



UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIDADE ACADÊMICA DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA QUÍMICA

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE MEMBRANAS COMPÓSITAS DE
PELÍCULA FINA (PEUAPM/QUITOSANA E PEUAPM/QUITOSANA/ARGILA
ESMECTÍCA)**

Doutoranda: Elaine Lopes da Silva

Orientadora: Profa. Dra. Meiry Gláucia Freire Rodrigues

Campina Grande – PB

2018

Elaine Lopes da Silva

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE MEMBRANAS COMPÓSITAS DE
PELÍCULA FINA (PEUAPM/QUITOSANA E PEUAPM/QUITOSANA/ARGILA
ESMECTÍCA)**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Orientadora: Profa. Dra. Meiry Gláucia Freire Rodrigues

Campina Grande - PB

2018

Elaine Lopes da Silva

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE MEMBRANAS COMPÓSITAS DE
PELÍCULA FINA (PEUAPM/QUITOSANA E PEUAPM/QUITOSANA/ARGILA
ESMECTÍCA)**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

BANCA EXAMINADORA

Profa. Dra. Meiry Gláucia Freire Rodrigues
Orientadora
(PPGEQ/UEAQ/CCT/UFCG)

Dra. Antonielly dos Santos Barbosa
Examinador Interno
(Pesquisadora/UFCG)

Prof. Dr. José Nilton Silva
Examinador Interno
(PPGEQ/UEAQ/CCT/UFCG)

Profa. Dra. Edilane Laranjeira Pimentel
(Examinador Externo)

Profa. Dra. Lígia Maria Ribeiro Lima
(Examinador Externo)

Aprovado em: ____/____/____

PUBLICAÇÕES DURANTE O PERÍODO DE DOUTORADO

Artigos completos publicados em periódicos

SILVA, F.M.N.; DA SILVA, E. L.; DOS ANJOS, I.F.; FONTGALLAND, G.; RODRIGUES, M.G.F. **Characterization of Natural Clay Vermiculite, Expanded by Indirect Method for Energy and Microwave.** Materials Science Forum (Online), v. 820, p. 36-39, 2015.

SILVA, E. L., PATRICIO, A. C. L., OLIVEIRA, G. C., RODRIGUES, M. G. F. **Evaluating a sodic organoclay as adsorbent for removing oil/water in a synthetic wastewater.** Journal Materials Science Forum (Online), v. 798-799, p.127-132, 2014.

Trabalhos completos publicados em anais de congressos

SILVA, E. L.; ARAUJO, I. N.; OLIVEIRA, L. A.; LIMA, E. G.; MOTA, J. D. **Estudo comparativo entre as argilas policatiônica (verde dura) e sódica (BSN 02) na remoção de corante em sistema de banho finito.** In: XI Encontro Brasileiro Sobre Adsorção, Aracaju/SE, 2016.

SILVA, E. L.; SILVA, J. V. N.; RODRIGUES, M. G. F. **Análise estatística da adsorção do teor de chumbo em efluente sintético utilizando a argila chocobofo.** In: Congresso Nacional de Pesquisa e Ensino em Ciências, Campina Grande PB, 2016.

SILVA, E. L.; ARAUJO, I. N.; RODRIGUES, M. G. F. **Desempenho de organo-argilas na remoção de óleo: avaliação por planejamento experimental.** In: 28 Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, Rio de Janeiro/RJ, 2015.

CUNHA, R. S. S.; SILVA, E. L.; RODRIGUES, M. G. F.; MOTA, J. D. **Desenvolvimento de organo-materiais destinados a separação de emulsão óleo água.** In: 28 Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, Rio de Janeiro/RJ, 2015.

JUNIOR, G.E.L.; SILVA, E. L.; RODRIGUES, M. G. F. **Aplicação de Argilas Organofílicas e Organo-ácidas na Separação de emulsão óleo/água.** In: 28 Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, Rio de Janeiro/RJ, 2015.

BARROS, R. G.; SILVA, E. L.; RODRIGUES, M. G. F.; AMORIM, L. V. **Estudo da Eficiência de uma Organo-argila na Remoção de óleo por Processo de**

Adsorção. In: 28 Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, Rio de Janeiro/RJ, 2015.

SILVA, E. L.; CUNHA, R. S. S.; RODRIGUES, M. G. F. **Esmectitas sódica e cálcica modificadas com surfactante catiônico utilizadas na remoção de óleo em efluentes sintéticos.** In: 18 Congresso Brasileiro de Catálise, 2015, Arraial do Cabo, Arraial do Cabo, Porto Seguro. 18 Congresso Brasileiro de Catálise, 2015.

SILVA, E. L.; LIMA, L. A.; RODRIGUES, M. G. F. **Tecnologia de obtenção de argila organofílica visando sua utilização como adsorvente para remoção de óleo.** XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química- COBEQ, Florianópolis/ SC, 2014.

SILVA, E. L., ARAÚJO, I. N., RODRIGUES, M. G. F. **Organofilização de argilas Bentoníticas monocatiônica e policatiônica e seus efeitos de adsorção em compostos orgânicos.** 58º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2014.

SILVA, F.M.N., SILVA, E. L., RODRIGUES, M. G. F. **Caracterização da argila vermiculita natural expandida por método indireto e por energia de micro-ondas.** 58º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2014.

JÚNIOR, G. E. L., SILVA, E. L., PAULA, G. M., RODRIGUES, M. G. F. **Obtenção de argilas organo-ativada ácida e organofílica visando a utilização de suas propriedades adsorptivas para remoção de poluentes orgânicos.** 58º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2014.

SILVA, E. L., ARAÚJO, I.N., RODRIGUES, M. G. F. **Análise estatística da adsorção de óleo em sistema de banho finito utilizando a argila BSN 01 organofílica obtida experimentalmente.** 10º Encontro Brasileiro sobre Adsorção, Guarujá-SP, 2014.

ARAÚJO, I. N., SILVA, E. L., RODRIGUES, M. G. F. **Argila BSN 02 modificada organicamente utilizada na separação emulsão óleo/água em sistema de banho finito.** 10º Encontro Brasileiro sobre Adsorção, Guarujá-SP, 2014.

SCHEIBLER, J. R.; LIMA, L.A.; QUINTELA, P. H. L.; SILVA, E. L.; RODRIGUES, M. G. F. **Avaliação de Bioadsorventes na Remoção de Poluentes Orgânicos.** In: 10º Encontro Brasileiro sobre Adsorção, Guarujá-SP, 2014.

SILVA, F.M.N.; SCHEIBLER, J. R.; SILVA, E. L.; SILVA, M.A.; RODRIGUES, M. G. F. **Modificação da Argila Vermiculita com Surfactante para ser utilizada como adsorvente em solventes orgânicos.** In: 10º Encontro Brasileiro sobre Adsorção, Guarujá-SP, 2014.

AGRADECIMENTOS

À Deus, em primeiro lugar, por ter me guiado até aqui, concedendo-me a graça de concretizar mais uma etapa importante, por ter me dado força e coragem para superar todos os obstáculos encontrados ao longo do caminho.

À minha família, meu esposo Iwalisson Nicolau Araújo, meus pais Edmilson Silva e Maria do Socorro Lopes Silva, irmãos, Érika Lopes e Eriberto Lopes, aos meus sogros, Inácio e Zeneide e cunhada Zuíla, que se tornaram minha família também, por tudo que eles representam na minha vida, por todo apoio e incentivo de continuar prosseguindo nesta caminhada.

À Prof^a. Dr^a. Meiry Gláucia Freire Rodrigues, pela orientação, confiança, contribuição e pelo apoio no desenvolvimento deste trabalho.

Aos que fizeram parte do Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais (LABNOV) durante minha permanência, pelo companheirismo. Especialmente as amigas Joseane, Rochélia, Luana, Liliane, Janaína, Fabiana e Antonielly pelas experiências compartilhadas no dia a dia e pelo apoio em momentos difíceis, muito obrigada.

Ao pesquisador Dr. Rômulo Charles e a professora Dra. Laura Hecker de Carvalho, bem como ao Laboratório de Preparação e Caracterização de Membranas (LPCM), pertencente a Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais.

Aos professores Dra. Antonielly dos Santos Barbosa, Dr. José Nilton Silva, Dra. Edilane Laranjeira Pimentel e Dra. Lígia Maria Ribeiro Lima por aceitarem fazer parte da banca examinadora.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química (PPGEQ) da Universidade Federal de Campina Grande.

RESUMO

Membranas poliméricas produzidas a partir do Polietileno de Ultra Alto Peso Molecular (PEUAPM), sob condições controladas, podem atuar como membranas de separação, entretanto, estudos realizados demonstram que, sua seletividade necessita ser melhorada. Mas, são bastante escassos estudos que buscam preencher esta lacuna existente, ou seja, uma melhora desta propriedade (seletividade) neste tipo de membrana. Geralmente os estudos existentes, utilizam solventes agressivos ou técnicas complexas. Este trabalho teve como objetivos preparar membranas poliméricas via método de fusão incipiente de pós (sinterização) e membranas compósitas por deposição de solução diluída (quitosana ou bionanocompósito). As membranas poliméricas (PEUAPM) foram produzidas em condições fixas de tempo e temperatura (60 minutos e 120°C). Na sequência foi realizada a oxidação das membranas poliméricas com peróxido de hidrogênio (H₂O₂) à 30%. Em seguida, foi depositada a película de quitosana ou bionanocompósito quitosana/argila. As membranas obtidas foram caracterizadas por Difractometria de Raios X (DRX), Espectroscopia na Região do Infravermelho (IV), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Testes de Ângulo de Contato e Teste do Ponto de Bolha. E avaliadas em testes de permeação de água nas condições de Temperatura de 27°C e 0,25 bar. Os difratogramas das membranas mostraram que após a oxidação com H₂O₂ e deposição da quitosana ou bionanocompósito, não ocorreram modificações na estrutura do PEUAPM, mas foram observadas alterações em sua cristalinidade. Os espectros obtidos por IV mostraram a presença de bandas relativas à oxidação do PEUAPM e a interação deste com a quitosana ou bionanocompósito. As membranas poliméricas evidenciaram superfície heterogênea com poros grandes e pequenos e as membranas compósitas mostraram superfícies uniformes e planas, sem poros detectáveis, visualizados por MEV. As membranas oxidadas com H₂O₂ e modificadas com quitosana ou bionanocompósito mostraram mudanças na morfologia, hidrofobicidade e diâmetro de poro. Os experimentos de permeação de água revelaram que o desempenho da membrana polimérica oxidada com H₂O₂ foi superior ao desempenho da membrana polimérica PEUAPM.

Palavras-chave: membranas compósitas, polímero PEUAPM, quitosana, argila BSN-01, bionanocompósito.

ABSTRACT

Polymeric membranes produced from Ultra High Molecular Weight Polyethylene (UHMWPE), under controlled conditions, can act as separation membranes, however, studies have shown that their selectivity needs to be improved. However, there are very few studies that seek to fill this gap, that is, an improvement of this property (selectivity) in this type of membrane. Usually existing studies use aggressive solvents or complex techniques. The objective of this work was to prepare polymer membranes by the incipient melting method (sintering) and composite membranes by deposition of diluted solution (chitosan or bionanocomposite). Polymer membranes (UHMWPE) were produced under fixed conditions of time and temperature (60 minutes and 120°C). In the sequence, the polymer membranes were oxidized with 30% hydrogen peroxide (H₂O₂). Then, the chitosan or bionanocomposite chitosan/clay film was deposited. The obtained membranes were characterized by X-ray diffractometry (XRD), Infrared Region Spectroscopy (IR), Scanning Electron Microscopy (SEM), Contact Angle Testing and Bubble Point Testing. And evaluated in water permeation tests under Temperature conditions of 27°C and 0,25 bar. Membrane diffractograms showed that after oxidation with H₂O₂ and chitosan or bionanocomposite deposition, there were no changes in the structure of the UHMWPE, but changes in its crystallinity were observed. The spectra obtained by IV showed the presence of bands related to the oxidation of UHMWPE and its interaction with chitosan or bionanocomposite. The polymer membranes showed a heterogeneous surface with large and small pores and the composite membranes showed uniform and flat surfaces, with no detectable pores, visualized by MEV. The membranes oxidized with H₂O₂ and modified with chitosan or bionanocomposite showed changes in the morphology, hydrophilicity and pore diameter. The water permeation experiments revealed that the performance of the polymer membrane oxidized with H₂O₂ was superior to the performance of the polymeric membrane UHMWPE.

Keywords: composite membranes, UHMWPE polymer, chitosan, BSN-01 clay, bionanocomposite.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Esquema do processo geral de separação por membranas.....	26
Figura 2. Estruturas químicas do etileno e polietileno.....	37
Figura 3. Representação das características morfológicas do PEUAPM.....	38
Figura 4. Esquema do processo oxidativo do PEUAPM.....	40
Figura 5. Estrutura da Quitina e da Quitosana.....	42
Figura 6. Esquema geral da estrutura de argilas.....	44
Figura 7. Esquema da reação de troca catiônica entre quitosana e argila.....	47
Figura 8. Diagrama representativo das Atividades experimentais realizadas na pesquisa.....	48
Figura 9. Polietileno de Ultra Alto Peso Molecular (PEUAPM).....	49
Figura 10. Quitosana.....	50
Figura 11. Argila Bentonita Sódica natural (BSN-01).....	50
Figura 12. Esquema do sistema utilizado para análise do ângulo de contato.....	54
Figura 13. Medição de ângulo de contato utilizando o software Image J.....	55
Figura 14. Equipamento utilizado para medidas do ponto de bolha.....	56
Figura 15. Sistema de permeação.....	57
Figura 16. Módulo de permeação utilizado para a membrana plana em forma de disco.....	57
Figura 17. Molde metálico utilizado para produção de membranas planas (a) Aberto (b) Fechado.....	58
Figura 18. Forno utilizado para a sinterização das membranas: (a) fechado; (b) aberto.....	59
Figura 19. Adaptação do tamanho das membranas. (a) membrana plana antes do corte (parte superior da foto); (b) faca metálica de corte circular; (c) corte das membranas.....	59
Figura 20. Dimensões das membranas planas de PEUAPM (Prova em branco) em forma de disco: (a) diâmetro e (b) espessura.....	60
Figura 21. Diagrama representativo das membranas poliméricas planas.....	61

Figura 22. Preparação da solução de quitosana sob agitação magnética a 45°C.....	62
Figura 23. Ajuste do pH da solução para 4,9.....	63
Figura 24. Diagrama representativo da preparação da solução de quitosana.....	63
Figura 25. Preparação do bionanocompósito quitosana/argila: (a) dispersão argila BSN-01/água destilada; (b) mistura quitosana/argila BSN-01 (10:1).....	64
Figura 26. Diagrama representativo das etapas de preparação da solução de bionanocompósito quitosana/argila BSN-01.....	65
Figura 27. Equipamento Ultra som e membranas no interior do equipamento para lavagem.....	65
Figura 28. Suportes adaptados para secagem: (a) corte e asperação mecânica; (b) membranas colocadas no suporte e ajustadas com arame; (c) suportes sobre placas de petri para serem levados à estufa durante o processo de secagem.....	66
Figura 29. Adição das soluções (quitosana e quitosana/argila BSN-01) sobre a superfície polimérica das membranas em branco.....	67
Figura 30. Membranas conduzidas à estufa para o processo de secagem e consequente formação da camada ativa das membranas.....	67
Figura 31. Membranas compósitas produzidas sem modificação superficial do PEUAPM, revestidas com quitosana e com bionanocompósito quitosana/argila BSN-01.....	68
Figura 32. Membranas compósitas produzidas após modificação superficial do PEUAPM, por peróxido de hidrogênio à 30%, revestidas com quitosana e com bionanocompósito quitosana/argila BSN-01.....	68
Figura 33. Diagrama representativo das etapas do revestimento das membranas.....	69
Figura 34. Difractogramas de Raios X das membranas: polimérica de PEUAPM antes (a) e após modificação de superfície (b); membrana compósita (PEUAPM/Quitosana) antes (c) e após modificação de superfície (d); membrana compósita (PEUAPM/Quitosana/argila BSN-01) antes (e) e após modificação de superfície (f).....	71
Figura 35. Esquema da oxidação do PEUAPM – Ciclo de Bolland.....	72
Figura 36. Esquema reacional da decomposição térmica de hidroperóxidos para formar cetonas.....	72

Figura 37. Espectro de infravermelho por Transformada de Fourier para as membranas PEUAPM _{MOD} , PEUAPM _{MOD/Q} e PEUAPM _{MOD/Q/A}	76
Figura 38. Ampliação (2000 cm ⁻¹ a 500 cm ⁻¹) dos espectros obtidos para as membranas: PEUAPM _{MOD} , PEUAPM _{MOD/Q} e PEUAPM _{MOD/Q/A}	77
Figura 39. Micrografia da membrana polimérica de PEUAPM antes da modificação superficial.....	78
Figura 40. Micrografia da membrana polimérica de PEUAPM após a modificação superficial por (H ₂ O ₂) a 30%.....	79
Figura 41. Micrografia da membrana compósita (PEUAPM/quitosana), produzida sem tratamento superficial do PEUAPM.....	80
Figura 42. Micrografia da membrana compósita (PEUAPM/quitosana) produzida após modificação superficial do PEUAPM.....	81
Figura 43. Micrografia da membrana compósita (PEUAPM/quitosana/argila BSN-01) produzida sem modificação superficial do PEUAPM.....	82
Figura 44. Micrografia da membrana compósita (PEUAPM/quitosana/argila BSN-01) produzida após modificação superficial do PEUAPM.....	83
Figura 45. Medição dos ângulos de contato nas membranas produzidas.....	84
Figura 46. Variação no ângulo de contato com diferentes propriedades de superfície.....	85
Figura 47. Fotografias obtidas de gotas de água na superfície das membranas poliméricas: Antes da modificação (a) e Após a modificação (b).....	86
Figura 48. Fotografia obtida de gotas de água na superfície da membrana compósita (PEUAPM/quitosana, produzida após modificação do PEUAPM).....	87
Figura 49. Fluxo permeado em função do tempo para as membranas poliméricas de PEUAPM antes e após modificação superficial.....	90

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Algumas aplicações da Quitosana.....	42
Tabela 2. Especificações das principais propriedades do PEUAPM “ <i>UTEC</i> 3041”.....	49
Tabela 3. Matriz de Planejamento Fatorial $F_1 \times F_2 \times 2$ rep.....	51
Tabela 4. Código e identificação das membranas produzidas.....	52
Tabela 5. Variáveis de revestimentos na membrana polimérica.....	61
Tabela 6. Principais bandas de FTIR relacionadas à oxidação do PEUAPM.....	75
Tabela 7. Dados obtidos a partir do teste do ponto de bolha.....	88
Tabela 8. Dados coletados para efeito do cálculo das medidas de fluxo permeado de água, das membranas poliméricas sem modificação e modificada.....	90

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

DRX	Difratometria de raios X
IV	Espectroscopia na região do infravermelho
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
LABNOV	Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais
LPCM	Laboratório de Preparação e Caracterização de Membranas
PEUAPM	Polietileno de ultra alto peso molecular
PEAD	Polietileno de alta densidade
PEBD	Polietileno de baixa densidade
PELBD	Polietileno linear de baixa densidade
UAEMa	Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais
UAEQ	Unidade Acadêmica de Engenharia Química
UFCG	Universidade Federal de Campina Grande

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	17
2 OBJETIVOS	20
2.1 GERAL.....	20
2.2 ESPECÍFICOS.....	20
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
4 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	26
4.1 MEMBRANAS PARA PROCESSO DE SEPARAÇÃO.....	26
4.1.1 Aspectos gerais	26
4.1.2 Materiais para produção de membranas	30
4.1.3 Membranas poliméricas	33
4.1.4 Membranas compósitas de película fina	34
4.2 POLIETILENO DE ULTRA ALTO PESO MOLECULAR.....	37
4.2.1 Modificação superficial de membranas poliméricas de PEUAPM	39
4.3 QUITOSANA.....	41
4.4 ARGILAS.....	43
4.4.1 Esmectitas e sua aplicabilidade como nanocargas	45
4.4.2 Bionanocompósito quitosana/argila	46
5 MATERIAIS E MÉTODOS	48
5.1 MATERIAIS UTILIZADOS.....	49

5.2 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL.....	51
5.3 CARACTERIZAÇÃO.....	53
5.3.1 Difractometria de raios X (DRX).....	53
5.3.2 Espectroscopia na região do infravermelho (IV).....	53
5.3.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	54
5.3.4 Ângulo de contato.....	54
5.3.5 Testes de ponto de bolha.....	55
5.3.6 Teste de permeação de água.....	56
5.4 PREPARAÇÃO DAS MEMBRANAS POLIMÉRICAS.....	58
5.5 PREPARAÇÃO DAS MEMBRANAS COMPÓSITAS.....	61
5.5.1 Preparação da solução de quitosana.....	62
5.5.2 Preparação da solução de bionanocompósito quitosana/argila BSN-01.....	64
5.5.3 Revestimento das membranas com quitosana e com bionanocompósito quitosana/argila BSN-01.....	65
6 RESULTADOS.....	70
6.1 CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS.....	70
6.1.1 Difractometria de raios X (DRX).....	70
6.1.2 Espectroscopia na região do infravermelho (IV).....	74
6.1.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	77
6.1.4 Ângulo de contato.....	84
6.1.5 Testes de ponto de bolha.....	88
6.1.6 Teste de permeação de água.....	89

7 CONCLUSÃO.....	92
8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	93
REFERÊNCIAS.....	94

1 INTRODUÇÃO

Os processos que utilizam membranas sintéticas como barreiras seletivas, surge como uma nova classe, a partir do início da década de 1970, em adição aos processos clássicos de separação como destilação, filtração, absorção, troca iônica, centrifugação, extração por solvente, cristalização e outros. Já nesta época, o interesse pelos processos de separação por membranas aumentou consideravelmente, pois algumas alterações como a melhoria na seletividade e a redução da resistência ao transporte das espécies, poderiam tornar esses processos mais competitivos. Desde então, um grande número de investigações tem ocorrido para entender, controlar e caracterizar a estrutura dessas membranas (HABERT et al., 2006). Além de que, esses processos podem ser efetivamente empregados nos diversos segmentos industriais por ser uma tecnologia promissora, econômica e eficaz (OLIVEIRA et al., 2005).

Geralmente, a maioria das membranas são produzidas utilizando materiais poliméricos (polissulfona-PSF, polietersulfona-PES, fluoreto de polivinilideno-PVDF, poliacrilonitrilo-PAN) sintéticos ou materiais cerâmicos inorgânicos sintéticos (zeólitas, cerâmicas, vidros, metais) (MUNIRASU; HAIJA; BANAT, 2016). No entanto, os materiais cerâmicos, apresentam como limitações o alto custo e a dificuldade de processamento e modificação, ao contrário dos materiais poliméricos, que são de fácil fabricação, modificação e baixo custo, características bastante atrativas, tanto para pesquisadores como para indústrias (GIORDO et al., 2005; WU et al., 2008).

Entre os materiais poliméricos utilizados para a preparação de membranas poliméricas, está o Polietileno de Ultra Alto Peso Molecular (PEUAPM). Este é um polímero único com excelentes propriedades físicas e mecânicas. As mais notáveis são: inércia química, não toxicidade, baixa densidade específica, resistência ao impacto, baixo coeficiente de atrito, resistência química e resistência à abrasão (REN et al., 2017; MACUVELE et al., 2017; KURTZ, 2004). Pode ser sinterizado em condições controladas gerando material microporoso, capaz de atuar como membrana (QUEIROS et al., 2006). No entanto, estudos realizados demonstram que, sua seletividade necessita ser melhorada (CARVALHO et al., 2009). Além da baixa seletividade, outra limitação diz respeito à incrustação em determinadas

aplicações, assim, a busca pela diminuição destes efeitos é uma necessidade para se alcançar o aprimoramento das membranas. Diante deste fato, este trabalho levanta a hipótese de que a produção de membranas compósitas com película fina (a partir de membranas poliméricas porosas, como substrato, modificadas superficialmente) pode ser uma alternativa significativa para melhorar estas características (hidrofílicas e seletivas).

Alguns relatos são encontrados na literatura (CARVALHO et al., 2009; FOOK et al., 2009; CARDOSO et al., 2013; CUNHA, 2017; MOTA, 2017) sobre a produção de membranas poliméricas utilizando o PEUAPM, mas nenhum teve como objetivo a produção de membranas compósitas de película fina. Além de que um dos aspectos pouco explorado é a utilização de materiais de baixo custo, não tóxicos, ambientalmente amigáveis, para que a produção desse tipo de membrana se proceda sem o emprego de solventes agressivos. E nenhum trabalho utilizou para esta finalidade materiais como a quitosana e o bionanocompósito (a mistura de quitosana com argila) como camada seletiva de membranas poliméricas compósitas.

As membranas compostas (compósitas) ou anisotrópicas, de modo geral, são normalmente obtidas em duas etapas distintas, uma é a etapa de obtenção do suporte poroso e outra é a etapa de deposição de uma película fina densa sobre uma das superfícies do suporte. Entre as principais vantagens das membranas compostas (compósitas), está a possibilidade da seleção de materiais diferentes para a película e para o suporte, aumentando consideravelmente a variabilidade na fabricação de membranas (HABERT et al., 2006).

A quitosana é um polímero natural atóxico, biodegradável, é um polissacarídeo catiônico, proveniente principalmente da reação termoquímica alcalina de desacetilação parcial da quitina, que é encontrada em abundância na natureza, principalmente em exoesqueletos de crustáceos tais como caranguejo, camarão e lagosta, além de outras fontes como insetos, moluscos, fungos e algas (ZARGAR et al., 2015). O comportamento eficaz como adsorvente de poluentes orgânicos e inorgânicos, devido ao seu alto teor de grupo amino em sua estrutura, sua natureza inerte, segura, não tóxica, biocompatível, biodegradável, de baixo custo, ecológica e abundante, tornou a quitosana um dos polissacarídeos mais estudados, despertando grande interesse no campo do tratamento de águas residuais (BHATNAGAR e SILLANPÄÄ, 2009; ZARGAR et al., 2015; MUXIKA et al.,

2017). Devido sua natureza hidrofílica e policatiônica, em meio ácido, este biopolímero apresenta boa miscibilidade com a montmorilonita sódica e pode ser intercalada entre as lamelas do argilomineral por meio de troca catiônica, para a formação de bionanocompósitos (DARDER et al., 2003).

As argilas são rochas constituídas de minerais finamente divididos. Elas contêm uma classe de minerais característicos chamados de argilominerais (SOUZA SANTOS, 1989). Predominantemente ocorrem na maioria dos solos, sedimentos oceânicos e rochas argilosas (OBAJE et al., 2013). É um material em grande disponibilidade na natureza, sem toxinas, ambientalmente amigável, de baixo custo e sustentável (SHAIKH et al., 2017). As esmectitas, em particular as montmorilonitas, são comumente utilizadas como nanocargas na preparação de nanocompósitos. Os bionanocompósitos baseados em biopolímeros e argilas receberam atenção considerável na última década devido à sua nova estrutura e propriedades funcionais. Eles são nanocompósitos formados pela combinação de polímeros naturais e argilas, mostram pelo menos uma dimensão na escala nanométrica e apresentam interessantes propriedades estrutural e funcional (BENSALEM et al., 2017).

Diante do exposto, este trabalho foi desenvolvido com o propósito de suprir as lacunas citadas, sendo realizado em etapas, tais como: planejamento experimental ($F_1 \times F_2 \times 2$ rep.) para a preparação das membranas; produção das membranas poliméricas (PEUAPM), seguida de modificação superficial das mesmas para a preparação das membranas compósitas (PEUAPM/quitosana e PEUAPM/bionanocompósito) e caracterização dos tipos de membranas produzidas, sendo então, realizado um estudo comparativo de suas propriedades tais como: cristalográficas, estruturais morfológicas, de hidrofobicidade e de tamanho de poro. Bem como avaliação quanto à permeação de água.

2 OBJETIVOS

2.1 GERAL

Produzir membranas poliméricas (Polietileno de Ultra Alto Peso Molecular - PEUAPM e oxidadas com H_2O_2) e compósitas com película fina (PEUAPM/quitosana e PEUAPM/bionanocompósito).

2.2 ESPECÍFICOS

- Preparar membranas poliméricas a partir do PEUAPM utilizando o método de fusão incipiente de pós (sinterização).
- Modificar a superfície das membranas poliméricas por oxidação com peróxido de hidrogênio (H_2O_2) a 30%.
- Produzir membranas compósitas utilizando PEUAPM com película fina de quitosana ou bionanocompósito, utilizando o método de deposição de solução diluída e evaporação de solvente (ácido acético).
- Caracterizar as membranas produzidas utilizando as técnicas de caracterização: Difractometria de Raios X (DRX), Espectroscopia na Região do Infravermelho (IV), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Testes de Ângulo de Contato e Teste do Ponto de Bolha.
- Avaliar os potenciais das membranas quanto à permeação de água.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O desenvolvimento de membranas poliméricas e membranas compósitas, se apresenta em constante avanço mediante diferentes sínteses e para diversas aplicações de acordo com a literatura consultada neste trabalho. É notável o desenvolvimento de estratégias que buscam melhorias nas propriedades das membranas, como propriedades estruturais, mecânicas e químicas, aumento de fluxos e ações anti-incrustação; seja através da inserção de mistura de materiais na produção das membranas, ou até mesmo a modificação de sua superfície.

Choi, Qahtani e Qasem (2018) descreveram uma nova abordagem para fabricar uma membrana compósita de película fina em multicamadas para recuperar e enriquecer o hélio do processamento de gás natural usando membranas de osmose reversa de poliamida comercialmente disponíveis. As propriedades de permeação e separação foram caracterizadas utilizando gases puros e misturados. Uma membrana de referência (Nafion®-117) foi selecionada por apresentar seletividade superior em relação ao hélio e em relação ao dióxido de carbono, e as performances das membranas produzidas foram comparadas. Os resultados experimentais mostram que a seletividade ideal de He/CO₂ nos testes de gás puro está na faixa de 20 a 55, enquanto a permeação de hélio está na faixa de 8 a 40 GPU. Uma mistura quaternária de CH₄, N₂, CO₂, foi usada para avaliar o desempenho de separação da nova membrana, que foi comparada com a da membrana de referência. Este estudo confirmou que a nova abordagem proposta para a fabricação de membranas é tecnicamente viável para recuperar e enriquecer o hélio de fluxos de gás natural contendo CO₂.

Choi et al. (2017) produziram uma membrana compósita de película fina com aplicação no processo de osmose reversa para dessalinização de água. O objetivo foi utilizar o método de preparação polimerização interfacial em camadas como um novo paradigma para a fabricação de membranas compósitas de película fina com controle em nano escala sem precedentes na espessura da camada seletiva, juntamente com a vantagem da fabricação em escala industrial. As membranas fabricadas com esta técnica receberam como material de camada seletiva a poliamida e como suporte uma membrana de poliácridonitrila e demonstraram alta rejeição de NaCl necessária à dessalinização da água, com permeabilidade à água ≈

86% e seletividade $\approx 450\%$ maior que a das membranas preparadas usando a polimerização interfacial convencional e permeabilidade e seletividade de água comparáveis $\approx 17\%$ superiores às das membranas de osmose reversa comerciais. Além disso, a morfologia homogênea única da superfície da membrana produzida permitiu minimizar a incrustação da membrana em comparação com a superfície rugosa característica da membrana convencional. Todos os testes de membrana foram realizados a uma pressão de 15,5 bar, taxa de fluxo de $1\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ e temperatura de 25°C .

Mokhena e Luyt (2017) desenvolveram uma membrana compósita de alto fluxo para nano/ultrafiltração, composta por três níveis de camada, um revestimento à base de quitosana e quitosana com nanopartículas de prata, uma camada intermediária de nanofibras de alginato e tereftalato de polietileno-PET como suporte mecânico. Uma membrana comercial à base de celulose foi utilizada para comparação. As membranas produzidas, revestidas com quitosana e nanopartículas de prata, foram testadas quanto à remoção de óleo e também quanto à remoção de corantes. Ambas as membranas revestidas apresentaram rejeição de óleo em termos percentuais, maior que 93% em comparação com a membrana comercial. Além disso, a presença de nanopartículas de prata melhorou a rejeição de corante, atingindo mais de 95% de rejeição ao longo do teste de cinco ciclos de filtração. Essas observações mostram que a incorporação de nanopartículas de prata pode aumentar a atividade antibacteriana da membrana com um potencial promissor na remoção de corantes e separação de óleo.

Pérez-Manríquez et al. (2017) sintetizaram membranas compósitas de película fina a base do oligômero natural do ácido tânico (Tanino) para aplicação em nanofiltração de solventes orgânicos, pelo método de polimerização interfacial. Para a formação da camada seletiva das membranas foi utilizado o ácido tânico, que encharcou uma membrana suporte de poliácrlonitrila, colocada em contato posteriormente com uma solução diluída de cloreto de teraftaloíla em hexano. A partir dos resultados alcançados concluíram que foi possível obter um tipo de membrana compósita de película fina, estável em ambientes de solventes agressivos, que fornece uma alternativa econômica para separações industriais devido à simplicidade da reação interfacial e à substituição das aminas aromáticas tóxicas comumente aplicadas.

Wu et al. (2017) prepararam uma membrana compósita de película fina com alto fluxo e desempenho anti-incrustação aprimorado. Foi incorporado nanotubos de atapulgita em poliamida, suportadas em uma membrana de poliétersulfona pelo método de polimerização interfacial, para aplicação em nanofiltração. A adição da atapulgita na camada seletiva de poliamida aumentou a hidrofiliabilidade da membrana e o fluxo obtido foi de até $229,5 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}.\text{MPa}^{-1}$, que foi 1,3 vezes maior do que o fluxo da membrana de poliamida pura. Além disso, a membrana de nanofiltração com atapulgita apresentou uma alta rejeição de sal de 92% e rejeição de corantes de 94,7%, bem como aprimorou o desempenho anti-incrustação. Dessa forma a membrana preparada demonstrou ter potencial para aplicações no tratamento de águas residuais e dessalinização.

Gomes et al. (2015) fabricaram membranas poliméricas na forma tubular, a partir do Polietileno de Ultra Alto Peso Molecular, com adição de argila organofílica, pelo método de sinterização, objetivando uma maior eficiência no processo de microfiltração de remoção óleo/água. As membranas foram modificadas internamente, mediante o revestimento das mesmas com o Polietileno de Baixa Densidade Linear (PEBDL) dissolvido em Tolueno. De acordo com os resultados para a avaliação da seletividade das membranas, concluíram que o melhor desempenho foi evidenciado para a amostra de membrana obtida com a adição de 5% da argila organofílica e revestimento interno com película de PEBDL.

Raval et al. (2015) apresentaram um novo método de produção de membranas de alto fluxo pela modificação superficial de uma membrana compósita de película fina de osmose reversa, com o objetivo de proporcionar um aumento do fluxo, melhorando o desempenho da membrana. A referida membrana foi preparada pelo método de polimerização interfacial e foi exposta a uma solução de hipoclorito de sódio de 1250 mg/L durante 30 minutos e 60 minutos a pH 11,0, seguido de solução de 1000 mg/L de quitosana durante 60 minutos a pH 2,5. O fluxo foi monitorado e observou-se um incremento de até 2,5 vezes na taxa de fluxo, bem como aumento de 3% na rejeição de soluto, para a membrana após tratamento superficial com quitosana. Concluíram que a membrana obtida mostra-se promissora para potencializar o processo de osmose reversa, uma vez que, o aumento do fluxo requer menor pressão no processo e portanto um menor consumo de energia.

Hwang, Wey e Chen (2014) prepararam membranas compósitas a partir de polifenilsulfona e polieterimida com diferentes proporções de carvão ativado, utilizando o polietilenoglicol como agente de formação de poros. O método utilizado foi o método de inversão de fases. O objetivo foi investigar o desempenho das membranas com diferentes composições, em diferentes condições de filtração e lavagem a contracorrente. Os resultados experimentais mostraram que a adição de partículas de carvão ativado e de polietilenoglicol hidrofílico nas membranas pode melhorar a distribuição dos poros, evitar que a membrana se deforme a altas pressões, reduzir a formação de incrustação, bem como aumentar o fluxo de água pura e o fluxo de permeação durante a filtração, aumentando também a taxa de recuperação de fluxo após a lavagem a contracorrente.

Daraei et al. (2013) produziram uma membrana compósita de película fina, ao revestir uma membrana comercial de microfiltração de fluoreto de polivinilideno com bionanocompósito quitosana/argila, sem aplicar um agente de ligação. O desempenho das membranas produzidas foi avaliado em relação à remoção de solução aquosa de corantes. Os resultados mostraram que a formação da camada de revestimento (nanocompósito quitosana/argila) nas membranas preparadas diminuiu o fluxo de água, mas aumentou a remoção de corante azul de metileno.

O presente trabalho se insere numa linha de pesquisa (membranas poliméricas) que foi desenvolvida mais recentemente no Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais - LABNOV da Unidade Acadêmica de Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande, o qual já trabalha com a linha de membranas zeolíticas há mais de 15 anos. Entre os trabalhos desenvolvidos no LabNov, na linha de membranas poliméricas, podem ser citados: Oliveira (2016), que foi o primeiro; na sequência Cunha (2017) e Mota (2017).

Oliveira (2016), produziu membranas poliméricas (polietileno de ultra alto peso molecular – PEUAPM) e membranas híbridas (PEUAPM/argila verde dura organofílica) e avaliou, em escala de laboratório, o comportamento e o desempenho destas na remoção de emulsão óleo/água, utilizando uma coluna de separação por membranas (microfiltração). As membranas poliméricas foram produzidas utilizando o método incipiente de pós. E a partir dos testes de separação da emulsão óleo/água, concluiu que a inserção da argila verde dura organofílica ao polímero

PEUAPM não melhorou o processo de separação. Pois o desempenho das membranas poliméricas e híbridas apresentarem-se semelhantes.

Cunha (2017) sintetizou membranas compósitas a base de polietileno de ultra-alta massa molar (PEUAPM) por sinterização, argila organofílica Brasgel e nanocompósito para separação emulsão óleo/água (microfiltração). As membranas foram avaliadas no processo de separação emulsão óleo/água em sistema de fluxo contínuo. Os ensaios foram realizados nas condições de concentração inicial do óleo 100 mg.L^{-1} , temperatura de 25°C , pressão atmosférica, que possibilitou observar os fluxos ($\text{m}^3.\text{m}^{-2}.\text{h}^{-1}$) e a percentagem de rejeição. Com base nos resultados obtidos, pode-se concluir que a inserção dos materiais (argila organofílica Brasgel ou nanocompósito) às membranas poliméricas melhoraram os seus desempenhos, consequentemente aumentando a percentagem de rejeição de óleo.

Mota (2017), preparou membranas tubulares poliméricas (Polietileno de ultra alto peso molecular - PEUAPM) e compósitas (PEUAPM/argila Chocolate B organofílica e PEUAPM/zeólita Mordenita) por sinterização visando sua utilização e reutilização no processo de separação de emulsão óleo/água (microfiltração). Verificando-se que a incorporação da argila Chocolate B organofílica e da zeólita Mordenita ocasionaram o aumento dos fluxos como também um acréscimo no percentual de rejeição (até 90,67%) das membranas quando comparadas com as membranas tubulares poliméricas. O processo de limpeza das membranas reutilizadas mostrou-se ser eficiente, com obtenção de mais de 99% de seu fluxo recuperado, assim como mais de 95% de seu potencial de rejeição restaurado. Concluindo que as membranas compósitas configuram-se como materiais promissores no tratamento de efluentes oleosos.

De acordo com esta revisão bibliográfica, mediante o levantamento de estudos na área, dos últimos 5 anos, percebe-se a importância da investigação acerca do desenvolvimento de membranas compósitas. Além disso, nenhuma pesquisa foi encontrada com a utilização do Polietileno de ultra alto peso molecular para produção de membranas compósitas de película fina de quitosana e de bionanocompósito quitosana/argila, utilizando métodos simples de produção e materiais de baixo custo e não tóxicos.

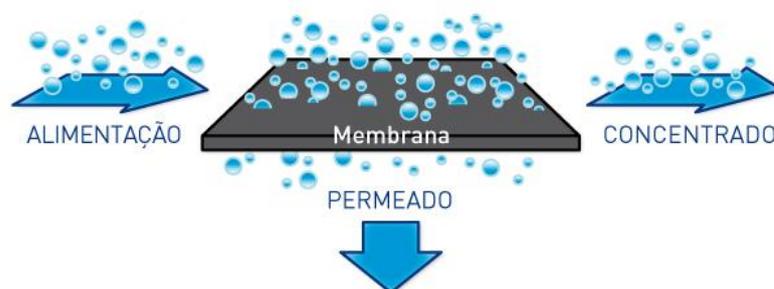
4 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

4.1 MEMBRANAS PARA PROCESSO DE SEPARAÇÃO

4.1.1 Aspectos gerais

Em um processo de separação por membranas, uma alimentação constituída por uma mistura de dois ou mais componentes é parcialmente separada por meio de uma barreira semi-permeável (membrana) através da qual algumas espécies se movem mais rapidamente do que outras. Um esquema geral do processo é apresentado na Figura 1, onde a mistura de alimentação é separada em uma fração retida (parte da alimentação que não passa através da membrana) e em um permeado (parte que passa através da membrana). Geralmente a alimentação é composta de líquidos ou gases, mas partículas sólidas também podem estar presentes. A barreira é na maioria das vezes uma película fina, não porosa, de polímero, mas também pode ser de polímero poroso, cerâmica, ou material metálico, ou mesmo um líquido, gel, ou de gás. Para manter a seletividade, a barreira não deve dissolver e desintegrar-se (SEADER; HENLEY; ROPER, 2010).

FIGURA 1. Processo geral de separação por membranas.



Fonte: Pentair

Ampla variedade de aplicação industrialmente importante é oferecida pelo processo de separação por membranas, nos mais diferentes setores de atividade (indústria química, área médica, biotecnologia, indústria alimentícia, indústria farmacêutica e tratamento de águas) (HABERT et al., 2006; PADAKI et al., 2015). Entre estas aplicações comerciais destacam-se as seguintes:

- Microfiltração: Esterilização bacteriana, clarificação de vinhos e cervejas, concentração de células; oxigenação de sangue.
- Ultrafiltração: Fracionamento/concentração de proteínas, recuperação de pigmentos/óleos.
- Nanofiltração: Purificação de enzimas; biorreatores.
- Osmose inversa: Dessalinização de águas; concentração de suco de frutas; desmineralização de águas.
- Diálise: Hemodiálise; rim artificial; recuperação de NaOH.
- Eletrodíálise: Concentração de soluções salinas; purificação de águas.
- Permeação de Gases: Recuperação de hidrogênio; separação CO₂/CH₄; fracionamento do ar.
- Pervaporação: Desidratação de álcoois, remoção de água de solventes orgânicos, remoção de orgânicos da água.

As membranas são conhecidas como agentes de separação há mais de 100 anos, porém aplicações em larga escala surgiram apenas nos últimos 60 anos. Na década de 1940, fluorocarbonetos porosos foram usados para separar ²³⁵UF₆ do ²³⁸UF₆. Em meados dos anos 1960, a osmose reversa com acetato de celulose foi usada pela primeira vez para dessalinizar água do mar. Em 1979, a empresa Monsanto Chemical Company introduziu uma membrana de fibra oca de polissulfona para separar misturas de gases. No final de 1980, começou a comercialização da desidratação de álcool por pervaporação, assim como a aplicação em grande escala de membranas para remoção de metais e orgânicos de águas residuais. Também nesta década de 80, a aplicação de membranas para bioprocessos começaram a surgir, particularmente a ultrafiltração para separar proteínas e microfiltração para separar bactérias e leveduras (SEADER; HENLEY; ROPER, 2010).

O processo de separação por membranas diferem em alguns aspectos dos processos de separação clássicos (destilação, filtração, absorção, troca iônica, centrifugação, extração por solvente, cristalização), pois em substituição a estes apresentam vantagens como menor consumo de energia, custos mais baixos e flexibilidade operacional por apresentarem configurações mais compactas (SATULU et al., 2017, LI et al., 2016).

A classificação das membranas, de modo geral, pode se dar de acordo com a natureza e materiais, estrutura e morfologia, geometria e configuração, operação e

processos de separação, mecanismo de separação e aplicações. Quanto à natureza e materiais podem ser de materiais naturais ou sintéticos. As membranas produzidas com materiais sintéticos podem ainda se subdividir em membranas de nanomateriais poliméricos, membranas compósitas ou híbridas, orgânicas, líquidas e inorgânicas (SALEH; GUPTA, 2016). Quanto à estrutura, conforme a IUPAC as membranas podem classificar-se de acordo com o tamanho do poro em: macroporos $\phi > 50$ nm, mesoporos: $2 \text{ nm} < \phi < 50$ nm e microporos $\phi < 2$ nm, mas muitos autores preferem usar o termo de nanoporos para diâmetros inferiores a 10 nm e, assim, diferenciar entre os poros de tamanhos micrométricos e nanométricos (COT et al., 2000). Especificamente quanto à morfologia, em função das suas diversas aplicações podem ser classificadas em duas categorias: densas e porosas, ambas, podendo ainda ser isotrópicas (quando apresentam as mesmas características morfológicas ao longo de sua espessura) ou anisotrópicas (quando são constituídas por uma região superior muito fina, com poros ou não, suportada em uma estrutura porosa). Quanto à geometria e configuração podem ser planas (em espiral, disco, placas planas) e cilíndricas (tubular, capilar, fibra oca) (HABERT et al., 2006). Quanto ao mecanismo de separação pode ser: peneiramento molecular, solubilidade-difusividade, eletroquímico e interações de carga, dependendo das propriedades específicas dos componentes a serem removidos. E em função destes mecanismos de separação, as membranas porosas e densas, podem ainda apresentar mecanismos de transporte como, para membranas porosas: fluxo viscoso, difusão de Knudsen, difusão superficial, condensação capilar, solução-difusão e peneiramento molecular (PABBY et al., 2009). Para as membranas densas o mecanismo de transporte é um mecanismo de difusão por solução, na qual as moléculas dissociadas na interface gás/membrana são adsorvidas ao nível atômico na superfície da membrana (FALCO et al., 2011).

O transporte através de membranas exige a atuação de uma força motriz. Em geral, os processos de separação por membranas utilizam como força motriz o gradiente de potencial químico (que pode ser expresso apenas em termos do gradiente de pressão e do gradiente de concentração, porque os processos com membranas, em sua grande maioria são atérmicos) e o gradiente de potencial elétrico. Assim, dependendo da morfologia da membrana e do tipo de força motriz

empregada o transporte das diferentes espécies podem ocorrer tanto pelo mecanismo de convecção, como pelo mecanismo de difusão (HABERT et al., 2006).

A capacidade seletiva das membranas, também depende da morfologia, em processos que utilizam membranas porosas a capacidade de seletividade está diretamente associada à relação entre o tamanho das espécies presentes e o tamanho dos poros da membrana; o transporte das espécies pode ser tanto convectivo como difusivo, dependendo do tipo de força motriz aplicada. No caso de processos que empregam membranas densas, compostas ou não, a capacidade seletiva depende da afinidade das diferentes espécies com o material da membrana e da difusão das mesmas através da camada seletiva da membrana; o fluxo permeado é sempre de natureza difusiva, independente do tipo de força motriz aplicada, uma vez que este tipo de membrana não apresenta poros na superfície que se encontra em contato com a solução da alimentação (HABERT et al., 2006).

Os processos de separação por membranas podem ser operados em dois tipos de fluxos: frontal e tangencial. Na operação de fluxo frontal a alimentação se procede de forma perpendicular à membrana; mas no decorrer do processo, uma variação do fluxo permeado é observada. O permeado passa através da membrana e os solutos, ficam retidos e são acumulados na superfície, o que faz com que o fluxo diminua, em função do tempo. Na operação de fluxo tangencial, a alimentação se dá de forma paralela à superfície da membrana, minimizando o acúmulo de componentes em sua superfície, por consequência, pode-se atingir fluxos constantes em operações contínuas (MULDER, 1991; BAKER, 2004).

Alguns fenômenos influenciam o desempenho da membrana, são estes: polarização de concentração e incrustação (fouling). Estes fenômenos limitam o transporte através da membrana, ocasionando a queda de fluxo permeado com o tempo, principalmente nos processos de microfiltração e ultrafiltração. A polarização por concentração pode ocorrer independentemente da operação ser frontal ou tangencial e é caracterizada pelo aumento da concentração de macromoléculas na superfície da membrana (CHERYAN, 1998). Mas, no caso tangencial, a polarização depende das condições hidrodinâmicas do escoamento; quanto maior a velocidade de escoamento tangencial, menor a intensidade da polarização por concentração. A incrustação ocorre quando, a partir da formação da polarização por concentração, uma situação de equilíbrio é alcançada quando a concentração de partículas

próximas à superfície filtrante excede seu limite de solubilidade, ocasionando a formação de uma camada de gel (conhecida como “torta”) viscosa na superfície da membrana, o que fornece uma resistência adicional ao fluxo permeado (LOPES, 2014). Patocka e Jelen (1987) relatam que a incrustação (fouling) é uma condição na qual uma membrana encontra-se recoberta por componentes presentes na alimentação. E é um dos principais problemas relacionados aos processos que utilizam membranas.

Técnicas com a finalidade de reduzir a incrustação (fouling) nas membranas podem ser aplicadas, conforme Madaeni (1999): Pré-tratamento da corrente de alimentação, mediante remoção de compostos diversos (óleo suspenso, sólidos, microrganismos, compostos oxidados; ajuste do pH ou da concentração iônica). Alteração das condições operacionais, como redução de pressão; relaxamento; fluxo intermitente; fluxo pulsante; inversão periódica do fluxo permeado (retrolavagem); aplicação de escoamento tangencial à superfície da membrana; borbulhamento de ar; retrolavagem com ar. Limpeza química, com o uso de hidróxido de sódio; detergentes; desinfetantes. E Modificação das membranas, mediante alteração de superfície e alteração quanto à porosidade e hidrofiliabilidade.

O desenvolvimento de aplicações de membranas, bem como a busca por novos tipos de materiais para a produção de membranas, caracteriza um importante progresso nesta área e está sendo alvo de muitas pesquisas. Assim, este trabalho se enquadra nesta categoria, por buscar novos materiais para a produção de membranas.

4.1.2 Materiais para produção de membranas

Os materiais orgânicos em sua grande maioria polímeros, e também os materiais inorgânicos, por exemplo, os cerâmicos e metais, são duas classes distintas de materiais a partir das quais são produzidas as membranas sintéticas comerciais (HABERT et al., 2006). Originalmente, as membranas foram feitas a partir de polímeros naturais processados, tais como celulose e borracha, mas desde 1930, uma ampla variedade de polímeros sintéticos foram desenvolvidos e comercializados (SEADER; HENLEY; ROPER, 2010).

A palavra polímero origina-se do grego poli (muitos) e mero (unidade de repetição). Assim, um polímero é uma macromolécula composta por muitas (dezenas de milhares) de unidades de repetição denominadas meros, ligadas por ligação covalente. A matéria-prima para a produção de um polímero é o monômero, isto é, uma molécula com uma (mono) unidade de repetição (CANEVAROLO e SEBASTIÃO, 2002). Os polímeros são constituídos por meio de dois tipos principais de reações, as de adição e as de condensação. O polímero resultante é identificado ou classificado por possuir (1) uma cadeia linear longa, tal como polietileno linear; (2) uma cadeia ramificada, tal como polibutadieno; (3) uma estrutura tridimensional, altamente reticulada, tal como um polímero de condensação como o fenol-formaldeído; ou (4) uma estrutura moderadamente reticulada, tal como borracha butílica ou um polietileno parcialmente reticulado (SEADER; HENLEY; ROPER, 2010). E pela definição de Chang e Goldsbay (2013), um polímero é um material, caracterizado por ter elevada massa molar, da ordem de milhares ou milhões de gramas e por apresentar muitas unidades repetitivas (monômeros). Ou ainda, significa “muitas partes” e designa uma molécula grande composta por unidades menores que se repetem, possuindo peso molecular geralmente maior que 5.000.

Em 1920 teve início o desenvolvimento da química dos polímeros, com a investigação do comportamento estranho de certos materiais, entre eles a madeira, a gelatina, o algodão e a borracha. Por exemplo, quando se dissolvia a borracha em um solvente orgânico, a solução exibia diversas propriedades incomuns, como a alta viscosidade, baixa pressão osmótica e abaixamento do ponto de congelamento quase desprezível. Sugerindo a presença de solutos de alta massa molar. Naquela época os químicos ainda não estavam preparados para aceitar a ideia de que tais moléculas gigantes pudessem existir, até que Hermann Staudinger demonstrou que os supostos agregados eram moléculas gigantes, compostas por milhares de átomos unidos por ligações covalentes. Assim, avançou-se para a fabricação de polímeros, ao se compreender as estruturas destas moléculas (CHANG e GOLDSBAY, 2013). Características como adequada resistência e dureza, biocompatibilidade e estabilidade em longo prazo, constituem aspectos importantes dos polímeros e que tem tornado seu uso cada vez mais amplo (FOOK et al., 2009).

Polímeros de cadeia linear podem se fundir com um aumento na temperatura, são solúveis em solventes orgânicos e são referidos como polímeros termoplásticos.

Por outro lado, polímeros altamente reticulados se decompõem em alta temperatura, não são solúveis em solventes orgânicos, e são referidos como polímeros termoendurecíveis. Os polímeros termoplásticos podem ser classificados como amorfos (aspecto vítreo, sem estrutura cristalina) ou cristalinos (opacos, têm estrutura cristalina). Se a temperatura de um polímero vítreo é aumentada, um ponto denominado temperatura de transição vítrea, T_g , pode ser alcançado quando o polímero torna-se semelhante à borracha. Se a temperatura de um polímero cristalino é aumentada, um ponto denominado temperatura de fusão, T_m , atinge-se quando o polímero se torna uma massa fundida. A maior parte dos polímeros têm ambas as regiões cristalinas e amorfas, isto é, um certo grau de cristalinidade, que varia de 5 a 90%, tornando possível que alguns polímeros tenham tanto uma temperatura de transição vítrea como uma temperatura de fusão. O triacetato de celulose, o poli-isopreno, as poliamidas aromáticas, os policarbonatos, as poliimidas, o poliestireno, as polisulfonas, os politetrafluoroetilenos e os polietilenos, são alguns exemplos de polímeros utilizados na produção de membranas (SEADER; HENLEY; ROPER, 2010).

Outra classe de materiais utilizados na produção de membranas são os materiais inorgânicos, incluindo cerâmica, vidros, metais, zeólitas. Membranas constituídas por esses materiais são preparadas há mais de 20 anos, mas só recentemente começaram a disputar o mercado com as membranas orgânicas. Alguns exemplos de materiais para a fabricação de membranas cerâmicas, por exemplo, são alumina, óxido de silício, zircônia e titânia, estes são aplicados nos processos de microfiltração, ultrafiltração e nanofiltração (BURGGRAAF; COT, 1996).

Embora estudos que envolvem as membranas cerâmicas, tenham se destacado mais recentemente, o foco deste trabalho são as membranas produzidas por materiais poliméricos por apresentarem vantagens que as membranas cerâmicas não apresentam, principalmente menor custo e facilidade de processamento e modificação. Além do mais, a utilização de alguns tipos de polímeros como o polietileno (PEUAPM) usado neste estudo, é pouco explorada na literatura, bem como a utilização de biopolímeros como a quitosana e de bionanocompósitos de quitosana/argila para a produção de membranas.

4.1.3 Membranas poliméricas

As membranas poliméricas, como o nome já remete, são produzidas por materiais poliméricos como as poliamidas, polisulfonas, poliacrilonitrila, policarbonatos, polieterimida, poli(fluoreto de vinilideno), entre outros. São resistentes à ação de ácidos e bases fortes (pH entre 2 e 12), suportam temperaturas próximas ou mesmo superiores a 100°C e possuem boa resistência a compostos clorados (até 200 mg/L). E geralmente as membranas poliméricas são altamente hidrofóbicas (NUNES et al., 1996).

Membranas produzidas com polímeros tendem a ser mais viáveis do que outros tipos devido ao seu baixo peso, flexibilidade, processabilidade e economia de escalas (CONG et al., 2007). Elas podem ser sintetizadas puras, constituídas apenas de polímero ou compósitas (híbridas), a partir de misturas com outros compostos. Podem ser feitas tanto com morfologia porosa quanto densa, dependendo do tipo de método de preparação e aplicação a que se destinam. E podem ser submetidas à modificação superficial, para melhorar funcionalidades (DICKHOUT et al., 2017).

Os métodos utilizados para preparação de membranas poliméricas porosas isotrópicas, geralmente são quatro: **sinterização**, **estiramento**, **gravação** e **inversão de fases** (HABERT et al., 2006; SALEH e GUPTA 2016b).

A **sinterização** consiste numa fusão incipiente de um pó com granulometria controlada. Os materiais são comprimidos em placas ou moldes e sinterizados abaixo da sua temperatura de degradação. O método produz membranas porosas com estrutura microporosa e uma distribuição de tamanho de poro irregular. A porosidade final da membrana vai depender do material, da granulometria do pó, da temperatura e do tempo de permanência nesta temperatura e da pressão aplicada no molde. O método de sinterização elimina o uso de solventes agressivos que consequentemente reduz o custo do processo de produção e evita problemas ambientais.

O método de **estiramento** normalmente emprega filmes extrudados de polietileno ou politetrafluoretileno é efetuado perpendicularmente à direção de extrusão. E provoca pequenas fissuras no filme polimérico o que dá origem a poros relativamente uniformes com diâmetro de 1 a 10µm.

A **gravação** consiste em submeter um filme polimérico denso a um bombardeamento de partículas nucleares carregadas, provenientes de um reator nuclear e posterior tratamento com solução cáustica. É utilizada também para filmes poliméricos homogêneos, com tamanhos de poros de 0,02 a 10 μm . Com esta técnica se obtêm poros cilíndricos e diâmetros uniformes.

No procedimento da **inversão de fases** o polímero é dissolvido em solvente adequado para formação de um filme de espessura uniforme, entre 20 a 200 μm . A película (filme) é exposta a uma atmosfera controlada de vapores de um não solvente para o polímero. O não solvente é absorvido pela solução e se difunde ao longo da espessura do mesmo, promovendo uma separação de fases no sistema polimérico, dando origem à estrutura da membrana e aos seus poros.

Os métodos para preparação das membranas densas consistem em técnicas como: evaporação de solvente, extrusão, laminação, sopro, precipitação, quando o alvo é a produção de densas isotrópicas. Já para a obtenção de densas anisotrópicas, utilizam-se técnicas como: inversão de fases, para se obter densas integrais. Para se obter densas compostas ou compósitas com pele densa, as técnicas mais utilizadas são: deposição de um filme denso sobre um suporte microporoso (deposição de solução diluída), polimerização in situ, polimerização interfacial e polimerização por plasma (HABERT et al., 2006).

Neste trabalho foi utilizada a técnica de **sinterização** para a produção de membranas poliméricas de PEUAPM, por ser uma das técnicas mais simples, que não exige o uso de solventes, viabilizando assim os custos de produção.

4.1.4 Membranas compósitas de película fina

Compósitos são produtos da solidificação conjunta de dois ou mais materiais (ATKINS, 2001). Em uma definição clássica são materiais formados pela união de duas ou mais fases (reforço e matriz) que possuem propriedades diferentes. Tanto o reforço quanto a matriz mantêm suas características físicas e químicas originais, mas quando unidos exibem uma combinação de propriedades mecânicas que não podem ser adquiridas por nenhum dos componentes atuando isolados, devido à presença de uma interface entre os dois (KIM e MAI, 1998).

O desenvolvimento de membranas compósitas tornou-se bastante atraente na área de tecnologia de membranas. Em particular, a nanotecnologia mostrou seu impacto no desenvolvimento das membranas compósitas de película fina incorporando nanopartículas e nanofibras no substrato, bem como no filme fino superior. Com a adição de diferentes materiais e composições, as propriedades químicas e físicas, a capacidade anti-incrustação, a eficiência de filtração e a eficiência de lavagem reversa das membranas compósitas são melhoradas (HWANG, WEY E CHEN, 2014; LAU et al., 2012).

As membranas compostas (compósitas) ou anisotrópicas, de película fina, são normalmente obtidas em duas etapas distintas, uma é a etapa de obtenção do suporte poroso e outra é a etapa de deposição de um filme fino denso sobre uma das superfícies do suporte. Elas podem ser preparadas com o emprego de diversas técnicas para a deposição do filme superficial, conforme a literatura Habert et al. (2006), entre as principais estão: deposição de solução diluída; polimerização “in situ”; polimerização interfacial; polimerização por plasma e imersão em solução diluída (dip coating).

A deposição de solução diluída é uma das técnicas mais simples, que consiste no espalhamento, de uma solução diluída, contendo o material para recobrimento, sobre a superfície de uma membrana microporosa, podendo ser imersa ou mantida apenas em contato superficial e após o contato, ocorre a evaporação controlada do solvente. Foi uma das primeiras técnicas a ser utilizada e, ainda é uma das mais empregadas na fabricação de membranas compostas. Membranas comerciais preparadas por esta técnica são utilizadas nos processos de permeação de gás, pervaporação e osmose inversa, bem como em micro e ultrafiltração. As principais limitações desta técnica são o ataque de solventes orgânicos ao suporte, a falta de aderência entre filme e suporte e a presença de defeitos no filme denso.

O método da polimerização “in situ” consiste na incorporação de cargas in situ, no monômero líquido. Por exemplo, ao se utilizar uma argila como carga, esta é delaminada em solução do monômero para que ocorra a formação do polímero entre as camadas intercaladas da argila. Desta maneira, o monômero é diretamente intercalado nas galerias da argila, podendo ser adsorvido ou ser ancorado na superfície da camada. A mistura resultante é polimerizada pelos métodos

convencionais de polimerização (suspensão, emulsão, massa ou solução), podendo ser iniciada por calor ou radiação através da através da ativação de um iniciador adequado. A cadeia cresce nas galerias da argila, desencadeando a formação de nanocompósito intercalado ou esfoliado.

Na polimerização interfacial duas fases líquidas imiscíveis (aquosa e orgânica), contendo monômeros que reagem por polimerização em etapas, são mantidas em contato ocorrendo formação de polímero na interface. A reação de polimerização ocorre na fase que tem maior solubilidade aos dois monômeros. Uma membrana microporosa é utilizada como suporte. Este é impregnado por líquido contendo um tensoativo, de modo a possibilitar a intrusão da solução nos poros menores, próximos à superfície. A seguir, este suporte é imerso em solução aquosa contendo o primeiro monômero. A imersão em solução orgânica contendo o segundo monômero inicia a reação e a formação da pele superficial. Não é uma técnica apropriada para a fabricação de membranas para processos como permeação de gás e pervaporação, pois a resistência ao transporte se torna muito elevada. Entretanto, é adequada para osmose inversa.

A polimerização por plasma consiste de partículas subatômicas carregadas, em movimento caótico. Para a fabricação de membranas compostas utilizando plasma, podem ser destacados dois enfoques diferentes: polimerização de compostos orgânicos iniciada na fase vapor (fase plasma) com subsequente deposição na superfície do substrato e decomposição da superfície de uma membrana com recombinação dos radicais gerados. A principal limitação é a reprodutibilidade das propriedades da membrana resultante.

Entre as principais vantagens das membranas compósitas, está a possibilidade da seleção de materiais diferentes para a película fina e para o substrato (suporte), aumentando consideravelmente a possibilidade de variações na fabricação de membranas, assim como possibilitar a otimização de suas propriedades individualmente (HABERT et al., 2006).

Neste trabalho, foi utilizada a técnica de deposição de solução diluída para a obtenção de membranas compósitas de película fina (PEUAPM/quitosana e PEUAPM/quitosana/argila), por ser uma das técnicas mais simples.

4.2 POLIETILENO DE ULTRA ALTO PESO MOLECULAR (PEUAPM)

O polietileno é um polímero formado a partir de etileno (C_2H_4), que é um gás com um peso molecular de 28 g/mol. Sua fórmula química genérica é $-(C_2H_4)_n-$ onde n é o grau de polimerização. A Figura 2 apresenta as estruturas químicas do etileno e do polietileno.

FIGURA 2. Estruturas químicas do etileno e do polietileno.



Fonte: Adaptado de KURTZ (2004).

Existem vários tipos de polietileno (PEBD, PELBD, PEAD, PEUAPM), que são sintetizados com diferentes pesos moleculares e diferentes arquiteturas de cadeia. O PEBD e o PELBD referem-se ao polietileno de baixa densidade, com cadeia ramificada e ao polietileno de baixa densidade linear, com cadeia linear, respectivamente, cada uma com um peso molecular tipicamente inferior a 50 000 g/mol. O PEAD é um polímero linear com um peso molecular de até 200 000 g/mol. O Polietileno de Ultra Alto Peso Molecular (PEUAPM) tem um peso molecular médio de viscosidade de até 6 milhões de g/mol e sua cadeia molecular pode consistir em até 200.000 unidades de repetição de etileno, podendo conter até 400 mil átomos de carbono (KURTZ, 2004).

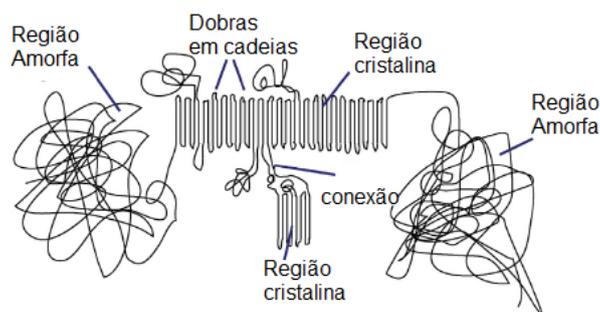
Excelentes propriedades físicas e mecânicas como inércia química, não toxicidade, baixa densidade específica, resistência ao impacto, baixo coeficiente de atrito, resistência química e resistência à abrasão tornam o PEUAPM um polímero com características únicas (REN et al., 2017; MACUVELE et al., 2017; KURTZ, 2004). Estas características foram exploradas desde a década de 50 em uma ampla gama de aplicações industriais: revestimentos (em indústria mineradoras, construção civil e agrícola), substituição de peças e equipamentos de metais (indústria alimentícia), aplicações em guias de corrente, guias de proteção laterais em esteiras, e roletes que não necessitam de rolamento (indústria de bebidas), chapas para construção de defensas marítimas, protegendo o cais dos choques fortes dos navios, como também do casco dos navios (indústria naval), em tampas de caixa de

sucção e réguas (indústria de papel e celulose), amortecimento de impacto (indústria automobilística), entre outras. Também pode ser aplicado na fabricação de fibras de alta performance, em coletes a prova de bala, capacetes, cordas de alta resistência, equipamentos de esporte e lazer. E é bastante utilizado em aplicações ortopédicas (FARIAS, SANSON e CALUMBY, 2009).

Este polímero (PEUAPM) pertence à uma família com uma composição química aparentemente simples, consistindo apenas em hidrogênio e carbono. No entanto, a simplicidade inerente à sua composição química desdobra uma hierarquia mais complexa de estruturas organizacionais nas escalas de comprimento molecular e supramolecular. Em um nível molecular, o esqueleto de carbono do polietileno pode torcer, girar e dobrar em regiões cristalinas ordenadas. À nível supramolecular consiste em pó que deve ser consolidado a temperaturas elevadas e pressões para formar um material a granel. Outros níveis de complexidade são introduzidos por mudanças químicas que surgem com processos de modificação superficial do PEUAPM (KURTZ, 2004).

Pode-se visualizar a cadeia molecular do PEUAPM como uma corrente emaranhada, com mais de um quilômetro de comprimento. A cadeia molecular não é estática, mas possui energia interna (térmica), podendo se tornar móvel a temperaturas elevadas. Quando arrefecida abaixo da temperatura de fusão, a cadeia molecular de polietileno tende a girar em torno das ligações C-C e criar dobras. Essas dobras de cadeia permitem que a molécula forme regiões ordenadas locais, conhecidas como lamelas cristalinas. Estas lamelas são incorporadas em regiões amorfas (desordenadas) e podem se comunicar com as lamelas circundantes por moléculas de conexão, conforme esquema da Figura 3.

FIGURA 3. Representação das características morfológicas do PEUAPM.



Fonte: Adaptado de KURTZ (2004).

A estrutura cristalina do PEUAPM é influenciada pela estrutura molecular (tipo e grau de ramificação), peso molecular, distribuição do peso molecular e condições de processamento (pressão, temperatura, tempo). A estrutura semicristalina do PEUAPM fornece possibilidades para a modificação das regiões cristalina e amorfa, para influenciar as propriedades macroscópicas e para produzir um material com propriedades otimizadas de ambas as regiões (REGGIANI *et al.*, 2006; TURELL *et al.*, 2004; THOMAZINI, 2009).

4.2.1 Modificação superficial de membranas poliméricas de PEUAPM

O PEUAPM pode ser sinterizado em condições controladas para gerar um material microporoso, capaz de atuar como membrana de separação. No entanto estudos realizados até o momento demonstram que, sua seletividade necessita ser melhorada (CARVALHO *et al.*, 2009).

A produção de membranas compósitas a partir do PEUAPM, com película fina seletiva, pode ser uma alternativa significativa para melhorar a seletividade das membranas poliméricas. Porém, a efetivação desta alternativa se torna um grande desafio, pois conforme relatam Jin *et al.* (2016) e Ren *et al.* (2017) este polímero apresenta baixa energia superficial e fraca propriedade de adesão superficial, sendo fatores limitantes para diversas aplicações na indústria, fazendo-se necessário sua funcionalização superficial. Além de que, por ser um polímero de cadeia molecular apolar, resulta em ligações bastante fracas com cadeias moleculares polar (WANG *et al.*, 2006).

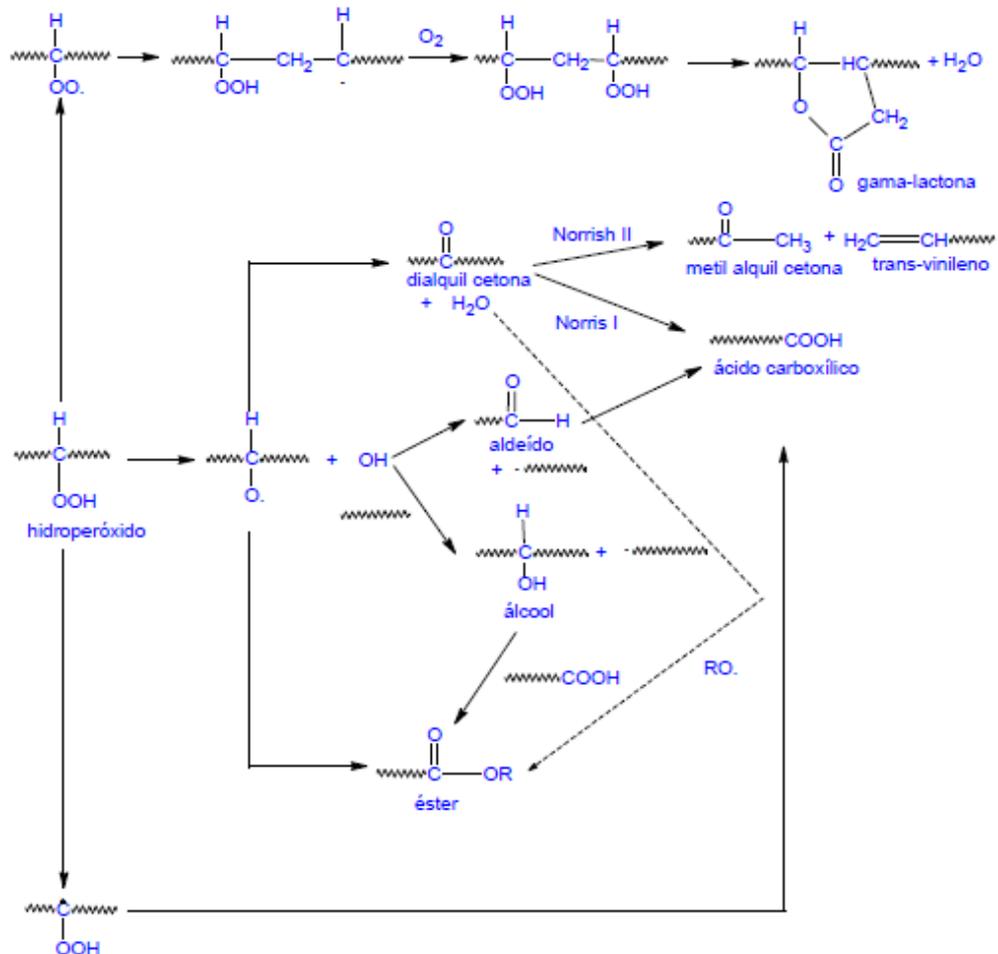
Assim, muitas pesquisas de tratamento de superfície e muitas técnicas são aplicadas para superar as limitações e melhorar as propriedades de adesão e molhabilidade do PEUAPM, como tratamento por plasma (LIU *et al.*, 2011; ZHANG, 2014; JIN *et al.*, 2016), tratamento por radiação gama (KÖMMLING *et al.*, 2018; SAIF *et al.*, 2017), enxerto induzido por UV (WANG *et al.*, 2006), tratamento químico (SHERAZI *et al.*, 2015; DEBNATH *et al.*, 2005), oxidação química (ROCHA *et al.* 2010; LEE *et al.* 2000; CHIU *et al.* 1998; GOLDMAN *et al.* 1997), entre outras.

As reações de reticulação do polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM) são regidas por caminhos de reação de radicais livres. Para que essas reações ocorram, os radicais livres devem ser induzidos no polímero. A reticulação

ocorre quando os radicais livres, localizados nas regiões amorfas da estrutura do polímero, reagem para formar uma ligação covalente entre moléculas de polietileno adjacentes, podendo ser alcançada através de reações químicas ou radioquímicas. No caso do PEUAPM, os peróxidos podem ser utilizados para reticulá-lo quimicamente (KURTZ, 2004; TADDEI *et al.*, 2006).

A oxidação química do PEUAPM, em particular, é uma sequência muito complexa de várias reações que podem ocorrer em cascata. Diferentes reações de oxidação podem ocorrer, e todo produto de oxidação pode derivar de mais de um caminho (ROCHA *et al.* 2010; KURTZ, 2004; TADDEI *et al.* 2006), como mostra a Figura 4.

FIGURA 4. Esquema do processo oxidativo do PEUAPM.



Fonte: ROCHA (2009), adaptado de TADDEI *et al.* 2006

Goldman *et al.* (1998) descreve que grupos funcionais (carbonilas, em particular cetonas), são formados na superfície do PEUAPM mediante processo de

oxidação. E de acordo com Carlsson *et al.* (1987) os hidroperóxidos são os primeiros produtos formados, que se decompõem e produzem radicais. Estes continuam o processo de oxidação e podem originar outros produtos como cetonas, ácidos carboxílicos, álcoois e ésteres. Os principais produtos de decomposição térmica e fotolítica dos hidroperóxidos secundários formados em PEUAPM são cetonas (KURTZ, 2004).

4.3 QUITOSANA

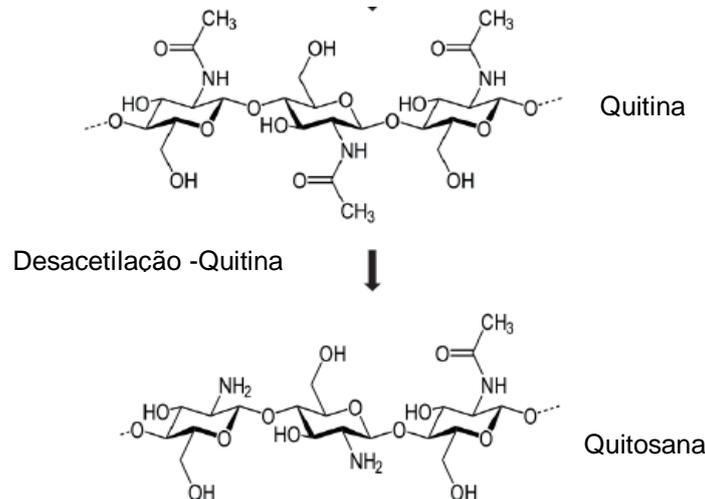
A quitosana é um polímero natural atóxico, biodegradável, é um polissacarídeo catiônico, proveniente principalmente da reação termoquímica alcalina de desacetilação parcial da quitina, que é encontrada em abundância na natureza, principalmente em exoesqueletos de crustáceos tais como caranguejo, camarão e lagosta, além de outras fontes como insetos, moluscos, fungos e algas (ZARGAR *et al.*, 2015).

Estruturalmente a quitosana é um copolímero de cadeia linear composto de unidades monoméricas de 2-amino-2-deoxi-D-glicopiranosose e 2-acetamido-2-deoxi-D-glicopiranosose unidas por ligações glicosídicas $\beta(1-4)$ (DANTAS *et al.*, 2016). Possui importantes grupos funcionais reativos, um grupo amino e dois grupos hidroxilas primário e secundário nas posições dos carbonos C-2, C-3 e C-6, respectivamente. Sua estrutura primária é idêntica a da quitina a não ser pelo fato de que na quitosana predominam as unidades 2-amino-2-desoxi-D-glicopiranosose, conforme representação na Figura 5.

Tratando-se de solubilidade, devido a energia que está relacionada a interações intermoleculares fortes através de ligações de hidrogênio, ser alta, a quitina é insolúvel em muitos solventes orgânicos, por sua vez, a quitosana é bastante solúvel em soluções ácidas diluídas abaixo de pH 6,0, por ser uma base forte contendo grupos amino primários com um valor de pKa de 6,3. A existência dos grupos amino mostra que o pH altera consideravelmente a carga e as propriedades da quitosana. Em pH baixo, estas amins se protonam e se carregam positivamente e fazem com que a quitosana se torne um polieletrólito catiônico solúvel em água. Por outro lado, à medida que o pH aumenta para um pH superior a 6,0, as amins da quitosana tornam-se desprotonadas e o polímero perde sua carga e torna-se

insolúvel. A transição insolúvel-solúvel ocorre no seu valor de pKa em torno de um pH entre 6,0 e 6,5. O valor de pKa é altamente dependente do grau de N-acetilação, assim como a solubilidade da quitosana. (YI et al., 2005).

FIGURA 5. Estrutura da Quitina e da Quitosana.



Fonte: Adaptado de ZARGAR et al. (2015).

Uma série de aplicações da quitosana são encontradas em diversas áreas tais como: materiais biomédicos e farmacêuticos; cosméticos; engenharia biomédica de tecidos artificiais; agricultura; cromatografia analítica; aditivos alimentares e engenharia hídrica (Tabela 1) (ZARGAR et al., 2015; MUXIKA et al., 2017). A tabela 1 apresenta algumas aplicações da quitosana.

O comportamento eficaz como adsorvente de poluentes orgânicos e inorgânicos, devido seu alto teor de grupo amino em sua estrutura, sua natureza inerte, segura, não tóxica, biocompatível, biodegradável, de baixo custo, ecológica e abundante, tornou a quitosana um dos polissacarídeos mais estudados, despertando grande interesse no campo do tratamento de águas residuais, atuando na remoção de metais pesados, remoção de corantes e na remoção de óleo (BHATNAGAR e SILLANPÄÄ, 2009; ZARGAR et al., 2015; MUXIKA et al., 2017; BOARDMAN et al., 2017; LI et al., 2018; WANG et al., 2017; BERTONI et al., 2018).

TABELA 1. Algumas aplicações da quitosana.

Aplicações	Exemplos
Materiais biomédicos e farmacêuticos	Tratamento de queimaduras, preparação de pele artificial, suturas cirúrgicas, lentes de contato, membranas de diálise sanguínea e

	vasos sanguíneos artificiais, antitumoral, anticoagulante de sangue, antigastrite, agentes hemostáticos, hipocolesterolêmicos e antitrombogênicos, sistemas de administração de medicamentos e genes e tratamentos dentários.
Cosméticos	Produtos de pele e cabelos.
Engenharia biomédica de tecidos	Crescimento celular e Regeneração óssea.
Agricultura	Fertilizante e fungicida em revestimento de frutas.
Cromatografia analítica	Imobilização de enzimas e cromatografia de permeação de gel e como substratos de enzimas.
Aditivos alimentares	Clarificação e desacidificação de frutas e bebidas, estabilização da cor, redução da adsorção lipídica, extensor natural de sabor, conservante de alimentos e antioxidante, agente emulsionante, espessante e estabilizador, aditivo alimentar e preparação de fibras dietéticas.
Engenharia hídrica	Tratamento de águas residuais, recuperação de íons metálicos e pesticidas, remoção de fenol, proteínas, e corantes, remoção de petróleo e produtos petrolíferos de águas residuais, adsorvente para remoção de cor de efluentes de fábricas têxteis.

Fonte: ZARGAR et al. (2015).

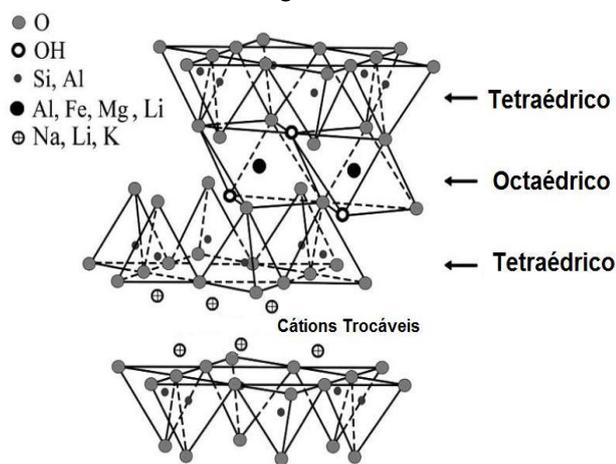
4.4 ARGILAS

As argilas são rochas constituídas de minerais finamente divididos. Elas contêm uma classe de minerais característicos chamados de argilominerais, mas podem conter outros minerais, matéria orgânica ou impurezas. Elas geralmente adquirem plasticidade quando umedecidas com água, possuem capacidade de troca de cátions entre 3 e 150 meq/100g, são duras quando secas e, se queimadas a temperaturas acima de 1000°C, podem adquirir dureza comparável à do aço (SOUZA SANTOS, 1989).

Estruturalmente são silicatos hidratados, com a estrutura cristalina em camadas (filossilicatos), constituídos por folhas contínuas de tetraedros (SiO_4), ordenados de forma hexagonal, condensados com folhas octaédricas de hidróxidos de metais di e trivalentes, conforme mostra-se na Figura 6; os argilominerais são essencialmente constituídos por partículas (cristais) de pequenas dimensões, geralmente abaixo de 2mm (VOSSSEN, 2009).

Os minerais de argila geralmente possuem três superfícies diferentes - superfície externa, bordas e superfície interna entre as camadas (espaço interlamelar). As superfícies externa e interlamelar são susceptíveis a alterações através de processos de adsorção e troca iônica. A maioria dos minerais de argila tem uma pequena carga negativa resultante das substituições isomórficas. Além disso, as bordas das partículas de argila podem desenvolver cargas dependendo do pH da suspensão devido à quebra de ligações primárias Al-O e Si-O (BERGAYA e LAGALY, 2013; SHAIKH et al., 2017; ISMADJI et al., 2015).

FIGURA 6. Esquema geral da estrutura de argilas.



Fonte: Adaptado de NAVEAU *et al.* (2009).

Os minerais de argila geralmente possuem três superfícies diferentes - superfície externa, bordas e superfície interna entre as camadas (espaço interlamelar). As superfícies externa e interlamelar são susceptíveis a alterações através de processos de adsorção e troca iônica. A maioria dos minerais de argila tem uma pequena carga negativa resultante das substituições isomórficas. Além disso, as bordas das partículas de argila podem desenvolver cargas dependendo do pH da suspensão devido à quebra de ligações primárias Al-O e Si-O (BERGAYA e LAGALY, 2013; SHAIKH et al., 2017; ISMADJI et al., 2015).

Predominantemente ocorrem na maioria dos solos, sedimentos oceânicos e rochas argilosas como os xistos. São sintetizadas hidrotermicamente na natureza e também são formadas como resultado da modificação induzida por intempérie de aluminossilicatos (OBAJE et al., 2013). Os minerais de argila são classificados com base nas diferenças na estrutura cristalina, número de folhas tetraédricas e

octaédricas que constituem uma unidade estrutural, íons metálicos nas folhas octaédricas, presença e tipo de íons trocáveis (SOUZA SANTOS, 1989).

A aplicação de argilas tem sido imensamente utilizada em várias indústrias durante muitas décadas devido ser um material em grande disponibilidade na natureza, sem toxinas, ambientalmente amigável, de baixo custo e sustentável. As classes de argilas kaolinita, ilita e esmectitas (montmorillonita e bentonita) são as mais comuns de importância comercial e suas aplicações são principalmente determinadas pelas características físicas, composição mineral e propriedades de troca catiônica (SHAIKH et al., 2017).

As argilas são utilizadas em diversas aplicações: indústria de construção, indústria cerâmica, indústria de alimentos e agrícolas, produtos cosméticos e farmacêuticos, tintas e corantes, indústria de fabricação de papel, fluidos de perfuração de poços de petróleo e gás, remediação ambiental e tratamento de água (SANI et al., 2017; MILOSEVIC et al., 2017; UNUABONAH et al., 2018; VISERAS et al., 2010; MORAES et al., 2017; MAISANABA et al., 2017; MOUIYA et al., 2017). Atualmente estão sendo bastante aplicadas na produção de nanocompósitos (BENSALEM et al., 2017; MAISANABA et al., 2017; HUANG et al., 2017).

4.4.1 Esmectitas e sua aplicabilidade como nanocargas

As argilas são materiais tecnologicamente importantes, mediante suas várias vantagens. As esmectitas, em particular as montmorilonitas, são comumente utilizadas como nanocargas na preparação de nanocompósitos para superar as limitações dos compósitos convencionais e melhorar propriedades (a baixos níveis de carga de 1-5% em peso) como estabilidade térmica, resistência mecânica e química, propriedades antichama e propriedades de barreira (GUTIRREZ et al., 2017; PASSADOR et al., 2017).

Os materiais híbridos formados por nanocompósito de argila/polímero representam uma alternativa desejada para o projeto das membranas de matriz mista (MMMs) devido ao excelente desempenho geral, como boa natureza hidrófila, alta resistência mecânica e estabilidade térmica aprimorada (ZHU et al., 2015).

Os nanocompósitos são definidos como materiais compósitos, onde a matriz é um polímero e cuja fase dispersa (em muitos casos argilas lamelares) possui pelo menos uma de suas dimensões em escala nanométrica de 1 nm (10^{-9} m) (ANADÃO,

2012). Seus componentes podem ser de natureza inorgânica/inorgânica, inorgânica/orgânica ou ainda orgânica/orgânica (ESTEVEZ et al., 2004).

Geralmente a obtenção de nanocompósitos polímero-argila se procede mediante utilização de três métodos principais, são eles: Intercalação do polímero por dispersão em solução, intercalação por fusão e a polimerização *in situ*. E independente do método utilizado diferentes estruturas podem ser obtidas: microcompósito ou agregado, intercalado e esfoliado (ANADÃO, 2012; PASSADOR et al., 2017; TAN e THOMA, 2016).

Em alguns casos, o polímero e a argila não são compatíveis quimicamente. A presença de cátions inorgânicos (principalmente Na^+ e Ca^{2+} , situados nos espaços interlaminares) entre as superfícies planas das camadas é o que dá a essas argilas seu caráter hidrofílico. Algumas aplicações exigem a mudança desse caráter para se obter uma melhor funcionalidade e essa modificação ocorre por meio da substituição dos cátions inorgânicos por compostos orgânicos através de reações de troca catiônica. Geralmente os cátions orgânicos empregados são surfactantes, como os sais quaternários de amônio, que aumentam o espaçamento entre as camadas e modificam a hidrofobicidade na argila (SILVA, 2014; ARAÚJO, 2013). Desta forma, as argilas modificadas podem ser incluídas na preparação de nanocompósitos para diversas aplicações industriais.

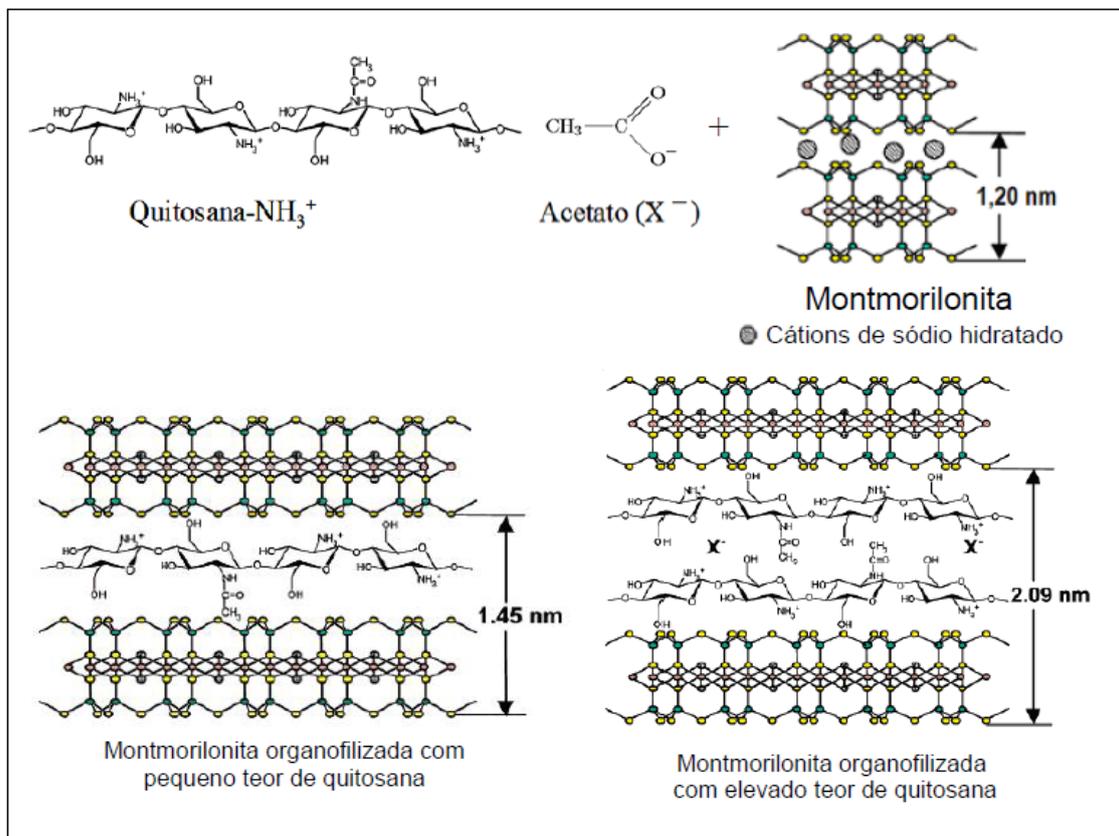
No entanto, algumas substâncias catiônicas utilizadas para tal modificação, como os surfactantes, são difíceis de degradar na natureza e podem ser tóxicas para os seres humanos e para o meio ambiente. Portanto, o uso de substâncias catiônicas naturais, como a quitosana, para a modificação de argilas, gerou crescente interesse (LERTSUTTHIWONG et al., 2012).

4.4.2 Bionanocompósito quitosana/argila

Os bionanocompósitos baseados em biopolímeros e argilas receberam atenção considerável na última década devido à sua nova estrutura e propriedades funcionais. Eles são nanocompósitos formados pela combinação de polímeros naturais e argilas, mostram pelo menos uma dimensão na escala nanométrica e apresentam interessantes propriedades estrutural e funcional (LERTSUTTHIWONG et al., 2012; BENSALÉM et al., 2017).

Devido à natureza hidrofílica e policatônica da quitosana, em meio ácido, este biopolímero apresenta boa miscibilidade com a montmorilonita sódica e pode ser intercalada entre as lamelas do argilomineral por meio de troca catiônica. E por apresentar grupos funcionais amino ($-NH_2$) e hidroxílicos ($-OH$), podem formar ligações de hidrogênio com os grupos hidroxílicos terminais presentes na montmorilonita, acarretando fortes interações com a intercalação da quitosana entre as lamelas da argila e consequente aumento no espaçamento basal (DARDER et al., 2003), conforme esquematizado na Figura 7.

FIGURA 7. Esquema da reação de troca catiônica entre quitosana e argila.



Fonte: DARDER et al. (2003).

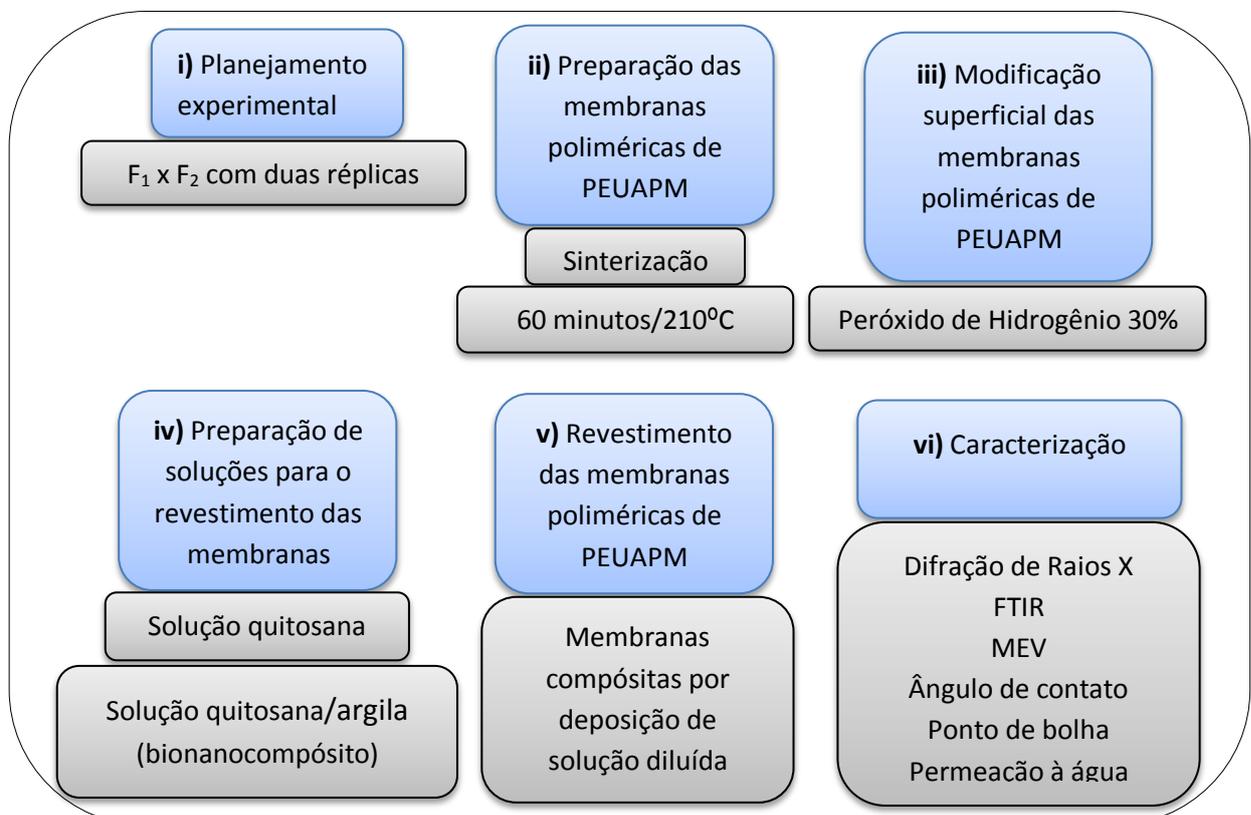
Os bionanocompósitos de quitosana/argila exibem boas propriedades funcional e mecânica (BENSALEM et al., 2017). São aplicados, por exemplo, como fases ativas em sensores eletroquímicos (DARDER et al., 2005), remoção de metais pesados (WANG et al., 2014; HU et al., 2017), materiais antibacterianos (LAVORGNA et al., 2014; HSU et al., 2012) e remoção de corantes (WANG e WANG, 2007).

5 MATERIAIS E MÉTODOS

Este trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais (LABNOV), pertencente à Unidade Acadêmica de Engenharia Química (UAEQ), em parceria com o Laboratório de Preparação e Caracterização de Membranas (LPCM), pertencente à Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais (UAEMA), ambos localizados no Centro de Ciências e Tecnologia da Universidade Federal de Campina Grande (CCT/UFCG).

A pesquisa compreendeu atividades assim distribuídas, conforme ilustrado na Figura 8: i) Planejamento experimental. ii) Preparação das membranas poliméricas de PEUAPM. iii) Modificação superficial das membranas poliméricas por peróxido de hidrogênio à 30%. iv) Preparação das soluções (quitosana e bionanocompósito quitosana/argila) para o revestimento. v) Revestimento das membranas poliméricas por deposição de solução diluída e evaporação de solvente (ácido acético), para produção das membranas compósitas (PEUAPM/quitosana e PEUAPM/bionanocompósito). vi) Caracterização das membranas obtidas.

FIGURA 8. Diagrama representativo das Atividades experimentais realizadas na pesquisa.



Fonte: PRÓPRIA (2017).

5.1 MATERIAIS UTILIZADOS

Para a produção das membranas planas poliméricas, foi utilizado o polietileno de Ultra Alto Peso Molecular (PEUAPM), de nome comercial UTEC catalogado como 3041 (Figura 9). Este material foi fornecido pela Braskem S/A, com especificações conforme valores apresentados na Tabela 2.

FIGURA 9. Polietileno de Ultra Alto Peso Molecular (PEUAPM).



Fonte: PRÓPRIA (2017).

TABELA 2. Especificações das principais propriedades do PEUAPM “*UTEC 3041*”.

Amostra	Peso Molecular (g/mol)	Viscosidade Intrínseca (dL/g)	Densidade Aparente (g/cm ³)	Temperatura de Fusão (°C)
PEUAPM <i>UTEC 3041</i>	5,0 x 10 ⁶	28	0,40	130

Fonte: BRASKEM (2017).

Outro material, utilizado na produção das membranas compósitas foi a quitosana, em forma de pó (Figura 10), fornecida pela Polymar, Fortaleza-CE, com grau de desacetilação de 92%. Esta quitosana foi utilizada na preparação das soluções de quitosana e como matriz polimérica na preparação do bionanocompósito quitosana/argila depositado como camada seletiva na preparação das membranas compósitas.

FIGURA 10. Quitosana

Fonte: PRÓPRIA (2017).

A argila bentonita sódica natural (Figura 11), empregada como nanocarga na preparação do bionanocompósito, catalogada como BSN-01, proveniente da Bentonisa/Brasil em forma de pó, com capacidade de troca catiônica de 85 meq/100g e composição química com alto teor de silício, alumínio e ferro, e pequenas quantidades de magnésio, sódio e cálcio, que quando expressos na forma de óxidos são determinados com as seguintes composições: 59,0% SiO_2 , 28,4% Al_2O_3 , 6,5% Fe_2O_3 , 3,1% MgO , 1,2% CaO , 1,6% Na_2O e 0,2% de outros componentes (SILVA, 2014).

FIGURA 11. Argila Bentonita Sódica natural (BSN-01).

Fonte: PRÓPRIA (2017).

Reagentes utilizados: ácido acético glacial (Kyma), utilizado como solvente para a quitosana. Hidróxido de sódio (Vetec), usado para ajustar o pH da solução de quitosana e remover o ácido acético residual dos compostos preparados, bem como assegurar a neutralização das membranas. Peróxido de hidrogênio a 30% (Vetec), que foi utilizado para modificação superficial das membranas poliméricas de PEUAPM, como tratamento anterior à etapa de deposição por solução diluída de quitosana e quitosana/argila BSN-01 na produção das membranas compósitas para posterior comparação com as membranas que não receberam tratamento prévio.

5.2 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

O planejamento experimental foi realizado com a finalidade de avaliar a melhor relação entre os fatores: pré-tratamento das membranas poliméricas com peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e tipo de revestimento das membranas com quitosana e/ou revestidas com bionanocompósito quitosana/argila BSN-01, além de otimizar o processo de preparação das mesmas. O trabalho foi realizado a partir do planejamento fatorial $F_1 \times F_2$ com duas repetições, onde F_1 representa o fator de pré-tratamento e F_2 representa o fator tipo de revestimento.

O planejamento fatorial $F_1 \times F_2$ ou 2×3 com duas réplicas implica dizer que: (no fator F_1 existem dois níveis: sem pré-tratamento e com pré-tratamento por H_2O_2). E no fator F_2 existem três níveis: revestimento inexistente, constando como prova em branco (membrana polimérica), revestimento com quitosana e com bionanocompósito quitosana/argila BSN-01). Cada nível, portanto, foi codificado com os valores 1 e 2 para o fator F_1 e 1, 2 e 3 para o fator F_2 . Na Tabela 3 está a matriz de planejamento adotada.

TABELA 3. Matriz de Planejamento Fatorial $F_1 \times F_2 \times 2$ rep.

Experimentos	Repetição	Nível do Fator 1	Nível do Fator 2	Pré Tratamento	Tipo de Deposição
1	Rep.1	1	1	Sem	Inexistente
2	Rep.1	1	2	Sem	Quitosana
3	Rep.1	1	3	Sem	Bionanocompósito
4	Rep.1	2	1	Com	Inexistente

5	Rep.1	2	2	Com	Quitosana
6	Rep.1	2	3	Com	Bionanocompósito
7	Rep.2	1	1	Sem	Inexistente
8	Rep.2	1	2	Sem	Quitosana
9	Rep.2	1	3	Sem	Bionanocompósito
10	Rep.2	2	1	Com	Inexistente
11	Rep.2	2	2	Com	Quitosana
12	Rep.2	2	3	Com	Bionanocompósito

Fonte: PRÓPRIA (2017).

O número total de ensaios do planejamento fatorial $F_1 \times F_2$ foi calculado usando a Equação 1:

$$n = F_1 \times F_2 \times 2 \text{ rep} \quad (1)$$

em que n : Número de ensaios; F_1 : pré-tratamento; F_2 : tipo de revestimento; rep: Réplicas. A variável resposta analisada seria: a seletividade das membranas produzidas.

Com a finalidade de facilitar a identificação das membranas preparadas adotou-se a nomenclatura apresentada na Tabela 4.

TABELA 4. Código e identificação das membranas produzidas.

Código	Identificação
PEUAPM	Membrana de Polietileno de ultra alto peso molecular sem modificação
PEUAPM_(MOD)	Membrana de Polietileno de ultra alto peso molecular modificada superficialmente por H ₂ O ₂
PEUAPM/Q	Membrana de Polietileno de ultra alto peso molecular sem modificação superficial, revestida com quitosana
PEUAPM_(MOD)/Q	Membrana de Polietileno de ultra alto peso molecular modificada superficialmente, revestida com quitosana
PEUAPM/Q/A ou PEUAPM/bionanocompósito	Membrana de Polietileno de ultra alto peso molecular sem modificação superficial, revestida com bionanocompósito quitosana/argila
PEUAPM_(MOD)/Q/A ou	Membrana de Polietileno de ultra alto peso molecular

PEUAPM_(MOD)/bionanocompósito modificada superficialmente, revestida com bionanocompósito quitosana/argila

Fonte: PRÓPRIA (2017).

5.3 CARACTERIZAÇÃO

5.3.1 Difractometria de Raios X (DRX)

Método de varredura que consiste na incidência dos raios X sobre a amostra em forma de pó, compactada sobre um suporte. Permite registrar a intensidade de raios difratados versus o dobro do ângulo de difração (2θ), para a identificação de compostos cristalinos inorgânicos ou orgânicos. O aparelho possui radiação $\text{CuK}\alpha$, tensão de 40 KV, corrente de 30 mA, tamanho do passo de 0,020 2θ e tempo por passo de 1,000 s, com velocidade de 2 $^\circ(2\theta)/\text{min}$, com ângulo 2θ percorrido de 2 a 50 $^\circ$. O equipamento utilizado foi Shimadzu, modelo XRD-6000.

Ao incidir um feixe de raios X em um cristal, o mesmo interage com os átomos presentes, originando o fenômeno de difração. A difração de raios X ocorre segundo a Lei de Bragg (Equação 2), a qual estabelece a relação entre o ângulo de difração e a distância entre os planos que a originaram (ALBERS *et al.*, 2002):

$$n\lambda = 2d_{(hkl)}\text{sen}\theta \quad (2)$$

em que: n: ordem de reflexão; λ : comprimento de onda da radiação eletromagnética utilizada; $d_{(hkl)}$: distância entre os planos; θ : ângulo de Bragg do plano cristalino.

As amostras de PEUAPM, quitosana e argila BSN-01 foram analisadas por meio desta referida técnica, em forma de pó, compactadas sobre um suporte de alumínio. As amostras das membranas planas produzidas (poliméricas e compósitas) foram submetidas em forma de disco nas mesmas condições de operação.

5.3.2 Espectroscopia na região do Infravermelho (IV)

Técnica que permite identificar e investigar a composição de uma amostra. Baseia-se na propriedade que determinadas moléculas possuem de absorver

radiações eletromagnéticas na região do infravermelho. As amostras serão analisadas na faixa de varredura de 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} (LabSMaC-UFCG). O equipamento utilizado foi o Espectrofotômetro de Infravermelho Bruker – Vertex 70.

5.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

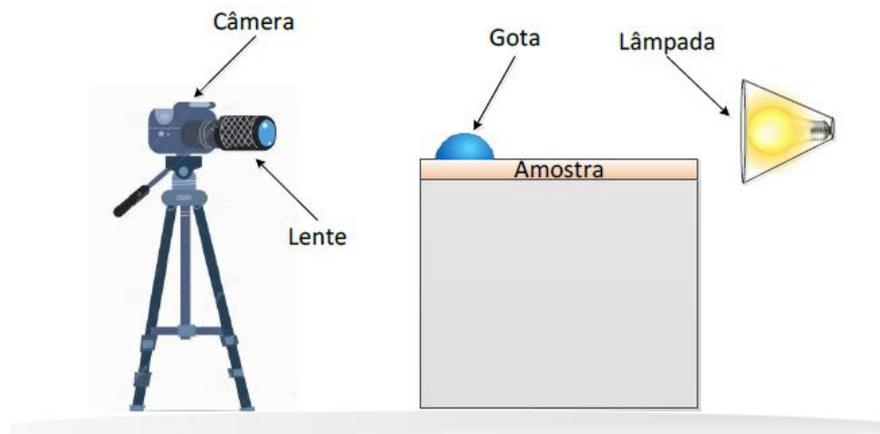
Por meio dessa técnica é possível obter informações morfológicas e químicas de diferentes amostras. As amostras serão depositadas em uma fina camada sobre um porta amostra de alumínio e em seguida recobertas com uma fina camada de ouro por um metalizador. O equipamento utilizado foi o Microscópio eletrônico de varredura da marca Shimadzu, modelo SSX-550.

5.3.4 Ângulo de contato

Empregado para avaliar o grau de molhabilidade de um líquido em superfícies sólidas e, conseqüentemente, sua hidrofobicidade. A medição do ângulo de contato foi baseada nas recomendações da IEC 62073 (2003). Foram utilizadas três amostras do mesmo revestimento onde foram aplicadas de três a quatro gotas em áreas adjacentes. As gotas foram obtidas mediante a utilização de pipeta e água destilada. O volume das gotas foi de aproximadamente $15\text{ }\mu\text{L}$.

Para obtenção das imagens de ângulo de contato entre as gotas de água e a superfície foi utilizado o arranjo mostrado na Figura 12.

FIGURA 12. Esquema do sistema utilizado para análise do ângulo de contato.

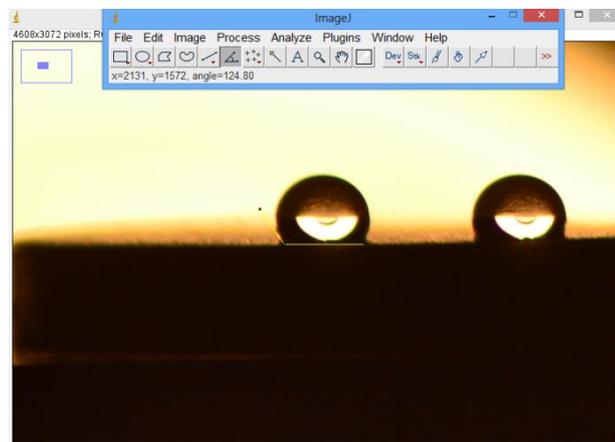


Fonte: NÓBREGA (2016).

O arranjo é composto basicamente por um sistema óptico, a amostra e um sistema de iluminação. O sistema óptico é composto por uma câmera digital Nikon modelo D3100 e uma lente com distância focal ajustável de 70-300 mm. A câmera foi ajustada de forma que seja possível observar a reflexão da gota sobre a superfície. O sistema de iluminação é constituído por uma lâmpada incandescente de 100 W posicionada por trás da amostra com o objetivo de proporcionar melhor contraste à gota de água depositada sobre a superfície. A intensidade luminosa do ambiente foi menor que a intensidade da lâmpada de forma que a gota de água depositada na superfície não refletisse nenhuma luz difusa a fim de não comprometer a qualidade da medição.

Para realizar a medição do ângulo de contato foi utilizado o *software Image J* empregando-se o método da inclinação da tangente para todas as medições. Foram realizadas medições dos ângulos de contato dos lados direito e esquerdo das gotas, obtendo-se a média desses ângulos como ângulo de contato estático. Na Figura 13 encontra-se ilustrado a medição do ângulo de contato de uma gota qualquer utilizando o *software Image J*.

FIGURA 13. Medição de ângulo de contato utilizando o software Image J.



Fonte: PRÓPRIA (2017).

5.3.5 Testes de Ponto de bolha

Técnica que permite determinar o poro de maior tamanho de uma dada membrana. É usado para medir poros com tamanho acima de 50 nm e é padronizado pela ASTM F316-03. Consiste na medida da pressão necessária para fazer escoar um gás (ar por exemplo) através de uma membrana cujos poros se

encontram preenchidos por um líquido. Na figura 14 é apresentado o equipamento utilizado para medidas do ponto de bolha.

FIGURA 14. Equipamento utilizado para medidas do ponto de bolha.



Fonte: PRÓPRIA (2017).

O equipamento consiste em uma entrada de fluxo de gás (ar), um regulador de pressão e um manômetro, interligados a um módulo de membrana e um bécquer com líquido para visualização da primeira bolha. No interior do módulo, um dos lados da membrana é mantido em contato com o líquido que irá preencher todos os seus poros e o outro lado da membrana é mantida em contato com o gás. O raio do maior poro ativo da membrana é calculado a partir da equação 3 (HABERT et al., 2006) .

$$r_p = \frac{2 \cdot \sigma}{\Delta P} \quad (3)$$

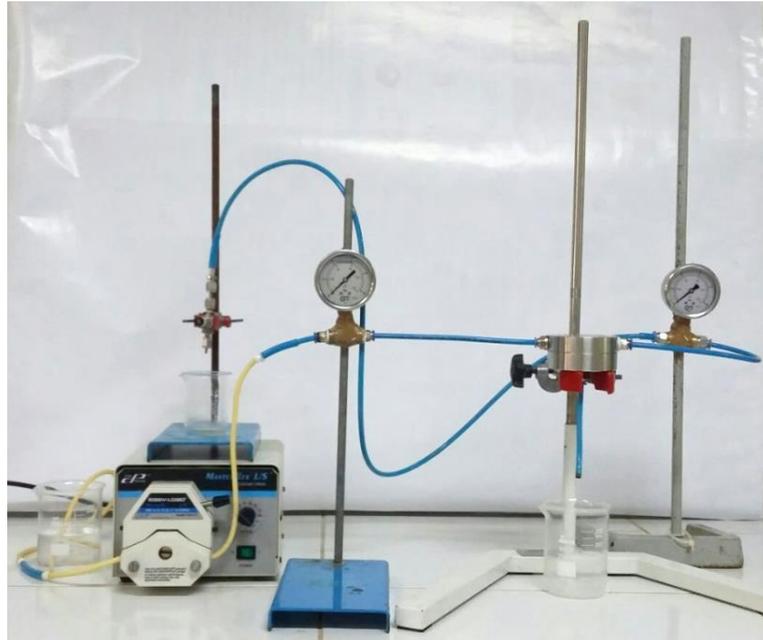
em que:

r_p é o raio do maior poro; σ é a tensão superficial do líquido e ΔP é a queda de pressão.

5.3.6 Teste de permeação de água

As membranas obtidas de acordo com o planejamento experimental foram analisadas quanto à permeabilidade a água em sistema de fluxo contínuo em escala de laboratório, operando em temperatura ambiente, à pressão constante, conforme apresenta a Figura 15.

FIGURA 15. Sistema de permeação.



Fonte: PRÓPRIA (2017).

O referido sistema consiste nos componentes: reservatório de alimentação (água destilada ou emulsão óleo/água ou solução de corante); uma bomba de circulação peristáltica com motor elétrico 37 W (0,05 HP); um módulo de permeação contendo pontos de entrada e saída do fluxo de alimentação e um ponto de coleta do fluxo permeado, bem como um orifício (com um suporte e um anel de vedação) para a colocação da membrana plana em seu interior, conforme ilustrado na Figura 16; manômetros e válvulas reguladoras de pressão e suportes metálicos para a sustentação do sistema.

FIGURA 16. Módulo de permeação utilizado para a membrana plana em forma de disco.



Fonte: PRÓPRIA (2017).

O fluxo permeado de água obtido com para cada membrana foi calculado a partir da Equação (5).

$$Fluxo = \frac{V}{A \times t} \quad (4)$$

em que: V: volume (L); t: tempo de permeado (h); A: área útil da membrana ($7,30 \times 10^{-4} \text{ m}^2$); Fluxo: $\text{L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$.

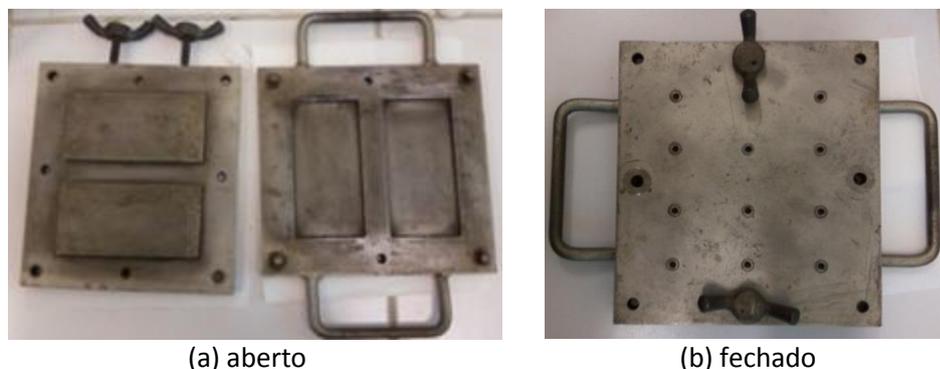
5.4 PREPARAÇÃO DAS MEMBRANAS POLIMÉRICAS

O processo de fusão incipiente de pós (sinterização) foi o método utilizado para a preparação das membranas poliméricas de PEUAPM, seguindo a metodologia descrita por Carvalho et al. (2009); Mota (2017) e Cunha (2017).

O PEUAPM na forma de pó (tal como obtido da indústria) foi colocado em molde metálico, ilustrado na Figura 17, untado anteriormente com desmoldante.

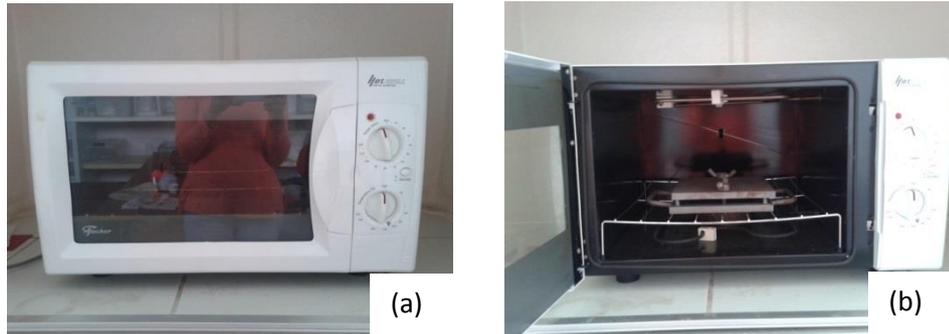
Após fechado, o molde foi submetido à compressão, em prensa uniaxial, aplicando-se pressão de 5 toneladas a temperatura ambiente por 5 minutos. Desta forma, após o processo de moldagem e prensagem, o molde é levado a um forno elétrico pré-aquecido (Figura 18), à temperatura fixa de $210 \text{ }^\circ\text{C}$, na condição de tempo de 60 minutos. Decorrido o tempo, o molde foi retirado do forno e resfriado. Estas condições de temperatura e tempo de sinterização foram estabelecidas como condições ideais de acordo com estudos anteriores realizados (CARVALHO et al., 2009) para se obter uma membrana polimérica de PEUAPM porosa.

FIGURA 17. Molde metálico utilizado para produção de membranas planas (a) aberto (b) fechado.



Fonte: PRÓPRIA (2017).

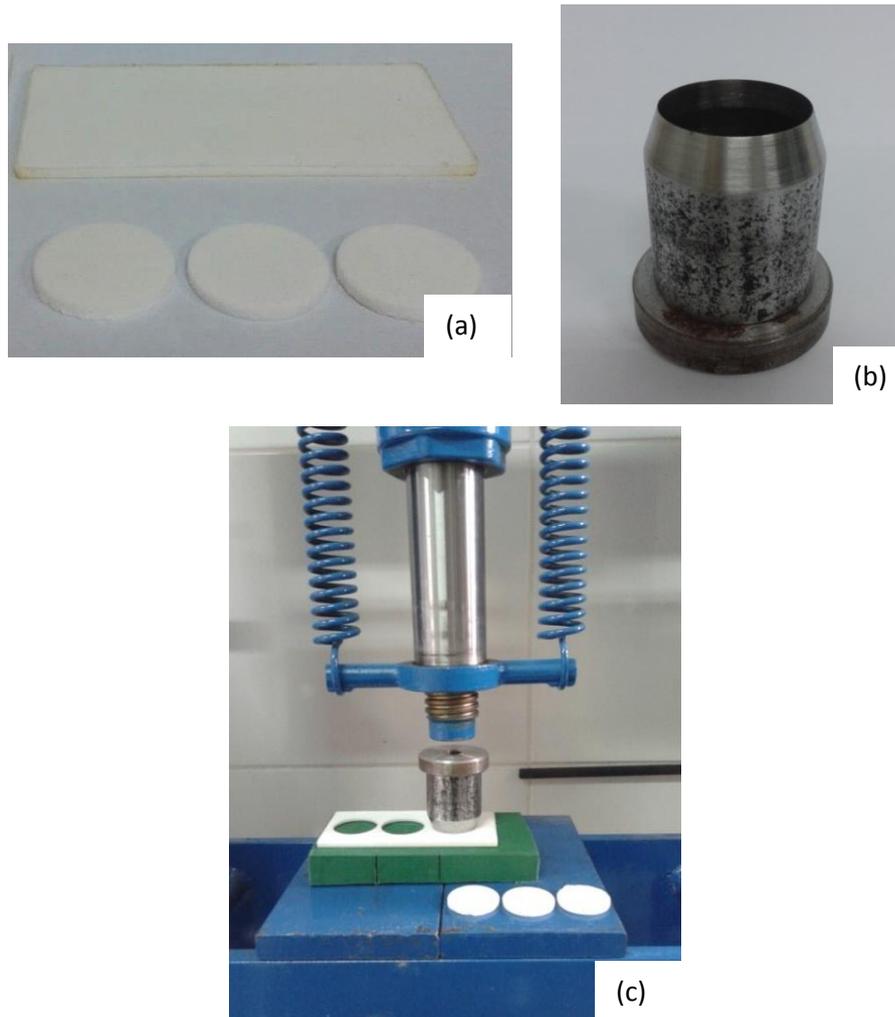
FIGURA 18. Forno utilizado para a sinterização das membranas: (a) fechado; (b) aberto.



Fonte: PRÓPRIA (2017).

As membranas foram retiradas do molde e em seguida foram adaptadas para o tamanho do módulo de permeação do sistema a ser utilizado, por meio de uma faca metálica de corte, conforme a Figura 19.

FIGURA 19. Adaptação do tamanho das membranas. (a) membrana plana antes e após o corte; (b) faca metálica de corte circular; (c) corte das membranas.

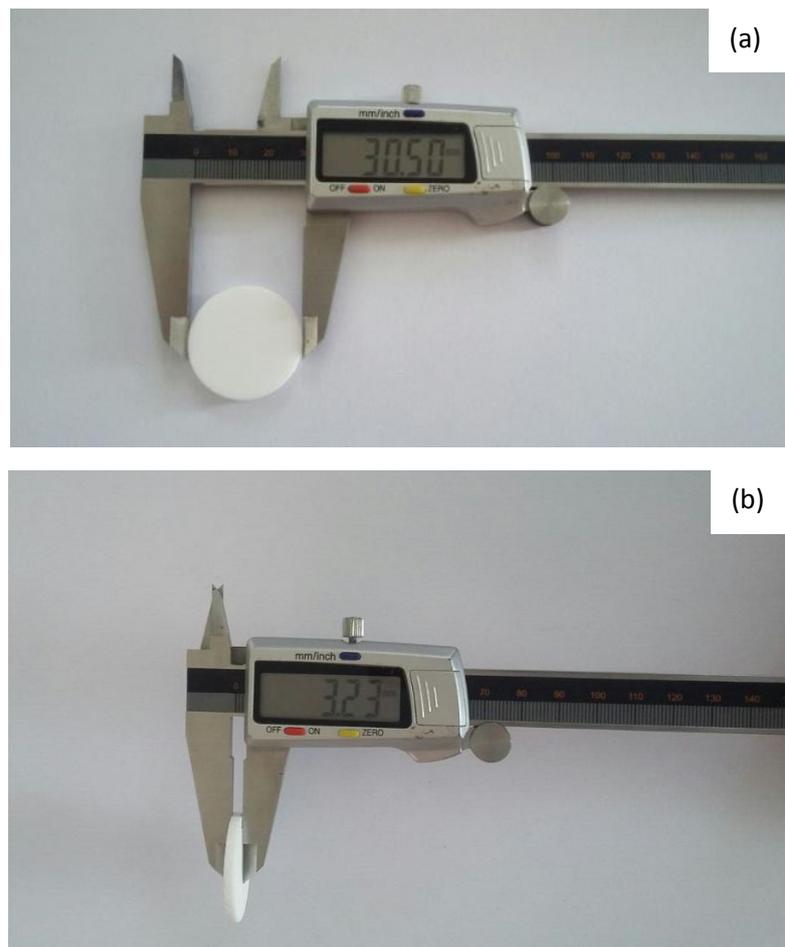


Fonte: PRÓPRIA (2017).

Uma parte das membranas poliméricas planas de PEUAPM preparadas, foram modificadas superficialmente por peróxido de hidrogênio (H_2O_2) à 30% e sobre elas foram depositadas soluções de quitosana e de bionanocompósito quitosana/argila BSN-01 para a produção das membranas compósitas, conforme será descrito posteriormente (secção 4.5.3).

Amostras sem revestimento foram catalogadas como membranas poliméricas de PEUAPM (amostras que receberam revestimento foram catalogadas como membranas compósitas). Na Figura 20, estão apresentadas as membranas poliméricas planas em forma de disco com suas respectivas dimensões (30,50 mm de diâmetro e espessura 3,23 mm).

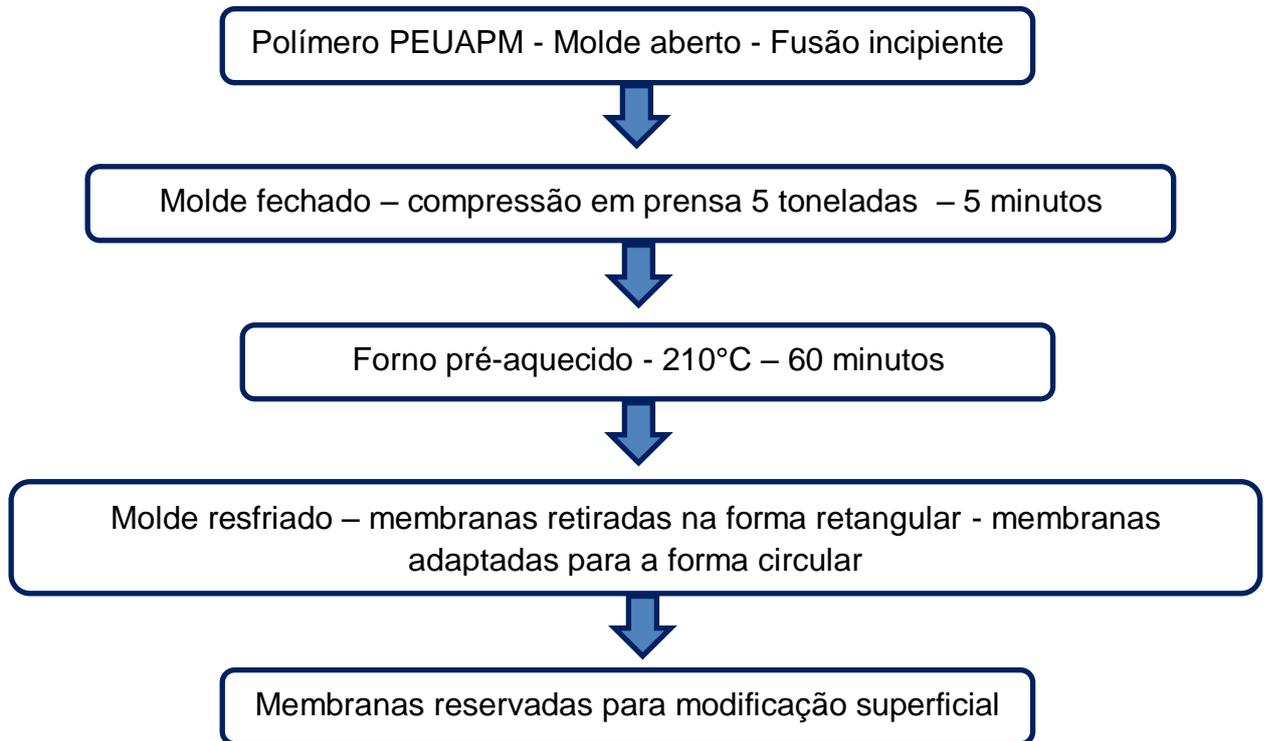
FIGURA 20. Dimensões das membranas planas de PEUAPM (prova em branco) em forma de disco: (a) diâmetro e (b) espessura.



Fonte: PRÓPRIA (2017).

Na Figura 21 apresenta-se um diagrama das etapas de produção das membranas poliméricas.

FIGURA 21. Diagrama representativo da produção das membranas poliméricas planas.



Fonte: PRÓPRIA (2017).

5.5 PREPARAÇÃO DAS MEMBRANAS COMPÓSITAS

As membranas poliméricas preparadas seguindo o planejamento experimental foram submetidas ao processo de revestimento por deposição de solução diluída e evaporação de solvente, descrito por Habert et al. (2006), como método para a produção de membranas compósitas, com a finalidade de agregar maior seletividade à membrana polimérica. Conforme dados apresentados na Tabela 5 foram obtidos três variáveis de revestimento, de acordo com o planejamento experimental relatado na seção 5.2.

TABELA 5. Variáveis de revestimentos na membrana polimérica.

	Revestimento
membrana polimérica	Inexistente (Prova em Branco)
membrana polimérica	Quitosana
membrana polimérica	Bionanocompósito Quitosana/Argila

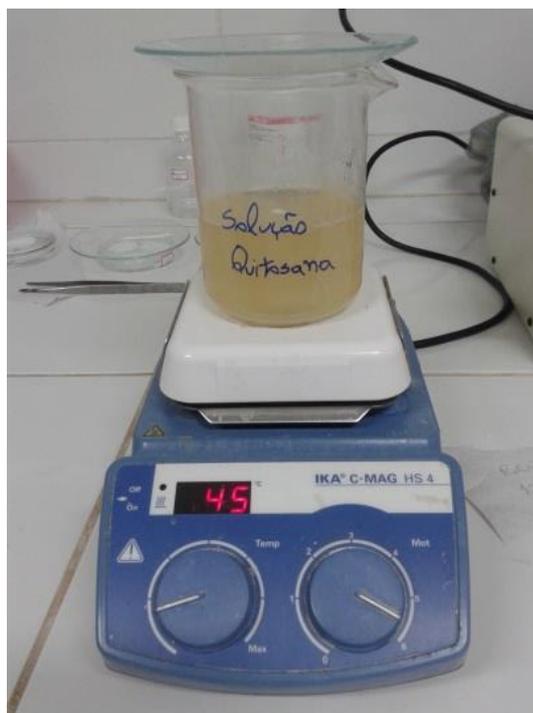
Fonte: PRÓPRIA (2017).

A variável de revestimento inexistente é considerada como prova em branco dentro do planejamento experimental, refere-se às membranas poliméricas de PEUAPM sem revestimento.

5.5.1 Preparação da solução de quitosana

Inicialmente, preparou-se a solução de quitosana, adaptando-se metodologia descrita por Braga et al. (2010) e Silva et al. (2014). A solução de quitosana a 1% (m/v) foi preparada a uma concentração 1% (v/v) de ácido acético sob agitação magnética a 45°C por 2h (Figura 22). Em seguida uma filtração a vácuo foi realizada para a remoção de partículas insolúveis. Ajustou-se o pH da solução para 4,9 com adição de solução de hidróxido de sódio na concentração de 1M sob agitação para evitar a alteração estrutural do silicato (Figura 23). Visto que um valor de pH ácido é necessário para promover grupos $-NH^{3+}$ da estrutura da quitosana e como a acidez do grupo amina primário (pKa) na estrutura da quitosana é 6,3, um valor final de pH igual a 5 na mistura quitosana/argila protonará 95% dos grupos amina (Darder et al., 2005).

FIGURA 22. Preparação da solução de quitosana sob agitação magnética a 45 °C.



Fonte: PRÓPRIA (2017).

FIGURA 23. Ajuste do pH da solução para 4,9.



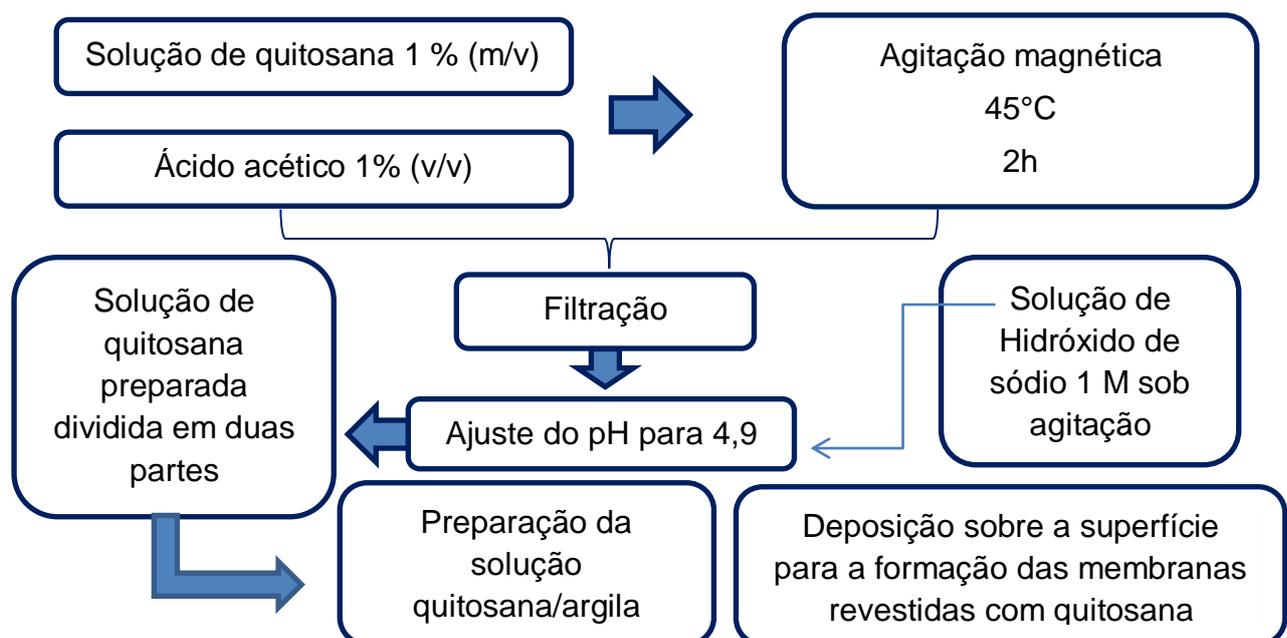
Fonte: PRÓPRIA (2017).

A solução de quitosana foi dividida em duas partes:

- (i) Uma parte para a deposição sobre a superfície das membranas e conseqüentemente formação das membranas compósitas revestidas com quitosana;
- (ii) e a outra parte destinadas à preparação da solução do bionanocompósito quitosana/argila BSN-01 e conseqüentemente à formação das membranas compósitas revestidas com bionanocompósito quitosana/argila.

Na Figura 24 apresenta-se um diagrama das etapas de preparação da solução de quitosana.

FIGURA 24. Diagrama representativo da preparação da solução de quitosana.

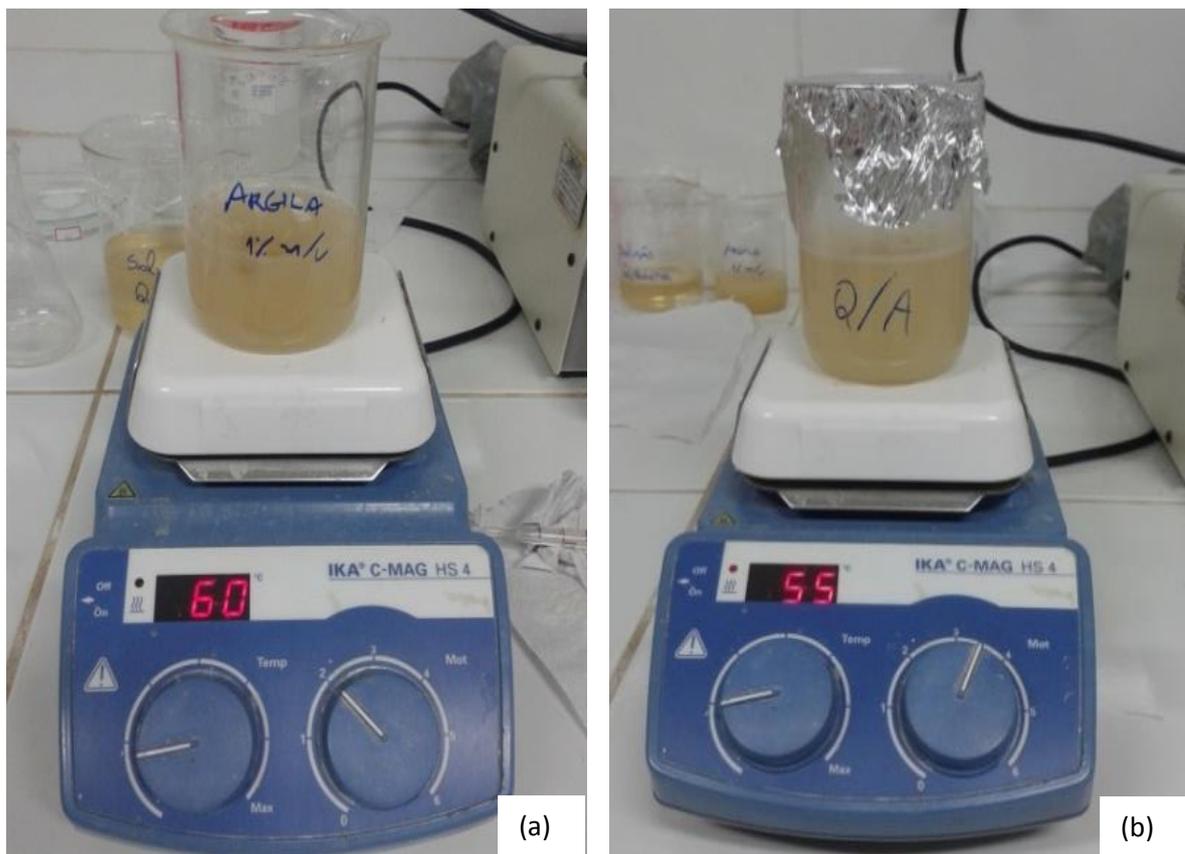


Fonte: PRÓPRIA (2017).

5.5.2 Preparação da solução de bionanocompósito quitosana/argila BSN-01

A preparação da solução para a formação do bionanocompósito quitosana/argila BSN-01 foi realizada adaptando-se o método descrito por Braga et al. (2010) e Silva et al. (2014). Inicialmente foi preparada a dispersão argila/água destilada em concentração de 1% (m/v) sob agitação magnética por 30 minutos a 60°C (Figura 25a). Em seguida a dispersão foi adicionada à solução de quitosana, reservada anteriormente, determinando-se a razão 10:1 quitosana/argila BSN-01, mantida sob agitação magnética a 55°C por 4h (Figura 25b), visto que essa razão teoricamente conduzirá à uma estrutura esfoliada (BRAGA et al., 2010).

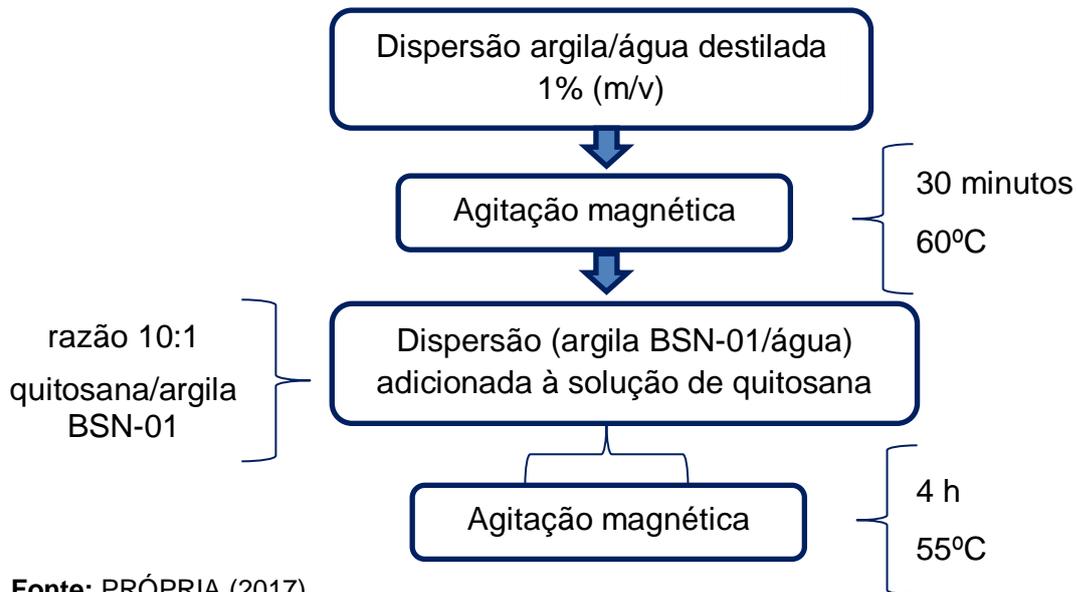
FIGURA 25. Preparação do bionanocompósito quitosana/argila: (a) dispersão argila BSN-01/água destilada; (b) mistura quitosana/argila BSN-01 (10:1).



Fonte: PRÓPRIA (2017).

Na Figura 26 apresenta-se um diagrama das etapas de preparação da solução do bionanocompósito quitosana/argila BSN-01.

FIGURA 26. Diagrama representativo das etapas de preparação da solução de bionanocompósito quitosana/argila BSN-01.



Fonte: PRÓPRIA (2017).

5.5.3 Revestimento das membranas com quitosana e com bionanocompósito quitosana/argila BSN-01

Uma parte das membranas poliméricas em branco preparadas, foram submetidas à um tratamento superficial por peróxido de hidrogênio a 30% com a finalidade de modificar a superfície do polímero, teoricamente possibilitando a formação de grupos funcionais hidrofílicos na superfície (FOOK et al., 2009), visando um melhoramento na aderência da camada de revestimento, quitosana ou bionanocompósito quitosana/argila. Adaptando a metodologia descrita por Fook et al. (2009), inicialmente, as membranas foram lavadas em acetona e limpas em ultrassom por 15 minutos em água destilada (Figura 27).

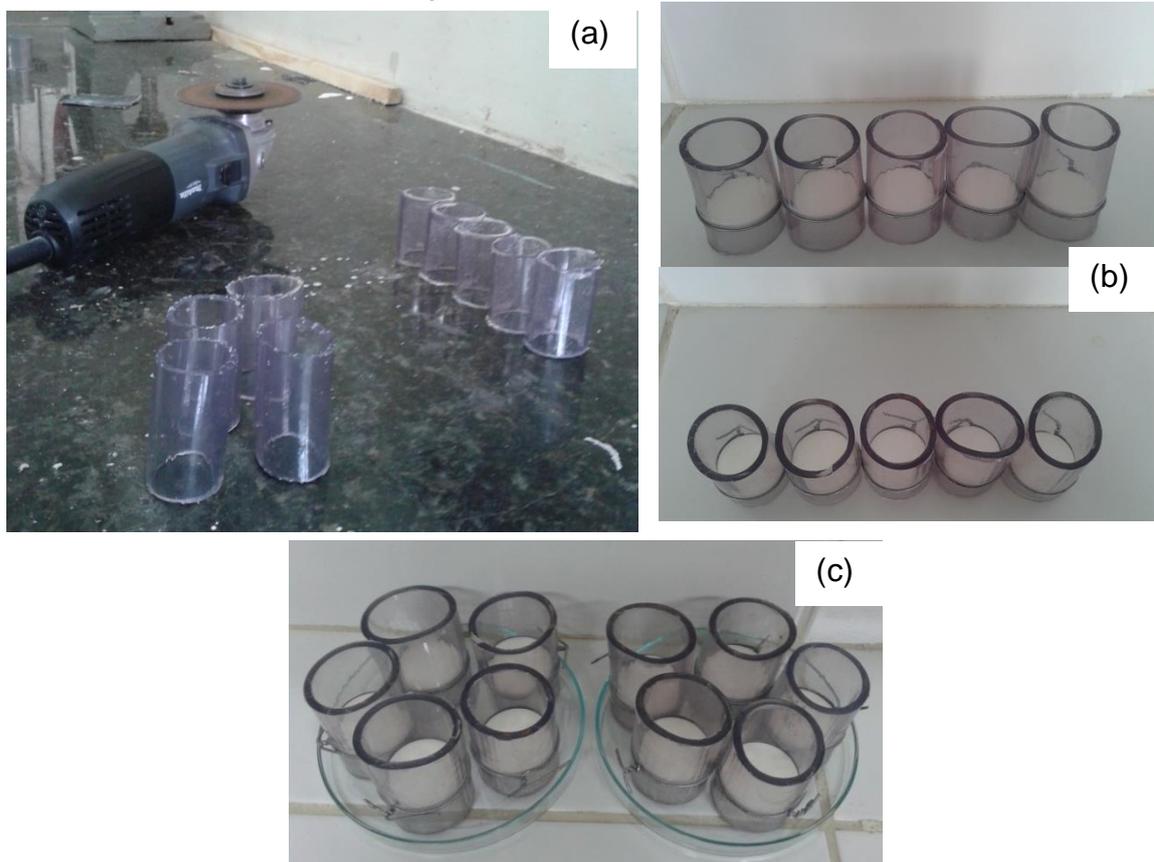
FIGURA 27. Equipamento ultrassom e membranas no interior do equipamento para lavagem.



Fonte: PRÓPRIA (2017).

Após secas à temperatura de 27°C, foram submetidas à modificação superficial utilizando-se solução de peróxido de hidrogênio a 30%, por imersão durante 48 horas à temperatura de 27°C. Após esta etapa, as membranas foram secas novamente e colocadas em suporte adaptado possuindo o mesmo diâmetro (30,5 mm) das membranas, ajustados externamente com arame galvanizado, visando melhor fixação da membrana ao suporte adaptado impedindo o escoamento da solução de quitosana ou bionanocompósito pelas extremidades do mesmo, para o processo de secagem da camada de revestimento sobre a superfície das membranas (Figura 28).

FIGURA 28. Suportes adaptados para secagem: (a) corte; (b) membranas colocadas no suporte e ajustadas com arame; (c) suportes sobre placas de petri para serem levados à estufa durante o processo de secagem.



Fonte: PRÓPRIA (2017).

Procedeu-se o revestimento por deposição e evaporação de solvente vertendo-se 3 mL das soluções preparadas sobre a superfície de cada membrana (tanto as membranas pré-tratadas com peróxido de hidrogênio como as que não receberam o tratamento prévio), quantidade estipulada aleatoriamente por conseguir

recobrir totalmente a superfície da membrana. Em seguida, o conjunto foi conduzido à estufa, permanecendo por 20h em temperatura de 50°C, para a formação da camada seletiva das membranas (Figuras 29 e 30).

FIGURA 29. Adição das soluções (quitosana e quitosana/argila BSN-01) sobre a superfície polimérica das membranas em branco.



Fonte: PRÓPRIA (2017).

FIGURA 30. Membranas conduzidas à estufa para o processo de secagem e consequente formação da camada ativa das membranas.

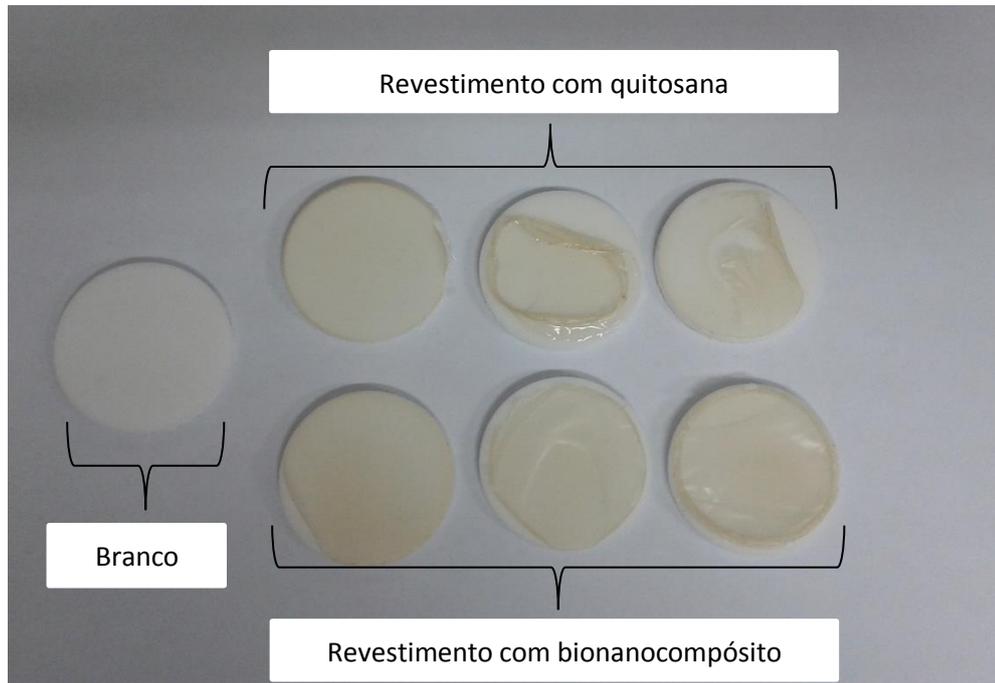


Fonte: PRÓPRIA (2017).

Após a etapa de secagem o conjunto foi retirado da estufa e as membranas formadas revestidas foram cobertas com uma solução de hidróxido de sódio a 1M por 30 minutos para assegurar a neutralização dos resíduos de ácido. Em seguida, lavadas com água destilada por 30 minutos e foram secas à temperatura de 27°C.

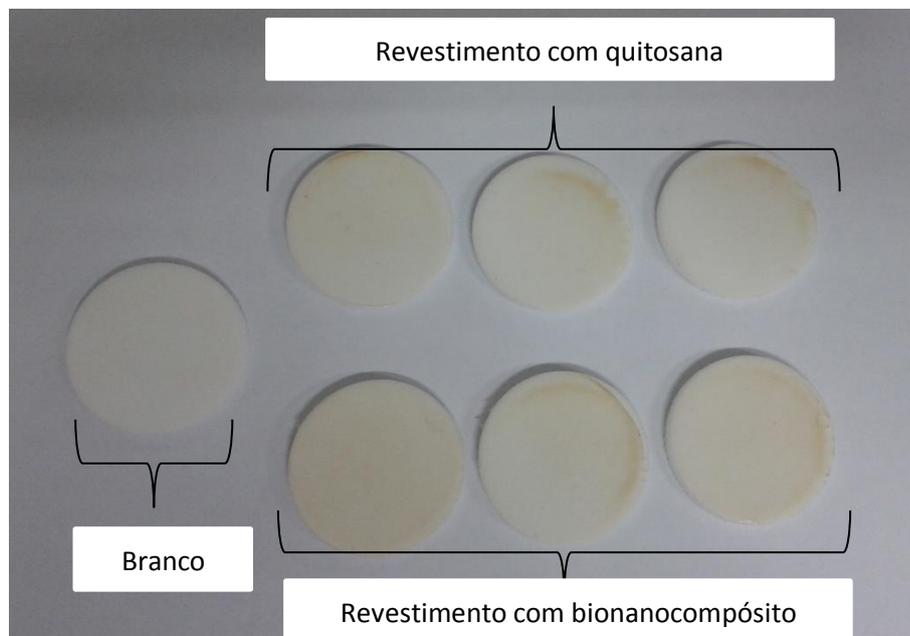
Na Figura 31 estão apresentadas as membranas compósitas, revestidas com quitosana e com bionanocompósito quitosana/argila BSN-01, produzidas sem tratamento prévio do PEUAPM, bem como as membranas poliméricas de PEUAPM (prova em branco). Por sua vez, a Figura 32 apresenta as membranas compósitas que foram produzidas mediante tratamento do PEUAPM por peróxido de hidrogênio, mostrando visualmente um melhoramento na aderência da camada superficial, revestidas com quitosana e com bionanocompósito quitosana/argila BSN-01.

FIGURA 31. Membranas compósitas produzidas sem modificação superficial do PEUAPM, revestidas com quitosana e com bionanocompósito quitosana/argila BSN-01.



Fonte: PRÓPRIA (2017).

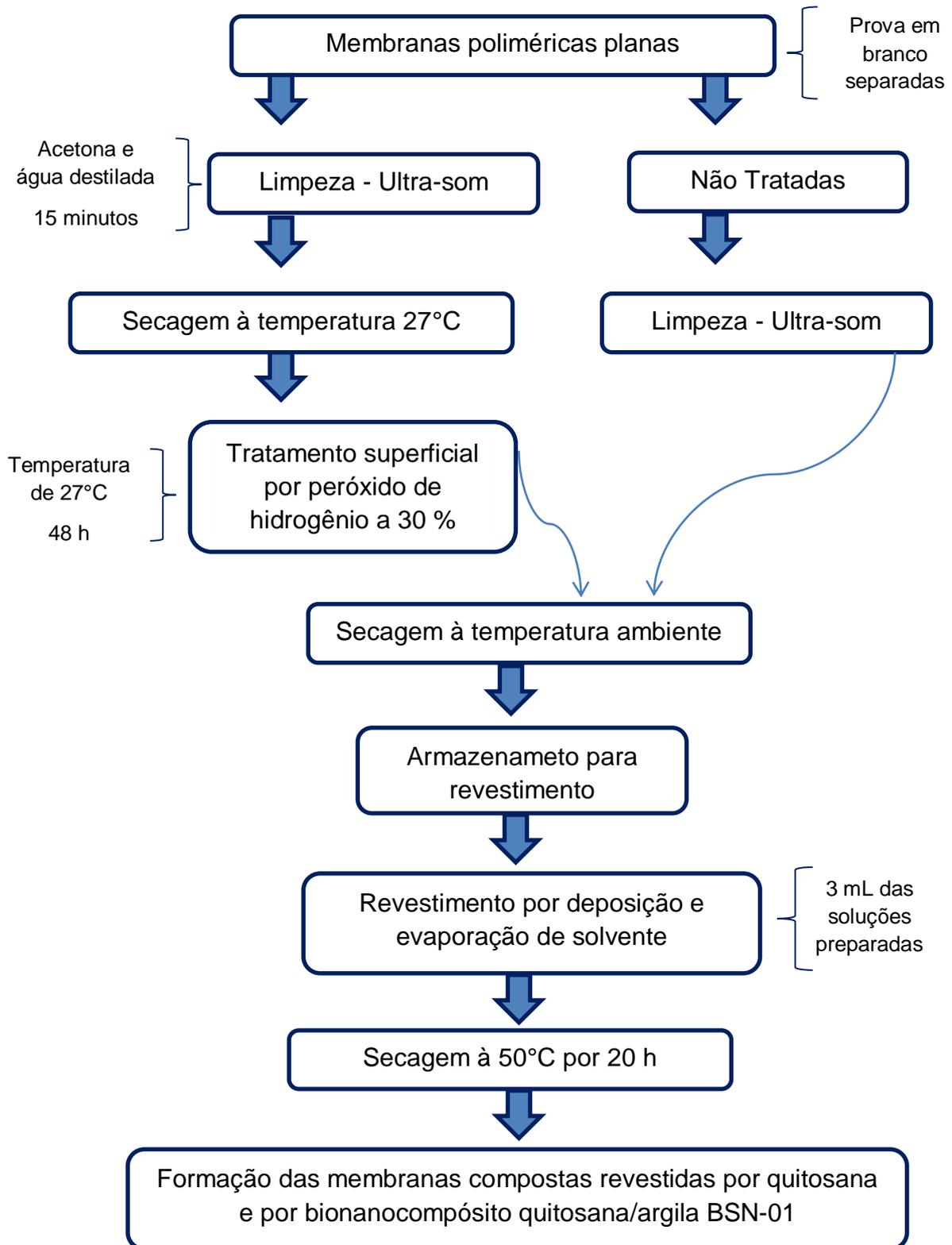
FIGURA 32. Membranas compósitas produzidas após modificação superficial do PEUAPM, por peróxido de hidrogênio à 30%, revestidas com quitosana e com bionanocompósito quitosana/argila BSN-01.



Fonte: PRÓPRIA (2017).

Na Figura 33 está apresentado um diagrama representativo das etapas gerais para a obtenção das membranas compósitas.

FIGURA 33. Diagrama representativo das etapas do revestimento das membranas.



6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS

6.1.1 Difractometria de Raios X (DRX)

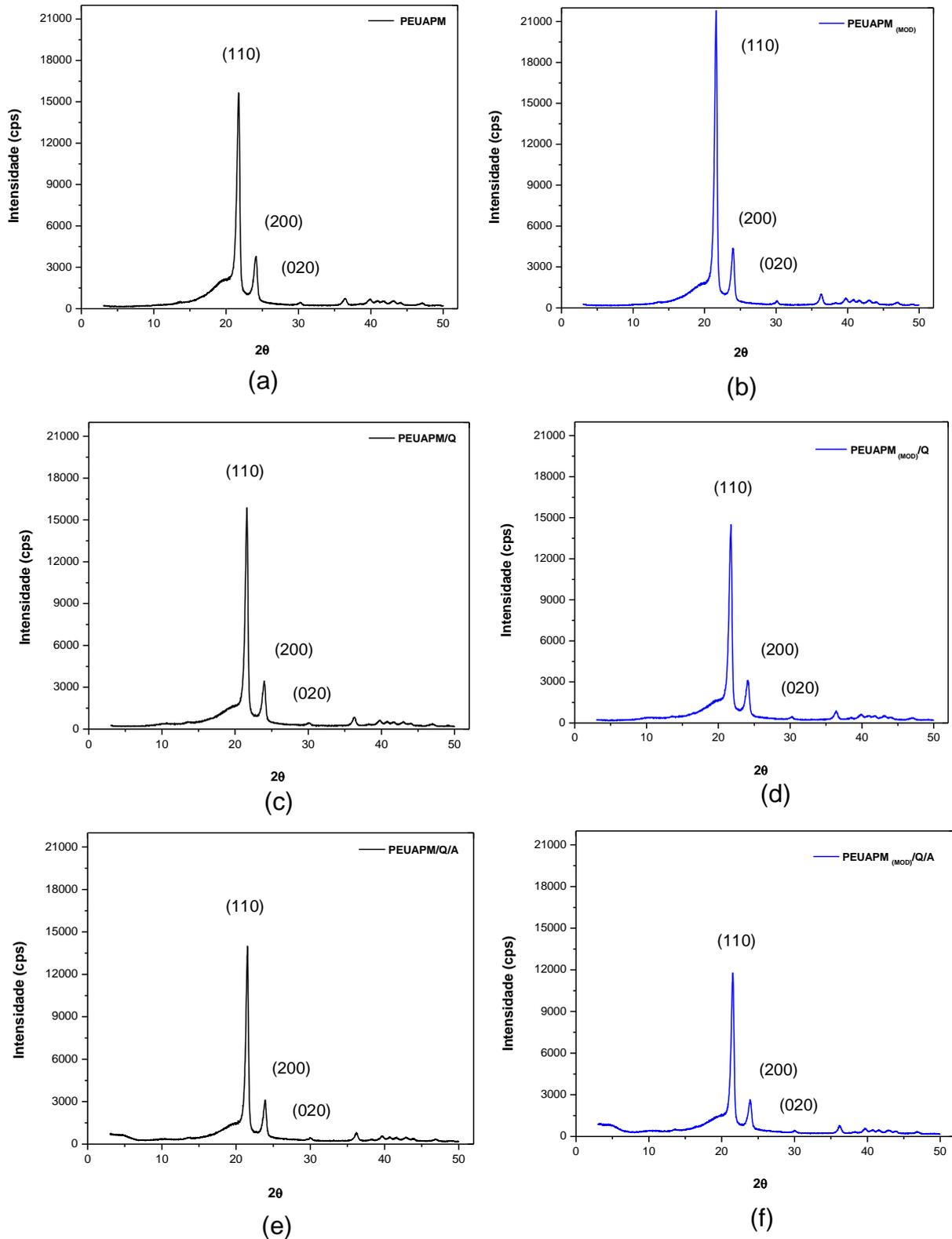
Esta técnica foi realizada com a finalidade de observar comparativamente as mudanças nas intensidades dos principais planos cristalográficos das membranas compósitas (PEUAPM/quitosana e PEUAPM/bionanocompósito) antes e após o tratamento por peróxido de hidrogênio (H_2O_2) a 30%, bem como da membrana polimérica de PEUAPM.

Na Figura 34 estão apresentados os difratogramas das membranas PEUAPM, PEUAPM_{MOD}, PEUAPM/Q, PEUAPM_{MOD}/Q, PEUAPM/Q/A e PEUAPM_{MOD}/Q/A

As Figuras 34a e 34b tratam dos difratogramas das membranas poliméricas de Polietileno de Ultra Alto Peso Molecular (PEUAPM), antes e após serem submetidos à modificação superficial com o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) a 30% (PEUAPM, PEUAPM_{MOD}). São observados dois picos intensos em 2θ típicos da estrutura cristalina ortorrômbica de polietilenos nas reflexões de Bragg em $20,93^\circ$ e $23,24^\circ$, correspondentes aos planos (110) e (200), o que evidencia a existência de cristais de cadeias extensas. Estes resultados estão de acordo com a literatura (NAGA et al., 2001; STOJILOVIC et al., 2017). Em consonância com Stojilovic et al. (2017), aparece um pico característico em $30,0^\circ$ correspondente ao plano (020) da célula unitária ortorrômbica. Picos largos de baixa intensidade aparecem e indicam a natureza amorfa do polímero, visto que o PEUAPM é considerado um polímero semicristalino, apresentando zonas cristalinas e zonas amorfas (DEVIKALA et al., 2013).

Após a modificação superficial da membrana polimérica (Figura 34b) verificou-se que a estrutura ortorrômbica e a localização das reflexões principais $20,93^\circ$ e $23,24^\circ$ praticamente não são afetadas, porém um aumento da intensidade dos picos principais é perceptível. Este fato é atribuído à efetivação da modificação superficial proveniente do processo de oxidação pelo uso do peróxido de hidrogênio (H_2O_2) a 30%.

FIGURA 34. Difratogramas de Raios X das membranas: poliméricas de PEUAPM antes (a) e após modificação de superfície (b); membrana composta (PEUAPM/quitosana) produzida antes (c) e após modificação de superfície do PEUAPM (d); membrana composta (PEUAPM/bionanocompósito) produzida antes (e) e após modificação de superfície do PEUAPM (f).

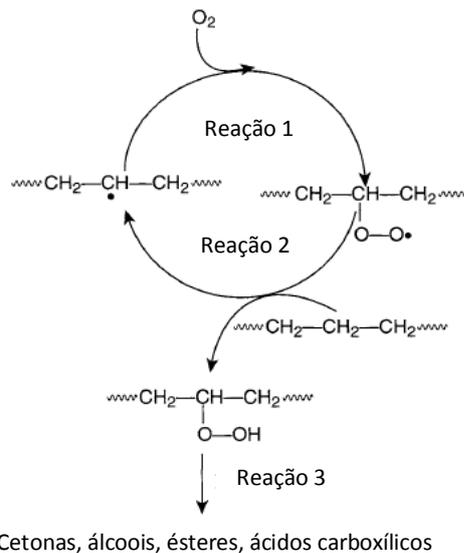


Fonte: PRÓPRIA (2017).

Esta oxidação é resultante da formação de grupos funcionais (carbonilas, em particular cetonas) na superfície do PEUAPM e o aumento na intensidade se dá devido ao aumento da cristalinidade como resultado da cisão da cadeia polimérica, conforme descreve Goldman et al. (1997) em seu estudo sobre os efeitos do peróxido de hidrogênio e a esterilização por radiação gama da estrutura do Polietileno de Ultra Alto Peso molecular (PEUAPM).

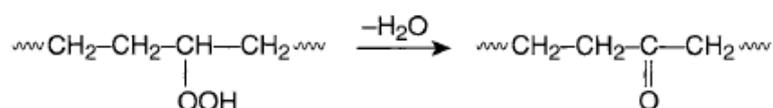
Em concordância à Goldman, Kurtz (2004) descreve sobre o processo de oxidação do PEUAPM em que hidroperóxidos são os primeiros produtos formados, conforme demonstrado no denominado ciclo de Bolland (Figura 35), que se decompõem térmica, mecânica ou fotoliticamente, produzindo radicais e outros produtos como cetonas, ácidos carboxílicos, álcoois e ésteres. Sendo as cetonas os principais produtos da decomposição dos hidroperóxidos secundários formados no PEUAPM, conforme a reação ilustrada na Figura 36.

FIGURA 35. Esquema da oxidação do PEUAPM – Ciclo de Bolland.



Fonte: Adaptado de KURTZ (2004).

FIGURA 36. Esquema reacional da decomposição térmica de hidroperóxidos para formar cetonas.



Fonte: KURTZ (2004).

A formação de cetonas ocorre por meio de um processo que não origina novos radicais e não faz a oxidação se propagar. Além disso, como o processo ocorre sem que haja mais cisões na cadeia polimérica, não induz a variação da massa molecular e ocorre apenas variações mínimas das propriedades mecânicas do Polietileno de ultra alto peso molecular (KURTZ, 2004).

Nas Figura 34c e 34d estão mostrados os difratogramas das membranas compósitas (PEUAPM/quitosana), produzidas antes e após modificação superficial do PEUAPM, respectivamente (PEUAPM/Q, PEUAPM_{MOD}/Q).

Observando o difratograma (Figura 34c) da membrana compósita (PEUAPM/quitosana) que foi produzida sem tratamento superficial prévio do PEUAPM, em comparação com o difratograma (Figura 34a) da membrana polimérica (PEUAPM) também sem modificação, praticamente não foi verificada alteração. Possivelmente não houve fortes ligações da camada de quitosana com a superfície do PEUAPM, o que confirma-se pela falta de aderência desta camada na membrana obtida sem a modificação superficial do polímero, já que uma melhor aderência superficial foi verificada nas membranas produzidas após modificação do PEUAPM. Picos característicos de filmes de quitosana que se encontrariam entre 8° e 23° segundo a literatura (GIANNAKAS et al., 2014; LAVORGNA et al., 2014; LAVORGNA et al., 2010; TANG et al., 2009) foram encobertos pelos picos característicos do PEUAPM.

Em comparação com as Figuras 34a e 34b (membranas poliméricas) pode-se perceber que a estrutura e a localização das reflexões 20,93° e 23,24° praticamente não são afetadas, no entanto, uma diminuição na intensidade dos picos principais é observada, referente à membrana produzida após o tratamento superficial (Figura 34d). Esta redução, provavelmente, deve-se ao fato de que nesta membrana ocorreu a formação de ligações envolvendo os grupos funcionais formados na superfície do PEUAPM devido a oxidação, com os grupos funcionais reativos pertencentes à estrutura da quitosana (um grupo amina protonado (-NH₃⁺) e dois grupos hidroxilas (-OH) primário e secundário), mediante a técnica de deposição de solução de quitosana diluída na superfície do polímero modificado, e estas ligações podem não estar incluídas dentro da rede cristalina, o que provavelmente alterou a intensidade dos picos. Orden et al. (2015) também relata uma redução na intensidade dos picos principais correspondentes aos planos (110) e (200).

Explicação análoga pode ser dada aos difratogramas apresentados nas Figuras 34e e 34f obtidos para as membranas compósitas de PEUAPM/bionanocompósito, produzidas antes e após modificação superficial do PEUAPM (PEUAPM/Q/A, PEUAPM_{MOD}/Q/A).

Comparando-os com os difratogramas das Figuras (34a e 34b – membranas poliméricas) e (34c e 34d – membranas compósitas de PEUAPM/quitosana) pode-se detectar que a estrutura e a localização das reflexões $20,93^\circ$ e $23,24^\circ$ praticamente não são alteradas, no entanto, uma redução na intensidade dos picos principais (correspondentes aos planos (110) e (200)) é observada no difratograma, com maior ênfase de redução referente à membrana compósita (PEUAPM/bionanocompósito) obtida após modificação (Figura 34f).

Com a inserção da argila Bentonita Sódica Natura (BSN-01) diferenças nos difratogramas (Figuras 34e e 34f) são evidenciadas. Ocorre o aparecimento de um ombro no intervalo de $3,12^\circ$ a $6,52^\circ$, conduzindo a um leve deslocamento na intensidade do pico característico da argila BSN-01. Isto é uma provável evidência da efetiva intercalação da quitosana na região interlamelar da estrutura da argila, indicando provavelmente que um bionanocompósito com morfologia intercalada ou parcialmente esfoliada de quitosana/argila BSN-01 pode ter sido obtido. De acordo com a literatura (DARDER et al., 2005; BRAGA et al., 2010; GIANNAKAS et al., 2014; GHELEJLU et al., 2016; ORTEGA et al., 2016; BENSALÉM et al., 2017) esta intercalação é favorecida pela interação eletrostática, através de ligações de hidrogênio, dos grupos amina protonados ($-\text{NH}_3^+$) e hidroxílicos ($-\text{OH}$) da quitosana com grupos hidroxílicos terminais presentes no silicato em camadas.

6.1.2 Espectroscopia na região do Infravermelho (IV)

Uma das tecnologias mais antigas e amplamente utilizadas para investigar a funcionalidade química de superfícies é a técnica de espectroscopia de infravermelho (IV). Sendo de grande utilidade para o estudo de superfícies de membranas quimicamente modificadas. Esta técnica investiga as vibrações das ligações moleculares. Os instrumentos operam tipicamente na faixa de IV, com números de onda de aproximadamente 400 a 4000 cm^{-1} . Nesta região, as energias

de transição para os estados vibracionais de muitos grupos funcionais podem ser encontradas. Como resultado, a presença de bandas de absorção específicas pode ser usada para identificar a presença dos grupos funcionais correspondentes (JOHNSON E HILAL, 2017; KESTING, 1985).

Algumas das principais bandas de infravermelho associadas à degradação oxidativa do PEUAPM, de acordo com relatos da literatura (ROCHA et al., 2010; FOOK et al., 2009; TADDEI et al., 2006; LIU et al., 2011; KÖMMLING et al., 2018) estão apresentadas na Tabela 6.

TABELA 6. Principais bandas de IV relacionadas à oxidação do PEUAPM.

Banda (cm⁻¹)	Descrição
3550-3250	Hidroperóxidos
1750-1710	Grupo carbonila (cetonas, ácidos carboxílicos e aldeídos)
1400-1180	Ésteres e vibrações -C-O-C
1100-800	Ligações insaturadas, grupo trans-vinileno

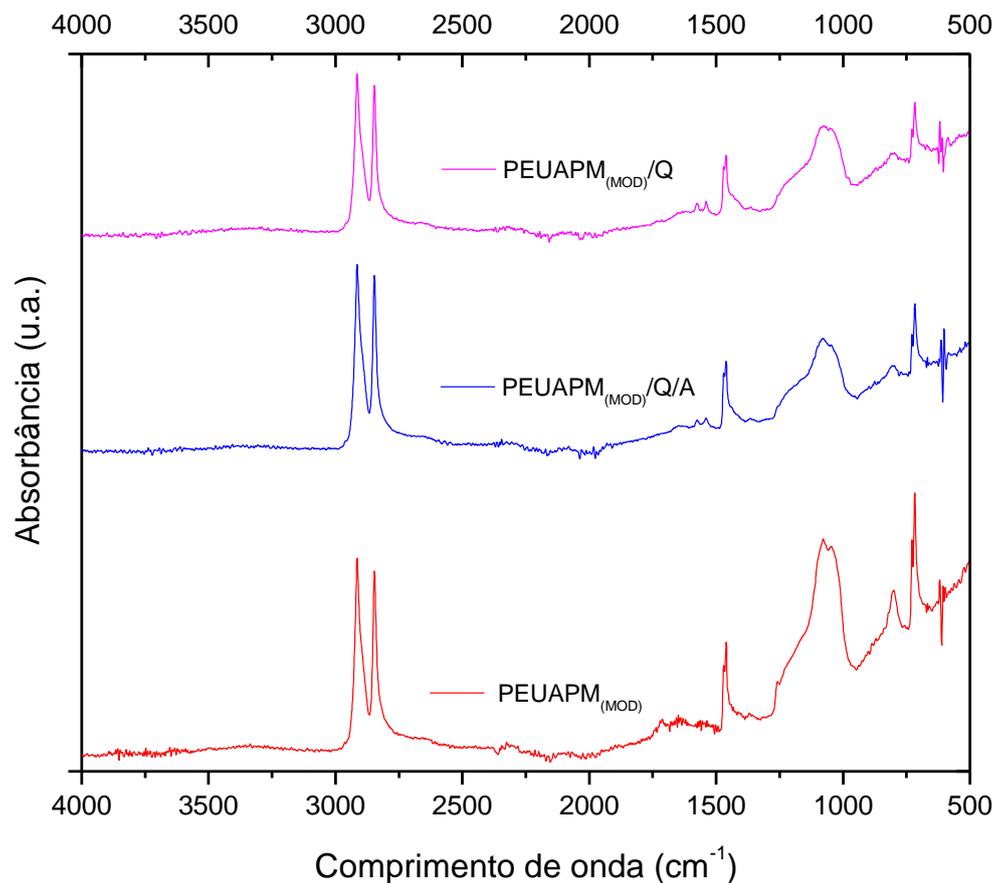
Os espectros apresentados na Figura 37 foram obtidos para as membranas: PEUAPM_{MOD}, PEUAPM_{MOD/Q} e PEUAPM_{MOD/Q/A}. E na Figura 38 estão apresentadas suas respectivas ampliações (2000 cm⁻¹ a 500 cm⁻¹).

Os espectros obtidos para todas as amostras analisadas (Figura 39) mostram concordância com espectro de hidrocarboneto alifático, apresentando bandas em (2916-2847 cm⁻¹) relativas às absorções características de grupos metil (CH₃) e metileno (CH₂), corroborando com (FOOK et al., 2009; CARDOSO et al., 2013; REN et al., 2017).

Observando-se o espectro referente à membrana que foi modificada superficialmente por peróxido de hidrogênio (PEUAPM_{MOD}), notam-se, de acordo com as faixas de bandas (1750-1710 cm⁻¹) apresentadas na Tabela 6, a presença de banda em 1714 cm⁻¹ relativas ao grupo carbonila (C=O). Conforme Rocha et al. (2010), o grupo funcional carbonila é comum a várias espécies químicas, como cetonas, ésteres e ácidos carboxílicos, geralmente associadas à degradação oxidativa do PEUAPM e quanto maior for o tempo de contato do PEUAPM com o peróxido de hidrogênio, maior será a absorbância para o grupo carbonila na análise

de IV. Sendo assim a presença de grupo carbonila é uma evidência da oxidação do PEUAPM.

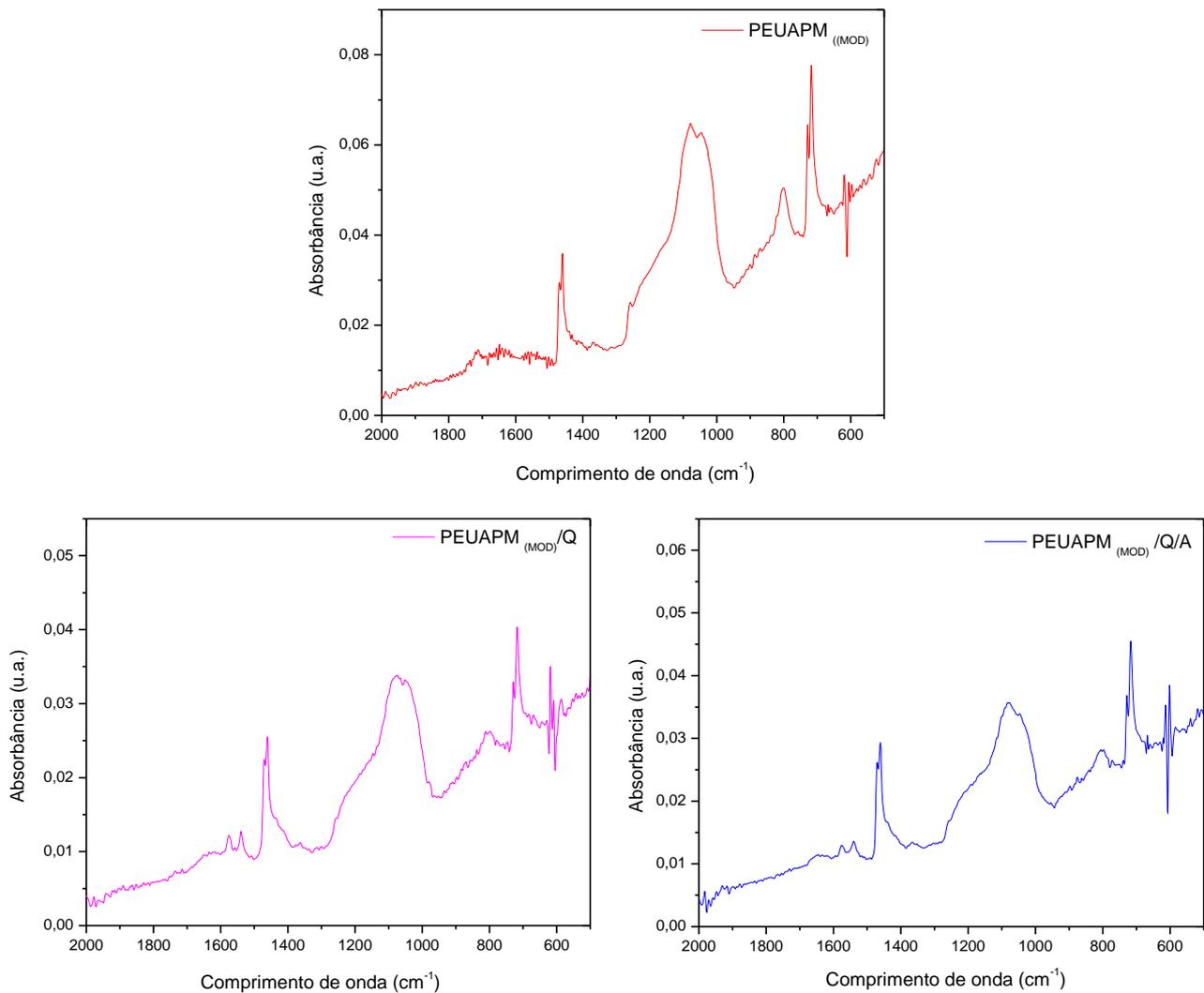
FIGURA 37. Espectro para as membranas PEUAPM_{MOD}, PEUAPM_{MOD}/Q e PEUAPM_{MOD}/Q/A.



Fonte: PRÓPRIA (2017).

Ao se observar a região que compreende a faixa de bandas entre 1700 e 1500 cm^{-1} nos espectros obtidos (Figura 37) e em suas ampliações (Figura 38), notam-se alterações: a banda em 1714 cm^{-1} correspondente à oxidação do PEUAPM desaparece mediante o revestimento da membrana de PEUAPM com a película de quitosana ou com a película do bionanocompósito, provavelmente devido à interações de suas superfícies. Neste mesma faixa de região (1700-1500 cm^{-1}) para as membranas PEUAPM_{MOD}/Q e PEUAPM_{MOD}/Q/A, o espectro exhibe novas bandas em 1576-1537 cm^{-1} . O surgimento dessas bandas é atribuído à vibrações do grupo amina da estrutura da quitosana, corroborando com Ren et al. (2017) e Daraei et al. (2013).

FIGURA 38. Ampliação (2000 cm^{-1} a 500 cm^{-1}) dos espectros obtidos para as membranas: PEUAPM_{MOD}, PEUAPM_{MOD}/Q e PEUAPM_{MOD}/Q/A.



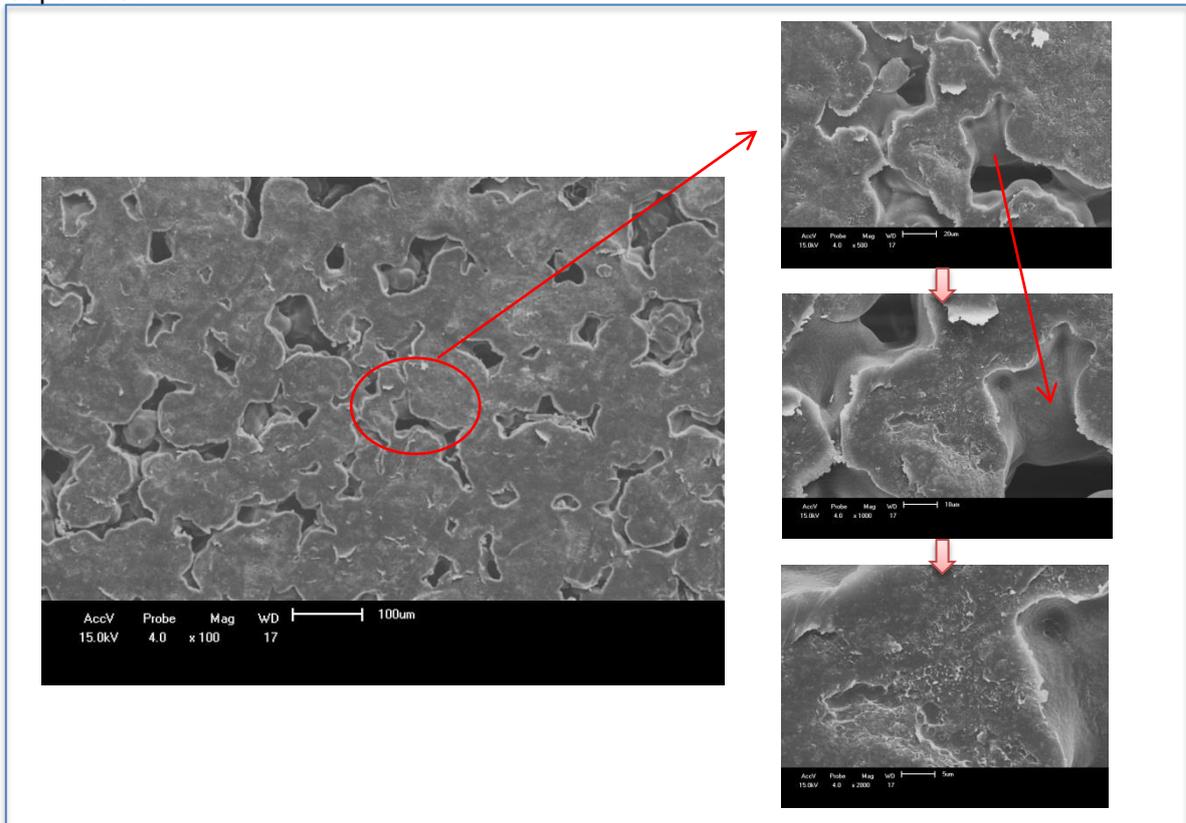
Fonte: PRÓPRIA (2017).

6.1.3 Microscopia eletrônica de Varredura (MEV)

Esta técnica foi realizada com o objetivo de analisar as propriedades estruturais e morfológicas de todas as membranas produzidas, por meio de suas respectivas micrografias.

Nas Figuras 39 e 40 estão apresentadas as superfícies das membranas poliméricas de PEUAPM, antes e após a modificação superficial, respectivamente, com ampliações de 100X, 500X, 1000X e 2000X.

FIGURA 39. Micrografia da membrana polimérica (PEUAPM) antes da modificação superficial.



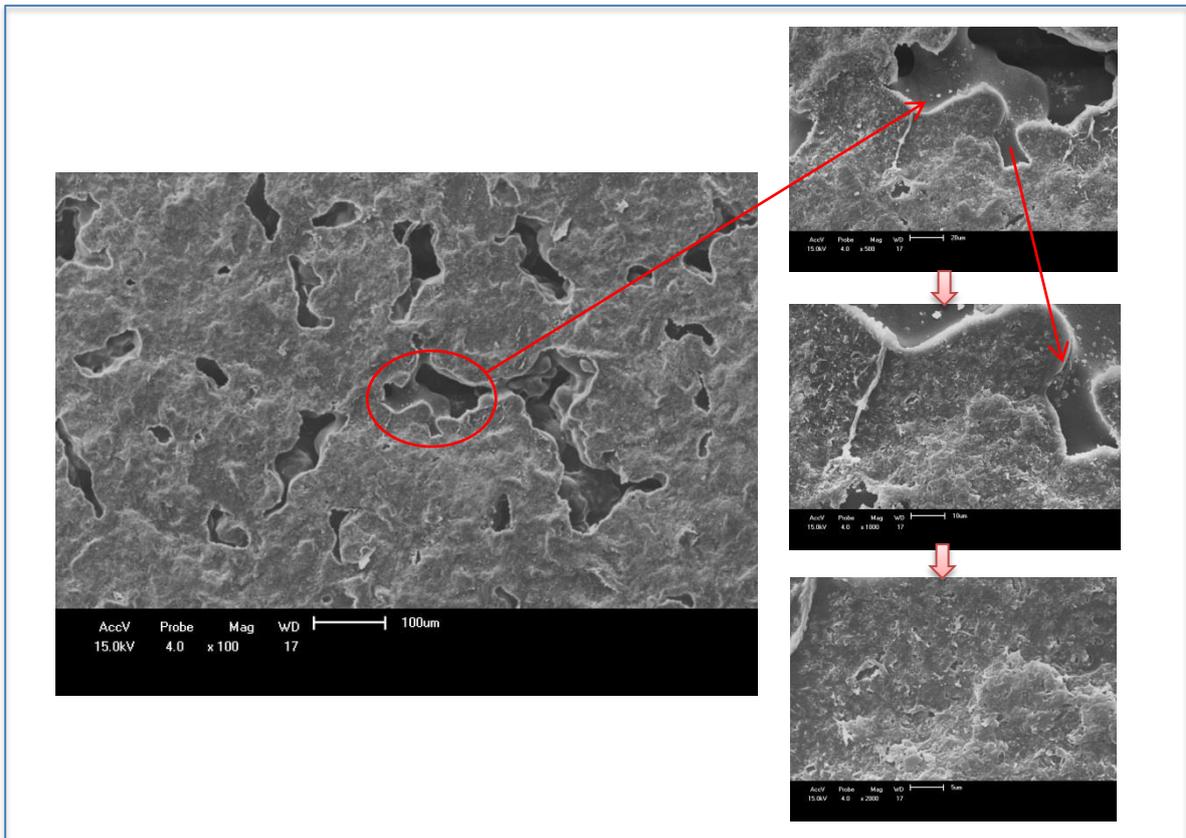
Fonte: PRÓPRIA (2017).

As membranas poliméricas de PEUAPM foram obtidas a partir de moldagem por compressão à frio seguida de sinterização nas condições de temperatura de 210°C e tempo de 60 minutos. Nestas condições, observa-se a micrografia (Figura 39) e verifica-se que a mesma revela uma morfologia de superfície heterogênea, adquirida no processo de fusão incipiente das partículas do polímero PEUAPM e seu escoamento, o que faz as partículas se ligarem entre si, dando origem aos poros da membrana (CARVALHO et al., 2009; MOTA, 2017, CUNHA, 2017). Visualiza-se estrutura de amostra compactada, que contém regiões de sobreposição e fusão de partículas do polímero, bem como regiões que mostram porosidade irregular com poros grandes e pequenos.

Após a modificação superficial da membrana polimérica de PEUAPM (por peróxido de hidrogênio a 30%, em imersão por 48 horas, à 27°C), a micrografia evidenciada na Figura 40, revela ainda morfologia de superfície heterogênea, porém, com um aspecto de maior rugosidade. Pontos esbranquiçados surgiram tanto na região de fusão das partículas do polímero na superfície da membrana como na

cavidade dos poros, efeito provável da efetiva oxidação e do surgimento de grupos polares nesta superfície oxidada.

FIGURA 40. Micrografia da membrana polimérica (PEUAPM_{MOD}) após a modificação superficial por (H₂O₂) a 30%.



Fonte: PRÓPRIA (2017).

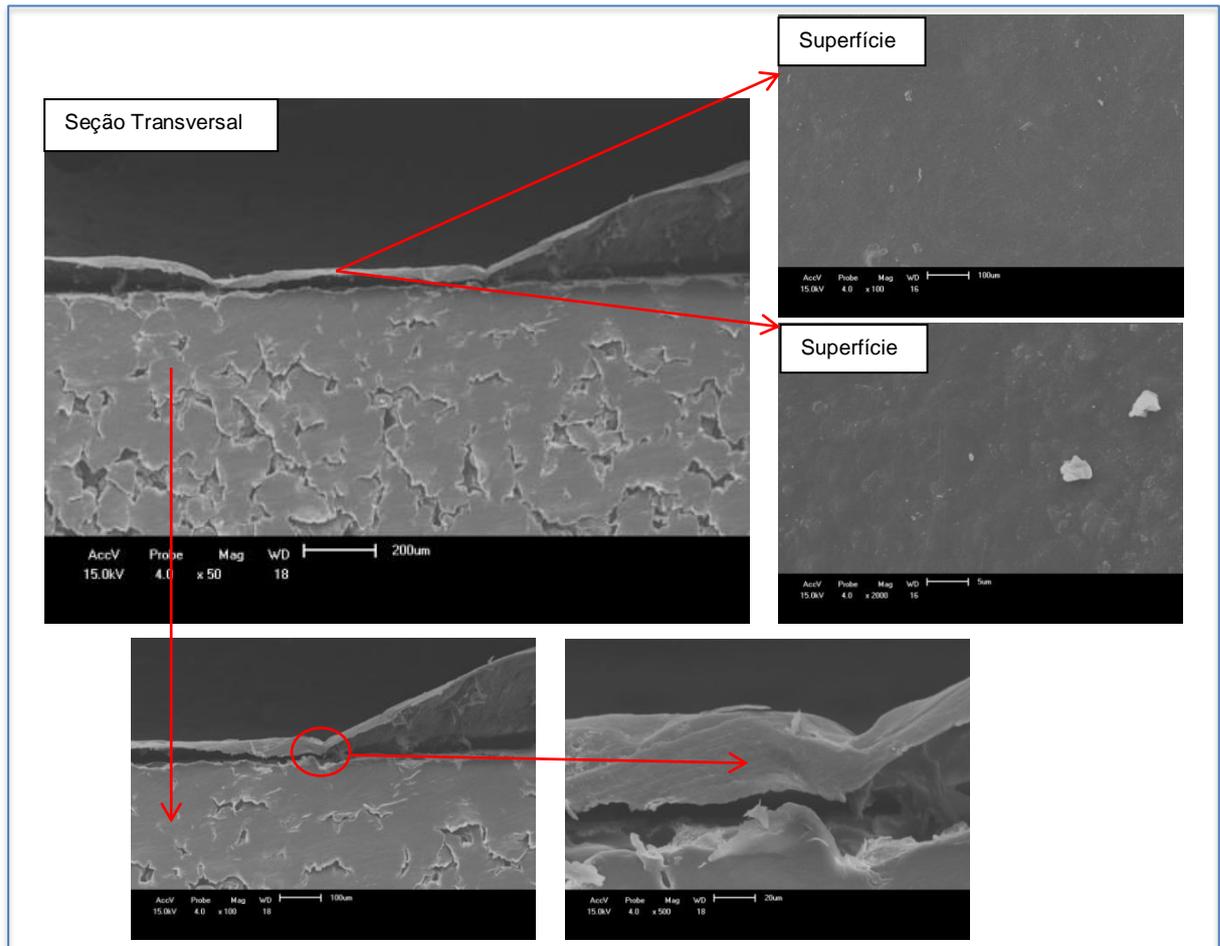
Nas Figuras 41 e 42 estão apresentadas as superfícies das membranas compósitas (PEUAPM/quitosana), produzidas antes e após a modificação superficial do PEUAPM, respectivamente, com ampliações de 100X e 2000X, bem como as seções transversais das mesmas com ampliações de 50X, 100X e 500X.

A membrana polimérica de PEUAPM (Figura 39) apresentava uma superfície heterogênea, ao se depositar a solução de quitosana, foi formada uma película em sua superfície.

Ao analisar a Figura 41, verifica-se que a morfologia desta superfície é aparentemente uniforme e plana, sem poros detectáveis, provavelmente devido a não aderência do filme de quitosana formado, à superfície da membrana polimérica de PEUAPM não modificado. A seção transversal apresenta uma estrutura assimétrica com a camada de quitosana perceptivelmente desprendida da

membrana polimérica. A mesma apresenta poros irregulares e estrutura de material compactado adquirida no processo de sinterização nas condições de 60 minutos e temperatura de 210°C, caracterizado pela fusão parcial das partículas do polímero e seu escoamento, ligando-se umas com as outras.

FIGURA 41. Micrografia da membrana compósita (PEUAPM/Q), produzida sem tratamento superficial do PEUAPM.

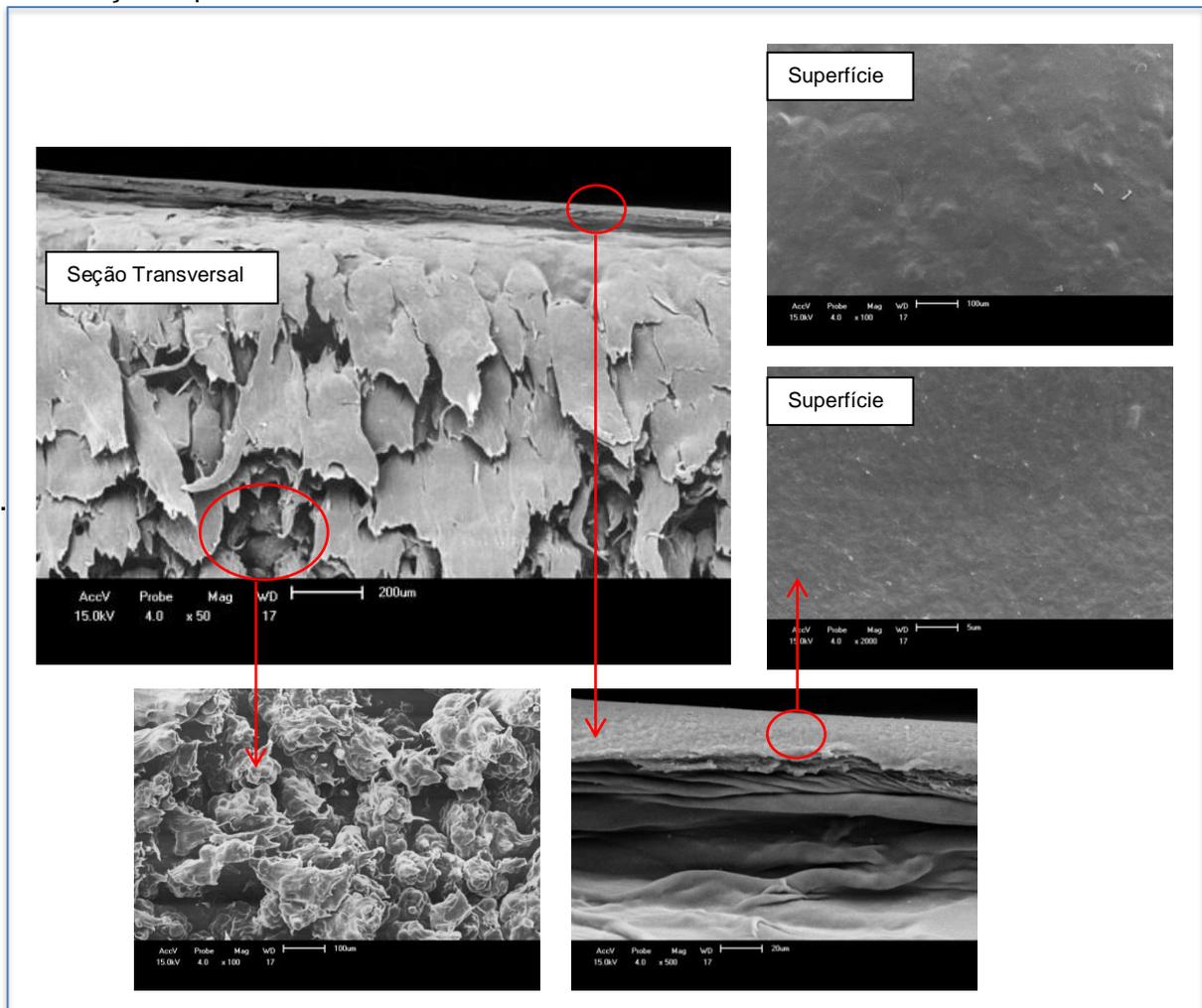


Fonte: PRÓPRIA (2017).

Observando a Figura 42, micrografia da membrana compósita (PEUAPM_{MOD}/Q) produzida após modificação superficial do PEUAPM, verifica-se a formação da película de quitosana aderida à superfície da membrana polimérica, que apresenta uma morfologia homogênea e mais rugosa. Este fato pode ser devido a interação dos grupos funcionais ativos da quitosana com os grupos formados pela modificação da superfície da membrana polimérica de PEUAPM que passou a ter um caráter hidrofílico. A rugosidade da superfície observada em comparação com a superfície da película não aderida à membrana polimérica, vista na Figura 41, pode

ser atribuída às partículas de quitosana agregadas uniformemente distribuídas sobre a superfície da membrana de PEUAPM modificada superficialmente. Este comportamento pode contribuir também para a formação de abertura de poros na superfície das membranas compósitas (REKIK et al., 2017; HABIBA et al., 2017). A seção transversal apresentou deformação ao corte, entretanto pode-se observar aderência da película de quitosana.

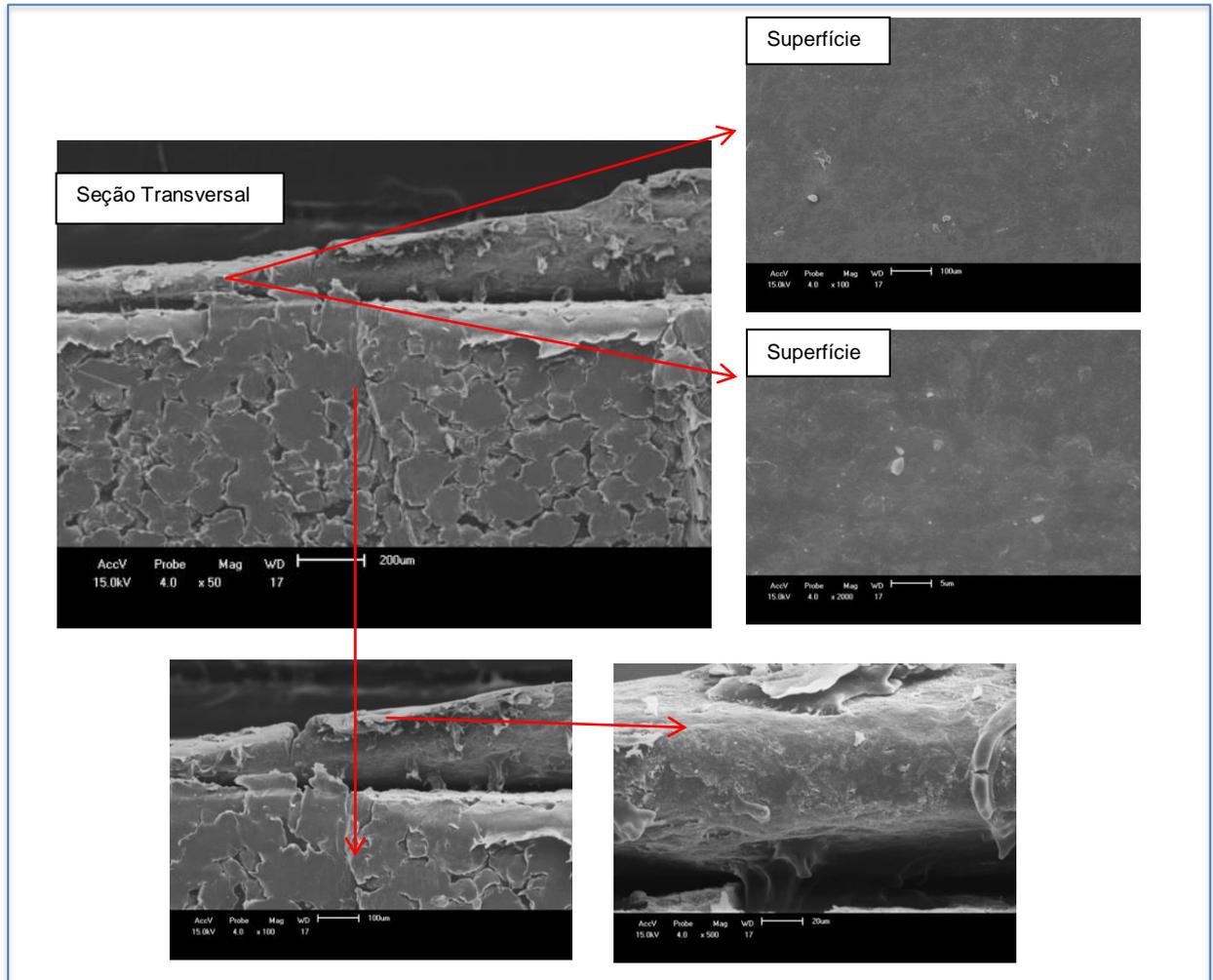
FIGURA 42. Micrografia da membrana compósita (PEUAPM_{MOD}/Q) produzida após modificação superficial do PEUAPM.



Fonte: PRÓPRIA (2017).

Nas Figuras 43 e 44 estão apresentadas as superfícies das membranas compósitas de PEUAPM/bionanocompósito, antes e após a modificação superficial do PEUAPM, respectivamente, com ampliações de 100X e 2000X, bem como as seções transversais das mesmas com ampliações de 50X, 100X e 500X.

FIGURA 43. Micrografia da membrana compósita (PEUAPM/Q/A) produzida sem modificação superficial do PEUAPM.

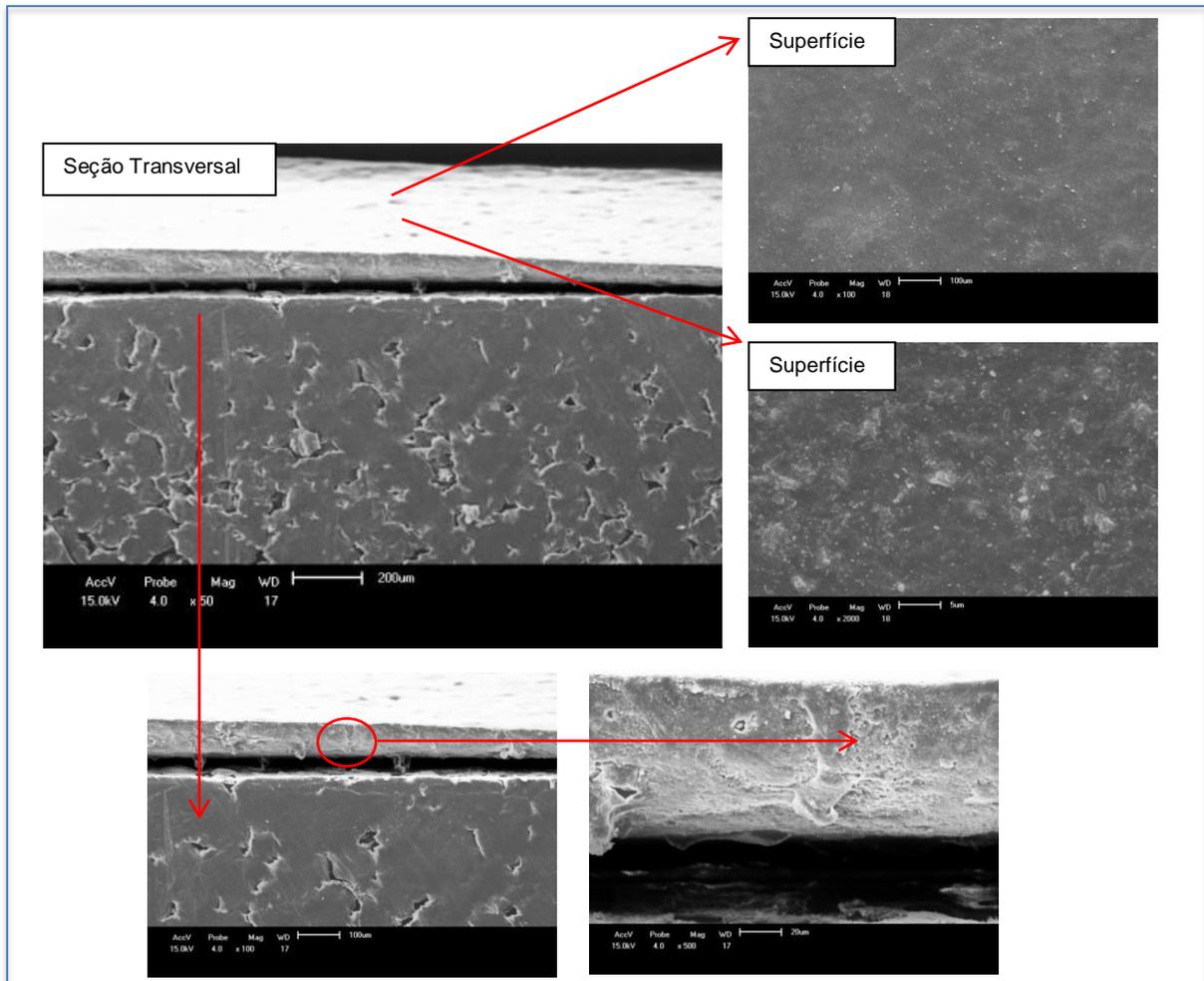


Fonte: PRÓPRIA (2017).

Uma série de estudos descrevem o uso de argilas em filmes de quitosana como um agente de reforço para melhorar as propriedades físicas, mecânicas e estruturais do filme obtido (DENG et al., 2012; LEWANDOWSKA et al., 2014; HUANG et al., 2017; COSTA et al., 2016; SALEHI et al., 2016).

Examinando a Figura 43, ao se depositar a solução de quitosana/argila BSN-01 (bionanocompósito) sobre a membrana de PEUAPM não modificada superficialmente, verifica-se por meio da micrografia obtida, que as características morfológicas de uniformidade, superfície plana, sem poros detectáveis prevalecem. Partículas da argila BSN-01 encontram-se dispersas na matriz de quitosana, pela interação dos grupos funcionais da quitosana com a estrutura da argila BSN-01. A seção transversal mostra estrutura assimétrica com a camada do bionanocompósito de quitosana/argila BSN-01 não aderida.

FIGURA 44. Micrografia da membrana compósita (PEUAPM_{MOD}/Q/A) produzida após modificação superficial do PEUAPM.



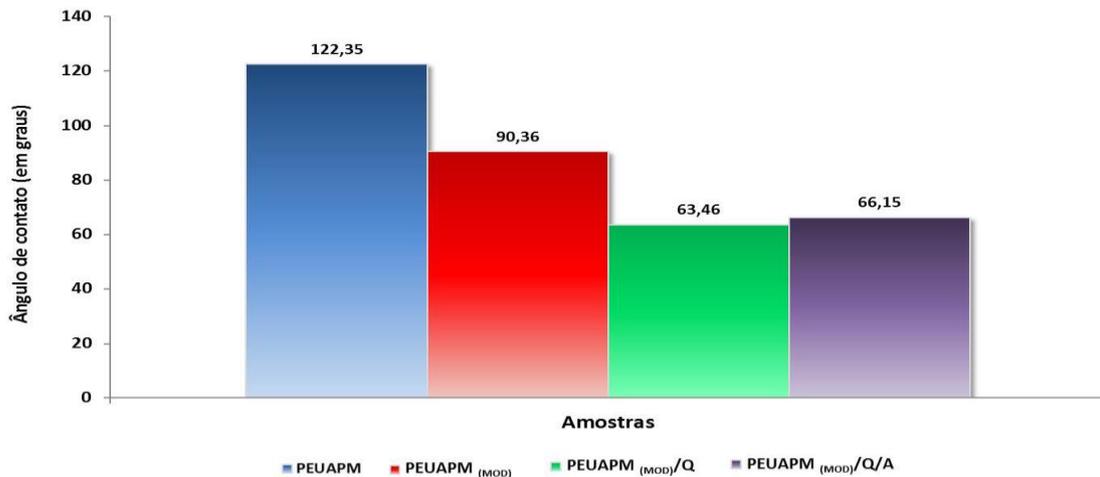
Fonte: PRÓPRIA (2017).

A Figura 44 apresenta a micrografia da membrana compósita (PEUAPM_{MOD}/Q/A) produzida após a modificação superficial da membrana de PEUAPM. É possível perceber uma camada aderida com morfologia de superfície homogênea e rugosa. Pode-se notar que as partículas da argila BSN-01 estão altamente dispersas na matriz de quitosana atribuída a forte interação da argila com os grupos funcionais da quitosana, sendo esta interação responsável pela distribuição uniforme de partículas. Pode-se notar também, partículas agregadas responsáveis pela rugosidade da superfície da membrana. A seção transversal apresenta uma camada mais aderida (em comparação com a Figura 43) e nesta camada podem ser verificados poros minúsculos com tamanho que podem estar na dimensão de nanômetros, como reportado em Rezik *et al.* (2017).

6.1.4 Ângulo de Contato: Teste de hidrofobicidade

Este método foi aplicado para avaliar o grau/perfil de molhabilidade das membranas produzidas e conseqüentemente a sua hidrofobicidade, por meio de medições do ângulo de contato estático, para posterior análise de permeação. Seguindo a metodologia descrita, foram aplicadas entre 3 e 4 gotas de água destilada em áreas adjacentes na superfície da membranas. Foi utilizado o *software Image J* para realizar as medições dos ângulos de contato em ambos os lados da gota, a partir das imagens obtidas durante o ensaio. Na Figura 45 estão ilustrados os resultados das medições dos ângulos de contato para as membranas poliméricas, antes e após o tratamento por peróxido de hidrogênio (H₂O₂) a 30%, bem como para as membranas assimétricas compósitas (PEUAPM/quitosana e PEUAPM/bionanocompósito) produzidas após a modificação superficial do PEUAPM.

FIGURA 45. Medição dos ângulos de contato nas membranas produzidas.



Fonte: PRÓPRIA (2017).

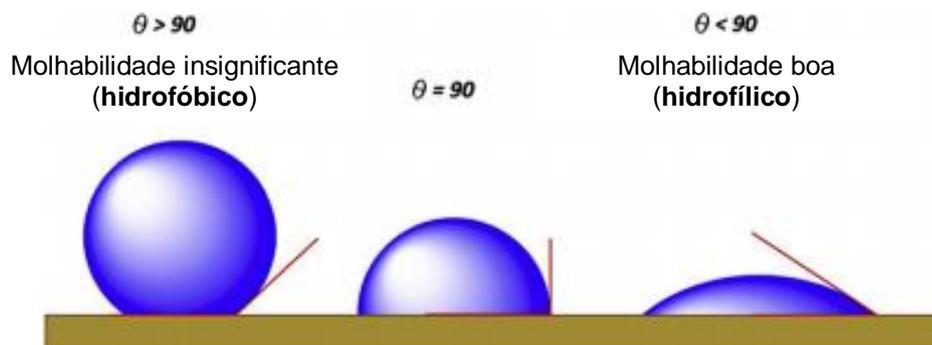
A partir dos resultados das medições do ângulo de contato estático informados na Figura 45, verifica-se que os valores obtidos foram: 122,35°, 90,36°, 66,15° e 63,46°. Destacando-se:

- (i) o maior valor obtido foi para a membrana polimérica de PEUAPM antes da modificação superficial com 122,35°;

- (ii) valores intermediários para a membrana polimérica modificada (PEUAPM_{MOD}), com 90,36° e para a membrana compósita (PEUAPM_{MOD}/Q/A), com 66,15°;
- (iii) o menor valor obtido para a membrana compósita (PEUAPM_{MOD}/Q) com 63,46°.

Geralmente é aceito que valores de ângulo menor que 90 graus ($\theta < 90^\circ$) representa uma superfície que tem afinidade por água, sendo denominada hidrofílica, isto é, alta afinidade das moléculas de água em direção ao substrato. E também facilidade de adsorver moléculas de água devido à presença de grupos funcionais polares ativos. E valores maiores que 90 graus ($\theta > 90^\circ$) representa uma superfície com menor afinidade, ou seja, ausência de atração pelas moléculas da água, denominadas superfícies hidrofóbicas, conforme ilustra a Figura 46. As superfícies nas quais o ângulo de contato com a água é superior a 140 graus são denominadas superfícies superhidrofóbicas (HEBBAR, 2017).

FIGURA 46. Variação no ângulo de contato com diferentes propriedades de superfície.



Fonte: HEBBAR (2017).

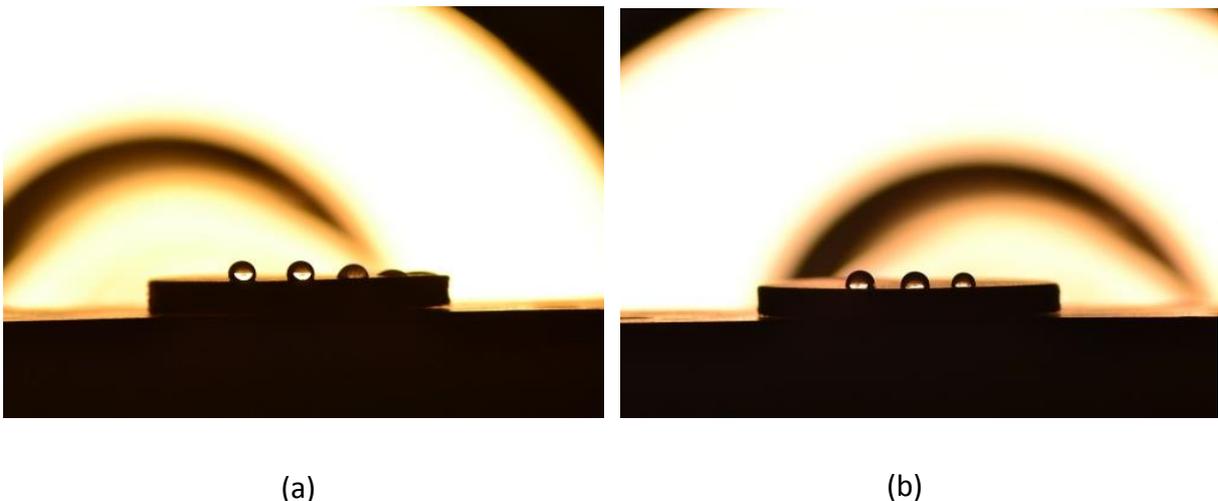
Alguns materiais naturalmente apresentam a característica de repelir água, a hidrofobicidade. O conceito de hidrofobicidade está associado às propriedades de molhabilidade de uma superfície por água. Segundo Zisman (1976), molhabilidade é a habilidade de um líquido aderir num sólido espalhando-se ao longo de sua superfície em diferentes graus, resultante das interações moleculares entre o líquido e a superfície. A molhabilidade, ou seja, afinidade por água, de um material é afetada pela presença de grupos polares e não polares em sua superfície (MACÊDO et al., 2011).

O PEUAPM é um polímero de carácter predominantemente hidrofóbico (CARDOSO et al., 2013). A exposição da superfície da membrana polimérica (PEUAPM) à modificação com peróxido de hidrogênio permitiu que a superfície hidrofóbica, se tornasse menos hidrofóbica ou até mesmo hidrofílica, conforme mostrado na Figura 39. Cujo valor de $122,35^\circ$ para a membrana polimérica foi reduzido a $90,36^\circ$ para a membrana polimérica modificada. Estes valores refletem boa molhabilidade, com maior ênfase para as membranas que receberam revestimento de quitosana, provavelmente devido à presença dos grupos hidroxilas e amina da sua estrutura.

As propriedades de molhabilidade da superfície do material da membrana obtiveram uma enorme atenção, tanto na ciência superficial básica como no ponto de vista da aplicação. A molhabilidade desempenha um papel importante nas propriedades e no desempenho da membrana durante o processo de separação, tais como características de fluxo permeado, rejeição e incrustação (HEBBAR, 2017).

A título de ilustração, são apresentadas imagens de gotas de água inseridas na superfície das membranas poliméricas, antes e após tratamento (Figura 47) e da membrana compósita (PEUAPM_{MOD}/quitosana, produzida após modificação do PEUAPM), que foi a que apresentou o menor ângulo de contato (Figura 48).

FIGURA 47. Fotografias obtidas de gotas de água na superfície das membranas poliméricas: Antes da modificação (a) e Após a modificação (b).



Fonte: PRÓPRIA (2017).

FIGURA 48. Fotografia obtida de gotas de água na superfície da membrana compósita (PEUAPM/quitosana, produzida após modificação do PEUAPM).



Fonte: PRÓPRIA (2017).

Os testes de ângulo de contato não foram realizados para as membranas compósitas (PEUAPM/quitosana e PEUAPM/bionanocompósito), que não foram produzidas com o PEUAPM modificado superficialmente, devido à falta de aderência da película da camada seletiva.

De acordo com a literatura (OCHOA et al., 2003; AL-AMOUD et al., 2008; SUBHI et al., 2012; WOO et al., 2017), a relação entre os valores de ângulo de contato e a taxa de permeação da membrana é inversamente proporcional, de forma que quanto menor o valor do ângulo de contato de uma membrana, maior será sua taxa permeação. Logo, espera-se que a membrana polimérica (PEUAPM) após modificação superficial tenha um maior fluxo permeado do que a membrana polimérica que não foi submetida ao tratamento. Entretanto, de acordo com Hebbar (2017) devem ser consideradas influências de propriedades da superfície, em relação ao ângulo de contato, não só hidrofobicidade ou hidrofiliicidade, mas também rugosidade, tamanho de poro, porosidade e distribuição.

Outra questão relevante a ser destacada é a relação do ângulo de contato com a incrustação, diretamente proporcional. De forma que a incrustação é reduzida ao aumentar-se a hidrofiliicidade da superfície da membrana, ou seja, quanto menor o ângulo de contato menor será o efeito de incrustação. Pois, a superfície hidrofílica tem uma forte afinidade com a molécula de água e forma uma camada de hidratação sobre a superfície, reduzindo assim a interação de outras moléculas com a membrana (HEBBAR, 2017).

6.1.5 Testes do Ponto de Bolha

Estes testes foram realizados para obter a informação a respeito do tamanho do maior poro das membranas. Consiste em preencher a estrutura porosa da membrana com um líquido, e medir a pressão de ar necessária para deslocar o líquido dentro dos poros. A pressão mínima necessária para soprar a primeira bolha de ar observada corresponde ao maior tamanho de poro da membrana. Os valores obtidos, nas condições de temperatura ambiente e com o líquido de preenchimento sendo água, no teste do ponto de bolha para as membranas poliméricas (PEUAPM), antes e após o tratamento por peróxido de hidrogênio (H₂O₂) a 30%, bem como para as membranas poliméricas assimétricas compósitas (PEUAPM/quitosana e PEUAPM/bionanocompósito) obtidas após a modificação do PEUAPM, são apresentados na Tabela 7.

TABELA 7. Dados obtidos a partir do teste do ponto de bolha.

Tipo de membrana	Ponto de bolha (bar)	Diâmetro do maior poro (µm)
PEUAPM	≥ 0,25	12,0
PEUAPM_(MOD)	≥ 0,25	12,0
PEUAPM_(MOD)/Q	≥ 2,0	1,5
PEUAPM_(MOD)/Q/A	≥ 6,0	0,52

Fonte: PRÓPRIA (2017).

Os resultados obtidos revelam valores de diâmetro de poro entre 0,52 µm e 12 µm. Os maiores valores foram para as membranas poliméricas com e sem modificação, ou seja, 12 µm para uma pressão superior a 0,25 bar.

Com a adição da solução de quitosana e da solução do bionanocompósito quitosana/argila BSN-01 sobre a superfície das membranas poliméricas de PEUAPM, os valores de diâmetro de poro foram drasticamente reduzidos (87,5%) para uma pressão superior a 2 bar e para uma pressão superior a 6 bar (95,7%), respectivamente.

Em outras palavras, Hopkinson et al. (2014) confirma que com baixas pressões, a taxa de fluxo de gás através do suporte é zero, indicando que todos os poros são preenchidos com o líquido de preenchimento e que este impede o fluxo convectivo através dos poros. A taxa de fluxo torna-se diferente de zero na pressão onde o líquido é primeiro expelido dos maiores poros na membrana, que é o ponto da bolha. Sendo assim, o ponto de bolha, é inversamente proporcional ao tamanho dos poros da membrana, é proporcional à tensão superficial e também inversamente à temperatura ambiente, por esta causar alterações na tensão superficial. Hartwig e Kamotani (2016) acrescentam que sete parâmetros afetam a pressão do ponto de bolha: a tensão superficial (tipo de líquido), a temperatura do líquido, o ângulo de contato, o diâmetro do poro, e o tipo e temperatura do gás pressurizado.

É interessante observar que ao se comparar os resultados obtidos nos testes de ângulo de contato das membranas com seus respectivos diâmetros de poro calculados a partir do ponto de bolha, nota-se que não existe dependência entre ambos. Visto que a membrana polimérica sem tratamento superficial apresentou maior valor ângulo de contato ($122,35^\circ$), independentemente do seu diâmetro de maior poro ($12\mu\text{m}$). Ao passo que a membrana polimérica modificada, possui o mesmo diâmetro de maior poro ($12\mu\text{m}$) e apresentou um valor de ângulo de contato intermediário ($90,36^\circ$). Em contrapartida, os tipos de membrana compósita de PEUAPM/quitosana e de PEUAPM/bionanocompósito, apresentaram valores de ângulo de contato bem próximos ($63,46^\circ$ e $66,15^\circ$) e diâmetro de poro, distintos ($1,5$ e $0,52\ \mu\text{m}$).

6.1.6 Teste de permeação de água

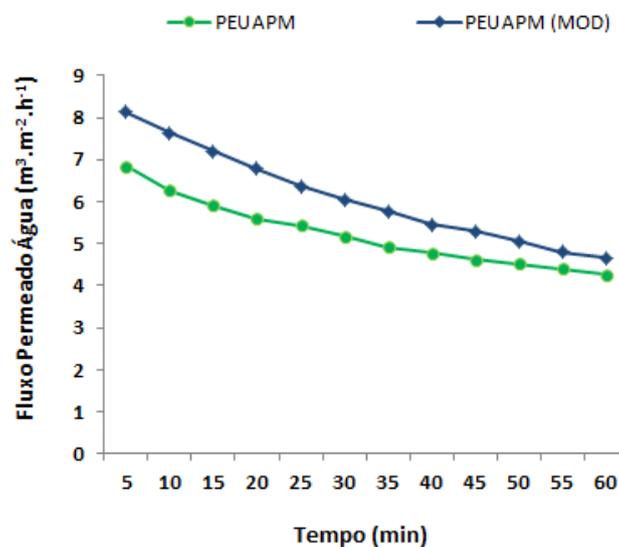
Experimentos de permeação de água pura são importantes para analisar a estrutura das membranas preparadas. O fluxo de água pura é afetado pela estrutura da membrana (porosidade) e subsequentemente pelas variáveis de preparação (HSIEH, 1996). Além de propriedades físicas como a natureza hidrofílica da superfície (CHANG et al., 2014).

As membranas produzidas foram submetidas à avaliação quanto à permeação de água. Na Figura 49 estão apresentadas as medidas de fluxo permeado de água em função do tempo para as membranas poliméricas (PEUAPM

e PEUAPM_{MOD}) e a Tabela 8, reporta os dados obtidos para efeito dos cálculos dessas medidas de fluxo. Estes dados foram coletados usando o procedimento descrito na seção experimental 5.3.6.

Constata-se a partir da análise da Figura 49 e dos dados da Tabela 8 que ocorreu uma diminuição do fluxo permeado de água para ambas as membranas poliméricas de PEUAPM, com o tempo. Uma redução de 24,5% é apresentada durante os 30 minutos iniciais, com fluxo inicial saindo de 6,849 m³.m⁻².h⁻¹ para 5,171 m³.m⁻².h⁻¹ nesse período de tempo, para a membrana polimérica sem modificação, após esse tempo o fluxo tende a se manter mais constante. Ao final dos 60 minutos totais, esta redução foi de 37,75%. Um comportamento semelhante de decaimento do fluxo com o tempo foi observado para a membrana polimérica após modificação superficial, com um declínio de 25% nos primeiros 30 minutos, equivalente ao fluxo inicial de 8,134 m³.m⁻².h⁻¹ decaindo para 6,045 m³.m⁻².h⁻¹, nesse período de tempo. Ao final dos 60 minutos, esta redução foi de 42%.

FIGURA 49. Fluxo permeado em função do tempo para as membranas poliméricas de PEUAPM antes e após modificação superficial.



Fonte: PRÓPRIA (2017).

TABELA 8. Dados coletados para efeito do cálculo das medidas de fluxo permeado das membranas poliméricas sem modificação e modificada.

TEMPO (min)	TEMPO (h)	VOLUME - MS (m ³)	VOLUME - MSM (m ³)	ÁREA (m ²)	FLUXO PEUAPM (m ³ .m ⁻² .h ⁻¹)	FLUXO PEUAPM (MOD) (m ³ .m ⁻² .h ⁻¹)
5	0,08	0,400 x 10 ⁻³	0,475 x 10 ⁻³	0,00073	6,849	8,134

10	0,08	$0,366 \times 10^{-3}$	$0,446 \times 10^{-3}$	0,00073	6,267	7,637
15	0,08	$0,345 \times 10^{-3}$	$0,421 \times 10^{-3}$	0,00073	5,908	7,209
20	0,08	$0,327 \times 10^{-3}$	$0,396 \times 10^{-3}$	0,00073	5,599	6,781
25	0,08	$0,317 \times 10^{-3}$	$0,372 \times 10^{-3}$	0,00073	5,428	6,370
30	0,08	$0,302 \times 10^{-3}$	$0,353 \times 10^{-3}$	0,00073	5,171	6,045
35	0,08	$0,287 \times 10^{-3}$	$0,337 \times 10^{-3}$	0,00073	4,914	5,771
40	0,08	$0,279 \times 10^{-3}$	$0,319 \times 10^{-3}$	0,00073	4,777	5,462
45	0,08	$0,270 \times 10^{-3}$	$0,309 \times 10^{-3}$	0,00073	4,623	5,291
50	0,08	$0,264 \times 10^{-3}$	$0,295 \times 10^{-3}$	0,00073	4,521	5,051
55	0,08	$0,257 \times 10^{-3}$	$0,280 \times 10^{-3}$	0,00073	4,401	4,795
60	0,08	$0,249 \times 10^{-3}$	$0,272 \times 10^{-3}$	0,00073	4,264	4,658

Fonte: PRÓPRIA (2017).

Entretanto é notável que a permeação de água na membrana polimérica após modificação superficial teve um aumento, que foi na média de 17% durante os 60 minutos de avaliação e pode ser atribuído ao carácter hidrofílico da superfície adquirido após a modificação, que foi comprovado pelos testes de ângulo de contato ($122,35^\circ$ - PEUAPM; $90,36^\circ$ - PEUAPM_(MOD); $66,15^\circ$ - PEUAPM_{(MOD)/Q/A e $63,46^\circ$ PEUAPM_{(MOD)/Q}). Além de um melhor desempenho de permeação, o aumento da hidrofilicidade da superfície da membrana, também implica em uma menor tendência à incrustação. Pois, a forte afinidade da superfície hidrofílica com a molécula de água, reduz a interação da superfície da membrana com outras moléculas.}

Resultados de aumento de fluxo de água e menor tendência à incrustação em membranas após modificação, também foram encontrados na literatura (WANG et al., 2018; WU et al., 2017; OBAID et al., 2017; GHOLAMI et al., 2017).

Com base nestes resultados obtidos, pode-se concluir que, o processo de modificação superficial em membranas, incluindo a oxidação por peróxido de hidrogênio, é uma alternativa relevante para a melhoria das propriedades de anti-incrustação e de permeação de membranas.

Dados de fluxo permeado não foram obtidos para as membranas compósitas de PEUAPM_(MOD)/quitosana e PEUAPM_(MOD)/bionanocompósito. Este fato ocorreu possivelmente em função da restrição do sistema, uma vez que a bomba usada foi uma bomba peristáltica.

7 CONCLUSÃO

✓ **Influência da oxidação da membrana polimérica com H₂O₂**

A partir dos resultados obtidos por DRX, IV, MEV e testes de ângulo de contato foi possível demonstrar que a oxidação modifica a membrana polimérica.

Os experimentos de permeação de água revelaram que o desempenho da membrana polimérica oxidada com H₂O₂ foi superior ao desempenho da membrana polimérica não modificada. Os resultados obtidos mostraram que as propriedades da membrana foram alteradas mediante a oxidação por peróxido de hidrogênio à 30%, pois o caráter hidrofílico da superfície da membrana adquirido neste processo implicou em um aumento da taxa de permeação e conseqüentemente em uma menor tendência à incrustação.

✓ **Influência da deposição da quitosana e da deposição do bionanocompósito na membrana polimérica oxidada com H₂O₂**

A partir dos resultados obtidos por DRX, IV, MEV, testes de ângulo de contato e ponto de bolha, foi possível demonstrar que a deposição de quitosana, bem como a deposição do bionanocompósito quitosana/argila modificam a membrana polimérica, mediante a formação e aderência de película fina superficial.

Não foi possível obter dados de permeação de água para as membranas compósitas - PEUAPM_(MOD)/Q e PEUAPM_(MOD)/bionanocompósito, por limitações do sistema utilizado.

8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Variar a espessura da camada seletiva das membranas compósitas de película fina (PEUAPM/quitosana e PEUAPM/quitosana/argila).
- Estudar a influência da concentração e do tempo de contato do peróxido de hidrogênio no processo de oxidação do PEUAPM.
- Aplicar as membranas produzidas no processo de nanofiltração.

REFERÊNCIAS

- AL-AMOUDI, A.; WILLIAMS, P.; AL-HOBAIB, A.S.; LOVITT, R.W. **Cleaning results of new and fouled nanofiltration membrane characterized by contact angle, updated DSPM, flux and salts rejection.** Applied Surface Science. v. 254, p. 3983–3992, 2008.
- ALBERS, A. P. F.; MELCHIADES, F. G.; MACHADO, R.; BALDO, J. B.; BOSCHI, A. O. **Um método simples de caracterização de argilomineriais por difração de raios X.** Cerâmica, v. 48, p. 305, São Paulo, 2002.
- American Society for Testing and Materials – ASTM F316-03. **Standard Test Methods for Pore Size Characteristics of Membrane Filters by Bubble Point and Mean Flow Pore Test**, American Standart Methods, 2011.
- ANADÃO, P., **Tecnologia de nanocompósitos polímero/argila.** São Paulo- Artliber Editora, p.112, 2012.
- ARAÚJO, I. N., **Modificação química da argila BSN 02 com surfactante Genamin para uso na remoção de óleo em sistema de banho finito.** Dissertação de mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Campina Grande- PB, p.74, 2013.
- ATKINS, P.; JONES, L. **Princípios de Química: questionando a vida moderna e o meio ambiente.** Bookman, 2001.
- BAKER, R. W. Membrane Technology and applications, 2ª Ed. John Wiley & Sons, Ltd. v.90-96, p.4-7, 2004.
- BENSALEM, S.; HAMDIB, B.; DEL CONFETTO, S.; IGUER-OUADA, M.; CHAMAYOU, A.; BALARDF, H.; CALVET, R. **Characterization of chitosan/montmorillonite bionanocomposites by inverse gas chromatography.** Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. v. 516, p. 336–344, 2017.
- BERGAYA, F.; LAGALY, G. **Some Other Materials Related to Clay Minerals.** Handbook of Clay Science, Elsevier Ltda, v. 5, 2013.
- BERTONI, F.A.; GONZALEZ, J.C.; GARCIA, S.I.; SALA, L.F.; BELLU, S.E. **Application of chitosan in removal of molybdate ions from contaminated water and groundwater.** Carbohydrate Polymers, v. 180, p. 55-62, 2018.
- BHATNAGAR, A.; SILLANPÄÄ, M. **Applications of chitin- and chitosan-derivatives for the detoxification of water and wastewater — A short review.** Advances in Colloid and Interface Science, v. 152, p. 26-38, 2009.
- BOARDMAN, S.J.; LAD, R.; GREEN, D.C.; THORNTON, P.D. **Chitosan hydrogels for targeted dye and protein adsorption.** Journal of Applied Polymer Science. v.133, p.1-10, 2017.
- BRAGA, C. R. C.; MELO, F. M. A.; VITORINO, I. F.; FOOK, M. V. L.; SILVA, S. M. L. **Bionanocompósitos quitosana/bentonita: morfologia e comportamento mecânico.** 19º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais – CBECiMat, Campos do Jordão, SP, Brasil, 2010.
- BURGGRAAF, A. J., COT, L. Fundamentals of Inorganic Membranes Science and Technology, series 4, 1st Ed., Elsevier Science B. V, Amsterdam, 1996.

CANEVAROLO, Jr.; SEBASTIÃO, V. *Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros*. Artliber, São Paulo, 2002.

CARDOSO, M. J. B.; BARBOSA, R. C.; ALMEIDA, K. V.; SOUSA, W. J. B.; FIDELES, T. B.; FOOK, M.V.L. **Estudo físico-químico e morfológico de superfície do PEUAPM modificada**. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v.82, p. 68 –73, 2013.

CARLSSON, D.J.; BROUSSEAU, R.; ZHANG, C.; WILES, D.M. **“Polyolefin oxidation: quantification of alcohol and hydroperoxide products by nitric oxide reactions,”**. *Polymer Degradation and Stability*. v. 17, p. 303-323, 1987.

CARVALHO, L.H.; ALVES, T. S.; LEAL, T. L.; LIRA, H. L. **Efeitos das condições de preparação e de modificação de superfície de membranas de PEUAPM na separação água/óleo**. *Polímero: ciência e Tecnologia*, v. 19, p 72-78, 2009.

CHANG, Q.; ZHOU, J.; WANG, Y.; LIANG, J.; ZHANG, X.Z.; CERNEAUX, S.; WANG, X.; ZHU, Z.; DONG, Y. **Application of ceramic microfiltration membrane modified by nano-TiO₂ coating in separation of a stable oil-in-water emulsion**. *Journal of Membrane Science*. v. 456, p. 128-133, 2014.

CHANG, R.; GOLDSBY, K.A. **Química**. 11 ed. MGH, Bookman, 2013.

CHERYAN, M. *Ultrafiltration and Microfiltration Handbook*. 2. Ed. Stranton: CRC Press, 1998. 527 p.

CHIU, H.; WANG, J. **Dynamic Mechanical Properties of the Chemical Oxidation on UHMWPE Fibers for Improved Adhesion to Epoxy Resin Matrix**. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 68, p. 1387-1395, 1998.

CHOI, S.H.; QAHTANI M.S.; QASEM E.A. **Multilayer thin-film composite membranes for helium enrichment**. *Journal of Membrane Science*. Accepted Manuscript, 2018.

CHOI, W.; JEON S.; KWON S.J.; PARK, H.; PARK, Y.; NAM, S.; LEE P.S.; LEE, J.S.; CHOI J.; HONG, S.; CHAN, E.P.; LEE, J.H. **Thin film composite reverse osmosis membranes prepared via layered interfacial polymerization**. *Journal of Membrane Science*. v. 527, p. 121-128, 2017.

CONG, H.; RADOSZ, M.; TOWLER, B. F.; SHEN, Y. **Polymer–inorganic nanocomposite membranes for gas separation**, *Separation and Purification Technology*, v. 55, p. 281–291, 2007.

COSTA, M.P.M.; FERREIRA, I.L.M.; CRUZ, M.T.M. **New polyelectrolyte complex from pectin/chitosan and montmorillonite clay**. *Carbohydrate Polymers*. v.146, p.123–130, 2016.

COT, L.; AYRAL, A.; DURAND, J.; GUIZARD, C.; HOVNANIAN, N.; JULBE, A.; LARBOT, A. *Inorganic membranes and solid state sciences*, **Solid State Sciences**, v. 2, p. 313–334, 2000.

CUNHA, R.S.S. **Preparação e caracterização de membranas compósitas tubulares aplicadas a separação de emulsão óleo/água**. Tese (Doutorado em Engenharia Química), Universidade Federal de Campina Grande, 152p. Campina Grande – PB, 2017.

DANTAS, M. J. L.; FIDÉLES, T. B.; CARRODEGUAS, R. G.; FOOK, M. V. L. **Obtenção e caracterização de esferas de quitosana/hidroxiapatita gerada *in situ***. Revista Eletrônica de Materiais e Processos, v. 11, p. 18-24, 2016.

DARAEI, P.; MADAENI, S.S.; SALEHI, E.; GHAEMI, N.; GHARI, H.S.; KHADIVI, M.A.; ROSTAMI, E. **Novel thin film composite membrane fabricated by mixed matrix nanoclay/chitosan on PVDF microfiltration support: Preparation, characterization and performance in dye removal**. Journal of Membrane Science, v. 436, p. 97-108, 2013.

DARDER, M.; COLILLA, M.; RUIZ-HITZKY, E. **Biopolymer-Clay Nanocomposites Based on Chitosan Intercalated in Montmorillonite**. Chemistry of Materials. v. 15, p. 3774-3780, 2003.

DARDER, M.; COLILLA, M.; RUIZ-HITZKY, E. **Chitosan-clay nanocomposites: application as electrochemical sensors**. Applied Clay Science. v. 28, p. 199– 208, 2005.

DEBNATH, S.; RANADE, R.; WUNDER, S.L.; BARAN, G.R.; ZHANG, J.; FISHER, E.R. **Chemical Surface Treatment of Ultrahigh Molecular Weight Polyethylene for Improved Adhesion to Methacrylate Resins**. Journal of Applied Polymer Science, v. 96, p. 1564-1572, 2005.

DENG, H.; LIN, P.; XIN, S.; HUANG, R.; LI, W.; DU, Y.; ZHOU, X.; YANG, J. **Quaternized chitosan-layered silicate intercalated composites based nanofibrous mats and their antibacterial activity**. Carbohydrate Polymers. v. 89, p. 307– 313, 2012.

DEVIKALA, S.; KAMARAJ, P.; ARTHANAREESWARI M. **Conductivity and Dielectric Studies of PMMA Composites**. Chemical Science Transactions. v. 2, p.129-134, 2013.

DICKHOUT, J.M.; MORENO, J.; BIESHEUVEL, P.M.; BOELS, L.; LAMMERTINK, R.G.H.; VOS, W.M. **Produced water treatment by membranes: A review from a colloidal perspective**. Journal of Colloid and Interface Science v.487, p. 523–534, 2017.

ESTEVEZ, A. C. C.; BARROS-TIMMONS, A.; TRINDADE, T. **Polymer based nanocomposites: synthetic strategies for hybrid materials**. Quimica Nova, v. 27, p. 798-806, 2004.

FALCO, M., MARRELLI, L., IAQUANIELLO, G. Membrane Reactors for Hydrogen Production Processes. Springer, London, 2011.

FARIAS, J.X.N.; SANSON F.K.; CALUMBY, R.B.R. **Polietileno de ultra alto peso molecular (peuapm): propriedades, processamento e aplicações**. 9º Congresso Brasileiro de Polímeros, 2009.

FOOK, A.C.B.M.; COSTA, R.C.; APARECIDA, A. H.; FOOK, M.V.L.; GUASTALDI, A.C. **Caracterização da superfície do PEUAPM após modificação para aplicação como biomaterial**. 9º Congresso Brasileiro de Polímeros, 2009.

GHELEJLU, S.B.; ESMAILI, M.; ALMASI, H. **Characterization of chitosan-nanoclay bionanocomposite active filmscontaining milk thistle extract**. International Journal of Biological Macromolecules. V. 86, p. 613–621, 2016.

GHOLAMI,F.; ZINADINI, S.; ZINATIZADEH, A.A.; ABBASI, A.R. **TMU-5 Metal-Organic frameworks (MOFs) as a novel nanofiller for flux incremente and fouling mitigation in PES ultrafiltration membrane**. Separation and Purification Technology, 2017.

GIANNAKAS, A.; GRIGORIADI, K.; LEONTIOU, A.; BARKOULA, N. M.; LADAVOS, A. **Preparation, characterization, mechanical and barrier properties investigation of chitosan–clay nanocomposites.** Carbohydrate Polymers. v.108, p. 103–111, 2014.

GIORDO, L.; MAZZEI, R.; ORIOLO, M.; LUCA, G.; DAVOLI, M.; DRIOLI, E. **Effects of organic solvents on ultrafiltration polyamide membranes for the preparation of oil-in-water emulsions.** Journal of Colloid and Interface Science, v. 287, p. 612–623, 2005.

GOLDMAN, M.; LEE, M.; GRONSKY, R.; PRUITT, L. **Oxidation of ultrahigh molecular weight polyethylene characterized by Fourier Transform Infrared Spectrometry.** Journal of Biomedical Materials Research, v. 37, p. 43-50, 1997.

GOMES, N.D.S.; PONTES JUNIOR, A.L.; LEITE, R.C.N.; CARVALHO, L.H. **Evaluation of Organoclay Addition in Surface Modified Sintered UHMWPE Membranes for Oil Separation.** Materials Science Forum. v. 820, p. 349-354, 2015.

GUTIERREZ, T.J.; PONCE, A.G.; ALVAREZ, V.A. **Nano-clays from natural and modified montmorillonite with and without added blueberry extract for active and intelligent food nanopackaging materials.** Materials Chemistry and Physics. V. 194, p. 283-292, 2017.

HABERT, A. C., BORGES C. P., NOBREGA, R., **Processos de Separação com Membranas**, Escola Piloto de Engenharia Química, COPPE/UFRJ- Programa de Engenharia Química, 2006.

HABIBA, U.; M. AFIFI, A.M.; SALLEH, A. ANG, B.C. **Chitosan/(polyvinyl alcohol)/zeolite electrospun composite nanofibrous membrane for adsorption of Cr⁶⁺, Fe³⁺ and Ni²⁺.** Journal of Hazardous Materials. v. 322, p.182–194, 2017.

HARTWIG, W., KAMOTANI, J. W. Y. **The static bubble point pressure model for cryogenic screen channel liquid acquisition devices.** International Journal of Heat and Mass Transfer. v. 101, p. 502–516, 2016.

HEBBAR, R.S.; ISLOOR, A.M.; ISMAIL, A.F. **Membrane Characterization.** Handbook Copyright © Elsevier B.V. All rights reserved. 2017.

HOPKINSON, D., ZEH, M.; LUEBKE, D. **The bubble point of supported ionic liquid membranes using flat sheet supports.** Journal of Membrane Science. v. 468, p.155–162, 2014.

HSIEH, H.P. Inorganic membranes for separation and reaction, v. 3, series 3, 1st Ed., **Elsevier Science B. V**, Amsterdam (1996).

HSU, S.; WANG, M.; LIN, J. **Biocompatibility and antimicrobial evaluation of montmorillonite/chitosan nanocomposites.** Applied Clay Science. v. 56, p. 53-62, 2012.

HU, C.; ZHUB, P.; CAIA, M.; HUB, H.; FU, Q. **Comparative adsorption of Pb(II), Cu(II) and Cd(II) on chitosan saturated montmorillonite: Kinetic, thermodynamic and equilibrium studies.** Applied Clay Science. v.143, p. 320-326, 2017.

HUANG, J.; LIMQUECO, J.; CHIENG, Y.Y.; LI, X.; ZHOU, W. **Performance evaluation of a novel food packaging material based on clay/polyvinyl alcohol nanocomposite.** Innovative Food Science & Emerging Technologies. v. 43, p. 216-222, 2017.

HWANG, LI; WEY, M.; CHEN, J. **Effects of membrane compositions and operating conditions on the filtration and backwashing performance of the activated carbon polymer composite membranes.** *Desalination*. v.352, p.181-189, 2014.

IEC, T. S. 62073. **Guidance on the measurement of wettability of insulator surfaces**, v. 1, p. 2003-06, 2003.

INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY. Disponível em: <http://www.iupac.org/dhtml_home.html>. Acesso 2 de fevereiro 2018.

ISMADJI, S.; SOETAREDJO, F.E.; AYUCITRA, A. **Natural clay minerals as environmental cleaning agents.** *Clay Materials for Environmental Remediation*, p. 5-37, 2015.

JIN, X.; WANG, W.; XIAO, C.; LIN, T.; BIAN, L.; HAUSER, P. **Improvement of coating durability, interfacial adhesion and compressive strength of UHMWPE fiber/epoxy composites through plasma pre-treatment and polypyrrole coating.** *Composites Science and Technology*, v. 128, p. 169-175, 2016.

KESTING, R.E. *Synthetic Polymeric Membranes: A Structural Perspective*, Wiley, New York, 1985.

KIM, J.K., MAI, Y.W. *Engineered Interfaces in Fiber Reinforced Composites*. 1 ed. Elsevier Science, 1998.

KÖMMLING, A.; EHE, K.V.D.; WOLFF, D.; JAUNICH, M. **Effect of high-dose gamma irradiation on (U)HMWPE neutron shielding materials.** *Radiation Physics and Chemistry*, v. 142, p. 29-33, 2018.

KURTZ, S. M. **The UHMWPE handbook Ultra-High Molecular Weight Polyethylene in total joint replacement.** Handbook Copyright © Elsevier Inc. All rights reserved. 2004.

LAU, W.J.; ISMAIL, A.F.; MISDAN, N.; KASSIM, M.A. **A recent progress in thin film composite membrane: a review**, *Desalination*. v. 287, p.190–199, 2012.

LAVORGNA, M.; ATTIANESE, I.; BUONOCORE, G.G.; CONTE, A.; DEL NOBILEC, M.A.; TESCIONE, F.; AMENDOLA, E. **MMT-supported Ag nanoparticles for chitosan nanocomposites: Structural properties and antibacterial activity.** *Carbohydrate Polymers*. v. 102, p. 385–392, 2014.

LAVORGNA, M.; PISCITELLI, F.; MANGIACAPRA, P.; BUONOCORE, G.G. **Study of the combined effect of both clay and glycerol plasticizer on the properties of chitosan films.** *Carbohydrate Polymers*. v. 82, p. 291–298, 2010.

LEE, A.W.; SANTERRE, J.P.; BOYNTON, E. **Analysis of released products from oxidized ultra-high molecular weight polyethylene incubated with hydrogen peroxide and salt solutions.** *Biomaterials*, v. 21, p. 851-861, 2000.

LERTSUTTHIWONGN, P.; NOOMUN, K.; KHUNTHON, S.; LIMPANART, S. **Influence of chitosan characteristics on the properties of biopolymeric chitosan–montmorillonite.** *Progress in Natural Science: Materials International*. v. 22, p.502–508, 2012.

LEWANDOWSKA, K.; SIONKOWSKA, A.; KACZMAREK, B.; FURTOS, G. **Characterization of chitosan composites with various clays.** *International Journal of Biological Macromolecules*. v. 65, p. 534–54, 2014.

LI, C.; LOU, T.; YAN, X.; LONG, Y.; GUANGPENG, C.; WANG, X. **Fabrication of pure chitosan nanofibrous membranes as effective absorbent for dye removal.** International Journal of Biological Macromolecules, v. 106, p. 768-774, 2018.

LI, D., YAN, Y., WANG, H. **Recent advances in polymer and polymer compositemembranes for reverse and forward osmosis processes.** Progress in Polymer Science. v. 61, p. 104-155, 2016.

LIU, H.; XIE, D.; QIAN, L.; DENG, X.; LENG, Y.X.; HUANG, N. **The mechanical properties of the ultrahigh molecular weight polyethylene (UHMWPE) modified by oxygen plasma.** Surface & Coatings Technology, v. 205, p. 2697-2701, 2011.

LOPES, A. C.; MARTINS, P.; LANCEROS-MENDEZ, S. **Aluminosilicate and aluminosilicate based polymer composites: Present status, applications and future trends.** Progress in Surface Science, v. 89, p. 239–277, 2014.

MACEDO, M.O.C.; MACEDO, H.R.A.; BARBOSA, J.C.P., GERRA NETO, C.L.B.; PEREIRA, M.R.; ALVES JUNIOR, C. **O uso do plasma de nitrogênio para modificação superficial em membranas de quitosana.** Revista Brasileira de Inovação Tecnológica em Saúde, 2011.

MACUVELE, D. L. P.; NONES, J.; MATSINHE, J. V.; LIMA, M. M.; SOARES, C.; FIORI, M. A.; RIELLA, H.G. **Advances in ultra high molecular weight polyethylene/hydroxyapatite composites for biomedical applications: A brief review.** Materials Science and Engineering C, v. 76, p. 1248-1262, 2017.

MADAENI, S. S. **The application of membrane technology for water disinfection.** Journal of Water Research, v. 33, p. 301-308, 1999.

MAISANABA, S.; GUZMÁN-GUILLÉN, R.; PUERTO, M.; GUTIE´RREZ-PRAENA, D.; ORTUÑO, N.; JOS, A. **In vitro toxicity evaluation of new silane-modified clays and the migration extract from a derived polymer-clay nanocomposite intended to food packaging applications.** Journal of Hazardous Materials, v. 341, p. 313-320, 2017.

MILOŠEVIĆ, M.; LOGAR, M.; KALUĐEROVIĆ, L.; JELIĆ, I. **Characterization of clays from Slatina (Ub, Serbia) for potential uses in the ceramic industry.** Energy Procedia, v. 125, p. 650-655, 2017.

MOKHENA, T.C.; LUYT, A.S. **Development of multifunctional nano/ultrafiltration membrane based on a chitosan thin film on alginate electrospun nanofibres.** Journal of Cleaner Production. v.156, p. 470-479, 2017.

MORAES, J.D.D.; BERTOLINO, S.R.A; CUFFINI, S.L.; DUCART, D.F.; BRETZKE, P.E.; LEONARDI, G.R. **Clay minerals: properties and applications to dermocosmetic products and perspectives of natural raw materials for therapeutic purposes - a review.** International Journal of Pharmaceutics, v. 534, p. 213-219, 2017.

MOTA, J.D. **Preparação de membranas tubulares compósitas e sua avaliação na separação de emulsão óleo/água: utilização e reutilização.** Tese (Doutorado em Engenharia Química), Universidade Federal de Campina Grande, 145p. Campina Grande – PB, 2017.

MOUIYA, M.; ABOURRICHE, A.; BOUAZIZIC,A.; BENHAMMOU, A.; EL HAFIANE, Y.; ABOULIATIM, Y.; NIBOU, L.; OUMAM,M.; OUAMMOUC, M.; SMITH, A.; HANNACHE, H.

Flat ceramic microfiltration membrane based on natural clay and Moroccan phosphate for desalination and industrial wastewater treatment. *Desalination*, v. 427, p. 42-50, 2017.

MULDER, M., *Basic Principles of Membrane Technology*. 1st Ed., Kluwer Academic Publishers, Netherlands, 75, 1991.

MUNIRASU, S.; HAIJA, M. A.; BANAT, F. **Use of membrane technology for oil field and refinery produced water treatment—A review.** *Process Safety and Environmental Protection*, v. 100, 183–202, 2016.

MUXIKA, A.; ETXABIDE, A.; URANGA, J.; GUERRERO, P.; CABA, K. DE LA. **Chitosan as a bioactive polymer: Processing, properties and applications.** *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 105, p. 1358-1368, 2017.

NAGA, N.; ARAI, R.; KIKUCHI, G.; TOYOTA, A.; NOGUCHI, K.; SONE, M.; SHIRAE, F.; GOTOH, T.; KUROSU, H. **Crystalline structure of polyethylene containing vinylene units in the main chain.** *Polymer*, v. 52, p.4857-4866, 2011.

NAVEAU, E.; DETREMBLEUS, C.; JÉRÔME, C.; ALEXANDRE, M. **Patenting Activity in Manufacturing Organoclays for Nanocomposite Applications.** *Recent Patents on Materials Science*, v. 2, p. 43–49, 2009.

NÓBREGA, R.B., **Avaliação de uma nova carga na composição de revestimentos externos aplicados em isoladores de alta tensão.** Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica. Universidade Federal de Campina Grande - PB. p. 95, 2016.

NUNES, P.S.; INOUE, T. **Evidence for spinodal decomposition and nucleation and growth mechanisms during membrane formation.** *Journal of Membrane Science*, v.111, p. 93-103, 1996.

OBAID, M.; MOHAMED, H.O.; YASIN, A.S.; YASSIN, M.A.; FADALI, H.K.; BARAKAT, N.A.M. **Under-oil superhydrophilic wetted PVDF electrospun modified membrane for continuous gravitational oil/water separation with outstanding flux.** *Water Research*, 2017.

OBAJE, S.O.; OMADA, J.I.; DAMBATTA, U. A. **Clays and their Industrial Applications: Synoptic Review.** *International Journal of Science and Technology*, v. 3, p. 264-270, 2013.

OCHOA, N.A.; MASUELLI, M.; MARCHESI, J. **Effect of hydrophilicity on fouling of an emulsified oil wastewater with PVDF/PMMA membranes.** *Journal of Membrane Science*. v. 226, p. 203–211, 2003.

OLIVEIRA, E. P., SANTELLI, R. E., CASSELA, R. J., **Direct determination of lead in produced waters from petroleum exploration by electrothermal atomic absorption spectrometry x-ray fluorescence using Ir-W permanent modifier combined with hydrofluoric acid,** *Analytica Chimica Acta*, v. 545, p. 85-91, 2005.

OLIVEIRA, L. A. **Desenvolvimento de membranas híbridas (PEUAPM/Argila Verde Dura Organofílica) para remoção de emulsão óleo/água.** Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal de Campina Grande - PB. p. 84, 2016.

ORDEN, M.U.; MONTES, J.M.; URREAGA, J.M.; Bento, A.; RIBEIRO, M.R.; PEREZ, E.; CERRADA, M.L. **Thermo and photo-oxidation of functionalized metallocene high density polyethylene: Effect of hydrophilic groups.** *Polymer Degradation and Stability.* v.111, p.78-88, 2015.

ORTEGA, E.P.; DARDER, M.; ARANDA, P.; GOUVEIA, R.F.; LEYVA-RAMOS,R.; RUIZ-HITZKY,E. **Ultrasound assisted preparation of chitosan–vermiculite bionanocomposite foams for cadmium uptake.** *Applied Clay Science.* v. 130, p. 40–49, 2016.

PABBY, A. K., RIZVI, S. S. H. and SASTRE, A. M. *Handbook of membrane separations : chemical, pharmaceutical, food, and biotechnological applications.* ISBN-13: 978-0-8493-9549-9, by Taylor & Francis Group, LLC. 1210 p. 2009.

PADAKI, M.; MURALI, R, S.; ABDULLAH, MS.; MISDAN, N.; OSLEHYANI, A.; KASSIM, M.; HILAL, N.; ISMAIL, AF. **Membrane technology enhancement in oil–water separation. A review.** *Desalination.* v, 357, p.197–207, 2015.

PASSADOR, F. R.; RUVOLO-FILHO, A.; PESSAN, L.A. **Nanocomposites of Polymer Matrices and Lamellar Clays.** *Nanostrucyures, Cap. 7,* p. 187-207, 2017.

PATOCKA, J.; JELEN, P. **Calcium chelation and other pretreatments for flux improvement in ultrafiltration of cottage cheese whey.** *Journal of Food Science,* v. 52, n. 5, p. 241-1244, 1987.

PENTAIR X-FLOW. Disponível em: < <http://xflow.pentair.com/pt-pt/technologies/membrane-technology-in-general/membrane-separation> > Acesso em: março 2018.

PEREZ-MANRIQUEZ, L.; NEELAKANDA, P.; PEINEMANN, K.V. **Tannin-based thin-film composite membranes for solvent nanofiltration.** *Journal of Membrane Science.* v. 541, p. 137-142, 2017.

QUEIROS, Y. G. C.; CLARISSE, M. D.; OLIVEIRA, R. S.; REIS, B. D.; LUCAS, E. F.; LOUVISSE, A. M. T. **Materiais poliméricos para tratamento de água oleosa: utilização, saturação e regeneração.** *Polímeros,* v.16, p. 224-229, 2006.

RAVAL, H.D.; RANA, P.S.; MAITI, S. **A novel high flux, thin film composite reverse osmosis membrane modified by chitosan for advanced water treatment.** *RSC advences.* p.1-18, 2015.

REGGIANI, M. et al. **Phase transformation in explanted crystalline UHMWPE acetabular cups and debris after *in vivo* wear.** *Journal of Molecular Structure,* v. 785, n. 1-3, p. 98-105, Mar. 2006.

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.

REN, Y.; DING, Z.; WANG, C.; ZANG, C.; ZHANG, Y.; XU, L. **Influence of DBD plasma pretreatment on the deposition of chitosan onto UHMWPE fiber surfaces for improvement of adhesion and dyeing properties.** *Applied Surface Science,* v. 396, p. 1571-1579, 2017.

ROCHA, M.F.; MANSUR, A.A.P; MANSUR, H.S. **FTIR Investigation of UHMWPE Oxidation Submitted to Accelerated Aging Procedure.** Macromolecular Symposia, v.296, p. 487-492, 2010.

SAIF, M.J.; NAVEED, M.; ASIF, H.M.; AKHTAR. R. **Irradiation applications for polymer nano-composites: A state-of-the-art review.** Journal of Industrial and Engineering Chemistry, In press, 2017.

SALEH, T. A., GUPTA, V. K. Membrane Classification and Membrane Operations. **Nanomaterial and Polymer Membranes**, Cap. 3, p. 55 – 82, 2016.

SALEHI, E.; DARAEI, P.; SHAMSABADI, A.A. **A review on chitosan-based adsorptive membranes.** Carbohydrate Polymers. v. 152, p. 419-432, 2016.

SANI, R.; NZIHOU, A. **Production of clay ceramics using agricultural wastes: Study of properties, energy savings and environmental indicators.** Applied Clay Science, v. 146, p. 106-114, 2017.

SATULU, V., MITU, B., ALTYNOV, V. A., LIZUNOV, N. E., KRAVETS, L., DINESCU, G. **Synthesis and characterization of porous composite membranes with hydrophilic/hydrophobic sides.** Thin Solid Films. v. 630, p. 92-99, 2017.

SEADER, J. D., HENLEY, E. J., ROPER, D. K. **Separation Process Principles: Chemical and Biochemical Operations.** 3rd Edition. John Wiley & Sons, 2010.

SHAIKH, S.M.R.; NASSER, M.S.; HUSSEIN, I.; BENAMOR, A.; ONAIZI, S. A. ; QIBLAWEY, H. **Influence of Polyelectrolytes and Other Polymer Complexes on the Flocculation and Rheological Behaviors of Clay Minerals: A Comprehensive Review.** Separation and Purification Technology, v. 187, p. 137-161, 2017.

SHERAZI, T.A.; RAHMAN, T.; NAQVI, S.A.R.; SHAIKH, A.J.; SHAHZAD, S.A.; ABBAS, G.; RAZA, R.; WASEEM, A. **Surface functionalization of solid state ultra-high molecular weight polyethylene through chemical grafting.** Applied Surface Science, v. 359, p. 593-601, 2015.

SILVA, E. L., **Tratamento de efluentes oleosos utilizando processo de adsorção através de argila organofílica para separação óleo/água.** Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal de Campina Grande - PB. p.71, 2014.

SILVA, J.R.M.B.; SANTOS, B.F.F.; SIQUEIRA, D.D.; CARVALHO, L.H.; SILVA, S.M.L.; LEITE, I.F. **Influência do teor de quitosana na morfologia e propriedades térmicas e mecânicas das misturas de polipropileno.** Revista Eletrônica de Materiais e Processos. v. 9, p. 137-143, 2014.

SOUZA SANTOS, P., *Ciência e Tecnologia de Argilas.* Ed. Edgard Blucher Ltda, São Paulo, volume 2, 1989.

STOJILOVIC, N.; DORDEVIC, S.V.; STOJADINOVIC, S. **Effects of clinical X-ray irradiation on UHMWPE films.** Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. v. 410, p. 139-143, 2017.

SUBHI, N.; VERLIEFDE, A.R.D.; CHEN, V. LE-CLECH, P. **Assessment of physicochemical interactions in hollow fibre ultrafiltration membrane by contact angle analysis.** Journal of Membrane Science. v. 403– 404, p. 32– 40, 2012.

TADDEI, P.; AFFATATO, S.; FAGNANO, C.; TONI, A. **Oxidation in Ultrahigh Molecular Weight Polyethylene and Cross-Linked Polyethylene Acetabular Cups Tested against Roughened Femoral Heads in a Hip Joint Simulator.** *Biomacromolecules*, v. 7, p. 1912-1920, 2006.

TAN, B.; THOMA, N L. **A Review of the Water Barrier Properties of Polymer/Clay and Polymer/Graphene Nanocomposites.** *Journal of Membrane Science*. v.514, p. 595-612, 2016.

TANG, C.; CHEN, N.; ZHANG, Q.; WANG, K.; FU, Q., ZHANG, X. **Preparation and properties of chitosan nanocomposites with nanofillers of different dimensions.** *Polymer Degradation and Stability*. v.94, p.124–131, 2009.

THOMAZINI, A.H.A. **Desenvolvimento de Estruturas Porosas de Polietileno de Ultra Alto Peso Molecular (PEUAPM) Recobertas com Apatitas para substituição e Regeneração Óssea.** Tese de Doutorado. Universidade Estadual Paulista – Instituto de Química. Araraquara. p.142, 2009.

TURELL, M. B. et al. **A study of the nanostructure and tensile properties of ultra-high molecular weight polyethylene.** *Biomaterials*, v. 25, p. 3389-3398, 2004.

UNUABONAHA, E.I.; UGWUJAA, C.G.; OMOROGIEA, M.O.; ADEWUYIA, A.; OLADOJAB, N.A. **Clays for Efficient Disinfection of Bacteria in Water.** *Applied Clay Science*, v. 151, p. 211-223, 2018.

VISERAS, C.; CEREZO, P.; SANCHEZ, R.; SALCEDO, I.; AGUZZI, C. **Current challenges in clay minerals for drug delivery.** *Applied Clay Science*, v. 48, p. 291-295, 2010.

VOSSEN, C.A. **Nanocompósitos de ABS/PA e Argilas Organofílicas.** Dissertação de Mestrado, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, SP. 2009.

WANG, Q.; GAO, X.; MA, Z; WANG, J.; WANG, X.; YANG, Y.; GAO, C. **Combined water flux enhancement of PES-based TFC membranes in ultrasonic-assisted forward osmosis processes,** *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2018.

WANG, B.; ZHU, Y.; BAI, Z.; LUQUE, R.; XUAN, J. **Functionalized chitosan biosorbents with ultra-high performance, mechanical strength and tunable selectivity for heavy metals in wastewater treatment.** *Chemical Engineering Journal*, v. 325, p. 350-359, 2017.

WANG, H.; TANG, H.; LIU, Z.; ZHANG, X.; HAO, Z.; LIU, Z. **Removal of cobalt(II) ion from aqueous solution by chitosan–montmorillonite.** *Journal of environmental sciences*. v. 26, p. 1879-1884, 2014.

WANG, J.; LIANG, G.; ZHAO, W.; LU, S.; ZHANG, Z. **Studies on surface modification of UHMWPE fibers via UV initiated grafting.** *Applied Surface Science*, v. 253, p. 668-673, 2006.

WANG, L.; WANG, A. **Adsorption characteristics of Congo Red onto the chitosan/montmorillonite nanocomposite.** *Journal of Hazardous Materials*. v. 147, p. 979–985, 2007.

WOO, S.H.; LEE, J.S.; MIN, B.R. **Change of surface morphology, permeate flux, surface roughness and water contact angle for membranes with similar physicochemical**

characteristics (except surface roughness) during microfiltration. Separation and purification Technology. V. 187, p. 274-284, 2017.

WU, C.; LI, A.; LI, L.; ZHANG, L.; WANG, H.; QI, X.; ZHANG, Q. **Treatment of oily water by a poly(vinyl alcohol) ultrafiltration membrane.** Desalination, v. 225, p. 312–321, 2008.

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

YI, H.; WU, L.; BENTLEY, W.E.; GHODSSI, R.; RUBLOFF, G.W.; CULVER, J.N.; PAYNE, G.F. **Biofabrication with Chitosan.** Biomacromolecules, v. 6, p. 2881-2894, 2005.

ZARGAR, V.; ASGHARI, M.; DASHTI, A. **A Review on Chitin and Chitosan Polymers: Structure, Chemistry, Solubility, Derivatives, and Applications.** ChemBioEng Reviews, v. 2, p. 204-226, 2015.

ZHANG, J. **Surface modification of ultra-high-molecular-weight polyethylene by argon plasma.** Journal of Thermoplastic Composite Materials, v. 27, p. 758-764, 2014.

ZHU, J.; TIAN, M.; ZHANG, Y.; ZHANG, H.; LIU, J. **Fabrication of a novel “loose” nanofiltration membrane by facile blending with Chitosan Montmorillonite nanosheets for dyes purification.** Chemical Engineering Journal. v. 265, p.184–193, 2015.

ZISMAN, W. A. **Influence of constitution on adhesion.** Pages 33-71 in Handbook of Adhesives. 2nd ed. Van Nostrand Reinhold Co., New York, 1976.