40 ilustram as membranas de PES com a presença de 10 e 20% de atapulgita UBM, respectivamente. É nítido uma maior quantidade e melhor distribuição de poros em toda seção transversal da membrana. O PVP K90, que possui maior massa molar, aumentou a razão de entrada de não solvente e saída de solvente durante o processo de inversão de fase, resultando assim em membranas mais porosas (Basri, Ismail e Aziz, 2011).

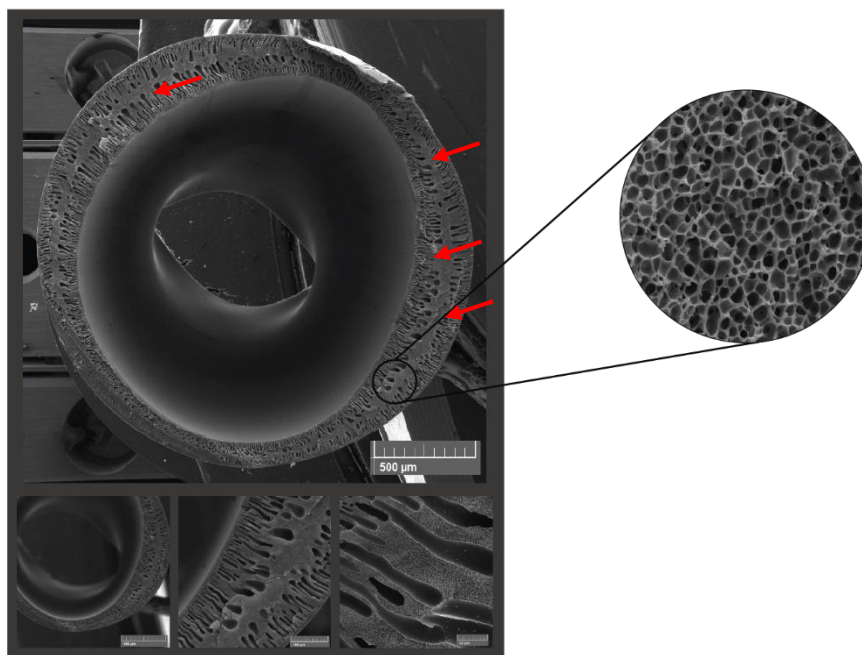


Figura 39 – Fotomicrografias de MEV da membrana de PES com 10% UBM com PVP K90.

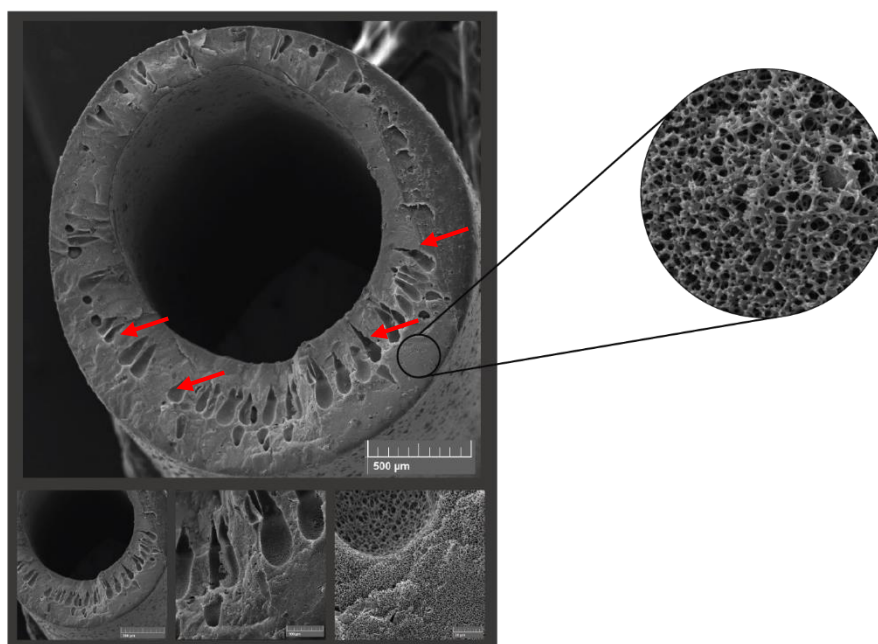


Figura 40 – Fotomicrografias de MEV da membrana de PES com 20% UBM com PVP K90.

O mesmo comportamento foi estudado para as membranas de polietersulfona com a presença de 10 e 20% Basf com o PVP K90, como pode ser observado nas Figura 41 e 42.

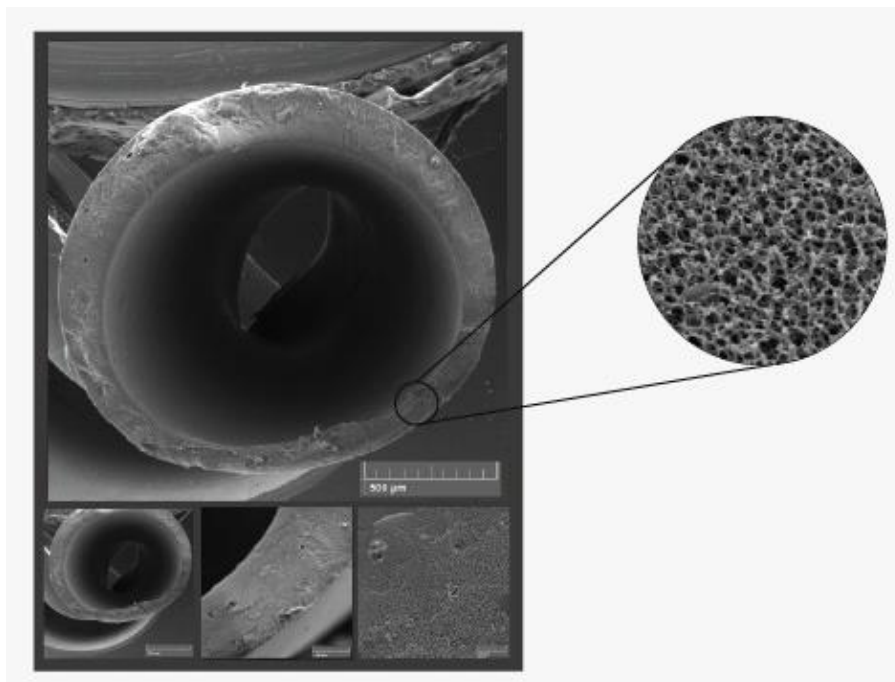


Figura 41 – Fotomicrografias de MEV da membrana de PES com 10% Basf com PVP K90.

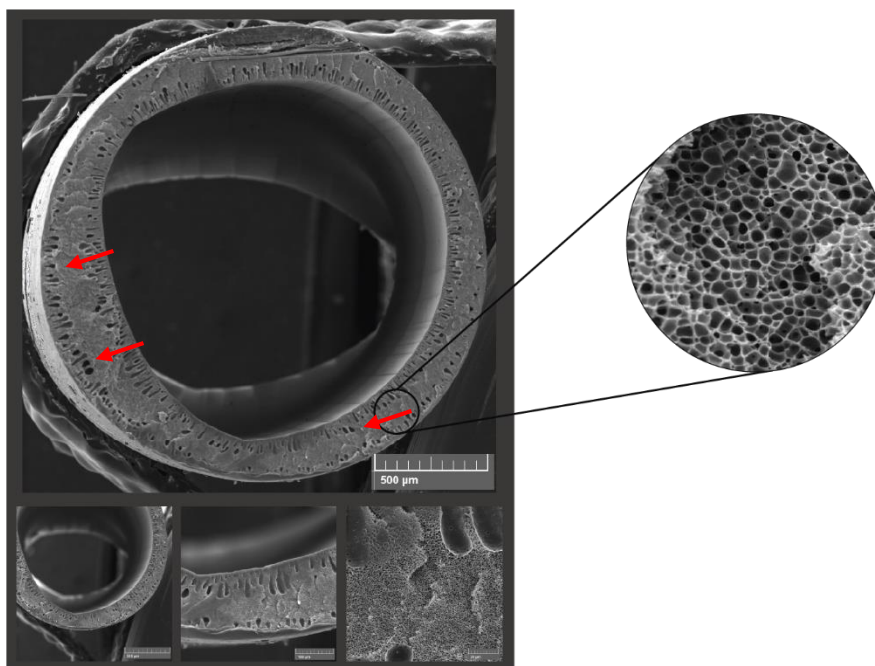


Figura 42 – Fotomicrografias de MEV da membrana de PES com 20% Basf com PVP K90.

Nas Figuras 43 a 47 estão apresentadas as membranas de polisulfona contendo 10 e 20% de argila UBM e Basf com a presença do PVP K90. A morfologia da membrana sem a presença de argila (Figura 43), é semelhante à da membrana

com o PVP K30 (Figura 33), sendo que mais uma vez foi verificado um aumento da quantidade e melhor distribuição do tamanho de poros.

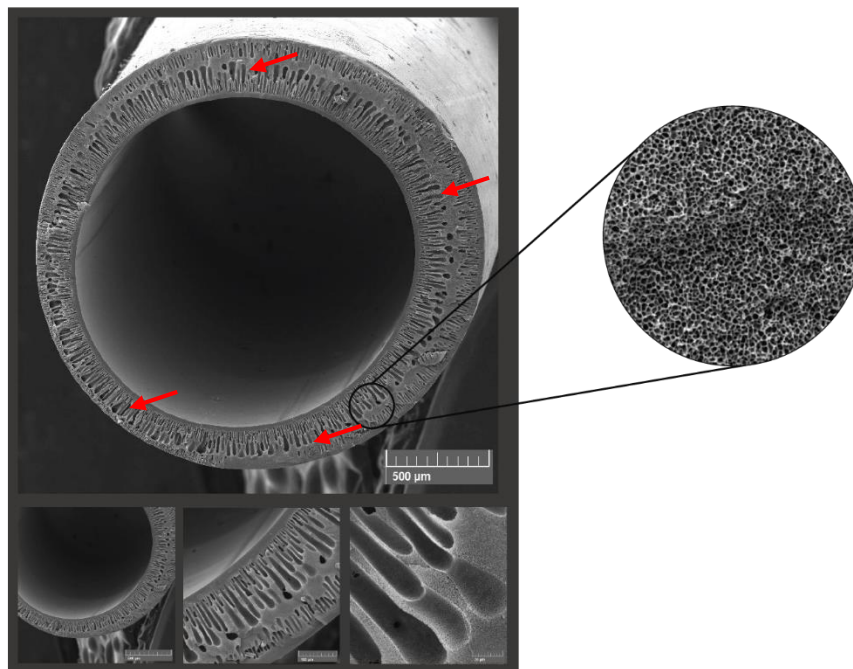


Figura 43 – Fotomicrografias de MEV da membrana de PSU com PVP K90.

Nas Figuras 44 a 47 estão ilustradas as fotomicrografias das membranas contendo os dois tipos de argilas atapulgita estudadas com as proporções de 10 e 20%. Foi visto que houve uma melhor esfericidade e homogeneidade no suporte poroso para as membranas produzidas. A quantidade e tamanho de poros também teve uma melhora quando comparado com as membranas com argila atapulgita com o PVP K30.

Quando um aditivo hidrofílico é adicionado à dispersão polimérica, a taxa de troca solvente-água no banho de coagulação aumenta na inversão de fase. Como o PVP é um polímero hidrofílico, a taxa de troca no banho de precipitação aumenta. Por outro lado, o PVP também é um polímero formador de poros solúvel em água. Assim, as membranas produzidas exibem uma estrutura com maiores e maior quantidade de vazios e “fingers” (Barzin *et al.*, 2014). Este comportamento foi tanto observado para membranas com o PVP K30 quanto com o como para o K90, sendo mais pronunciado para aquelas com o PVP K90.

Ong *et al.* (2014) estudaram o efeito de diversos tipos de PVP na matriz de PVDF/TiO₂. Foi observado que a membrana com adição de PVP obteve maiores

macrovazios quando comparado com o puro. No entanto, com o aumento da massa molar do PVP o tamanho dos macrovazios diminuiu enquanto a camada porosa se tornava maior. Os “*fingers*” também foram modificados em toda a seção transversal da membrana de PVDF/TiO₂.

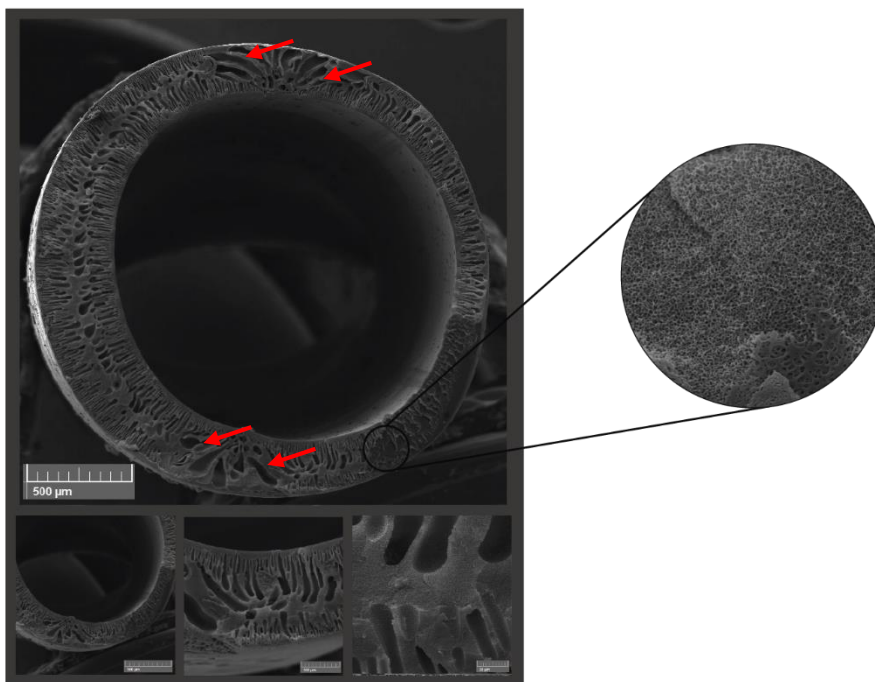


Figura 44 – Fotomicrografias de MEV da membrana de PSU com 10% UBM com PVP K90.

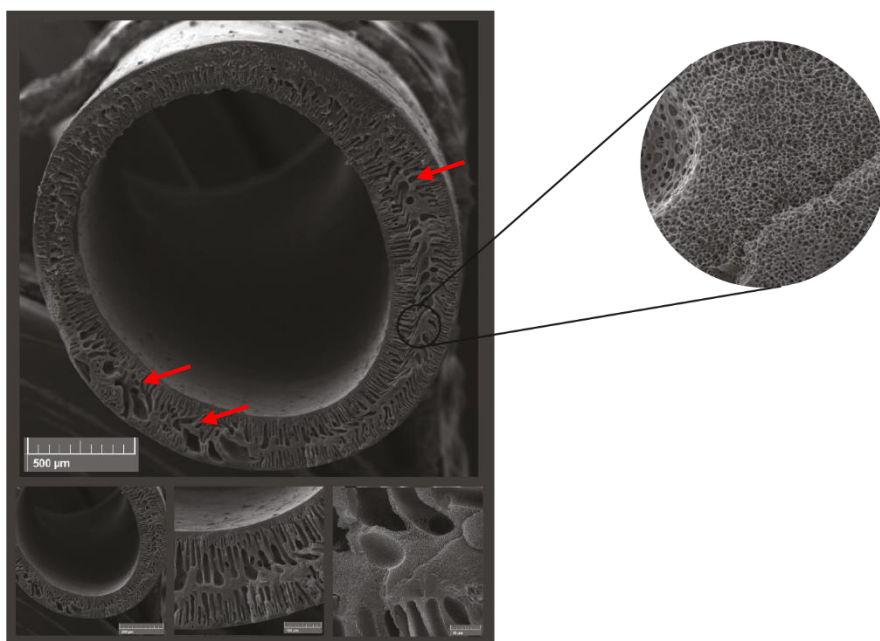


Figura 45 – Fotomicrografias de MEV da membrana de PSU com 20% UBM com PVP K90.

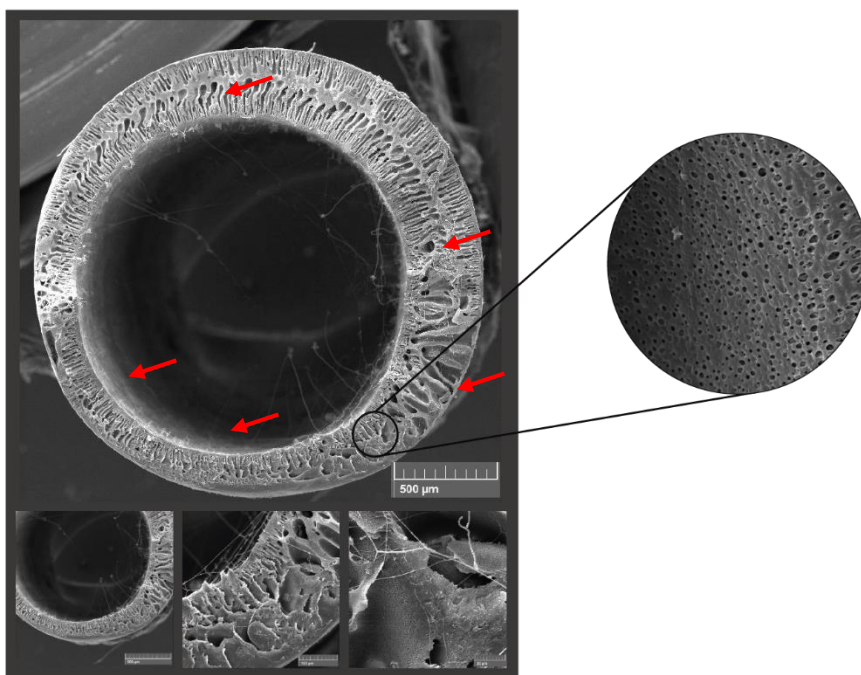


Figura 46 – Fotomicrografias de MEV da membrana de PSU com 10% Basf com PVP K90.

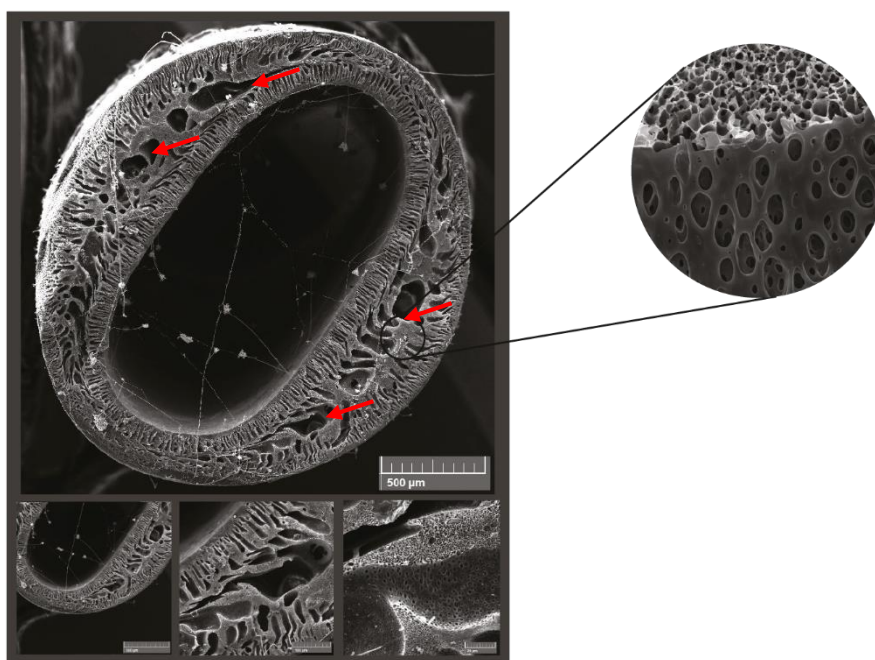


Figura 47 – Fotomicrografias de MEV da membrana de PSU com 20% Basf com PVP K90.

Com a realização deste estudo foi possível verificar que a adição de um PVP com alta massa molar (PVP K90) tem um efeito maior na morfologia da membrana em relação ao PVP de menor massa molar (PVP K30), o que confirma a importância da viscosidade da solução para o processo de inversão de fases. O aumento da viscosidade da dispersão polimérica com a adição do PVP aumenta o obstáculo

cinético na separação de fases, resultando na supressão da formação de macrovazios nas membranas de polietersulfona e polisulfona (Yoo *et al.*, 2004).

4.2.5 Propriedades Mecânicas

As Figuras 48 e 49 apresentam os ensaios mecânicos em tração para as membranas e polietersulfona e polisulfona com 10 e 20% de argila atapulgita UBM e Basf com o PVP K30.

Para ambos os polímeros foi possível observar que houve um aumento da resistência à tração em relação as membranas com os polímeros puro e com o PVP K30. Este comportamento se dá em relação a razão de aspecto mais alta das partículas de argila que podem causar uma intercalação, onde isto pode ser comprovado por DRX, entre as cadeias poliméricas da polietersulfona e da polisulfona, proporcionando assim uma melhor interação entre a superfície e o suporte poroso da membrana (Ferreira *et al.*, 2020).

Para a membrana PES + 20% Basf houve uma diminuição da resistência a tração em relação às outras membranas produzidas. Esta redução se dá a partir da morfologia obtida da membrana (Figura 31), onde no suporte poroso existe uma grande quantidade de “fingers” e macroporos em toda a seção transversal da membrana, podendo assim ter influenciado negativamente nas propriedades mecânicas (Ferreira *et al.*, 2020).

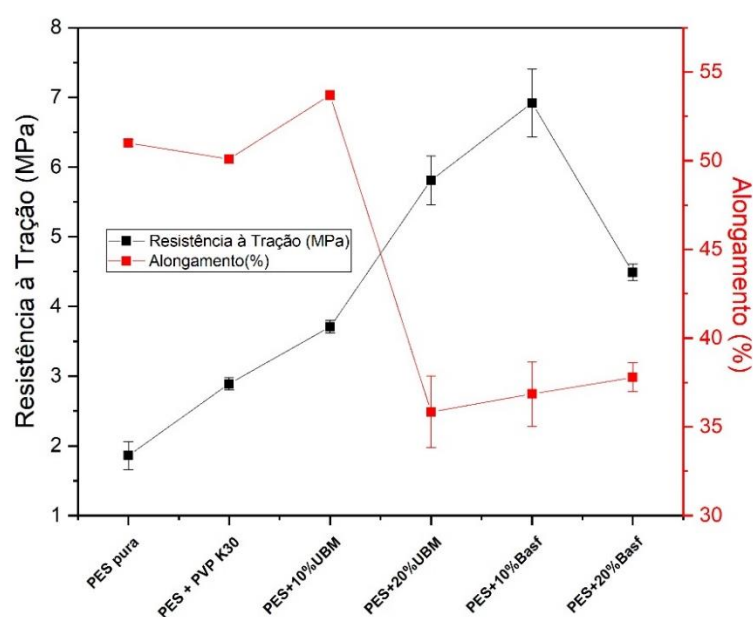


Figura 48 – Resistência a tração das membranas de polietersulfona e seus compostos com a presença do PVP K30.

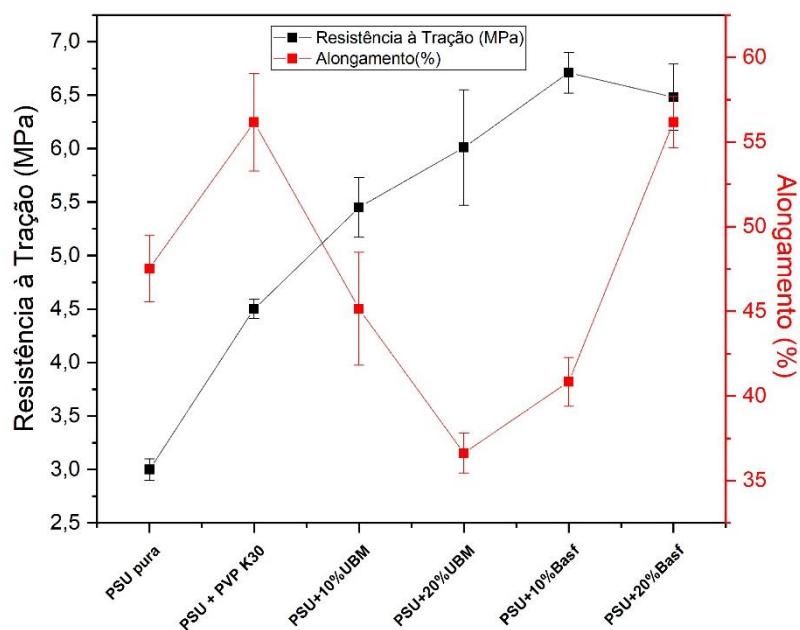


Figura 49 – Resistência a tração das membranas de polissulfona e seus compósitos com a presença do PVP K30.

As Figuras 50 e 51 apresentam os ensaios mecânicos de tração para as membranas e polietersulfona e polissulfona com 10 e 20% de argila atapulgita UBM e Basf com o PVP K90.

No geral as resistências à tração das membranas com o PVP K90 foram inferiores àquelas com PVP K30. Este comportamento é atribuído à morfologia das membranas com o PVP K90. Uma maior quantidade de poros em toda a seção transversal da membrana fez com a resistência das membranas diminuísse, apesar de ainda serem maiores do que a das membranas com o polímero puro.

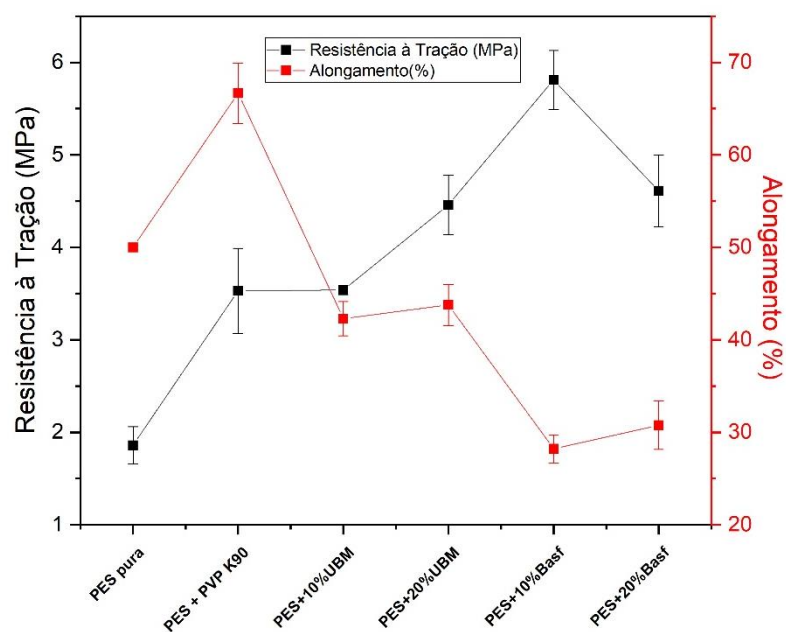


Figura 50 – Resistência a tração das membranas de polietersulfona e seus compósitos com a presença do PVP K90.

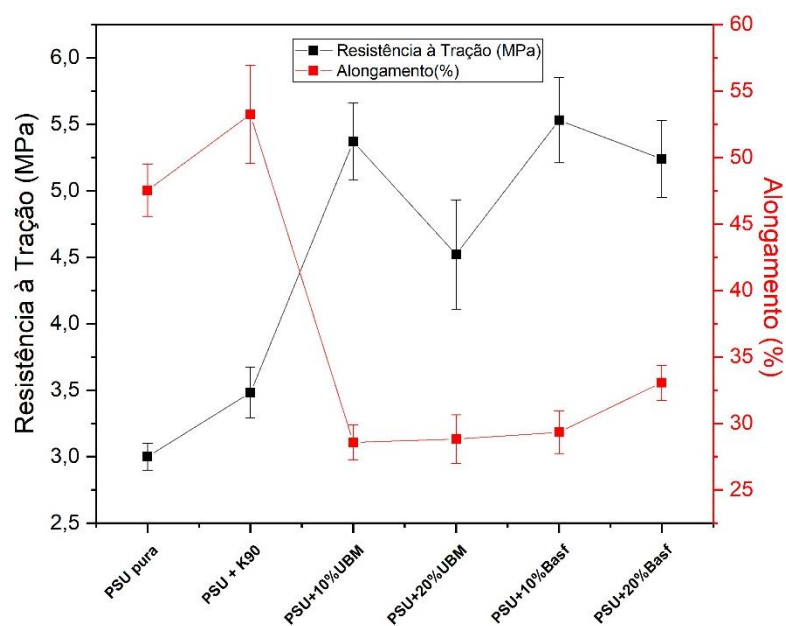


Figura 51 – Resistência a tração das membranas de polisulfona e seus compósitos com a presença do PVP K90.

4.2.6 Propriedades de Fluxo das Membranas

4.2.6.1 Fluxo com água destilada

A Figura 52 apresenta as medidas de fluxo para as membranas de polietersulfona pura e de seus compósitos aditivados com o PVP K30. As pressões

utilizadas para as medidas de fluxo foram de 0,5 e 1,0 bar. O mesmo módulo foi utilizado nos experimentos realizados com as duas pressões.

Foi observado um decaimento do fluxo para todas as membranas obtidas, o que é atribuído à hidratação e também aos efeitos da compactação da membrana com o passar do tempo do teste (Ferreira *et al.*, 2019b). O fluxo para a membrana de PES pura e PSU pura já se iniciaram quase nulos e estabilizados, e este comportamento é atribuído à baixa hidrofiliabilidade da PES e da PSU, como visto na análise de ângulo de contato (Figura 22 e 23). A compactação com o aumento da pressão também contribui para uma menor permeabilidade da membrana (Ferreira *et al.*, 2019a).

A incorporação do PVP K30 elevou o fluxo das membranas com a PES pura. A adição do PVP aumentou a permeabilidade da membrana, pois ocasiona o aumento da viscosidade da dispersão, desacelerando a taxa de troca do solvente com o não solvente durante o processo de inversão de fase, trazendo assim uma maior quantidade de poros que, conseqüentemente, influenciam na permeabilidade da membrana (Al Malek *et al.*, 2012).

As membranas que apresentaram o maior fluxo foram aquelas contendo argila, o que é atribuído à característica hidrofílica do material argiloso e à modificação provocada na morfologia das mesmas, como observado nas imagens de MEV, resultando em aumento na permeabilidade da membrana de polietersulfona. Uma característica que também pode ter afetado o fluxo é a maior quantidade de poros presente nas membranas contendo atapulgita (Marino *et al.*, 2017).

Mesmo com um maior ângulo de contato em relação às outras membranas contendo atapulgita, a membrana com 10% de atapulgita UBM apresentou o maior fluxo para as duas pressões estudadas. Confirmando que as membranas contendo 10% de argila atapulgita UBM apresentam uma maior quantidade de poros. Wang *et al.* (2015) estudaram o efeito de nanotubos de haloisita em membranas de polietersulfona e observaram que o tamanho dos poros teve efeito dominante no aumento do fluxo de água, ao invés da propriedade hidrofílica da superfície da membrana.

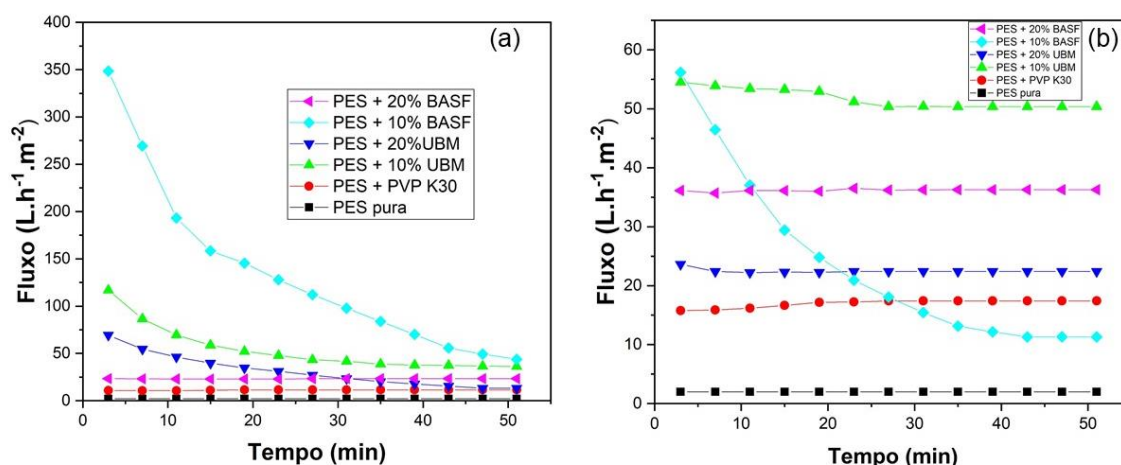


Figura 52 – Curvas de fluxo da água destilada das membranas de polietersulfona com seus respectivos compósitos com o PVP K30 sob pressão: a) 0,5 bar e b) 1,0 bar.

A Figura 53 apresenta as medidas de fluxo para as membranas de polisulfona com os compósitos produzidos com o PVP K30. As pressões utilizadas para as medidas de fluxo foram de 0,5 e 1,0 bar. Como foi observado para a PES, na PSU com a adição do PVP K30 houve um aumento quando comparado com a membrana de PSU pura.

Para todas as composições, de forma geral, é possível observar que o fluxo tende a diminuir ou permanecer constante (pressão de 1,0 bar) ao longo do tempo, esse comportamento foi observado para todos os sistemas, exceto para as membranas com 10% Basf. Mesmo com um fluxo inicial bastante elevado a membrana obteve um decaimento no fluxo muito maior do que para as outras membranas em estudo, indicando que houve um processo de hidratação da membrana, como observado por Yin, Zhu e Deng (2013). A diminuição do fluxo para as membranas ocorre devido à hidratação das mesmas e também pela pressão exercida durante a análise, fazendo com que o fluxo tenda a diminuir com o tempo.

A membrana que apresentou melhor padrão nas duas pressões foi a contendo 20% Basf. Esse comportamento era esperado devido ao baixo ângulo de contato, observado na Figura 23. É possível observar que, em todos os casos, a presença de argila aumentou o fluxo em relação à membrana de PSU pura o que foi associado à maior interação polímero/argila/solvente/aditivos que levam a uma morfologia adequada para um bom fluxo (Ghaemi *et al.*, 2011).

Para a membrana contendo 20% UBM, houve um comportamento diferente das outras membranas, para a pressão de 0,5 bar. Este aumento repentino no fluxo

pode ser atribuído ao rompimento de alguma membrana do módulo fabricado para o ensaio de fluxo.

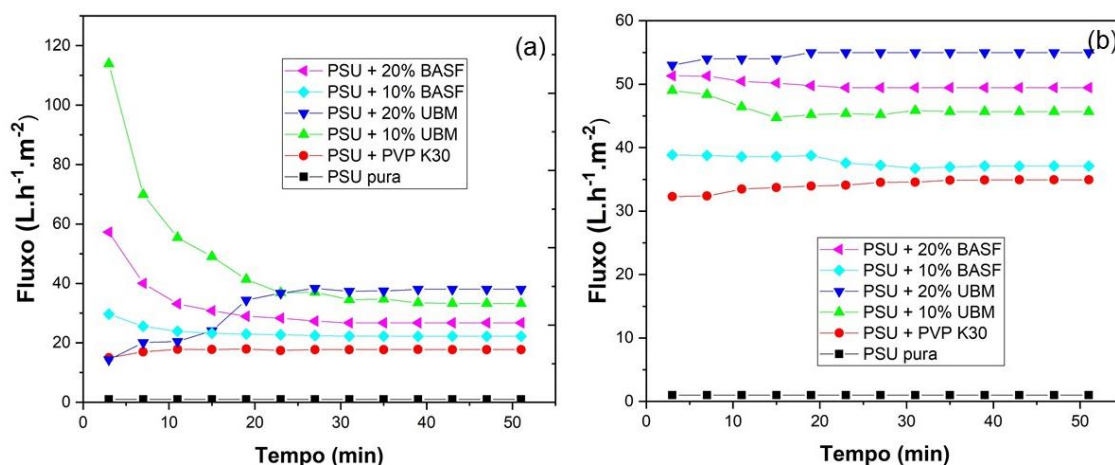


Figura 53 – Curvas de fluxo da água destilada das membranas de polisulfona com seus respectivos compósitos com o PVP K30 sob pressão: a) 0,5 bar e b) 1,0 bar.

A Figura 54 apresenta as medidas de fluxo para as membranas de polietersulfona com os compósitos produzidos com o PVP K90. Como foi observado para as membranas com o PVP K30, também houve um aumento da permeabilidade da membrana com o PVP K90 em relação a PES pura. Sendo que houve uma redução do fluxo em comparação com os módulos do PVP K30. Este comportamento também foi estudado por Chakrabarty, Ghoshal e Purkait (2008), onde foi visto que a membrana contendo o PVP com menor massa molar obteve um maior fluxo quando comparado com o PVP de alta massa molar.

Para as membranas contendo argila foi visto um comportamento semelhante ao das membranas aditivadas com o PVP K30. Sendo que o fluxo diminuiu um pouco em relação as outras membranas produzidas.

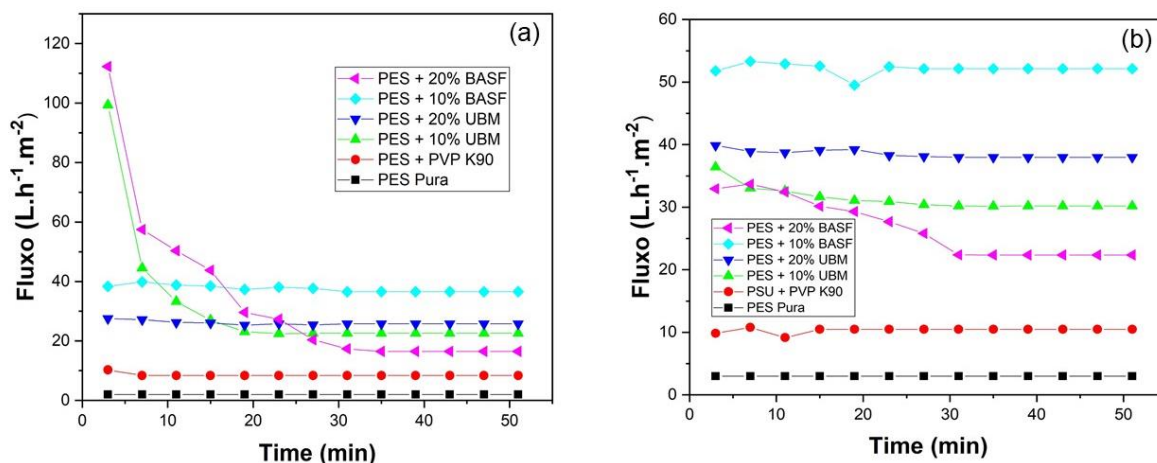


Figura 54 – Curvas de fluxo da água destilada das membranas de polietersulfona com seus respectivos compósitos com o PVP K90 sob pressão: a) 0,5 bar e b) 1,0 bar.

A Figura 55 apresenta as medidas de fluxo para as membranas de polisulfona com os compósitos aditivados com o PVP K90. Foi possível observar o mesmo comportamento estudado para as membranas de PSU com o PVP K90.

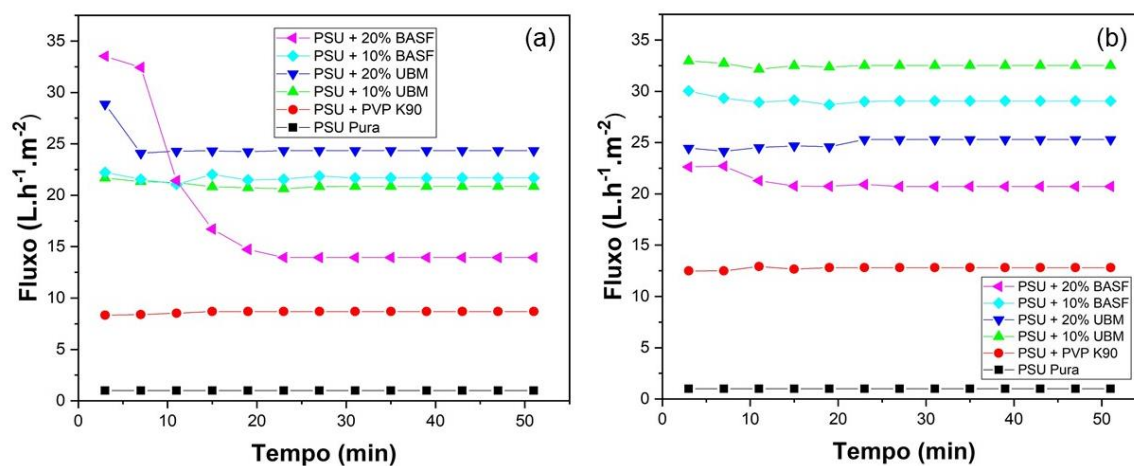


Figura 55 – Curvas de fluxo da água destilada das membranas de polisulfona com seus respectivos compósitos com o PVP K90 sob pressão: a) 0,5 bar e b) 1,0 bar.

As Figuras 56 e 57 apresentam os fluxos estabilizados para as medidas de fluxo com as membranas produzidas com o PVP K30 e o PVP K90, respectivamente. Observando os resultados para as duas pressões estudadas é notório que o fluxo para as membranas produzidas a partir da polisulfona pura é maior que para as membranas obtidas a partir da polietersulfona, o que corrobora os resultados de ângulo de contato.

Como observado por Zhang *et al.* (2014), a introdução da argila atapulgita em uma matriz de poli(fluoreto de vinilideno), levou a um maior fluxo através das

membranas. Hamid *et al.* (2011) estudaram o efeito da adição do dióxido de titânio (TiO_2) em membranas de polisulfona observaram que a introdução do TiO_2 aumentou consideravelmente o fluxo de água. A incorporação do dióxido de titânio aumentou o tamanho e a quantidade de poros e, portanto, a permeabilidade da membrana.

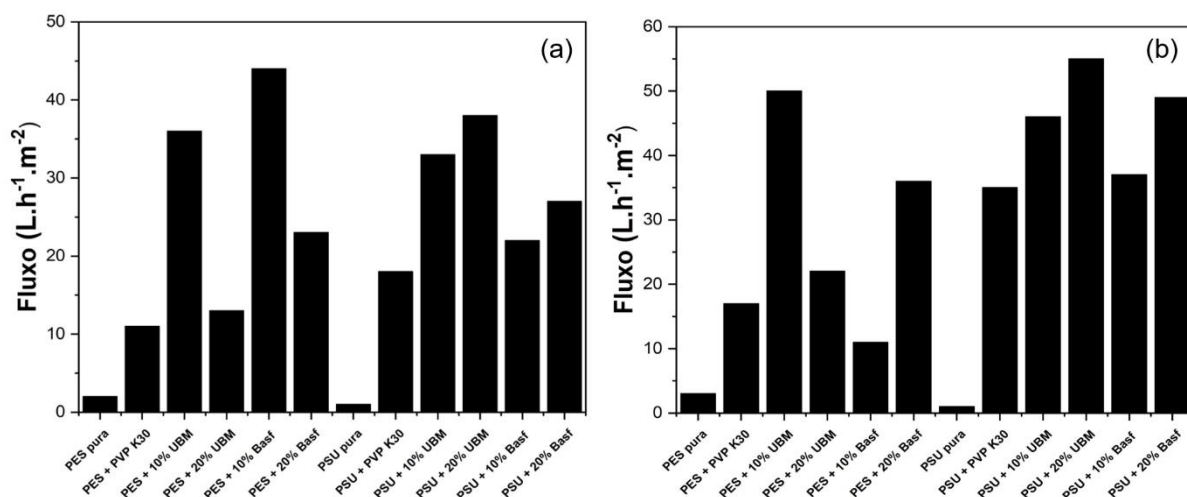


Figura 56 – Fluxos estabilizados de todas as membranas produzidas com o PVP K30 com permeação de água destilada e pressão de operação igual (a) 0,5 bar e (b) 1,0 bar.

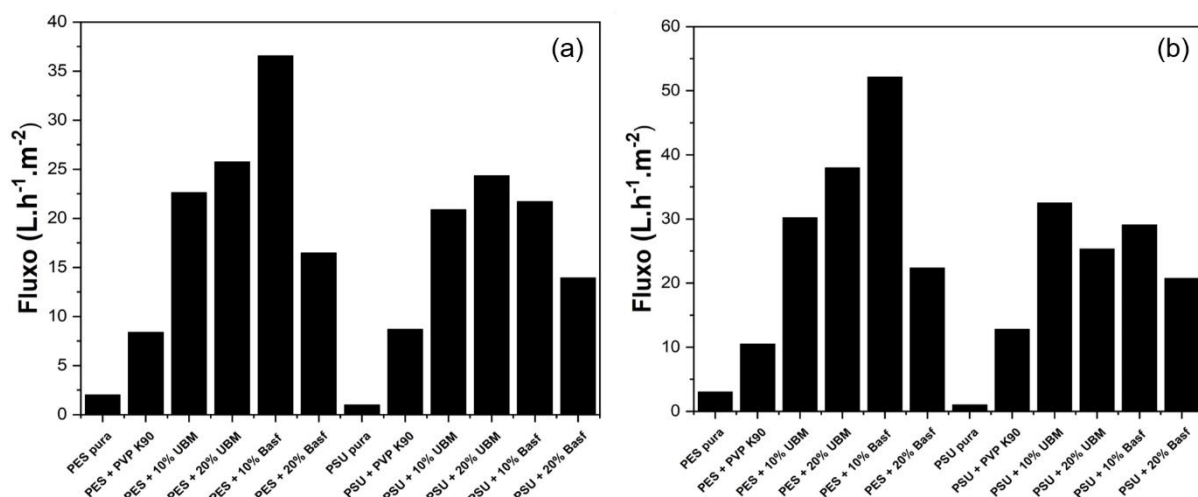


Figura 57 – Fluxos estabilizados de todas as membranas produzidas com o PVP K90 com permeação de água destilada e pressão de operação igual (a) 0,5 bar e (b) 1,0 bar.

4.2.6.2 Teste de Separação com Emulsão

Com o intuito de apresentar uma aplicação para as membranas produzidas foi utilizada uma emulsão de óleo em água, inicialmente com $300 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de óleo, onde a mesma foi produzida sob agitação em equipamento Ultra Turrax.

A Figura 58 apresenta uma micrografia obtida por MO da emulsão utilizada para as medidas de fluxo. Foi possível observar que houve uma boa homogeneidade do sistema produzido, que mostra que o equipamento e tempo de agitação adotados foram adequados para a obtenção de uma emulsão homogênea. A micrografia indica que, as gotículas de óleo apresentam um diâmetro médio de $\sim 50 \mu\text{m}$ na emulsão produzida.

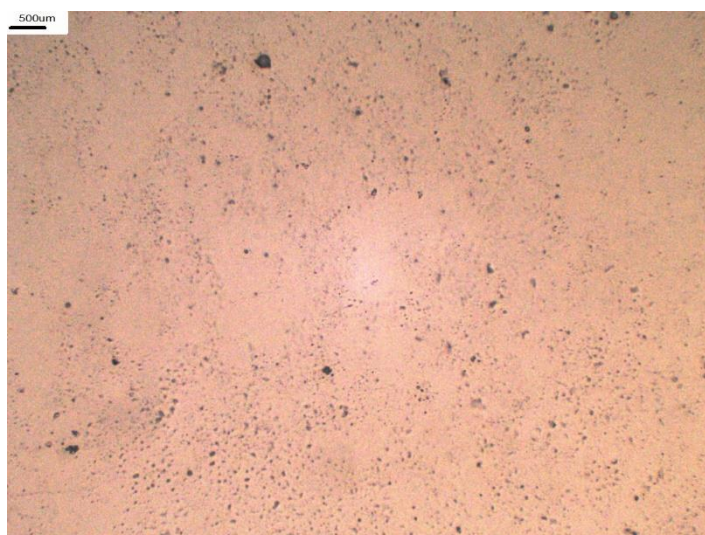


Figura 58 – Micrografia obtida por MO da emulsão de óleo em água.

A Figura 59 ilustra as medidas de fluxo para as membranas de polietersulfona e de seus compósitos com o PVP K30 (a) e PVP K90 (b). O ensaio foi realizado na pressão de 1,0 bar.

Comparando com o ensaio de fluxo com água destilada, houve um decaimento no fluxo de todas as membranas, o que era esperado, visto que as partículas de óleo tendem a se depositar na superfície e nos poros da membrana, aumentando assim o *fouling* (incrustação) restringindo o fluxo do permeado (Moghimifar, Raisi e Aroujalian, 2014; Zuo *et al.*, 2018; Santos Filho *et al.*, 2019).

A presença da argila atapulgita modificou o comportamento do fluxo através da membrana de polietersulfona. Esta modificação resultou em um fluxo estacionário em quase todo o ensaio, ou seja, o fluxo diminuiu como ocorreu para a membrana de PES pura (Ferreira *et al.*, 2019a). A membrana que obteve um maior fluxo para as medidas água/óleo foram as que continham 20% da argila Basf. O tamanho das partículas de óleo juntamente com o tamanho de poros obtidos para esta membrana proporcionou um maior fluxo. Pode também ser visto pelo ângulo de contato que a

membrana com 20% Basf o a que apresentou menor ângulo de contato, o que pode ter favorecido o maior fluxo para a emulsão oleosa.

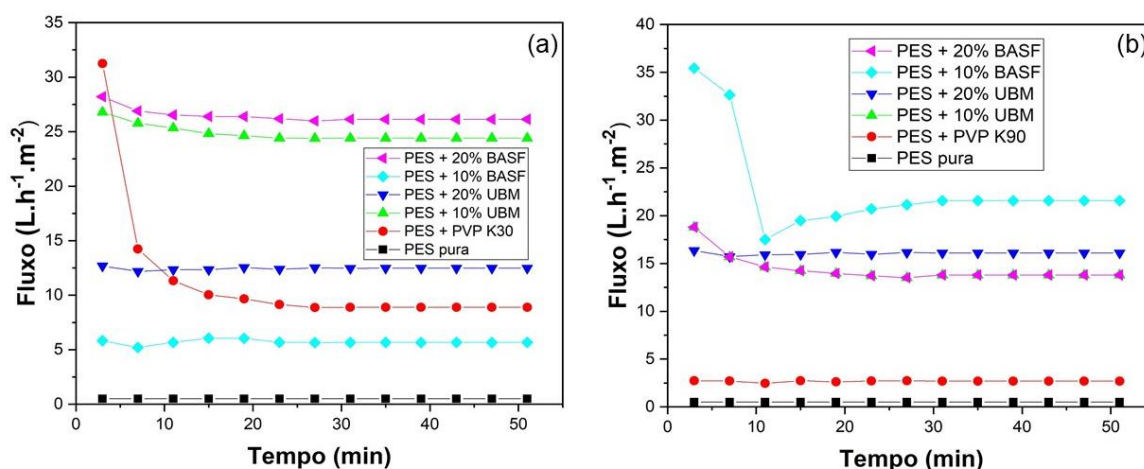


Figura 59 – Curvas de fluxo para emulsão oleosa das membranas de polietersulfona com seus respectivos compósitos sob a pressão de 1,0 bar com os dois tipos de PVP (a) K30 e (b) K90.

Na Figura 60 estão ilustradas as medidas de fluxo da emulsão óleo em água através das membranas de polisulfona e de seus respectivos compósitos com a presença do PVP K30 (a) e PVP K90 (b).

Neste ensaio, diferentemente do que ocorreu para a PES, a PSU apresentou um comportamento estacionário ao longo do tempo para as membranas com o PVP K30 (exceto para a membrana com 20% atapulgita UBM), se assemelhando às membranas contendo argila atapulgita. Este comportamento pode ser atribuído ao seu ângulo de contato, que é menor do que o apresentado pela PES pura.

Semelhante ao observado para o fluxo de água, observa-se que a argila favoreceu ao aumento do mesmo. Comparando as medidas de fluxo de água destilada aos fluxos obtidos com a emulsão óleo em água, percebe-se que a emulsão apresentou valores menores. Acredita-se que esse comportamento resulte da incrustação de óleo nos poros das membranas, provocando *fouling* ao longo do tempo (Moghimifar, Raisi e Aroujalian, 2014; Zuo *et al.*, 2018; Santos Filho *et al.*, 2019), tal como observado com as membranas de polietersulfona. Outra possibilidade é que partículas existentes no petróleo bruto, tenham se depositado nos poros da membrana.

O desempenho das membranas foi afetado pela incorporação e teor de argila, visto que, quanto maior o teor de argila, maior o fluxo através das membranas, como

também reportado por Ma *et al.* (2012). Esse comportamento é atribuído à característica hidrofílica da argila e a porosidade da membrana.

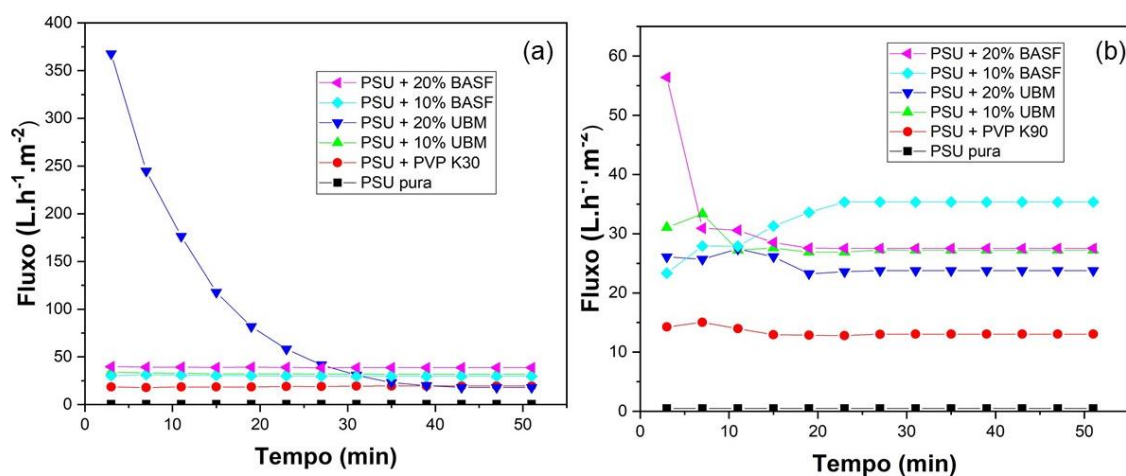


Figura 60 – Curvas de fluxo para emulsão oleosa das membranas de polisulfona com seus respectivos compósitos sob a pressão de 1,0 bar com os dois tipos de PVP (a) K30 e (b) K90.

As membranas contendo argila apresentaram um maior fluxo do que a membrana de polisulfona pura, evidenciando a propriedade *anti-fouling* que a atapulgita presente na superfície proporcionou à membrana produzida, comportamento este também observado por Moghimifar, Raisi e Aroujalian (2014), quando investigaram o efeito da introdução do TiO_2 na matriz de polietersulfona e que foi interpretado como sendo resultado de uma redução da incrustação na superfície da membrana.

Ong *et al.* (2014) estudaram a diminuição do fluxo em relação ao aumento da massa molar do PVP pode ser atribuída à rápida formação de uma camada de óleo na superfície dos poros da membrana, o que levou a redução do fluxo para o sistema PVDF/PVP.

Na Figura 61 estão apresentados os fluxos estabilizados para as membranas de polietersulfona e polisulfona e de seus respectivos compósitos. O mesmo comportamento obtido para o fluxo de água destilada foi observado para as medidas de fluxo com emulsão. As membranas de polisulfona e os seus compósitos foram as que apresentaram o maior fluxo final no ensaio, tanto para o PVP K30 como para o PVP K90, corroborando com os testes de ângulo de contato.

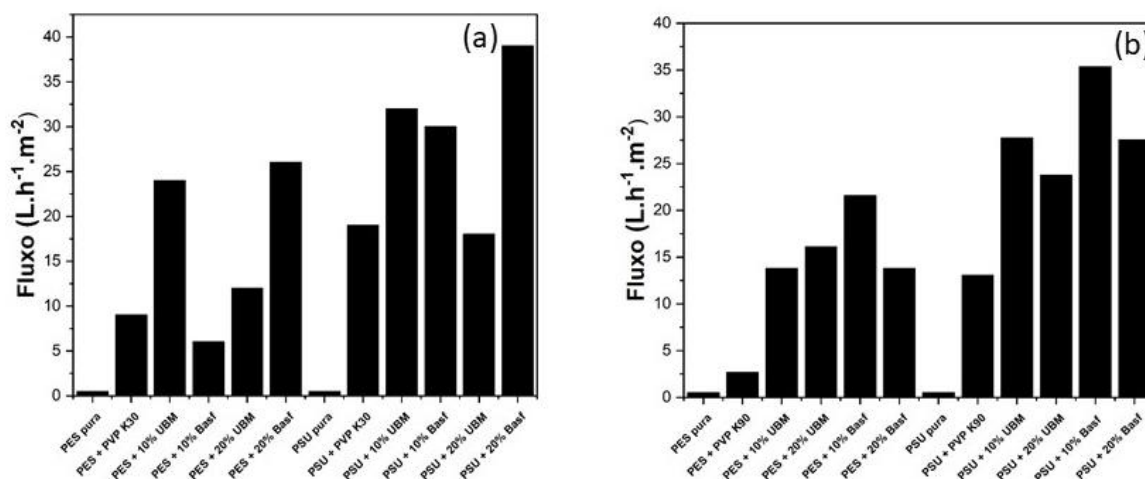


Figura 61 – Fluxos estabilizados de todas as membranas produzidas com o PVP K30 (a) e PVP K90 (b) com permeação da emulsão oleosa e pressão de operação igual a 1,0 bar.

4.2.7 Análise do Permeado

O processo de microfiltração por meio de membranas de fibra oca produz como resultado o permeado. A Tabela 11 apresenta os valores de turbidez dos permeados coletados no ensaio de medida de fluxo com emulsão para as membranas com o PVP K30. Para as membranas com os polímeros puros não foi possível obter a análise do permeado, devido ao baixo fluxo.

Para essa análise, utilizou-se uma concentração da emulsão em torno $300 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. A turbidez do permeado através da membrana de PES + PVP K30 sofreu uma redução de 77,0% e a PSU + PVP K30 uma redução de 90,0% em relação à da emulsão na alimentação. A introdução da argila provocou decréscimo ainda mais acentuado na turbidez dos permeados, indicando que as membranas de compósitos PES/argila são bem mais seletivas. Todas as membranas contendo argila, independente do teor e identidade da argila, apresentaram redução na turbidez do permeado maior do que 99,0% em relação à emulsão na alimentação. Mostrando que a incorporação da argila tornou o sistema muito mais seletivo na separação da emulsão.

Kusworo *et al.* (2019) estudaram o efeito da incorporação de zeólita em membranas de polietersulfona, utilizadas na separação de emulsões de óleo em água. Observaram uma redução em torno de 75% na turbidez dos permeados através das membranas de PES pura e, com a introdução da zeólita na matriz polimérica esta

redução aumentou para 95,0%. Este comportamento foi atribuído à uma diminuição dos poros a partir do recozimento térmico e da zeólita introduzida na solução.

O excelente resultado para as membranas contendo atapulgita ser atribuído à redução no tamanho de poros, juntamente com a modificação na hidrofiliabilidade da superfície da membrana (Zhang *et al.*, 2014). Esse tipo de argila é utilizado na remoção de óleo em diversos setores, podendo ter levado ao significativo aumento na redução da turbidez observado no permeado da emulsão. Os resultados indicam que quanto maior a quantidade de atapulgita maior a eficiência da membrana de polisulfona para a aplicação de separação água/petróleo.

Tabela 11 – Análise da turbidez do permeado para as membranas produzidas com o PVP K30 a partir dos testes de fluxo com a emulsão oleosa.

Membrana	Alimentação (NTU)	Turbidez (NTU)	% de redução do NTU
PES pura	135	--	--
PES + PVP K30	135	31,8	77,0
PES + 10% UBM	135	0,08	>99,0
PES + 20% UBM	135	0,16	>99,0
PES + 10% BASF	135	1,18	>99,0
PES + 20% BASF	135	0,65	>99,0
PSU pura	126	--	--
PSU + PVP K30	126	11,7	90,0
PSU + 10% UBM	135	1,99	98,0
PSU + 20% UBM	220	1,18	>99,0
PSU + 10% BASF	135	0,47	>99,0
PSU + 20% BASF	135	0,82	>99,0

A Tabela 12 apresenta os valores de turbidez obtidos dos permeados coletados no ensaio de medida de fluxo com emulsão para as membranas com o PVP K90. A redução da turbidez ocorreu da mesma forma para as membranas com o PVP

K30, sendo que o K30 obteve uma maior redução do NTU. A adição de ambos os PVP levaram a membranas com maior seletividade, aquelas aditivadas com o PVP K90 (maior massa molar) apresentaram seletividade um pouco menor do que as contendo o PVP K30 (Ong *et al.*, 2014). Esta teoria também pode explicar o baixo fluxo para essas membranas.

Tabela 12 – Análise da turbidez do permeado para as membranas produzidas a partir do PVP K90 a partir dos testes de fluxo com a emulsão oleosa.

Membrana	Alimentação (NTU)	Turbidez (NTU)	% de redução do NTU
PES pura	110	--	--
PES + PVP K90	110	10,5	90,0
PES + 10% UBM	110	1,76	98,0
PES + 20% UBM	110	2,08	98,0
PES + 10% BASF	110	2,05	98,0
PES + 20% BASF	110	1,51	98,0
PSU pura	110	--	--
PSU + PVP K90	110	13,33	88,0
PSU + 10% UBM	110	5,39	95,0
PSU + 20% UBM	110	1,94	98,0
PSU + 10% BASF	110	4,56	96,0
PSU + 20% BASF	110	5,49	95,0

A Figura 62 apresenta a emulsão com 300 mg.L⁻¹ de petróleo, junto com o permeado coletado. É possível observar que houve uma redução significativa nas gotículas de óleo, corroborando os resultados de seletividade. Segundo a literatura (Li *et al.*, 2016; Zhang *et al.* 2014), a atapulgita possui um grande potencial para ajudar na separação e tratamento de emulsões oleosas. Trazendo assim melhoria nas propriedades de fluxo, permeabilidade e resistência para a membranas de polietersulfona e polisulfona.

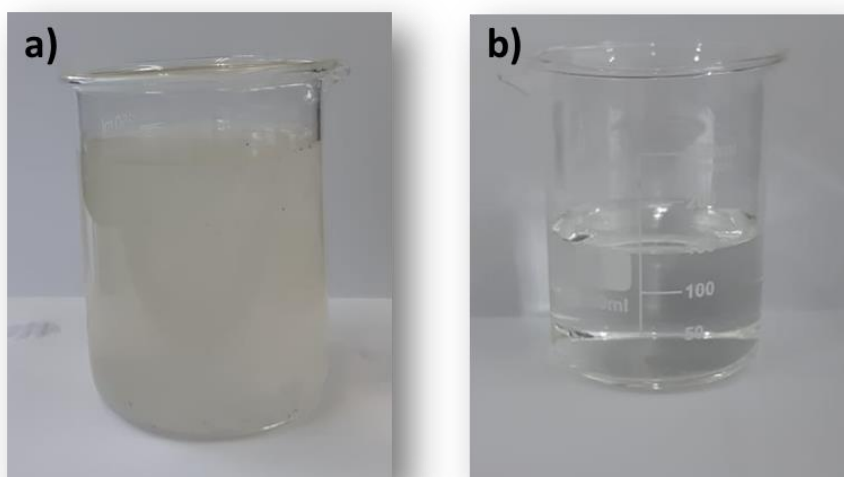


Figura 62 – Fotos das amostras: (a) emulsão da alimentação e (b) permeado, membrana PSU+10%UBM a 1,0 bar.

5 CONCLUSÕES

As membranas de fibra oca simples de polietersulfona e polisulfona contendo 10 e 20% de atapulgita (UBM e Basf) e dois tipos de PVP (K30 e K90) foram produzidas pela técnica de extrusão a frio por imersão precipitação. A partir da obtenção das membranas verificou-se que:

- Houve um aumento da viscosidade da dispersão com a introdução do PVP K90 em comparação com o PVP K30. Já a presença com a argila obteve-se uma maior viscosidade para as dispersões contendo a argila Basf em comparação com a UBM.
- A partir das análises de DRX foi observada uma possível intercalação do polímero nas lamelas da argila para os compósitos contendo 10% de UBM e Basf. Já para as membranas com 20% de argila, picos característicos da atapulgita apareceram evidenciando a formação de um microcompósito. A adição do PVP K90 em relação ao K30 modificou a estrutura cristalina da PES e da PSU.
- A hidrofiliabilidade das membranas para os dois polímeros aumentou com a introdução da argila atapulgita, verificada por meio das medidas de ângulo de contato. As membranas com argila Basf apresentaram uma maior hidrofiliabilidade. A maior massa molar do PVP K90 influenciou diretamente a hidrofiliabilidade das membranas produzidas.
- As fotomicrografias de MEV ilustraram que a argila e o tipo de PVP alteraram a morfologia das membranas de PES e PSU, ou seja, o tamanho e a uniformidade dos “*fingers*” e macroporos e o aumento da porosidade.
- Os resultados das medidas de fluxo corroboraram com as análises de ângulo de contato e MEV, isto é, maior fluxo para as membranas com atapulgita e os dois tipos de PVP. As membranas com o PVP K30 obtiveram um fluxo mais elevado na presença do óleo.
- As membranas com argila atapulgita apresentaram uma maior seletividade, ou seja, redução maior que 99 % do NTU, evidenciando que a argila influenciou diretamente nas propriedades de barreira para a emulsão de óleo em água, com o aumento da quantidade e redução no tamanho de poros.

Assim fica evidente que a adição da argila atapulgita (UBM e Basf) e do PVP (K30 e K90) alterou as características de hidrofiliicidade, permeabilidade e morfologia das membranas de polietersulfona e polisulfona.

Como consideração final da pesquisa pode-se concluir que as membranas com o de polietersulfona com argila atapulgita obtiveram uma melhor seletividade quando aplicada para o processo de separação óleo/água. Sendo assim, pode-se recomendar a utilização destas membranas para uma aplicação industrial no âmbito do tratamento de efluentes.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHO FUTUROS

- Avaliar a influência do teor do PVP nas matrizes de polietersulfona e polisulfona para a produção de membranas na forma de fibra oca.
- Introduzir o PVP no líquido interno junto com a água e o solvente.
- Modificar a aplicação das membranas, por exemplo usando o índigo *blue*.
- Utilizar novos aditivos na produção de membranas, tais como: PEG (polietilenoglicol) e o LiCl.
- Analisar a produção de blendas com a polietersulfona e polisulfona para produção de membranas.
- Estudar os parâmetros e as condições para obtenção da membrana de fibra oca de dupla camada.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDEL-KARIM, A.; GAD-ALLAH, T. A.; EL-KALLINY, A. S.; AHMED, S. I.; SOUAYA, E. R.; BADAWY, M. I.; ULBRICHT, M. Fabrication of modified polyethersulfone membranes for wastewater treatment by submerged membrane bioreactor. **Separation and Purification Technology**, v. 175, p. 36-46, 2017.

ABDELRASOUL, A.; DOAN, H.; LOHI, A.; CHENG, C. H. Morphology control of polysulfone membranes in filtration processes: a critical review. **ChemBioEng Reviews**, v. 2, n. 1, p. 22-43, 2015.

AERTS, P.; VAN HOOFF, E.; LEYSEN, R.; VANKELECOM, I. F. J.; JACOBS, P. A. Polysulfone-Aerosil composite membranes Part 1. The influence of the addition of Aerosil on the formation process and membrane morphology. **Journal of Membrane Science**, v. 176, p. 63-73, 2000.

AHMAD, A. L.; ABDULKRIM, A. A.; SHAFIE, Z. M. H. M.; OOI, B. S. Fouling evaluation of PES/ZnO mixed matrix hollow fiber membrane. **Desalination**, v. 403, p. 53-63, 2017.

AHMAD, A. L.; PANG, W. Y.; SHAFIE, Z. M. H. M.; ZAULKIFLEE, N. D. PES/PVP/TiO₂ mixed matrix hollow fiber membrane with antifouling properties for humic acid removal. **Journal of Water Process Engineering**, v. 31, p. 100827, 2019.

AL MALEK, S. A.; SEMAN, M. A.; JOHNSON, D.; HILAL, N. Formation and characterization of polyethersulfone membranes using different concentrations of polyvinylpyrrolidone. **Desalination**, v. 288, p. 31-39, 2012.

ANADÃO, P.; SANTIS, H. S.; MONTES, R. R.; WIEBECK, H. Behavior of polysulfone composite and nanocomposite membranes under hypochlorite ageing. **Materials Research Express**, v. 5, n. 5, p. 055006, 2018.

ANADÃO, P.; SATO, L. F.; WIEBECK, H.; VALENZUELA-DÍAZ, F. R. Montmorillonite as a component of polysulfone nanocomposite membranes. **Applied Clay Science**, v. 48, n. 1-2, p. 127-132, 2010.

AURILIA, M.; SORRENTINO, L.; SANGUIGNO, L.; IANNACE, S. Nanofilled polyethersulfone as matrix for continuous glass fibers composites: mechanical properties and solvent resistance. **Advances in Polymer Technology**, v. 29, p. 146-160, 2010.

BAKER, R. W. **Membrane Technology and Applications**. Second Edition. United Kingdom: John Wiley & Sons, *Inc.*, 2004. ISBN 0071354409.

BARZIN, J.; MADAENI, S. S.; MIRZADEH, H.; MEHRABZADEH, M. Effect of polyvinylpyrrolidone on morphology and performance of hemodialysis membranes prepared from polyether sulfone. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 92, n. 6, p. 3804-3813, 2004.

BENOBEIDALLAH, B.; BENHAMIDA, A.; DORIGATO, A.; SOLA, A.; MESSORI, M.; PEGORETTI, A. Structure and Properties of Polyamide 11 Nanocomposites Filled with Fibrous Palygorskite Clay. **Journal of Renewable Materials**, v. 7, n. 1, p. 89102, 2019.

BEYGMOHAMMDI, F.; KAZEROUNI, H. N.; JAFARZADEH, Y.; HAZRATI, H.; YEGANI, R. Preparation and characterization of PVDF/PVP-GO membranes to be used in MBR system. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 154, p. 232-240, 2020.

BHARDWAJ, V.; MACINTOSH, A.; SHARPE, I. D.; GORDEYEV, S. A.; SHILTON, S. J. Polysulfone hollow fiber gas separation membranes filled with submicron particles. **Annals of the New York Academy of Sciences**, v. 984, n. 1, p. 318-328, 2003.

BIANCO, G.; SOLDI, M. S.; PINHEIRO, E. A.; PIRES, A. T. N.; GEHLEN, M. H.; SOLDI, V. Thermal stability of poly (N-vinyl-2-pyrrolidone-co-methacrylic acid) copolymers in inert atmosphere. **Polymer Degradation and Stability**, v. 80, n. 3, p. 567-574, 2003.

BILDYUKEVICH, A. V.; PLISKO, T. V.; LIUBIMOVA, A. S.; VOLKOV, V. V.; USOSKY, V. V. Hydrophilization of polysulfone hollow fiber membranes via addition of polyvinylpyrrolidone to the bore fluid. **Journal of Membrane Science**, v. 524, p. 537-549, 2017.

CHAKRABARTY, B.; GHOSHAL, A. K.; PURKAIT, M. K. Preparation, characterization and performance studies of polysulfone membranes using PVP as an additive. **Journal of Membrane Science**, v. 315, n. 1-2, p. 36-47, 2008.

CHEN, L.; LIU, K.; JIN, T. X.; CHEN, F.; FU, Q. Rod like attapulgite/poly (ethylene terephthalate) nanocomposites with chemical bonding between the polymer chain and the filler. **eXpress Polymer Letters**, v. 6, n. 8, p. 629-38, 2012.

COELHO, A. C. V.; SOUZA SANTOS, P.; SOUZA SANTOS, H. Argilas especiais: o que são, caracterização e propriedades. **Química Nova**, v. 30, n. 1, p. 146-152, 2007.

COSTA, J. A. S.; SARMENTO, V. H.; ROMÃO, L. P.; PARANHOS, C. M. Removal of polycyclic aromatic hydrocarbons from aqueous media with polysulfone/MCM-41 mixed matrix membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 601, p. 117912, 2020.

DENG, Y.; LI, Y. Surface-Bound Humic Acid Increased Propranolol Sorption on Fe₃O₄/Attapulgite Magnetic Nanoparticles. **Nanomaterials**, v. 10, n. 2, p. 1-15, 2020.

DORNELAS, C. B.; RESENDE, D. K.; TAVARES, M. I. B.; GOMES, A. S.; CABRAL, L. M. Preparação e avaliação reacional de nanocompósitos de PVP K-30-montmorilonita (natural e organicamente modificada) por difração de raios X. **Polímeros**, v. 18, n. 2, p. 187-192, 2008.

EBEWEL, R. O. **Polymer science and technology**. Florida: CRC Press LLC, 1996. ISBN 9780849389399.

FARIA, P. C.; MARTIN, A. A.; ALVES, N. P. Characterization Infrared (IR) and Surface electron microscopy (SEM) of asymmetric membranes based on Poly (acrylonitrile-co-vinyl acetate). **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 22, n. 1, 2017.

FERNANDES, P. M.; MEDEIROS, K. M. D.; ARAÚJO, E. M.; ARAUJO, B. A.; SANTOS FILHO, E. A. D. Membranas de polisulfona/argila: influência de diferentes argilas na propriedade de barreira. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 23, 2018.

FERREIRA, N. L.; HOCHHEIM, B. P.; LOURENÇO, F. M. D. O.; OLIVEIRA, C. F.; SILVA, A. T. L.; SILVA, T. M. Comparação entre os tratamentos por esgotamento e membrana para a água ácida proveniente de refinaria de petróleo. **The Journal of Engineering and Exact Sciences**, v. 4, n. 1, p. 143-152, 2018.

FERREIRA, R. S. B.; OLIVEIRA, S. S. L.; LEITE, A. M. D.; ARAÚJO, E. M.; LIRA, H. L. Modificação da morfologia de membrana de polietersulfona a partir da presença de argila montmorilonita. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v.11, n. 3, 2016.

FERREIRA, R. S. B.; OLIVEIRA, S. S. L.; LEITE, A. M. D.; ARAÚJO, E. M.; LIRA, H. L.; MEDEIROS, K. M. Membranas de fibra oca de polietersulfona: efeito do líquido interno e da adição de argila. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 24, n. 1, 2019.

FERREIRA, R. S. B.; OLIVEIRA, S. S. L.; SALVIANO, A. F.; ARAÚJO, E. M.; LEITE, A. M. D.; LIRA, H. L. Polyethersulfone Hollow Fiber Membranes Developed for Oily Emulsion Treatment. **Materials Research**, v. 22, p. 1-8, 2019a.

FERREIRA, R. S. B.; SALVIANO, A. F.; OLIVEIRA, S. S. L.; ARAÚJO, E. M.; MEDEIROS, V. N.; LIRA, H. L. Treatment of Effluents from the Textile Industry through Polyethersulfone Membranes. **Water**, v. 11, n. 12, p. 2540, 2019b.

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.

GOOSEN, M. F. A.; SABLANI, S. S.; AL-HINAI, H.; AL-OBEIDANI, S.; AL-BELUSHI, R.; JACKSON, A. Fouling of reverse osmosis and ultrafiltration membranes: a critical review. **Separation Science and Technology**, v. 39, n. 10, p. 2261-2297, 2005.

GUILLEN, G. R.; PAN, Y.; LI, M.; HOEK, E. M. Preparation and characterization of membranes formed by nonsolvent induced phase separation: a review. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 50, n. 7, p. 3798-3817, 2011.

HABERT, A. C.; BORGES, C. P.; NOBREGA, R. **Processos de separação por membranas**. Rio de Janeiro: Editora E-papers, 2006. ISBN 857650085X.

HADEN, W. L. JR. **Attapulгите: properties and uses: in Clays and Clay Minerals**. New York: Pergamon Press, p. 284-290, 1963.

HAMID, N. A. A.; ISMAIL, A. F.; MATSUURA, T.; ZULARISAM, A. W.; LAU, W. J.; YULIWATI, E.; ABDULLAH, M. S. Morphological and separation performance study of polysulfone/titanium dioxide (PSF/TiO₂) ultrafiltration membranes for humic acid removal. **Desalination**, 273, n. 1, p. 85-92, 2011.

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.

HIGUCHI, A.; SHIRANO, K.; HARASHIMA, M.; YOON, B. O.; HARA, M.; HATTORI, M.; IMAMURA, K. Chemically modified polysulfone hollow fibers with vinylpyrrolidone having improved blood compatibility. **Biomaterials**, v. 23, n. 13, p. 2659-2666, 2002.

HILAL, N.; ISMAIL, A. F.; WRIGHT, C. J. **Membrane Fabrication**. New York: CRC Press, Taylor and Francis Group, 2015.

HO, W.; SIRKAR, K. **Membrane handbook**. New York: Springer Science & Business Media, 2012. ISBN 9781461535485.

HOFFMANN, C.; SILAU, H.; PINELO, M.; WOODLEY, J. M.; DAUGAARD, A. E. Surface modification of polysulfone membranes applied for a membrane reactor with immobilized alcohol dehydrogenase. **Materials Today Communications**, v. 14, p. 160-168, 2018.

HUANG, H. L.; YANG, S. Filtration characteristics of polysulfone membrane filters. **Journal of Aerosol Science**, v. 37, n. 10, p. 1198-1208, 2006.

HU, F.; LI, T.; ZHONG, F.; WEN, S.; ZHENG, G.; GONG, C.; QIN, C.; LIU, H. Preparation and properties of chitosan/acidified attapulgite composite proton exchange membranes for fuel cell applications. **Journal of Applied Polymer Science**, p. 49079, 2020.

JUNAIDI, N. F. D.; OTHMAN, N. H.; SHAHRUDDIN, M. Z.; ALIAS, N. H.; LAU, W. J.; ISMAIL, A. F. Effect of graphene oxide (GO) and polyvinylpyrrolidone (PVP) additives on the hydrophilicity of composite polyethersulfone (PES) membrane. **Malaysian Journal of Fundamental and Applied Sciences**, v. 15, n. 3, p. 361-366, 2019.

KHULBE, K. C.; FENG, C. Y.; MATSUURA, T. **Synthetic polymeric membranes: characterization by atomic force microscopy**. Berlin: Springer Science & Business Media, 2007. ISBN 3540739937.

KOCZKUR, K. M.; MOURDIKOU DIS, S.; POLAVARAPU, L.; SKRABALAK, S. E. Polyvinylpyrrolidone (PVP) in nanoparticle synthesis. **Dalton Transactions**, v. 44, n. 41, p. 17883-17905, 2015.

KUSWORO, T. D.; ARIYANTI, N.; UTOMO, D. P. Effect of nano-TiO₂ loading in polysulfone membranes on the removal of pollutant following natural-rubber wastewater treatment. **Journal of Water Process Engineering**, v. 35, p. 101190, 2020.

KUSWORO, T. D.; ARIYANTI, N.; UTOMO, D. P. Improvement in nano-hybrid membrane PES–nanosilica performance using ultra violet irradiation and acetone–ethanol immersion for produced water treatment. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 16, n. 2, p. 973-986, 2019.

LABAHN, D.; MIX, R.; SCHÖNHALS, A. Dielectric relaxation of ultrathin films of supported polysulfone. **Physical Review E**, v. 79, n. 1, p. 011801, 2009.

LEO C. P.; CATHIE LEE, W. P.; AHMAD, A. L.; MOHAMMAD, A. W. Polysulfone membranes blended with ZnO nanoparticles for reducing fouling by oleic acid. **Separation and Purification Technology**, v. 89, p. 51–56, 2012.

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.

LI, J.; XU, C.; ZHANG, Y.; WANG, R.; ZHA, F.; SHE, H. Robust superhydrophobic attapulgite coated polyurethane sponge for efficient immiscible oil/water mixture and emulsion separation. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 4, n. 40, p. 15546-15553, 2016.

LI, N. N.; FANE, A. G.; HO, W. W.; MATSUURA, T. **Advanced membrane technology and applications**. John Wiley & Sons, 2011. ISBN 9780471731672.

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

LIU, H.; CHEN, T.; CHANG, D.; CHEN, D.; QING, C.; XIE, J.; FROST, R. L. The difference of thermal stability between Fe-substituted palygorskite and Al-rich palygorskite. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 111, n. 1, p. 409-415, 2013.

LOW, Z. X.; WANG, Z.; LEONG, S.; RAZMJOU, A.; DUMÉE, L. F.; ZHANG, X.; WANG, H. Enhancement of the antifouling properties and filtration performance of poly (ethersulfone) ultrafiltration membranes by incorporation of nanoporous titania nanoparticles. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 54, n. 44, p. 11188-11198, 2015.

LUITEN, M. W. J.; RAAIJMAKERS, M. J. T.; WINNUBST, L.; BOR, T. C.; WESSLING, M.; NIJMEIJER, A.; BENES, N. E. Towards a generic method for inorganic porous hollow fibers preparation with shrinkage-controlled small radial dimensions, applied to Al₂O₃, Ni, SiC, stainless steel, and YSZ. **Journal of Membrane Science**, v. 407-408, p. 155-163, 2012.

LUZ, A. B.; LINS, F. A. F. **Rochas e Minerais Industriais**. Rio de Janeiro: CETEM-MCT, 2005. ISBN 8572272046.

MAHMOUDI, E.; NG, L. Y.; MOHAMMAD, A. W.; BA-ABBAD, M. M.; RAZZAZ, Z. Enhancement of polysulfone membrane with integrated ZnO nanoparticles for the clarification of sweetwater. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 15, n. 3, p. 561-570, 2018.

MANSOURIZADEH, A.; ISMAIL, A. F. Effect of additives on the structure and performance of polysulfone hollow fiber membranes for CO₂ absorption. **Journal of Membrane Science**, v. 348, n. 1-2, p. 260-267, 2010.

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, n. 1, p. 171-177, 2011.

MARINO, T.; RUSSO, F.; REZZOUK, L.; BOUZID, A.; FIGOLI, A. PES-kaolin mixed matrix membranes for arsenic removal from water. **Membranes**, v. 7, n. 4, p. 57, 2017.

MA, Y.; SHI, F.; WANG, Z.; WU, M.; MA, J.; GAO, C. Preparation and characterization of PSf/clay nanocomposite membranes with PEG 400 as a pore forming additive. **Desalination**, v. 286, p. 131-137, 2012.

MA, Y.; SHI, F.; ZHAO, W.; WU, M.; ZHANG, J.; MA, J.; GAO, C. Preparation and characterization of PSf/clay nanocomposite membranes with LiCl as a pore forming additive. **Desalination**, v. 303, p. 39-47, 2012a.

MEDEIROS, K. M.; SILVA, T. R. G.; MORAIS, D. D. S.; KOJUCH, L. R.; ARAÚJO, E. M.; LIRA, H. L. Study of Morphology Membrane of Polymeric Nanocomposites Obtained by Phases Inversion. **Materials Science Forum**, v.775, p. 498-503, 2014.

MEDEIROS, V. N.; CARVALHO, T. C.; LEITE, A. M.; ARAÚJO, E. M.; LIRA, H. L. Evaluation of the effect of clay in polyethersulfone membranes. **Desalination and Water Treatment**, v. 56, n. 13, p. 3554-3560, 2015.

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.

MILLER, D. J.; PAUL, D. R.; FREEMAN, B. D. An improved method for surface modification of porous water purification membranes. **Polymer**, v. 55, p.1375-1383, 2014.

MOGHIMIFAR, V.; RAISI, A.; AROUJALIAN, A. Surface modification of polyethersulfone ultrafiltration membranes by corona plasma-assisted coating TiO₂ nanoparticles. **Journal of Membrane Science**, v. 461, p. 69-80, 2014.

MONTICELLI, O.; BOTTINO, A.; SCANDALE, I.; CAPANNELLI, G.; RUSSO, S. Preparation and properties of polysulfone–clay composite membranes. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 103, n. 6, p. 3637-3644, 2007.

MULDER, M. **Basic Principles of Membrane Technology**. Netherlands: Kluwer Academic Publishers, 1997. ISBN 9789400917668.

MYS, N.; VAN DE SANDE, R.; VERBERCKMOES, A.; CARDON, L. Processing of polysulfone to free flowing powder by mechanical milling and spray drying techniques for use in selective laser sintering. **Polymers**, v. 8, n. 4, p. 150, 2016.

NAWI, N. I. M.; ONG AMAT, S.; BILAD, M. R.; NORDIN, N. A. H. M.; SHAMSUDDIN, N.; PRAYOGI, S.; NARKKUN, T.; FAUNGNAWAKIJ, K. Development of Polyvinylidene Fluoride Membrane via Assembly of Tannic Acid and Polyvinylpyrrolidone for Filtration of Oil/Water Emulsion. **Polymers**, v. 13, n. 6, p. 976, 2021.

NUNES, R. A.; JUNIOR, C. M.; SILVA, R. T. C.; DANTAS, R. C.; CUNHA, C. T. C.; MELO, T. J. A.; VILAR, E. O.; LIRA, H. L. O uso de argilas atapulgitas como dopante no desenvolvimento de diafragmas poliméricos para aplicação na produção eletrolítica de cloro–soda. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 14, n. 2, p. 60-66, 2019.

ONG, C. S.; LAU, W. J.; GOH, P. S.; NG, B. C.; MATSUURA, T.; ISMAIL, A. F. Effect of PVP molecular weights on the properties of PVDF-TiO₂ composite membrane for oily wastewater treatment process. **Separation science and technology**, v. 49, n. 15, p. 2303-2314, 2014.

OTITOJU, T. A.; AHMADIPOUR, M.; LI, S.; SHOPARWE, N. F.; JIE, L. X.; OWOLABI, A. L. Influence of nanoparticle type on the performance of nanocomposite membranes for wastewater treatment. **Journal of Water Process Engineering**, v. 36, p. 101356, 2020.

PAGIDI, A.; SARANYA, R.; ARTHANAREESWARAN, G.; ISMAIL, A. F.; MATSUURA, T. Enhanced oil–water separation using polysulfone membranes modified with polymeric additives. **Desalination**, v. 344, p. 280-288, 2014.

PAUL, D. R. **Polymeric Gas Separation Membranes**. Boca Raton: CRC press, 2018. ISBN 0849344158.

PEINEMANN, K. V.; NUNES, S. P. **Membranes for Water Treatment**. Germany: Wiley – VCH, 2010. ISBN 9783527314836.

PENG, N. WIDJOJO, N., SUKITPANEENIT, P. TEOH, M. M.; LIPSCOMB, G. G.; CHUNG, T. S. LAI, J. Y. Evolution of polymeric hollow fibers as sustainable technologies: Past, present, and future. **Progress in Polymer Science**, v. 37, p 1401-1424, 2012.

PORTER, M. C. **Handbook of industrial membrane technology**. United States, 1989. ISBN 0815512058.

PRAMONO, E.; AHDIAT, M.; SIMAMORA, A.; PRATIWI, W.; RADIMAN, C. L.; WAHYUNINGRUM, D. Surface Properties and Permeability of Poly (Vinylidene Fluoride)-Clays (PVDF/Clays) Composite Membranes. **IOP Conference Series: Earth and Environmental Science**, v. 75, n. 8, p. 1-8, 2017.

PURO, L.; MÄNTTÄRI, M.; PIHLAJAMÄKI, A.; NYSTRÖM, M. Characterization of modified nanofiltration membranes by octanoic acid permeation and FTIR analysis. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 84, n. 2, p. 87-96, 2006.

QIN, J-J.; CHUNG, T-S. Effects of orientation relaxation and bore fluid chemistry on morphology and performance of polyethersulfone hollow fibers for gas separation. **Journal of Membrane Science**, v. 229, n. 1-2, p. 1-9, 2004.

RAHIMI, M.; ZINADINI, S.; ZINATIZADEH, A. A.; VATANPOUR, V.; RAJABI, L.; RAHIMI, Z. Hydrophilic goethite nanoparticle as a novel antifouling agent in fabrication of nanocomposite polyethersulfone membrane. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 133, n. 26, 2016.

RAZI, F.; SAWADA, I.; OHMUKAI, Y.; MARUYAMA, T.; MATSUYAMA, H. Surface functionalization by grafting (2-dimethylamino) ethyl methacrylate methyl chloride quaternary salt (DMAEMAq) onto hollow fiber polyethersulfone (PES) membranes for improvement of antibiofouling properties. **Solvent Extraction Research and Development**, v. 19, p. 101-115, 2012.

REKIK, S. B.; GASSARA, S.; BOUAZIZ, J.; DERATANI, A.; BAKLOUTI, S. Development and characterization of porous membranes based on kaolin/chitosan composite. **Applied Clay Science**, v. 143, p. 1-9, 2017.

RUIZ-HITZKY, E.; ARANDA, P.; ALVAREZ, A.; SANTARÉN, J.; ESTEBAN-CUBILLO, A. Advanced materials and new applications of sepiolite and palygorskite. In: Galán, E., Singer, A., editors. **Developments in palygorskite-sepiolite research: A new outlook on these nanomaterials**. Oxford, UK: Elsevier B.V. p. 393-452, 2011.

SANTOS FILHO, E. A.; MEDEIROS, K. M.; ARAÚJO, E. M.; FERREIRA, R. S. B.; OLIVEIRA, S. S. L.; NÓBREGA MEDEIROS, V. Membranes of polyamide 6/clay/salt for water/oil separation. **Materials Research Express**, v. 6, n. 10, p. 105313, 2019.

SHOKRI, E.; YEGANI, R.; POURABBAS, B.; KAZEMIAN, N. Preparation and characterization of polysulfone/organoclay adsorptive nanocomposite membrane for arsenic removal from contaminated water. **Applied Clay Science**, v. 132, p. 611–620, 2016.

SILVA, M. L. G.; FORTES, A. C.; OLIVEIRA, M. E. R.; FREITAS, R. M.; SILVA FILHO, E. C.; SOARES, M. F. L. R.; SOBRINO, J. L. S.; LEITE, C. M. S. Palygorskite organophilic for dermatopharmaceutical application. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 115, n. 3, p. 2287-2294, 2014.

SIMONA, C.; RALUCA, I.; ANITA-LAURA, R.; ANDREI, S.; RALUCA, S.; BOGDAN, T.; ELVIRA, A.; CATALIN-ILIE, S.; CLAUDIU, F. R.; DANIELA, I-E.; SILVIU, P.; LEONARD-IONUT, A.; DAN, D. Synthesis, characterization and efficiency of new organically modified montmorillonite polyethersulfone membranes for removal of zinc ions from wastewaters. **Applied Clay Science**, v. 137, p. 135-142, 2017.

SIMONE, S.; GALIANO, F.; FACCINI, M.; BOERRIGTER, M. E.; CHAUMETTE, C.; DRIOLI, E.; FIGOLI, A. Preparation and characterization of polymeric-hybrid PES/TiO₂ hollow fiber membranes for potential applications in water treatment. **Fibers**, v. 5, n. 14, p. 1-19, 2017.

SOUZA SANTOS, P. **Ciência e Tecnologia de Argilas**. 2ª Edição Revisada e Ampliada. São Paulo: Edgar Blücher, v. 1, 1989.

SRIDHAR, S.; SMITHA, B.; AMINABHAVI, T. M. Separation of carbon dioxide from natural gas mixtures through polymeric membranes—a review. **Separation & Purification Reviews**, v. 36, n. 2, p. 113-174, 2007.

STRATHMANN, H.; KOCK, K. The formation mechanism of phase inversion membranes. **Desalination**, v. 21, n. 3, p. 241-255, 1977.

STUCKI, M.; LOEPFE, M.; STARK, W. J. Porous Polymer Membranes by Hard Templating—A Review. **Advanced Engineering Materials**, v. 20, n. 1, p. 1700611, 2018.

SUN, M.; SU, Y.; MU, C.; JIANG, Z. Improved antifouling property of PES ultrafiltration membranes using additive of silica– PVP nanocomposite. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 49, n. 2, p. 790-796, 2010.

SUSANTO, H.; ULBRICHT, M. Characteristics, performance and stability of polyethersulfone ultrafiltration membranes prepared by phase separation method using different macromolecular additives. **Journal of Membrane Science**, v. 327, p. 125-135, 2009.

SYSEL, P.; SINDELAR, V.; KUBONOVA, M.; FRIESS, K.; HYNEK, V. e SIPEK, M. Membranes based on modified polyimides for gas and organic vapour separations. **Desalination**, v. 236, p.46, 2009.

TRIVEDI, J. J.; DEVMURARI, C. V.; MOHAN, D. J.; SINGH, P.; RAO, A. P.; JOSHI, S. V.; GHOSH, P. K. Fouling resistant membranes in desalination and water recovery. **Desalination**, v. 183, p. 301-306, 2005.

TSAI, H. A.; CHEN, Y. L.; HUANG, S. H.; HU, C. C.; HUNG, W. S.; LEE, K. R.; LAI, J. Y. Preparation of polyamide/polyacrylonitrile composite hollow fiber membrane by synchronous procedure of spinning and interfacial polymerization. **Journal of Membrane Science**, v. 551, p. 261-272, 2018.

VAN DER BRUGGEN, B. Chemical modification of polyethersulfone nanofiltration membranes: a review. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 114, n. 1, p. 630-642, 2009.

VAN DER BRUGGEN, B.; VANDECASTEELE, C.; VAN GESTEL, T.; DOYEN, W.; LEYSEN, R. A review of pressure-driven membrane processes in wastewater treatment and drinking water production. **Environmental progress**, v. 22, n. 1, p. 46-56, 2003.

WAGNER, J. **Membrane Filtration Handbook – Practical tips and hints**. 2nd Edition. Osmonics, *Inc.*, 2001.

WANG, K. Y.; LI, D. F.; CHUNG, T. S.; CHEN, S. B. The observation of elongation dependent macrovoid evolution in single-and dual-layer asymmetric hollow fiber membranes. **Chemical engineering science**, v. 59, n. 21, p. 4657-4660, 2004.

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, n. 1, p. 251-258, 2008.

WANG, Y.; ZHU, J.; DONG, G.; ZHANG, Y.; GUO, N.; LIU, J. Sulfonated halloysite nanotubes/polyethersulfone nanocomposite membrane for efficient dye purification. **Separation and Purification Technology**, v. 150, p. 243-251, 2015.

WARSINGER, D. M.; CHAKRABORTY, S.; TOW, E. W.; PLUMLEE, M. H.; BELLONA, C.; LOUTATIDOU, S.; KARIMI, L.; MIKELONIS, A. M.; ACHILLI, A.; GHASSEMI, A.; PADHYE, L. P.; SNYDER, S. A.; CURCIO, S.; VECITIS, C.; ARAFAT, H. A.; LIENHARD, J. H. A review of polymeric membranes and processes for potable water reuse. **Progress in Polymer Science**, v. 81, p. 209-237, 2018.

WEN, S.; GONG, C.; SHU, Y. C.; TSAI, F. C.; YEH, J. T. Sulfonated poly (ether sulfone)/phosphotungstic acid/attapulgitic composite membranes for direct methanol fuel cells. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 123, n. 2, p. 646-656, 2012.

WU, M.; MA, T.; SU, Y.; WU, H.; YOU, X.; JIANG, Z.; KASHER, R. Fabrication of composite nanofiltration membrane by incorporating attapulgitic nanorods during interfacial polymerization for high water flux and antifouling property. **Journal of Membrane Science**, v. 544, p. 79–87, 2017.

XAVIER, K. C. M.; SANTOS, M. S. F.; SANTOS, M. R. M. C.; OLIVEIRA, M. E. R.; CARVALHO, M. W. N. C.; OSAJIMA, J. A.; SILVA FILHO, E. C. Effects of acid treatment on the clay palygorskite: XRD, surface area, morphological and chemical composition. **Materials Research**, v. 17, p. 3-8, 2014.

XAVIER, K. C. M.; SILVA FILHO, E. C.; SANTOS, M. S. F.; SANTOS, M. R. M. C.; LUZ, A. B. Caracterização mineralógica, morfológica e de superfície da atapulgitic de Guadalupe-PI. **Holos**, v.5, p.60-70, 2012.

XIANG, L.; PAN, Y.; ZENG, G.; JIANG, J.; CHEN, J.; WANG, C. Preparation of poly (ether-block-amide)/attapulgite mixed matrix membranes for CO₂/N₂ separation. **Journal of Membrane Science**, v. 500, p. 66-75, 2016.

XIA, Q. C.; LIU, M. L.; CAO, X. L.; WANG, Y.; XING, W.; SUN, S. P. Structure design and applications of dual-layer polymeric membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 562, p. 85-111, 2018.

XING, R.; PAN, F.; ZHAO, J.; CAO, K.; GAO, C.; YANG, S.; WU, H.; JIANG, Z. Enhancing the permeation selectivity of sodium alginate membrane by incorporating attapulgite nanorods for ethanol dehydration. **RSC Advances**, v. 6, n. 17, p. 14381-14392, 2016.

XU, Z-L.; QUSAY, F. A. Polyethersulfone (PES) hollow fiber ultrafiltration membranes prepared by PES/non-solvent/NMP solution. **Journal of Membrane Science**, v. 233, n. 1-2, p. 101-111, 2004.

YANG, H.; CAI, Z.; LIU, H.; CAO, Z.; XIA, Y.; MA, W.; GONG, F.; TAO, G.; LIU, C. Tailoring the surface of attapulgite by combining redox-initiated RAFT polymerization with alkynyl-thiol click reaction for polycarbonate nanocomposites: Effect of polymer brush chain length on mechanical, thermal and rheological properties. **Materials Chemistry and Physics**, v. 241, p. 122334, 2020.

YANG, Y.; WANG, P.; ZHENG, Q. Preparation and properties of polysulfone/TiO₂ composite ultrafiltration membranes. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, v. 44, n. 5, p. 879-887, 2006.

YIN, J.; ZHU, G.; DENG, B. Multi-walled carbon nanotubes (MWNTs)/polysulfone (PSU) mixed matrix hollow fiber membranes for enhanced water treatment. **Journal of Membrane Science**, v. 437, p. 237-248, 2013.

YOO, S. H.; KIM, J. H.; JHO, J. Y.; WON, J.; KANG, Y. S. Influence of the addition of PVP on the morphology of asymmetric polyimide phase inversion membranes: effect of PVP molecular weight. **Journal of Membrane Science**, v. 236, n. 1-2, p. 203-207, 2004.

ZHANG, Y.; ZHAO, J.; CHU, H.; ZHOU, X.; WEI, Y. Effect of modified attapulgite addition on the performance of a PVDF ultrafiltration membrane. **Desalination**, v. 344, p. 71-78, 2014.

ZHAO, C.; XUE, J.; RAN, F.; SUN, S. Modification of polyethersulfone membranes—A review of methods. **Progress in Materials Science**, v. 58, n. 1, p. 76-150, 2013.

ZHONG, H.; MU, B.; ZHANG, M.; HUI, A.; KANG, Y.; WANG, A. Preparation of effective carvacrol/attapulgitite hybrid antibacterial materials by mechanical milling. **Journal of Porous Materials**, v. 27, p. 843-853, 2020

ZINADINI, S.; ZINATIZADEH, A. A.; RAHIMI, M.; VATANPOUR, V.; ZANGENEH, H. Preparation of a novel antifouling mixed matrix PES membrane by embedding graphene oxide nanoplates. **Journal of Membrane Science**, v. 453, p. 292-301, 2014.

ZUO, J. H.; CHENG, P.; CHEN, X. F.; YAN, X.; GUO, Y. J.; LANG, W. Z. Ultrahigh flux of polydopamine-coated PVDF membranes quenched in air via thermally induced phase separation for oil/water emulsion separation. **Separation and Purification Technology**, v. 192, p. 348-359, 2018.

ANEXO

Ficha técnica da polietersulfona (Veradel® 3000P).



Technical Data Sheet

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 Gafone™ PESU

General

Material Status	• Commercial: Active	
Availability	• Africa & Middle East • Asia Pacific • Europe	• Latin America • North America
Features	• Acid Resistant • Chemical Resistant • Creep Resistant • Flame Retardant • Food Contact Acceptable • Good Adhesion • Good Dimensional Stability • Good Thermal Stability	• Good Toughness • High Heat Resistance • High Molecular Weight • High Tensile Strength • Hydrolysis Resistant • Low Flow • Medium Rigidity
Uses	• Membranes	
Agency Ratings	• NSF STD-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
Density / Specific Gravity	1.37		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
CLTE - Flow	4.9E-5	cm/cm/°C	ASTM D696

Veradel® 3000P
polyethersulfone

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

Veradel® 3000P
polyethersulfone



www.solvay.com

SpecialtyPolymers.EMEA@solvay.com | Europe, Middle East and Africa

SpecialtyPolymers.Americas@solvay.com | Americas

SpecialtyPolymers.Asia@solvay.com | Asia and Australia

Safety Data Sheets (SDS) are available by emailing us or contacting your sales representative. Always consult the appropriate SDS before using any of our products.

Neither Solvay Specialty Polymers nor any of its affiliates makes any warranty, express or implied, including merchantability or fitness for use, or accepts any liability in connection with the product, related information or its use. Some applications of which Solvay's products may be proposed to be used are regulated or restricted by applicable laws and regulations or by national or international standards and in some cases by Solvay's recommendations, including applications of food/feed, water treatment, medical, pharmaceuticals, and personal care. Only products designated as part of the Solvay® family of biomaterials may be considered as candidates for use in implantable medical devices. The user alone must fully determine suitability of any information or products for any contemplated use in compliance with applicable law, the manner of use and whether any patents are infringed. The information and the products are for use by technically skilled persons at their own discretion and risk and does not relate to the use of the product in combination with any other substance or any other process. This is not a license under any patent or other proprietary right.

All trademarks and registered trademarks are property of the companies that comprise the Solvay Group or their respective owners.

© 2018 Solvay Specialty Polymers. All rights reserved.

Ficha técnica da polisulfona (Udel® P3500 LCD MB).



Technical Data Sheet

Udel® P-3500 LCD MB polysulfone

Udel® polysulfone is a tough, rigid, high-strength thermoplastic with outstanding hydrolytic resistance. Udel® P-3500 LCD MB series polymers are particularly well suited for the fabrication of porous hollow fiber and flat sheet membranes using a solvent-based process. These high molecular weight polymers are used in a variety of membrane filtration applications, such as renal dialysis, water treatment, bio-processing, food and beverage processing, and industrial gas separation.

Udel® polysulfone polymers possess a number of attributes that are valued by the membrane industry, including excellent mechanical properties, stability at pH levels from 2-13, excellent resistance to caustic and good resistance to moderate concentrations of chlorine. They feature low levels of extractable and insoluble materials making them suitable for drinking water and food contact uses. They may be sterilized using steam, ethylene oxide and e-beam radiation.

Udel® P-3500 LCD MB series polymers are available in various narrow molecular weight range grades, as shown below. Each grade features reduced levels of cyclic dimer compared to the previous grade, P-3500 NT 11. This can be important in solution processing applications such as membrane production, as it leads to improved dope solution stability and reduced equipment fouling.

The Udel® P-3500 LCD MB series polymers are soluble in commercially available, water-miscible, dipolar, aprotic solvents, such as dimethylacetamide (DMAC), dimethylformamide (DMF), and N-methylpyrrolidone (NMP). These materials offer membrane producers very good control of pore size and pore size distribution, high membrane strength, and good film-forming properties.

General

Material Status	• Commercial: Active	
Availability	• Asia Pacific • Europe	• Latin America • North America
Features	• Acid Resistant • Alcohol Resistant • Alkal Resistant • Chemical Resistant	• Good Toughness • High Heat Resistance • Hydrocarbon Resistant • Hydrolytically Stable
Uses	• Membranes	
Agency Ratings	• FDA 21 CFR 177.1655 • ISO 10993	• JHOSPA Unspecified Rating
RoHS Compliance	• RoHS Compliant	
Appearance	• Natural Color	
Forms	• Pellets	
Processing Method	• Cast Film • Injection Molding	• Solution Processing

Physical	Typical Value	Unit	Test method
Density / Specific Gravity	1.24		ASTM D792
Water Absorption (24 hr)	0.30	%	ASTM D570
Molecular Weight			
P-3500 LCD MB3	78000 to 84000	g/mol	
P-3500 LCD MB7	77000 to 83000	g/mol	
Solution Viscosity ¹			
P-3500 LCD MB3	2.2 to 2.8	Pc-s	
P-3500 LCD MB7	2.2 to 2.7	Pc-s	

Udel® P-3500 LCD MB
polysulfone

Mechanical	Typical Value	Unit	Test method
Tensile Modulus	2480	MPa	ASTM D638
Tensile Strength (Break)	70.3	MPa	ASTM D638
Tensile Elongation (Break)	50 to 100	%	ASTM D638
Flexural Modulus	2690	MPa	ASTM D790
Flexural Strength	106	MPa	ASTM D790
Impact	Typical Value	Unit	Test method
Notched Izod Impact	69	J/m	ASTM D256
Tensile Impact Strength	420	kJ/m ²	ASTM D1822
Thermal	Typical Value	Unit	Test method
Deflection Temperature Under Load 1.8 MPa, Unannealed	174	°C	ASTM D648
CLTE - Flow	5.6E-5	cm/cm/°C	ASTM D696
Electrical	Typical Value	Unit	Test method
Volume Resistivity	3.0E+16	ohm-cm	ASTM D257
Dielectric Strength	17	kV/mm	ASTM D149
Dielectric Constant			ASTM D150
60 Hz	3.08		
1 kHz	3.04		
1 MHz	3.02		
Dissipation Factor			ASTM D150
60 Hz	7.0E-3		
1 kHz	1.0E-3		
1 MHz	6.0E-3		

Udel® P-3500 LCD MB polysulfone

Injection Notes

UDEL P-3500 polysulfones may be dried before preparing solutions. Pellets can be dried in a circulating hot air oven, by spreading the pellets on trays to a 1-2 inch depth and drying for 3.5 hours at 257 to 325°F (136 to 163°C).

Extrusion	Typical Value	Unit
Drying Temperature	135 to 163	°C
Drying Time	3.5	hr
Cylinder Zone 1 Temp.	302	°C
Cylinder Zone 5 Temp.	316 to 338	°C
Melt Temperature	316 to 371	°C

Notes

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

¹ 25 wt% polymer solution in DMAc measured at 40°C and 30s⁻¹ shear rate



www.solvay.com

SpecialtyPolymers.EMEA@solvay.com | Europe, Middle East and Africa

SpecialtyPolymers.Americas@solvay.com | Americas

SpecialtyPolymers.Asia@solvay.com | Asia and Australia

Safety Data Sheets (SDS) are available by emailing us or contacting your sales representative. Always consult the appropriate SDS before using any of our products.

Neither Solvay Specialty Polymers nor any of its affiliates makes any warranty, express or implied, including merchantability or fitness for use, or accepts any liability in connection with this product, related information or its use. Some applications of which Solvay's products may be proposed to be used are regulated or restricted by applicable laws and regulations or by national or international standards and in some cases by Solvay's recommendations, including applications of food/feed, water treatment, medical, pharmaceuticals, and personal care. Only products designated as part of the Solvay® family of trademarks may be considered as candidates for use in injectable medical devices. The user shall conduct their own determination of suitability of any information or products for any contemplated use in compliance with applicable law, the manner of use and whether any patents are infringed. The information and the products are for use by technically skilled persons at their own discretion and risk and does not relate to the use of the product in combination with any other substance or any other process. This is not a license under any patent or other proprietary right.

All trademarks and registered trademarks are property of the companies that comprise the Solvay Group or their respective owners.

© 2018 Solvay Specialty Polymers. All rights reserved.