



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

ROCHELIA SILVA SOUZA CUNHA

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE MEMBRANAS COMPÓSITAS
TUBULARES APLICADAS A SEPARAÇÃO DE EMULSÃO ÓLEO/ÁGUA**

CAMPINA GRANDE
2017

ROCHELIA SILVA SOUZA CUNHA

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE MEMBRANAS COMPÓSITAS
TUBULARES APLICADAS A SEPARAÇÃO DE EMULSÃO ÓLEO/ÁGUA**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutora em Engenharia Química.

Orientadora: Profa. Dra. Meiry Gláucia Freire Rodrigues

CAMPINA GRANDE
2017

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

C972p

Cunha, Rochelia Silva Souza.

Preparação e caracterização de membranas compósitas tubulares aplicadas a separação de emulsão óleo/água / Rochelia Silva Souza Cunha. – Campina Grande, 2017.

148f. : il. color.

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

"Orientação: Prof.ª. Dr.ª. Meiry Gláucia Freire Rodrigues".

1. Argila Brás gel Organofilizada. 2. Nanocompósito. 3. PEUAPM. 4. Membranas Compósitas. 5. Remoção Óleo/Água I. Rodrigues, Meiry Gláucia Freire. II. Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande (PB). III. Título.

CDU 666.325(043)

ROCHELIA SILVA SOUZA CUNHA

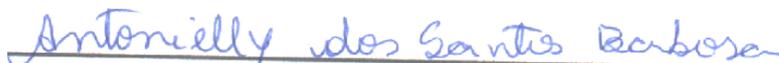
**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE MEMBRANAS COMPÓSITAS
TUBULARES APLICADAS A SEPARAÇÃO DE EMULSÃO ÓLEO/ÁGUA**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutora em Engenharia Química.

BANCA EXAMINADORA:



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



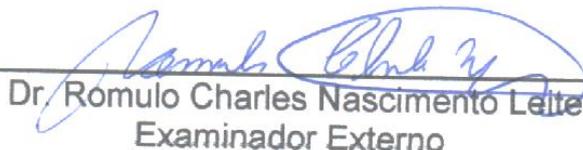
Pesq. Dra. Antonielly dos Santos Barbosa/ UFCG
Examinador Interno



Prof. Dr. Luis Gonzaga Sales Vasconcelos
Examinador Interno
(PPGEQ/UAEQ/ UFCG)



Profa. Dra. Lígia Maria Ribeiro Lima
Examinadora Externa (DESA/ UEPB)



Dr. Romulo Charles Nascimento Leite
Examinador Externo

PUBLICAÇÕES DURANTE O PERÍODO DE DOUTORADO

MOTA, J. D.; CUNHA, R. S. S. ; SILVA, F. M. N.; RODRIGUES, M. G. F.; LEITE, R. C. N.; CARVALHO, L. H.. Sinterização de membranas tubulares PEUAPM e PEUAPM/argila visando sua aplicação na remoção de efluentes oleosos. In: 10 Encontro de Catálise - Regional 1, 2014, Recife. 10 Encontro de Catálise - Regional 1, 2014.

CUNHA, R. S. S. ; MOTA, J. D.; SILVA, F. M. N. ; LEITE, R.C. N.; CARVALHO, L. H.; RODRIGUES, M. G.F. Obtenção e avaliação de membranas tubulares de nanocompósitos polímero/zeólita. In: 10 Encontro de Catálise - Regional 1, 2014, Recife. 10 Encontro de Catálise - Regional 1, 2014.

CUNHA, R. S. S. ; MOTA, J. D.; SILVA, F. M. N. ; RODRIGUES, M. G. F. Comparative study of the removal of metal ions (Cd^{2+} , Zn^{2+} and Pb^{2+}) synthetic in wastewater using natural clay bofe. In: XXII International Materials Research Congress, 2014, Cancun. XXII International Materials Research Congress, 2014.

CUNHA, R. S. S. ; MOTA, J. D., RODRIGUES, M. G. F. REMOÇÃO DE SUBSTÂNCIAS TÓXICAS (Pb^{2+} e Zn^{2+}) EM ÁGUA UTILIZANDO A ARGILA ESMECTÍTICA BOFE NATURAL COMO ADSORVENTE. In: 58 Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2014, Bento Gonçalves. 58 Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2014.

MOTA, J. D.; CUNHA, R. S. S. ; RODRIGUES, M. G. F. CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DA ARGILA CHOCOLATE B (NATURAL E MODIFICADA TERMICAMENTE) NA ADSORÇÃO DE ÍONS CHUMBO. In: 58 Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2014, Bento Gonçalves. 58 Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2014.

CUNHA, R. S. S.; MOTA, J. D.; SILVA, F.M.N.; RODRIGUES, M. G. F. Obtenção e Avaliação de membranas tubulares de nanocompósitos polímero/zeólita In: 10º Encontro de Catálise N/NE/DF REGIONAL 1 - SBCAT, 2014, Recife - PE.

ARAÚJO, A. P., BRITO, A. L. F., CUNHA, R. S. S., RODRIGUES, M. G. F. Efeito de diferentes concentrações de sílica sobre a síntese da membrana zeolítica (Zeólita Y/ α -alumina), CITEM - IX Ibero-American Congress on Membrane Science and Technology, Santander – Espanha, 2014. ISBN: 978-84-697-0397-7

CUNHA, R. S. S.; MOTA, J. D.; SILVA, F.M.N.; RODRIGUES, M. G. F. Obtenção e Avaliação de membranas tubulares de nanocompósitos polímero/zeólita In: 10º Encontro de Catálise N/NE/DF REGIONAL 1 - SBCAT, 2014, Recife - PE.

CUNHA, R.S.S.; MOTA, J. D.; RODRIGUES, M. G. F. OBTENÇÃO DE APLICAÇÃO DE ARGILAS MODIFICADAS NA CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DE EFLUENTES PETROLÍFEROS. XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química- COBEQ, Florianópolis/ SC, 2014.

CUNHA, R.S.S.; MOTA, J. D.; RODRIGUES, M. G. F. Análise estatística da adsorção de íons Pb^{2+} pela argila chocolate B (natural e modificada) avaliando os efeitos da concentração inicial de pH em sistema de banho finito. XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química- COBEQ, Florianópolis/ SC, 2014.

CUNHA, R. S. S. ; MOTA, J. D.; RODRIGUES, M. G. F. Removal of toxic substances (Pb^{2+} and Zn^{2+}) in water using clay as natural smectite Bofe adsorbent. Materials Science Forum **JCR**, v. 820, p. 535-538, 2015.

SOUZA, R.S.; MOTA, J.D.; RODRIGUES, M.G.F. Evaluation of chocolate clay of removal lead in B (Pb^{2+}) system in finite bath. Materials Science Forum **JCR**, v. 805, p. 279-283, 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 da Ajuda, Porto Seguro. 18 Congresso Brasileiro de Catálise, 2015.

CUNHA, R. S. S. ; SILVA, E. L.; RODRIGUES, 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, 2015, Rio de Janeiro. 28 Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2015.

MOTA, J.D.; CUNHA, R. S. S. ; LIMA, SIQUEIRA, W.; BARBOSA, A. S.; RODRIGUES, M. G. F. Tratamento de efluentes contaminados com Pb^{2+} utilizando argilas naturais nacionais. In: 28 Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2015, Rio de Janeiro. 28 Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2015.

MOTA, J.D.; CUNHA, R. S. S. ; VASCONCESLOS, P.N.; Rodrigues, RODRIGUES, M. G. F. MODIFICAÇÃO TÉRMICA DE ARGILA BRASGEL VISANDO SUA UTILIZAÇÃO NA ADSORÇÃO DE NÍQUEL EM SISTEMA DE BANHO FINITO. In: XI Encontro Brasileiro sobre Adsorção, 2016, Aracaju. XI Encontro Brasileiro sobre Adsorção, 2016.

SOUSA, A. K. F.; MONTEIRO, G.; BARBOSA, A. S. B.; CUNHA, R. S. S. ; RODRIGUES, M. G. F. AVALIAÇÃO DA REMOÇÃO DO CORANTE AMARELO BF-3R EM MEIO AQUOSO UTILIZANDO A ARGILA BOFE. In: XI Encontro Brasileiro sobre Adsorção, 2016, Aracaju. XI Encontro Brasileiro sobre Adsorção, 2016.

MOTA, J.D.; VASCONCELOS, P.; CUNHA, R. S. S. ; RODRIGUES, M. G. F. ESTUDO DO POTENCIAL ADSORTIVO DE ARGILA NATURAL NA REMOÇÃO DE CÁTIONS DIVALENTES (Cd^{2+} e Ni^{2+}) EM SOLUÇÃO AQUOSA. In: Congresso Nacional de Pesquisa e Ensino em Ciências, 2016, Campina Grande. Congresso Nacional de Pesquisa e Ensino em Ciências. Campina Grande: Editora Realize, 2016.

MOTA, J.D.; CUNHA, R. S. S. ; OLIVEIRA, L. A. ; VASCONCELOS, P. N. M.; RODRIGUES, M. G. F. Aplicação de argilas esmectíticas na adsorção de efluentes

petrolíferos em sistema de banho finito. In: Congresso Nacional de Pesquisa e ensino em Ciências, 2016, Campina Grande. Congresso Nacional de Pesquisa e Ensino em Ciências, 2016.

CUNHA, R. S. S. ; MOTA, J. D.; LIMA, W. S.; RODRIGUES, M. G. F. Avaliação da remoção de metal pesado em efluentes sintéticos utilizando argilas: Bofe e Brangal como adsorventes. In: Congresso Nacional de Pesquisa e ensino em Ciências, 2016, Campina Grande. Congresso Nacional de Pesquisa e Ensino em Ciências, 2016.

MOTA, J. D ; CUNHA, R. S. S. ; VASCONCELOS, P. M. ; RODRIGUES, M. G. F . CADMIUM ADSORPTION KINETIC STUDY USING NATURAL BRANGAL CLAY THE ADSORBENT. Materials Science Forum **JCR**, 2017.

CUNHA, R. S. S. ; MOTA, J. D.; SILVA, F. M. RODRIGUES, M. G. F. Preparation, characterization and membranes composite tubulares application. Materials Science Forum **JCR**, 2017.

MOTA, J. D.; CUNHA, R. S. S.; RODRIGUES, M. F.; LEITE, R. C. N.; DE CARVALHO, L. H. Preparation and application of tubular membranes: polymeric (PEUAPM) and hybrids (Organophilic Clay / PEUAPM and Zeolite mordenite / PEUAPM) in the treatment of oily effluents. Materials Research Journal Ibero-Americana de Materiais, 2017. Em Avaliação.

CUNHA, R. S. S.; MOTA, J. D.; MOTA, M. F.; RODRIGUES, M. G. F. MACHADO, F. Preparation and characterization of tubular composite membranes and their application in water flow measurements. Materials Science Forum **JCR**,

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, por sempre guiar meus passos, me iluminar, me proteger e nunca ter me faltado.

À minha família, por toda dedicação, incentivo e apoio incondicional. À meu filho amado Vinícius e esposo Leonardo Cunha, por serem meu porto seguro em todos os momentos. Aos meus pais, Gilvan Gonçalves e Rosilda Souza, e a minha irmã, Milânea Gracielly, por estarem sempre presentes mesmo distantes fisicamente.

À professora Meiry Gláucia Freire Rodrigues, pela orientação, apoio, confiança e por sempre ter uma palavra de ânimo e otimismo diante das muitas dificuldades que surgiram durante o Doutorado.

A toda equipe que fizeram parte do Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais (LABNOV) ao longo destes quatro anos, pelo companheirismo e auxílio na execução dos inúmeros experimentos e caracterizações. Em especial, agradeço as amigas Joseane, Elaine, Luana e Fabiana pelo auxílio em análises e pelos momentos compartilhados. Muito obrigada.

À Mariaugusta pelo auxílio e gentileza na obtenção dos resultados dos nanocompósitos, sem a sua ajuda parte deste trabalho não poderia ser desenvolvida. O meu muito obrigada.

Ao Laboratório de Preparação e Caracterização de Membranas (LPCM), pertencente a Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais, em especial, a pessoa de Romulo Charles e a professora Laura Hecker de Carvalho.

Aos professores Dra. Antonielly dos Santos Barbosa, Dr. Luís Gonzaga Sales Vasconcelos, Dr. Romulo Charles e a Dra. Lígia Maria Ribeiro Lima por aceitarem fazer parte da banca como examinadores, a todos, o meu agradecimento.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química (PPGEQ) da Universidade Federal de Campina Grande, pela oportunidade e apoio ao longo de todo o decorrer do Doutorado.

À CAPES, pela bolsa concedida e à Petrobras, pelo suporte financeiro ao LABNOV.

RESUMO

A separação emulsão óleo água utilizando membranas é um processo muito importante e muito utilizado, neste sentido a busca por novos materiais e novas técnicas para produção de membranas é fonte de interesse industrial. A inovação deste estudo se dá na síntese de membranas compósitas a base de polietileno de ultra-alta massa molar (PEUAPM) por sinterização e argila organofílica Brasgel e nanocompósito para separação de emulsão óleo/água. Sendo assim, este trabalho tem como objetivos: (i) preparar membranas poliméricas tubulares de polietileno de ultra-alta massa molar (PEUAPM) sob distintas condições experimentais e suas superfícies internas foram modificadas por impregnação com solução diluída de polietileno de alta densidade (PEAD) em tolueno; (ii) preparar membranas compósitas tubulares a base de PEUAPM adicionando argila Brasgel organofílica ou nanocompósito; (iii) investigar parâmetros de processo de síntese das membranas, tais como, tempo de sinterização e percentagem do material (argila organofílica ou nanocompósito) que irão influenciar no desempenho das membranas no processo; (iv) avaliar estas membranas no processo de emulsão óleo água. As técnicas de caracterização usadas para avaliar a organofilização da argila organofílica foram Difractometria de raios X (DRX), Espectroscopia e Fluorescência de raios X por energia dispersiva (FRX-ED), Adsorção física de Nitrogênio, Capacidade de Troca de Cátions (CTC), Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), Análise Térmica Diferencial e Termogravimétrica (ATD/TG) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Todas as membranas foram caracterizadas por DRX, MEV, capacidade de absorção de água, porosidade e resistência química. Todas as membranas foram avaliadas no processo de separação emulsão óleo/água. Os ensaios foram realizados nas condições de concentração inicial do óleo 100 mg.L^{-1} , temperatura igual a 25°C , pressão atmosférica, que possibilitou observar os fluxos ($\text{m}^3.\text{m}^{-2}.\text{h}^{-1}$) e a percentagem de rejeição. A organofilização da argila Brasgel foi evidenciada por DRX, FTIR e ATD/TG. As membranas compósitas foram obtidas com sucesso a partir do polímero PEUAPM e argila organofílica Brasgel ou nanocompósito. Foi observado a partir de análises por DRX que as membranas compósitas apresentaram estruturas esfoliadas. A caracterização por MEV evidenciou que as superfícies das membranas foram modificadas com a deposição do filme de PEBD, conduzindo a redução no tamanho de poros. A partir de estudos realizados sobre o efeito dos parâmetros, tais como, tempo de sinterização (60, 90 e 120 minutos) e percentual do material (argila organofílica Brasgel ou nanocompósito) na síntese das membranas compósitas concluiu-se que esses dois fatores são importantes. Este fato foi evidenciado pelos testes de capacidade de absorção de água e testes de porosidade. Baseado nos resultados obtidos por processo de separação por membranas (PSM) da emulsão óleo/água, pode-se concluir que a inserção dos materiais (argila organofílica Brasgel ou nanocompósito) às membranas poliméricas melhoraram os seus desempenhos, conseqüentemente aumentando a percentagem de rejeição. Estes resultados corroboraram com os testes de absorção de água e porosidade das respectivas membranas. Como conclusão geral, as performances das membranas compósitas foram superiores aos resultados das membranas poliméricas evidenciando que a incorporação da argila organofílica ou do nanocompósito afeta positivamente.

Palavras-chave: Argila Brasgel Organofilizada; Nanocompósito; PEUAPM; Membranas Compósitas; Sinterização; Remoção Óleo/Água.

ABSTRACT

The separation of emulsion oil water using membranes is a very important and very used process, in this sense the search for new materials and new techniques for the production of membranes is a source of industrial interest. The innovation of this study is the synthesis of composite membranes based on ultra-high molar mass polyethylene (UHMWPE) by sintering and organophilic Brasgel or nanocomposite for oil / water emulsion separation. The objective of this work is to: (i) prepare ultra-high molar mass polyethylene tubular polymer membranes (UHMWPE) under different experimental conditions and their internal surfaces were modified by impregnation with a solution of HDPE in toluene; (ii) prepare PEUAPM-based tubular composite membranes by adding organophilic Brasgel or nanocomposite clay; (iii) investigate process parameters for membrane synthesis, such as sintering time and percentage of material (organophilic clay or nanocomposite) that will influence the performance of the membranes in the process; (iv) evaluate this membranes in the water-oil emulsion process. The characterization techniques used to evaluate the organophilic clay composition were X-ray diffraction (XRD), Spectroscopy and X-ray Fluorescence (FRX-ED), Physical Nitrogen Adsorption, Cation Exchange Capacity (CTC) Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), Differential and Thermogravimetric Thermal Analysis (ATD/TG) and Scanning Electron Microscopy (SEM). All membranes were characterized by DRX, MEV, water absorption capacity, porosity and chemical resistance. All membranes were evaluated in the oil/water emulsion separation process. The tests were carried out at the initial concentration of 100 mg.L⁻¹ oil, temperature at 25°C, atmospheric pressure, which allowed to observe the flows (m³.m⁻².h⁻¹) and the percentage of rejection. The organophilization of Brasgel clay was evidenced by XRD, FTIR and ATD/TG. Composite membranes were successfully obtained from the polymer PEUAPM and organophilic Brasgel or nanocomposite. It was observed from XRD analyzes that the composite membranes presented exfoliated structures. The characterization by SEM showed that the surfaces of the membranes were modified with the deposition of the LDPE film, leading to the reduction in pore size. Based on studies on the effect of the parameters, such as sintering time (60, 90 and 120 minutes) and percentage of the material (organophilic Brasgel or nanocomposite clay) in the synthesis of the composite membranes, it was concluded that these two factors are important. This fact was evidenced by tests of water absorption capacity and porosity tests. Based on the results obtained by membrane separation process (PSM) of the oil/water emulsion, it can be concluded that the insertion of the materials (organophilic Brasgel or nanocomposite) to the polymer membranes improved their performances, consequently increasing the percentage of rejection. These results corroborate with the water absorption and porosity tests of the respective membranes. As a general conclusion, the performances of the composite membranes were superior to the results of the polymer membranes, evidencing that the incorporation of the organophilic clay or the nanocomposite affects positively.

Keywords: Clay Brasgel Organophilization; Nanocomposite; UHMWPE; Composite membranes; Sintering; Oil/water removal.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1-	Esquema geral da classificação das membranas.....	26
FIGURA 2-	Representação dos diferentes tipos de morfologias de membranas sintéticas.....	28
FIGURA 3-	Representação esquemática do processo de separação por membranas.....	31
FIGURA 4-	Representação gráfica das características morfológicas do PEUAPM.....	39
FIGURA 5-	Esquema do processo de organofilização e os três principais tipos de nanocompósitos obtidos resultantes da interação da argila com o matriz polimérica.....	43
FIGURA 6-	Efeito do cisalhamento sobre a intercalação e/ou esfoliação de argila organofílica durante a metodologia por fusão.....	45
FIGURA 7-	Estrutura de argilomineral com camadas 2:1 e a flexibilidade das lamelas.....	50
FIGURA 8-	Diagrama esquemática das diferentes conformações possíveis de um sal quaternário de amônio hexadeciltrimetilamônio (HDTMA) de cadeia longa.....	56
FIGURA 9-	Diagrama das fases que constituem este trabalho.....	60
FIGURA 10-	Diagrama das etapas de preparação da argila Brasgel organofílica.....	63
FIGURA 11-	Comportamento da argila Brasgel: (a) Hidrofílica e (b) Organofílica	64
FIGURA 12-	Seleção de granulometria do polímero: (a) peneirador mecânico e (b) polímero PEUAPM em malha #200mesh.....	70
FIGURA 13-	Diagrama das etapas de preparação das membranas tubular.....	76
FIGURA 14-	Dimensões da membrana Tubular.....	77
FIGURA 15-	Teste de Absorção de água para as membranas poliméricas.....	80
FIGURA 16-	Óleo mineral utilizado para produzir o efluente sintético (a), Agitador mecânico de 17000 rpm (b), água destilada (c) e efluente sintético óleo/água 100 mg.L ⁻¹ (d).....	82
FIGURA 17-	Representação esquemática do sistema de fluxo contínuo.....	83
FIGURA 18-	Espectrofotômetro de UV-Visível utilizado para quantificação de óleo.....	85
FIGURA 19-	Difratogramas das argilas Brasgel natural e organofílica.....	87
FIGURA 20-	Isotermas de adsorção e dessorção de N ₂ de argila Brasgel natural.....	91
FIGURA 21-	Espectro na região do infravermelho da argila Brasgel natural e organofílica.....	92
FIGURA 22-	Curva de análise térmica diferencial e termogravimétrica argila Brasgel natural.....	94
FIGURA 23-	Curva de análise térmica diferencial e termogravimétrica argila Brasgel organofílica.....	94
FIGURA 24-	Micrografia da argila Brasgel natural, com ampliação inicial de 3500x a)e argila organofílica de 1000x b).....	95

FIGURA 25-	Análise Termogravimétrica do polímero polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM) na forma de pó.....	96
FIGURA 26-	a) Difrátogramas do (PEUAPM) e b) as membranas poliméricas tubulares.....	97
FIGURA 27-	Difrátogramas de raios X das membranas tubulares poliméricas compósitas de PEUAPM com diferentes percentuais de argila Brasgel Organofílica e tempo de sinterização.....	98
FIGURA 28-	Difrátogramas de raios X das membranas tubulares poliméricas compósitas de PEUAPM com diferentes percentuais de nanocompósitos e tempo de sinterização.....	99
FIGURA 29-	Imagem obtida por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da amostra de polietileno de ultra alto peso molecular PEUAPM (3041)	101
FIGURA 30-	Imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) das membranas tubulares poliméricas (PEUAPM).....	102
FIGURA 31-	Imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) das membranas tubulares poliméricas compósitas de argila Brasgel organofílica e PEUAPM.	103
FIGURA 32-	Imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) das membranas tubulares poliméricas compósitas de nanocompósito e PEUAPM.....	105
FIGURA 33-	Massa absorvida de água para as membranas tubulares poliméricas e compósitas....	106
FIGURA 34-	Parâmetros de caracterização da porosidade das membranas poliméricas tubulares: membranas tubulares poliméricas (a), membranas tubulares compósitas (B-O/PEUAPM) (b), membranas tubulares compósitas (N/PEUAPM).....	108
FIGURA 35-	Percentual de perda de massa apresentada pelas membranas tubulares em diferentes soluções.....	110
FIGURA 36-	Curvas das medidas de fluxo de água para as membranas tubulares: a) membranas poliméricas, b) membranas compósitas com argilas e c) membranas compósitas com nanocompósitos.....	113
FIGURA 37-	Curvas das medidas de fluxo de emulsão óleo/água para as membranas tubulares: a) membranas poliméricas, b) membranas compósitas com argilas e c) membranas compósitas com nanocompósitos.....	115
FIGURA 38-	Representação gráfica dos coeficientes de rejeição das membranas tubulares em 60 minutos de operação do sistema de permeação.....	120
FIGURA 39-	Diagrama de pareto para as variáveis de entrada do planejamento experimental na síntese das membranas compósitas tubulares com argila.....	123
FIGURA 40-	Diagrama de pareto para as variáveis de entrada do planejamento experimental na síntese das membranas compósitas tubulares com nanocompósito.....	125

LISTA DE TABELAS

TABELA 1-	Quadro resumo de alguns trabalhos recentemente consultados na literatura destinados a remoção óleo água.....	24
TABELA 2-	Resumo dos principais processos de separação por membranas.....	32
TABELA 3-	Especificações das principais propriedades do PEUAPM (UTEC 3041).....	62
TABELA 4-	Especificações das principais propriedades do PEBD	62
TABELA 5-	Níveis dos fatores do processo de síntese de membranas tubulares.....	71
TABELA 6-	Matriz para desenvolvimento das membranas com 100% polímero.....	72
TABELA 7-	Matriz de planejamento fatorial com adição de três pontos centrais.....	72
TABELA 8-	Análise de Variância para dois fatores.....	74
TABELA 9-	Nomenclatura atribuída a cada membrana desenvolvida neste trabalho.....	78
TABELA 10-	Análise química da argila Brasgel natural.....	89
TABELA 11-	Propriedades texturais da amostra de argila Brasgel natural.	90
TABELA 12-	Capacidade de troca catiônica da argila Brasgel natural.....	91
TABELA 13-	Coefficientes de rejeição das membranas poliméricas tubulares	117
TABELA 14-	Coefficientes de rejeição das membranas poliméricas tubulares compósitas com argilas.....	118
TABELA 15-	Coefficientes de rejeição das membranas poliméricas tubulares compósitas com nanocompósitos.....	119
TABELA 16-	Análise de Variância (ANOVA) para coeficiente de rejeição para membranas compósitas com argila Brasgel.....	122
TABELA 17-	Análise de Variância (ANOVA) para coeficiente de rejeição para membranas compósitas com nanocompósitos.....	124

LISTA DE SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ANP -	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
ASTM	American Society for Testing and Materials
ATD	Análise Térmica Diferencial
BET	Brunauer, Emmett, Teller
BPO	Peroxido de benzoíla
CERTBIO	Laboratório de Avaliação e Desenvolvimento de Biomateriais do Nordeste
CETENE	Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CTC	Capacidade de Troca de Cátions
CPS	Caracteres por segundo
d ₀₀₁	Distância basal entre os planos
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
DRX	Difratometria de raios X
FRX-ED	Espectroscopia de Fluorescência de raios X por energia dispersiva (FRX-ED)
FTIR	Espectroscopia na região do Infravermelho por Transformada de Fourier
IMA -	International Mineralogical Association
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
LABNOV	Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais
LMPSol	Laboratório de Matérias-Primas Particuladas e Sólidos Não Metálicos
LPCM	Laboratório de Preparação e Caracterização de Membranas
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MO	Microscopia Ótica
MMT	Montmorilonita
PAN	Poliacrilonitrilo
PPSU	Polifenilsulfona
PVDF	Fluoreto de polivinilideno
TG	Análise Termogravimétrica

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	16
1.2 OBJETIVOS.....	19
1.2.1 <i>Geral</i>	19
1.2.2 <i>Específicos</i>	19
2 REVISÃO DA LITERATURA	21
2.1 POLUIÇÃO AQUÁTICA.....	21
2.2 EFLUENTES OLEOSOS E OS IMPACTOS AMBIENTAIS	22
2.3 MEMBRANAS	25
2.3.1 <i>Classificação das membranas</i>	26
2.3.2 <i>Mecanismos e separação por membranas (PSM)</i>	29
2.3.3 <i>Membranas poliméricas compósitas destinadas ao tratamento de efluentes líquidos contendo óleo/água</i>	33
2.3.3.1 <i>Métodos de obtenção de membranas poliméricas microporosas</i>	37
2.4 POLIETILENO DE ULTRA ALTO PESO MOLECULAR (PEUAPM)	38
2.5 NANOCOMPÓSITOS ARGILA/POLÍMERO.....	40
2.5.1 <i>Estrutura dos nanocompósito poliméricos</i>	42
2.5.2 <i>Métodos de obtenção dos nanocompósitos polímero/argila</i>	44
2.6 POLIMERIZAÇÃO EM SUSPENSÃO.....	46
2.7 PROPRIEDADES DOS NANOCOMPÓSITOS.....	47
2.8 ARGILA E ARGILOMINERAIS.....	49
2.9 BENTONÍICAS.....	51
2.9.1 <i>Classificação das Bentonitas</i>	53
2.10 ARGILAS ORGANOFÍLICAS.....	53
2.11 SAIS QUATERNÁRIOS DE AMÔNIO.....	54
3 MATERIAIS E MÉTODOS	59
3.1 MATERIAIS.....	60
3.1.1 <i>Materiais utilizados na obtenção da argila organofílica</i>	60
3.1.2 <i>Materiais utilizados na obtenção do nanocompósito</i>	61
3.1.3 <i>Materiais utilizados na obtenção das membranas Tubulares</i>	62
3.2 METODOLOGIA.....	63
3.2.1 <i>Preparação de argila organofílica</i>	63
3.2.1.1 <i>Caracterização da argila: natural e organofílica</i>	64
3.2.2 <i>Preparação do nanocompósito</i>	69
3.2.3 <i>Preparação das membranas tubulares poliméricas e compósitas</i>	70
3.2.3.1 <i>Seleção granulométrica</i>	70
3.2.3.2 <i>Planejamento experimental</i>	70
3.2.3.3 <i>Síntese das membranas tubulares poliméricas e compósitas</i>	75
3.2.3.4 <i>Caracterização das membranas poliméricas tubulares</i>	78
3.2.4 <i>Avaliação das Membranas na remoção de emulsão óleo/água</i>	81
3.2.4.1 <i>Preparação da emulsão óleo/água</i>	81
3.2.4.2 <i>Fluxo de Permeado de água e de emulsão óleo/água</i>	82
3.2.5 <i>Avaliação da concentração de óleo no permeado</i>	84
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	87
4.1 CARACTERIZAÇÃO DA ARGILA BRASGEL NATURAL E ORGANOFÍLICA	87
4.1.1 <i>Difratometria de raios X (DRX)</i>	87
4.1.2 <i>Espectroscopia de Fluorescência de raios X por energia dispersiva (FRX-ED)</i>	88

4.1.3 Caracterização textural por adsorção física de nitrogênio	89
4.1.4 Capacidade de Troca de Cátions (CTC)	91
4.1.5 Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	92
4.1.6 Análise Térmica Diferencial e termogravimétrica (ATD/TG)	93
4.1.7 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	95
4.2 CARACTERIZAÇÃO DO POLÍMERO (PEUAPM) E DAS MEMBRANAS TUBULARES (POLIMÉRICAS E COMPÓSITAS)	96
4.2.1 Análise Termogravimétrica (TG) do PEUAPM	96
4.2.2 Difractometria de raios X (DRX)	97
4.2.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	101
4.2.4 Capacidade de absorção de água	106
4.2.5 Determinação da porosidade	108
4.2.6 Resistência Química	110
4.3 A PROCESSO DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS (PSM) TUBULARES POLIMÉRICAS E COMPÓSITAS EM EMSULÃO ÓLEO/ÁGUA	113
4.3.1 Estudo do coeficiente de rejeição (%R) das membranas tubulares: poliméricas e compósitas (argila organofílica e nanocompósitos)	117
4.4 ANÁLISE ESTATÍSTICA	122
4.4.1 Coeficiente de Rejeição para membranas sintetizadas com argila Brasgel organofílica	122
4.4.2 Coeficiente de Rejeição para membranas sintetizadas com nanocompósito	123
5 CONCLUSÕES	126
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	128
REFERÊNCIAS	129

CAPÍTULO 1

1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, a poluição ambiental vem sendo, sem dúvidas nenhuma, apontada como um dos grandes problemas de países em desenvolvimento como também de países desenvolvidos. Essa preocupação é decorrente não apenas de um fator, mas de uma série de fatores, um deles pode ser atribuído para a descarga de efluentes oleosos (YU, HAN e HE, 2017).

Devido ao rápido crescimento industrial, em áreas como petróleo e gás, petroquímica, farmacêutica, indústrias metalúrgicas, de alimentos, em processos de produção nas indústrias de plásticos, conduzem a um enorme volume de águas residuais e em grande maioria oleosas. Além disso, pode ser citada também a poluição ocasionada pelo derramamento de petróleo, decorrentes de armazenamento, vazamento em navios ou até mesmo de explosões de poços (ALZHRANI e MOHAMMAD, 2014).

Muitas dessas águas residuárias apresentam misturas de hidrocarbonetos, metais pesados e outros componentes derivados do petróleo. A toxicidade de óleos presentes na água é amplamente estudada, podendo-se destacar algumas características que é fortemente relacionada a hidrofobicidade, ou seja, partículas de óleos em contato com a água, forma-se uma película superficial diminuindo a penetração de luz e conseqüentemente impede a transferência de oxigênio (LEWIS e PRYOR, 2013).

Visando toda esta problemática, muitos pesquisadores têm se concentrado em métodos adequados para obter água purificada e própria para reutilização. A purificação da água é o processo de remoção de agentes contaminantes desagradáveis, tais como produtos químicos, orgânicos e biológicos (MADAENI, GHESHLAGHI e REKABDAR 2013).

Atualmente o uso de membranas aplicadas aos processos de purificação de água tem ganhado destaque. Geralmente, as membranas são produzidas por materiais poliméricos ou não poliméricos, denominadas como sendo densas ou porosas, as quais podem ser isotrópicas ou anisotrópicas (GOMES *et al.*, 2015; BUONOMENNA, 2016; CHENG *et al.*, 2017). O material que forma a membrana e as condições de operação são os principais fatores envolvidos na separação, enquanto

o preparo da membrana determina sua morfologia e é fundamental para a otimização das propriedades de transporte (HABERT, BORGES e NOBREGA, 2006; MULDER, 1991).

Devido ao seu baixo custo e alta eficiência, a tecnologia de membranas poliméricas tem dominado a tecnologia de purificação de água, em comparação com outros processos de purificação demonstrando ser um método eficaz e econômico. No entanto, as membranas poliméricas possuem limitações químicas, mecânicas e de resistência térmica, além da necessidade de melhorias no fluxo que devem ser aplicadas, o que restringe sua aplicação. Dessa forma a busca por materiais que minimizem tais problemas impulsionam numerosas pesquisas em desenvolver membranas com novos materiais e métodos, para fabricar e modificar membranas poliméricas.

Outro aspecto ainda não explorado na preparação de membranas poliméricas é o uso de misturas contendo, simultaneamente, nanocompósito/polímero e argila/polímero. Entre os benefícios que podem ser proporcionados pelo efeito da difusão entre as partículas, os nanocompósitos atribuem propriedades únicas quando comparados com os polímeros puros e compósitos convencionais, isso adquiridas com baixos percentuais em massa de argila (1-5%) (NOVAK, 1993, XIAO *et al.*, 2005; ANADÃO, 2012).

Embora as argilas apresentem diversas aplicações, muitas delas só são possíveis após a sua modificação superficial, gerando novos materiais e novas aplicações. Uma das modificações é a organofilização da argila, que consiste em introduzir moléculas de surfactante catiônico no espaço interlamelar da argila hidrofílica, tornando assim a argila organofílica. Essa intercalação de moléculas por meio de substituição isomórfica é responsável pela melhoria das propriedades da argila e como consequência apresentará um aumento no espaçamento basal e exposição de novos sítios de adsorção da argila, permitindo aplicação direcionada à remoção de óleo (PARK *et al.*, 2013)

As membranas compósitas (material orgânico/inorgânico) quando desenvolvidas com percentuais de massa inorgânica nanoestrutura pode melhorar significativamente as propriedades térmica, mecânica e química como também proporcionar novas funcionalidades aos materiais poliméricos, que dependem, sobretudo da natureza química, estrutura, tamanho, forma e cristalinidade da nanocarga (JEONG *et al.*, 2007).

Portanto, nenhum estudo foi realizado de acordo com a literatura consultada, com o objetivo de comparar o potencial das membranas poliméricas compósitas de argila organofílica/polímero e nanocompósito/polímero preparadas por sinterização, aplicadas no processo de separação emulsão óleo/água. Outro aspecto ainda não explorado é a influência das condições de síntese desses materiais, e o efeito da permeabilidade e seletividade das membranas preparadas, avaliando tais efeitos.

Desde o ano de 2013 o presente trabalho se insere numa nova linha de pesquisa que vem sendo desenvolvida no Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais - LABNOV da Unidade Acadêmica de Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande, no qual, tanto a fabricação de membranas seletivas quanto a sua aplicação à separação e purificação de misturas líquidas têm sido investigadas. Neste contexto, esse trabalho pretende contribuir avaliando o processo de separação emulsão óleo/água utilizando membranas poliméricas tubulares compósitas do tipo argila Brasgel/PEUAPM e nanocompósito/PEUAPM, em condições de sínteses e composições de massa ainda não estudadas como também efetuar um estudo comparativo entre as membranas produzidas e também avaliar os efeitos nas propriedades ocasionados pela inserção destes materiais nas membranas, contribuindo para a diminuição das lacunas existentes na literatura quanto à síntese de membranas tubulares poliméricas compósitas e como também avaliar a eficiência destas membranas na remoção óleo/água, além de realizar um estudo estatístico para certificar quais condições de síntese são benéficas ao desempenho de remoção de óleo de cada membrana.

Buscando este diferencial este trabalho propor-se desenvolver membranas poliméricas tubulares, relativamente com custos inferiores que as membranas zeolíticas e que sejam tão eficientes, além de utilizar o modo de operação diferenciado das membranas zeolíticas, a operação de filtração tangencial "cross flow filtration". Portanto, o processo de separação utilizando membranas para remoção do óleo em efluentes, mostra-se promissor e pode ser aplicado em muitas indústrias convencionais, seguimentos da refinaria de petróleo, tratamento da água produzida e processos de pré e pós-tratamento de efluentes oleosos como vem sendo reportado na literatura consultada (JING *et al.*, 2013; MANSOURIZADEH e JAVADIAZAD, 2014; CHAKRABARTY, GHOSHAL, e PURKAIT, 2010; GOHARI *et al.*, 2014; PADAKI *et al.*, 2015; ZHAO *et al.*, 2016).

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Geral

Preparar membranas tubulares poliméricas de argila e polímero (B-O/PEUAPM) e compósitas de nanocompósitos e polímero (N/PEUAPM) por sinterização para serem aplicadas no processo de separação de emulsão óleo/água.

1.2.2 Específicos

- ✓ Desenvolver argila Brasgel organofílica utilizando o sal quaternário de amônio - cloreto de cetil trimetil amônio – (Genamin) e caracterizar por meio de técnicas: Difractometria de Raios X (DRX); Espectroscopia de Fluorescência de raios X por Energia Dispersiva (FRX-ED); Caracterização textural por Adsorção física de Nitrogênio, Capacidade de Troca de Cátions (CTC); Espectroscopia de infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR); Análise Térmica Diferencial (ATD); Termogravimétrica (TG) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV);
- ✓ Preparar membranas tubulares poliméricas a partir do polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM) por sinterização a 210°C e modificar a superfície interna com o polietileno de baixa densidade (PEBD) e caracterizar por meio de técnicas Difractometria de raios X (DRX); Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV); Capacidade de Absorção de água; avaliar a resistência química das membranas; determinar a densidade e porosidade.
- ✓ Realizar um planejamento experimental 2^2 adicionados de três pontos centrais, onde é avaliado quantitativamente a influência das variáveis de entrada: tempo de sinterização variando de 60 a 120 minutos e percentagem de material incorporado (argila Brasgel organofílica e nanocompósito) variando de 1 a 5%.
- ✓ Preparar membranas compósitas a partir da argila Brasgel organofílica e PEUAPM bem como nanocompósito e PEUAPM por sinterização, modificar a superfície interna das membranas e caracterizar por meio de técnicas Difractometria de raios X (DRX); Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV); Capacidade de Absorção de água; avaliar a resistência química das membranas; determinar a densidade e porosidade.

- ✓ Avaliar as membranas tubulares poliméricas e compósitas no processo de separação por membranas (PSM) no sistema de separação emulsão óleo/água na concentração de 100 mg.L^{-1} .

CAPÍTULO 2

2 REVISÃO DA LITERATURA

Por meio da revisão literária ter-se-á um estudo minucioso sobre a importância da preocupação atual em preservar o meio ambiente e desenvolver novos materiais extraídos da própria natureza, como também modificá-los quimicamente, para desenvolvimento de novos materiais sem atribuir elevado custo e assim serem destinados para purificar locais poluídos por óleo mineral. Dessa forma é necessário o conhecimento dos itens destacados a seguir para o desenvolvimento deste trabalho.

2.1 POLUIÇÃO AQUÁTICA

A escassez de água, definida como uma redução na disponibilidade de água é um dos principais problemas enfrentados pelas sociedades no século. Os problemas de escassez de água aumentaram em muitas regiões desde de 1970 e é provável que eles continuem durante este século devido à crescente demanda populacional e a atividade econômica acelerada no uso da terra (ALI, SHAFIEE e BERGLUND, 2017), além das atividades industriais que, para desenvolverem os seus produtos, geram enormes quantidade de águas poluídas. As atividades industriais quando exercidas de maneira incorreta afetam consideravelmente a quantidade e qualidade da água.

Braga, Hespanhol e Lotufo (2005) conceituam poluição da água quando à mesma sofre alteração das suas características, sendo ocasionadas por ações naturais ou provocadas pelo homem, assim produzindo impactos fisiológicos, ecológicos e estéticos.

A poluição aquática pode ser introduzida de duas formas: pontual ou difusa. Quando lançados individualmente por despejo de esgotos sanitários ou de efluentes industriais, estes são conhecidos por poluição pontual, sendo facilmente identificadas e, portanto, de fácil controle e mais eficiente de remediar. Já as cargas difusas são assim chamadas por não terem um ponto de lançamento específico e por ocorrerem ao longo da margem dos rios como, por exemplo, as substâncias provenientes de campos agrícolas, ou por não advirem de um ponto preciso de geração, como no caso de drenagem urbana (BRAGA, HESPANHOL e LOTUFO 2005).

2.2 EFLUENTES OLEOSOS E OS IMPACTOS AMBIENTAIS

Atualmente, a preocupação com a conservação dos recursos naturais e com a degradação da biosfera, o meio ambiente, está se tornando alvo de grande destaque e importância. Dentre os vários problemas ambientais têm-se os despejos líquidos contendo elevados teores de óleos e graxas de diversos setores industriais que, normalmente, lançam seus efluentes em corpos receptores com valores acima do permitido pelos órgãos controladores do meio ambiente. Fato preocupante, pois, uma série de danos podem ser ocasionados ao meio ambiente decorrentes ao lançamento de óleos em cursos aquáticos.

O óleo quando em contato com a água atribui cor e formação de uma película em sua superfície, que impossibilita absorção de oxigênio da atmosfera retardando a fotossíntese, induzindo efeitos nocivos para microorganismos aquáticos, (IBRAHIM, WANG e ANG, 2010; HUANG *et al.*, 2015), como também causando sérios problemas para estações de tratamentos (ROMERO-LOPEZ, LOPEZ-RODAS e COSTAS, 2012). Fakhru'l-Razi *et al.*, em seus estudos em (2009), identificaram que o óleo pode ocasionar nos seres humanos danos nos rins, anormalidades no fígado, no aparelho digestivo, como também irritação na pele.

Um dos segmentos que mais contribuem para esta problemática é o setor petrolífero que anualmente produzem enormes volumes de subprodutos, tais resíduos líquidos são chamados de águas residuais oleosas ou água produzida, que é equivalente a 70% da produção de petróleo, sendo que em 2015 foi produzida cerca de 920 milhões de barris, e em janeiro de 2016 obteve uma produção de 2.353 Mbbbl/d (mil barris por dia) (ANP 2016).

A composição de óleo contido na água produzida pode apresentar-se de forma variada, dependendo das características e profundidade do campo produtor de óleo e das diversas etapas de extração do petróleo. O cisalhamento causado por bombas, válvulas, restrições hidráulicas e outros equipamentos, dispersa o óleo na água formando emulsões, que podem apresentar-se altamente estabilizadas pela presença de sólidos finamente divididos, substâncias surfactantes naturais do petróleo e outros reagentes adicionados durante o processo de produção (GONZÁLEZ *et al.*, 1988).

O óleo presente em efluentes pode apresentar diferentes formas, podendo ser classificados como: óleo livre (gotícula de óleo de tamanho > 150 μm), óleo disperso

(20 μm < gotículas de óleo < 150 μm) e óleo emulsionado (gotículas de óleo < 20 μm) (PHUOC e DUONGA, 2014).

O óleo livre não é grande problema, pois se separa da água sob condições de repouso é facilmente removido até por sistemas mais simples de separação, no entanto o óleo emulsionado é uma problemática real, devido a sua estabilidade e de difícil remoção (CHENG *et al.*, 2017).

Uma emulsão pode ser entendida como um sistema coloidal composto por dois líquidos imiscíveis, onde um deles apresenta pequenas gotículas. A estabilidade da emulsão pode ser mais atenuante pela ação de agentes químicos emulsificantes que facilitam a sua estabilização. De acordo com a fase dispersa nas emulsões oleosas pode-se encontrar as seguintes formas: emulsão (água/óleo), em que a água é a fase dispersa em óleo e o óleo a fase contínua; já a emulsão (óleo/água), o óleo é a fase dispersa e a água a fase contínua. Grandes quantidades de tais resíduos líquidos na forma de óleo em água são geradas em emulsões industriais de processos, como petroquímica, metalurgia e transportes industriais e são introduzidos de forma indevida nos corpos d'água (RANGEL, 2008; ZHOU *et al.*, 2008).

Quanto ao descarte dos efluentes nos corpos aquáticos no Brasil o CONAMA (2011) de resolução nº 430 determina, quanto a concentração do efluente, que a condição de lançamento seja de até 20 mg.L^{-1} , para concentrações de óleos minerais.

Portanto, os pesquisadores estão cada vez mais concentrados em encontrar métodos econômicos e eficientes para remover óleo emulsionado de águas residuais, antes de serem descartados em corpos de água receptores ou em ecossistemas aquáticos, a fim de evitar a contaminação por petróleo (GAO *et al.*, 2017). Além disso, é preferível que os métodos identificados sejam capazes de reutilizar as águas residuais oleosas após a remoção do óleo emulsionado, uma vez que os recursos hídricos se encontram limitados.

Métodos convencionais de tratamento desse tipo de efluente incluem a separação por gravidade, coalescedores, osmose inversa, ultra filtração, biorremiadores e coagulação química (PINTOR *et al.*, 2016; LI, ZHU e LUO, 2016; KAYVANI FARD *et al.*, 2016). No entanto, estes métodos possuem inúmeras limitações e desvantagens na remoção de óleo emulsionado, alguns possuem elevados custos operacionais, gasto de energia e até mesmo incrustações o que restringem sua aplicação em larga escala. Todas essas desvantagens promovem o

desenvolvimento de um novo processo ou novos materiais que visam tratar essas águas residuais.

Nos últimos anos, a investigação tem-se centrado nas membranas para remover estas pequenas gotas de óleo estabilizadas (<10 µm). Esta tecnologia não requer substituição frequente de filtros e a qualidade da água após o tratamento é considerada bem melhor atendendo aos padrões de descartes (DICKHOUT *et al.*, 2017).

Esta linha de pesquisa vem sendo desenvolvida no Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais, em que algumas membranas do tipo zeolíticas já foram testadas no processo de separação do óleo das emulsões óleo/água, obtendo resultados satisfatórios, como foi apresentado por: ARAÚJO (2014); SCHEIBLER *et al.*, (2014); SILVA, SANTOS e RODRIGUES (2014); SILVA *et al.*, (2015) e BARBOSA, BARBOSA e RODRIGUES (2014), que sintetizaram as membranas zeolíticas por diferentes métodos e com diferentes zeólitas suportadas e avaliaram no processo de separação do óleo das emulsões óleo/água, com filtração clássica do tipo frontal ou “dead end filtration”. Todos os trabalhos desenvolvidos apresentaram contribuições sobre o conhecimento dos fenômenos de formação das membranas zeolíticas como no processo de separação.

Na Tabela 1 encontra-se um resumo de alguns trabalhos representativos, encontrados na literatura utilizando membranas poliméricas no tratamento de águas residuais contendo efluentes oleosos.

TABELA 1 - Resumo de alguns trabalhos recentemente consultados na literatura, destinados a remoção óleo/água.

Tipo de Membrana	Material e Propriedade da membrana	Parâmetros Estudados	Referência
Microfiltração	Fluoreto de polivinilideno (PVDF) hidrofílico e oleofílico	Separação óleo/água e resistência a incrustação	KARIMNEZHAD <i>et al.</i> , (2014)
Microfiltração	Membrana de polietersulfona (PES) com modificador de superfície (SiO ₂)	Remoção de emulsão óleo/água	GHANDASHTANI <i>et al.</i> , (2015)

Ultrafiltração	Membrana de Nanocompósito PVDF/carbono	Efeito de TiO ₂ como fotocatalítico orgânico na remoção por membrana	WESCHENFELDER <i>et al.</i> , (2015).
Nanofiltração	Membranas nanoporosas de celulose	Efeito da adição de nanocristais fibrosos para avaliação de remoção de emulsão óleo/água	CHENG <i>et al.</i> , (2017)

2.3 MEMBRANAS

Diante dos maiores desafios da indústria química em separar, concentrar e purificar as diversas espécies químicas presentes nas diferentes correntes de uma indústria de transformação, a tecnologia por membranas torna-se uma opção bastante peculiar, isso por poder ser aplicada numa ampla gama de separação, seja em correntes líquidas ou gasosas. Outros atrativos podem ser citados na aplicação de separação por membranas como: i) pouco gasto energético, ii) ausência de produtos químicos e utilização em larga escala.

As membranas são mencionadas na literatura como materiais que atuam como filtro ou barreira que possui como finalidade separar duas fases de fluido adjacente e que restringe, total ou parcialmente, o transporte de uma ou várias espécies químicas contidas nas fases (CABASSO, 1987; VITAL e SOUSA, 2013).

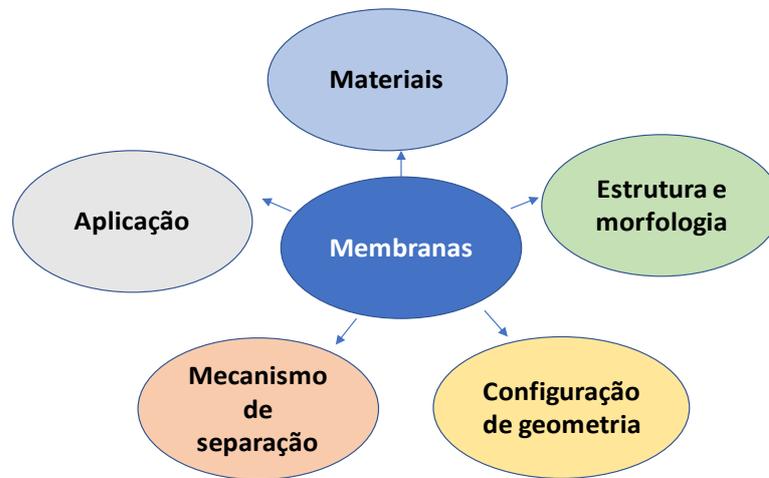
As membranas sintéticas surgem como uma tentativa de simular as membranas naturais, especificamente devido suas características únicas de seletividade e permeabilidade. Dessa forma houve a necessidade de observação e compreensão do fenômeno de permeação e desenvolvimento de novas técnicas no preparo de membranas sintéticas (HABERT, BORGES e NOBREGA, 2006).

Uma particularidade das membranas quando comparadas com os processos de separação é que nas membranas em grande maioria não envolve mudanças de fases e, portanto, são altamente seletivas e podem em várias circunstâncias realizar separações com muito menos energia quando comparados com outros métodos (VITAL e SOUSA, 2013).

2.3.1 Classificação das membranas

Diante da diversificação das membranas existentes e suas possíveis aplicações, para uma destinação adequada, elas precisam ser selecionadas. Dessa forma é indispensável classificá-las. Essa classificação pode ser visualizada na Figura 1. Os materiais comumente reportados na literatura para o desenvolvimento das membranas sintéticas são: compostos orgânicos, inorgânicos, compostos híbridos, e nanomateriais.

FIGURA 1- Esquema geral da classificação das membranas.



Fonte: Adaptado SALEH e GUPTA, (2016a).

De uma forma geral as membranas sintéticas são preparadas a partir de duas classes distintas de materiais: os polímeros, na sua grande maioria materiais orgânicos, e os inorgânicos, à base de metal, vidro ou materiais cerâmicos (MULDER, 1991; NATH, 2011; DICKHOUT *et al.*, 2017). As membranas inorgânicas apresentam maior vida útil e estabilidade térmica e normalmente podem ser processadas em temperaturas acima de 200°C, enquanto que as membranas poliméricas suportam temperaturas em torno de 300°C, dependendo do material polimérico a ser utilizado (ALPATOVA *et al.*, 2014; NATH, 2011; DERISZADEH, HUSEN e HARDING, 2010). Já as membranas orgânicas poliméricas são geralmente limitadas a uso em baixa temperatura e para a separação de misturas quimicamente inertes. No entanto, em virtude da maior versatilidade em se obter diferentes morfologias e de apresentarem menor custo, as membranas poliméricas são as mais utilizadas, apresentando grande interesse na tecnologia de membranas.

As membranas orgânicas, são constituídas por um grande número de materiais poliméricos, onde podem ser categorizados em Polissulfona (PS), polietersulfona (PES), poliacrilonitrilo (PAN), fluoreto de polivinilideno (PVDF), polifenilsulfona (PPSU), polieterimida (PEI), acetato de celulose (CA) e poliamida (PA) (SALEH e GUPTA, 2016a).

De acordo com a sua morfologia, podem ser subdivididas em duas categorias: densas e porosas, tanto as densas como as porosas podem ser isotrópicas, ou seja, apresentam ou não as mesmas características morfológicas ao longo de sua espessura (BUONOMENNA, 2016).

As anisotrópicas apresentam uma camada seletiva, “peles”, muito fina na região superior, com aproximadamente 1 μm com poros muito pequenos ou densa (sem poros), onde é responsável pela seletividade, seguida de uma estrutura porosa de suporte, que tem como finalidade proporcionar resistência mecânica à “pele” e oferece pouca resistência ao transporte. As membranas isotrópicas integrais são definida quando ambas as regiões são constituídas por um único material. E as compostas, quando materiais diferentes são empregados no preparo de cada região (HABERT, BORGES e NOBREGA 2006). De acordo com a definição estabelecida pela IUPAC as membranas podem ser classificadas mediante ao tamanho de poro: Podem ser macroporosas com poros maiores que 50 nm, mesoporosa com poros de 2 a 50 nm e microporosa com poros menores que 2 nm (SALEH e GUPTA, 2016a).

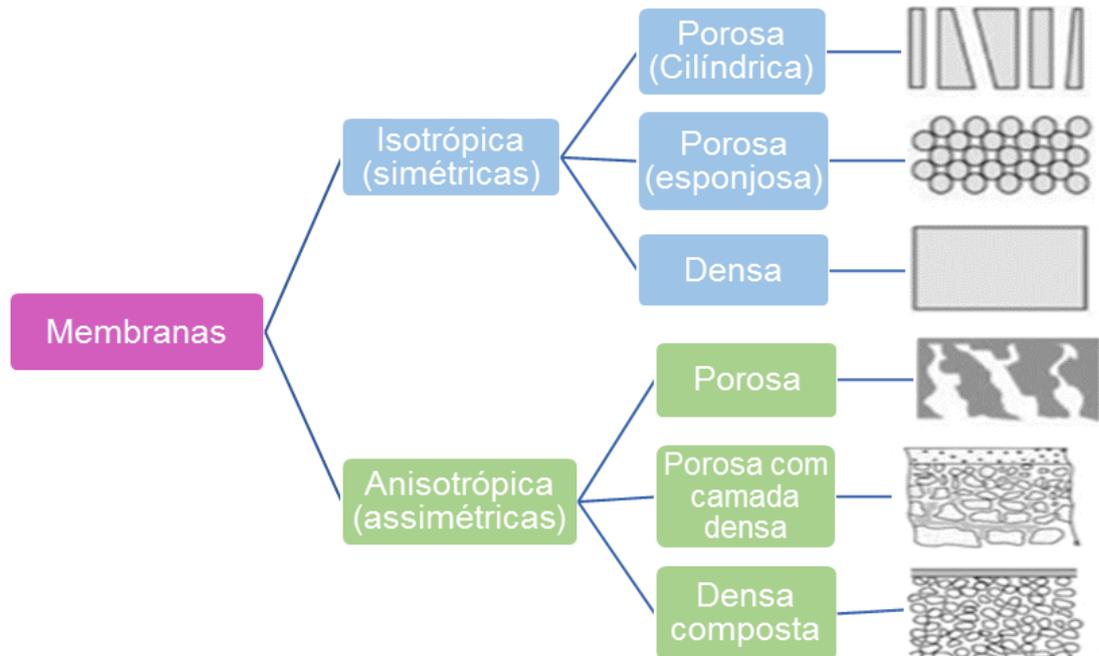
Com base na sua estrutura, podem ser homogêneas ou heterogêneas, grossas ou finas, e ainda podem ser passivas, ativas ou reativas, dependendo da capacidade da membrana alterar a natureza química das espécies permeáveis (GRAHAM, 1861; SURYA-MURALI, SANKARSHANA e SRIDHAR, 2013).

O desempenho de uma membrana é extremamente dependente de suas propriedades estruturais, tais como: tamanho de poro e morfologia; propriedades de superfície tais como carga e aspereza. A morfologia dos poros da membrana pode ser descrita diante da porosidade, na distribuição do tamanho dos poros e na tortuosidade dos poros em que a consiste (VITAL e SOUSA, 2013).

Membrana porosa consiste em fases contínuas de polímero e vazios que servem de passagens de transporte. Exemplos de membranas porosas são películas poliméricas porosas nas quais tanto a matriz polimérica como espaços vazios são contínuos (VITAL e SOUSA, 2013).

Ainda com relação a porosidade e distribuição de poros as membranas podem ser simétricas ou assimétricas, como pode ser observado na Figura 2.

FIGURA 2 - Representação dos diferentes tipos de morfologia de membranas sintéticas.



Fonte: VITAL e SOUSA, 2013.

Poros uniformes em toda sua estrutura caracterizam membranas simétricas. As membranas assimétricas apresentam poros sem uniformidades, o que significa que o tamanho dos poros varia em toda a sua estrutura (HABERT, BORGES e NOBREGA 2006).

Suas propriedades superficiais podem ser hidrofílicas e hidrofóbicas, fator importante para o funcionamento da membrana. Embora a adsorção seja energeticamente favorável sobre a área de superfície, quando hidrofílicas, são menos propensas a incrustações por compostos orgânicos e micro-organismos, devido à superfície hidrofílica ser coberta por uma camada fina de moléculas de água fracamente ligadas por pontes de hidrogênio (HADIDI e ZYDNEY, 2014). Já as membranas hidrofóbicas enfrentam uma maior resistência de barreira, que consiste em quebrar esta estrutura ordenada, o que atribui um aumento de energia ao sistema (DICKHOUT *et al.*, 2017).

As membranas podem adquirir diversas geometrias, com o objetivo de atender as diferentes características em sistemas hidrodinâmicos. Para uma boa eficiência no processo de separação por membranas (PSM), além de toda atribuição do material

utilizado para a síntese e a estrutura morfológica, a eficiência global do processo depende, também, das condições de escoamento e do projeto e tipo do módulo de permeado utilizado (HABERT, BORGES e NOBREGA 2006).

De maneira geral podem ser preparadas com módulos tubulares, planas e fibras ocas. Na literatura o termo módulo é atribuído para descrever a forma como a membrana é desenvolvida ou disposta no sistema de separação.

2.3.2 Mecanismos de separação por membranas (PSM)

Com a permeabilidade é possível quantificar o material que ultrapassa a parede da membrana e esse processo depende das condições de operação e das características da solução a ser filtrada. O aumento da temperatura pode favorecer o fluxo de permeado devido à redução da viscosidade da solução, além de promover o aumento da difusão através da membrana. No entanto, o aumento de temperatura deve respeitar os limites de estabilidade da membrana. Geralmente para membranas poliméricas são utilizadas temperaturas variando de 30 a 60°C ou em sistemas atérmicos, que garantam a integridade das membranas poliméricas.

O processo de separação por membranas pode ocorrer basicamente em duas formas, isso quando relacionados ao fluxo aplicado, que pode ser: em fluxo frontal (operação clássica), onde uma solução ou suspensão é alimentada e pressionada perpendicularmente contra a membrana. Neste processo de separação o permeado percola pela membrana e o soluto em suspensão são retidos na parede, onde ficam depositados na superfície da membrana, esse acúmulo pode ser traduzir como formação de depósito ou de uma “torta” de filtração, uma vez que a polarização aumenta. Na filtração tangencial, a solução escoia paralelamente à superfície da membrana enquanto que o permeado é percolado transversalmente à mesma, esse tipo de fluxo impede o acúmulo de material retido sobre a membrana, sendo mais atraente sua utilização em processo de separação (MULDER, 1991; CHAKRABARTY, GHOSHAL, e PURKAIT, 2010).

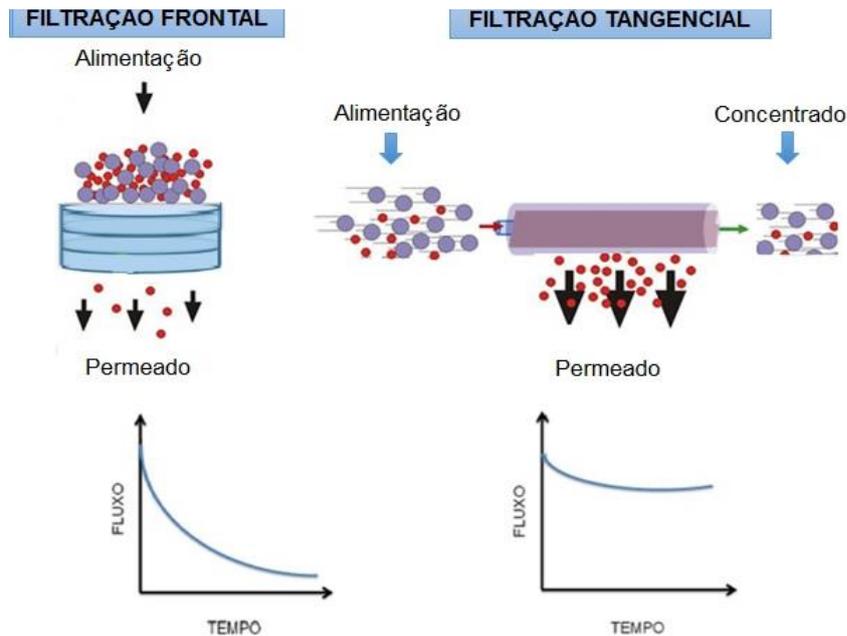
No sistema de filtração há a produção de duas correntes de efluentes: permeado, que é relativo a corrente que passa pela membrana, e nele estão contidas poucas ou nenhuma partícula maior que o tamanho médio de poros da membrana, e o concentrado corrente rica em partículas maiores, que são incapazes de permear a membrana (SINGH, 2015).

As forças motrizes mais comumente utilizadas para promover processos de separação por membranas são gradientes de pressão, de campo elétrico, ou ainda de potencial químico (DEL COLLE, FORTULAN e FONTES, 2011).

Como os processos de separação com membranas são em sua grande maioria atérmicos, os gradientes de potencial químico podem ser expressos em termos do gradiente de pressão e de concentração. O transporte das espécies presentes pode ocorrer tanto por convecção como pelo mecanismo de difusão, fator esse que está diretamente ligado à morfologia da membrana e à força motriz empregada, o mecanismo de separação que pode ocorrer também pela afinidade ou exclusão de partículas em relação ao tamanho de poros (DEL COLLE, FORTULAN e FONTES, 2011; HABERT, BORGES e NOBREGA 2006). Caso o gradiente de pressão seja utilizado como força motriz do transporte, o processo ocorre de maneira convectiva, este tipo é preferencialmente aplicado em membranas de microfiltração e ultrafiltração (BITTER, 1991).

Outra particularidade das membranas é que o fenômeno de polarização de concentração acontece de forma bastante rápida, provocando assim um decaimento do fluxo de permeado e na maioria dos casos, um decréscimo contínuo de fluxo com o tempo de operação. O decaimento do fluxo pode ser justificado pela própria polarização, como também por outros fenômenos como adsorção das moléculas na superfície da membrana, entupimento dos poros ou acúmulo das espécies na membrana, onde são denominados de "fouling", como consequência da diminuição de fluxo, normalmente o fluxo tangencial é bastante aplicado, pois apresenta uma tendência de fluxo constante, sem que haja uma queda de fluxo acentuada, esse comportamento é apresentado na Figura 3 (SINGH, 2006 e MULDER, 1991).

FIGURA 3 - Representação esquemática do processo de separação por membranas.



Fonte: Adaptado de JUDD, 2011; SALEH e GUPTA, 2016a.

Os processos de separação por membranas diferenciam-se em função do tamanho de poro das membranas (morfologia), pela força motriz empregada no sistema e o diâmetro médio das partículas presentes nos efluentes (material a ser retido). O processo que envolve a separação de moléculas em membranas poliméricas que depende basicamente de quatro princípios básicos: adsorção, peneiramento molecular, solubilidade-difusividade e fenômeno eletrostático.

O mecanismo de adsorção acontece com a correlação das interações hidrofóbicas do soluto e a membrana. Esta interação é propícia quando a superfície da membrana apresenta tamanho dos poros muito pequenos com sítios ativos ou em superfícies extremamente lisas levando uma maior rejeição, fenômeno que usualmente ocorre em membranas densas (PADAKI *et al.*, 2015).

Diante dos diversos mecanismos, diversas aplicações podem ser direcionadas para o processo de separação por membranas para vários segmentos da indústria podem ser exemplificados como pode ser observado na Tabela 2.

TABELA 2 – Quadro resumo dos principais processos de separação por membranas.

Processos	Tipos de Membranas	Força motriz	Material permeado	Material retido	Aplicação
Microfiltração	Microporosa 0,1 a 10 μm	ΔP (0,5 a 2 atm)	Água e sólidos dissolvidos	Material em suspensão e bactérias	Concentração de células; oxigenação de sangue; Esterilização bacteriana na indústria farmacêutica e clarificação de vinhos
Ultrafiltração	Microporosa 0,1 a 100 μm	ΔP (1 a 7 atm)	Água e sais dissolvidos	Coloides e macromoléculas	Remoção de proteínas, recuperação de pigmentos/óleo
Nanofiltração	< 2 nm	ΔP (5 a 25 atm)	Água, íons monovalentes e ácidos não dissociados.	Íons bivalentes, ácidos dissociados, moléculas de baixo peso molecular	Purificação de enzimas; biorreatores a membrana
Osmose Reversa	Membranas densas, solução e difusão.	ΔP (5 a 80 atm)	Água	Todo material solúvel ou em suspensão.	Dessalinização de água; produção de água ultrapura para fins farmacêuticos
Diálise	Microporosa de 10 a 100 nm	ΔC	Sais dissolvidos, gases dissolvidos.	Sangue	Hemodiálise
Eletrodiálise	Filmes poliméricos eletricamente carregados	ΔE 1- 2 v	Água	Íons	Concentração de soluções salinas e purificação de águas
Permeação de gases	Membranas densas, solução e difusão.	ΔP (6 a 70 atm)	Gases permeáveis e vapores.	Gases impermeáveis	Recuperação de hidrogênio separação de CO_2/CH_4 e fracionamento de ar
Pervaporação	Membranas densas	Pressão de vapor	Solventes permeáveis e micro-solutos	Solventes e micro-solutos impermeáveis.	Desidratação de álcoois

Fonte: HABERT, BORGES e NOBREGA 2006; BAKER, 2004; PADAKI *et al.*, 2015.

Na separação por peneiramento molecular, o processo de separação ocorre geralmente em membranas porosas, em que se baseia no conceito de permeação por uma diferença de tamanho de moléculas, presentes na corrente de alimentação, as pequenas moléculas passam através dos poros, enquanto que as moléculas maiores

são retidas na membrana, e então, a seletividade é determinada pela relação entre tamanho molecular e tamanho de poro (PAUL, 2010).

No mecanismo de solubilidade-difusividade dos materiais, o processo de separação é baseado na diferença de solubilidade e difusividade dos materiais com relação a membrana utilizada. No mecanismo eletroquímico ocorre pela diferença de cargas iônicas das espécies no qual serão separadas e o mecanismo é baseado na interação de espécies (MULDER, 1991; FALCO, MARRELLI e IAQUANIELLO, 2011).

2.3.3 Membranas poliméricas e compósitas destinadas ao tratamento de efluentes líquidos contendo óleo/água

O óleo é uma classe de poluentes com baixa afinidade com a água. Sua remoção de águas residuais é extremamente desafiadora o que envolve a procura de diferentes tecnologias e tratamentos (PINTOR *et al.*, 2016). Como a maioria dos poluentes desta classe possui baixa biodegradabilidade, os seus despejos no meio ambiente por meio de águas residuais ocasionam impactos na biosfera (WAHI *et al.*, 2013), afetando a vida aquática (ROQUES e AURELLE, 1991), como também podem danificar estações de tratamento, causando entupimento de tubulações. Além disso, a presença de matéria orgânica oleosa em águas residuais pode ser indicativa da ocorrência de micropoluentes tóxicos, especialmente aqueles que são de natureza hidrofóbica. Elevadas concentrações de benzeno, tolueno e xileno têm sido associadas com as descargas de águas residuais da refinaria de petróleo (PADAKI *et al.*, 2015).

Pelas razões acima mencionadas, as águas residuais contaminadas por óleo não podem ser descarregadas diretamente no ambiente nem reutilizadas com altos índices de contaminantes.

Selecionar uma membrana polimérica para uma determinada tarefa não é tão simples, porque o polímero tem que ter a afinidade direta e tem que suportar o ambiente da separação. As membranas poliméricas podem ser sintetizadas puras, constituídas apenas de polímeros ou a partir de misturas (híbridos) com compostos para melhorar o desempenho da membrana (DICKHOUT *et al.*, 2017). As membranas poliméricas podem ser feitas tanto densas como porosas, dependendo da aplicação. Podem ser submetidas a modificações à superfície com o objetivo de melhorar a funcionalidade da membrana (KHULBE, FENG e MATSUURA, 2010).

De acordo com a literatura consultada o desenvolvimento de membranas poliméricas com misturas de materiais estão sendo desenvolvidas por diferentes rotas de sínteses e exibem diferentes sistemas de separações. As membranas quando desenvolvidas com a finalidade de remoção de efluentes oleosos, incorporar novos materiais é visar uma melhoria nas propriedades estruturais, mecânicas e química como também, melhorar o fluxo e diminuir a ação de incrustação. Tal efeito pode ser obtido pela introdução de nanopartículas inorgânicas, as argilas (montmorilonita), que são amplamente utilizadas na preparação de nanocompósitos de polímero. Sua estrutura em camadas possibilitar modificações com agentes orgânicos, atribuindo especificidade a remoção de orgânicos, como também uma melhor interação entre as nanopartículas e as cadeias poliméricas, uma vez que as plaquetas dos minerais de argila são unidas por forças de Van der Waals e podem ser facilmente dispersos, em que o polímero pode ser intercalado sobre as camadas dos minerais da argila deslaminadas (PINTOR *et al.*, 2016; ANADÃO, WIEBECK e VALENZUELA-DÍAZ, 2011; GHAEMI *et al.*, 2011).

Devido ao avanço de estudos em membranas poliméricas destinadas no tratamento de água, pesquisadores vem investigando o efeito da adição de partículas na morfologia e propriedades térmicas, mecânicas e hidrofílicas, bem como no desempenho das membranas poliméricas compostas de híbridos. Li, Zhu e Luo, (2016) realizaram um estudo comparativo de membranas tubulares sintetizadas com fluoreto de polivinilideno modificado com nanopartículas de alumina, o que melhorou a hidrofílicidade, quando comparada com a membrana sem nanopartículas. A membrana modificada apresentou um fluxo duas vezes maior que a membrana não modificada, com uma rejeição de óleo de 98% e após a lavagem o fluxo foi recuperado para 90%, isso com água pura e 100% quando a membrana foi lavada com uma solução de surfactante com pH 10.

Monticelli *et al.*, (2007) relataram melhorias na permeabilidade das membranas poliméricas misturadas com argilas organofílicas. As membranas desenvolvidas apresentaram um fluxo melhor e mudanças significativas na hidrofílicidade.

Chen *et al.*, (2009) modificaram membranas de polietersulfona com copolímero anfifílico Pluronic com efeito de aumentar a hidrofílicidade superficial das membranas, o que resultou em uma elevação de fluxo de permeado e uma melhor propriedade de anti-incrustação, quando comparado com a membrana pura, observaram que ao

e elevar a concentração de Pluronic de 0 a 20%, poderia aumentar o fluxo da solução de alimentação oleosa de 42,77 para 82,98 L.m²h⁻¹ com uma rejeição de óleo de 93%.

Leal *et al.*, (2009) desenvolveram membranas tubulares de polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM) pelo método de sinterização em 200°C em diferentes tempos de sinterização (60, 75 e 90 minutos). Avaliaram o efeito da modificação superficial com adição de um plasma de metano. Como resultados, as membranas apresentaram uma redução de poros e conseqüentemente um decaimento de fluxo de permeado, esse efeito foi perceptível às membranas com maior tempo de sinterização.

Alonso *et al.*, (2009) desenvolveram membranas compostas de nanocompósitos de poliuretano e argila montmorilonita em solução destinadas aplicação em barreira de gás. A argila foi modificada com diversos surfactantes e intercalada na matriz de poliuretano. A síntese da argila resultou em uma propriedade de barreira relativamente melhor, sugerindo que a dispersão das partículas de argila é um fator importante. A permeabilidade experimental comparando com os modelos fenomenológicos, que preveem a permeabilidade eficaz dos sistemas de polímero/argila em função da concentração de argila, levou ao resultado de baixos valores para membranas de poliuretano quando comparadas com membranas com argila.

Chakrabarty, Ghoshal e Purkait (2010) desenvolveram quatro membranas de polissulfona constituídas com polivinilpirrolidona e polietilenoglicol, aplicadas com fluxo tangencial no tratamento de água produzida sintética e água produzida real e verificaram que todas atingiram os padrões de descartes de efluentes, porém, quando as membranas de polissulfona foram testadas no efluente real o fluxo foi afetado em 43%, como também a rejeição foi menor (77,5% para água produzida real e 94,4% para água produzida sintética). Esse decaimento os autores atribuem para a distribuição e tamanho de partículas de óleo.

Madaeni, Gheshlaghi e Rekabdar (2013) produziram membranas de polissulfona de microfiltração e ultrafiltração na remoção de água produzida sintética e real. Observaram que todas as membranas mostraram uma rejeição em cerca de 95%, mas as membranas de ultrafiltração obtiveram um desempenho ligeiramente melhor em termos de fluxo e rejeição de óleo. Novamente, os testes com água sintética apresentaram um declínio de fluxo menor do que os experimentos com efluente real, indicando a complexidade deste fluxo de resíduos.

Recentemente Zhu, Tu e Wee (2014) aplicaram a utilização de membranas de fluoreto de polivinilideno e fibra ocas com características hidrofílicas e oleofílicas destinadas a separação de três tipos de óleos, e observaram uma eficiência mínima de 70%.

Pagidi *et al.*, (2014) compararam membranas de polissulfona modificadas pela adição de aditivos poliméricos (polivinilpirrolidona (PVP), polieterimida (PEI), polietilenoglicol (PEG) e polietersulfona (PES), na remoção de água produzida. E verificaram que a membrana constituída de (PVP) provou ser a melhor na remoção de óleo de emulsões mantendo um alto fluxo quando comparada com as demais membranas.

Medeiros *et al.*, (2014) avaliaram a permeabilidade de membranas microporosas constituídas de poliamida 6 e argila bentonítica na reparação de efluentes oleosos em emulsão. Todas as membranas testadas no processo de separação de emulsões de óleo em água, em especial às compostas por argilas, obtiveram uma redução significativa da concentração de óleo no permeado, evidenciando que estas apresentam um grande potencial para serem aplicadas na separação água/óleo.

Gomes *et al.*, (2015) avaliaram as condições de síntese de membranas tubulares com a mistura de polímero, o polietileno de ultra alto peso molecular PEUAPM e o polietileno de alta densidade PEBD, sinterizados à 200 e 220°C durante 90 e 120 minutos, como também o revestimento interno das membranas com argila organofílica na composição de 0 a 5% em massa. As membranas desenvolvidas nestas condições apresentaram microporos e o melhor desempenho foi evidenciado na membrana sinterizada a 220°C durante 120 minutos e revestida com 5% de argila organofílica.

Muppalla, Jewrajka e Reddy (2015) avaliaram membranas de ultrafiltração de polisulfona em diversas soluções e apresentaram índices de rejeição de 22-37% em NaCl, 33-44% de MgSO₄, 20-36% de MgCl₂ e 45-61% de Na₂SO₄, e verificou que a rejeição de micropoluentes orgânicos foi diminuída de acordo com o aumento da sua hidrofobicidade, a eficiência das membranas para remoção de óleo foi em torno de 95%.

Pode ser concluído a partir destes artigos, que vários fatores desempenham um papel importante na aplicação das membranas para tratamento de efluentes oleosos. A composição do fluxo de alimentação, o pré-tratamento do efluente oleoso

ou adição de misturas de materiais em matrizes poliméricas e condições de operações e funcionamento, influenciam o desempenho do sistema. Isso mostra que, para cada situação, uma abordagem diferente pode ser necessária.

2.3.3.1 *Métodos de obtenção de membranas poliméricas microporosas*

O protocolo de elaboração é um fator primordial para preparação de membranas microporosas, seja simétrica ou não. Os métodos de preparação destes materiais são divididos em quatro principais grupos: Sinterização de particulados, estiramento a quente, gravação (*Track-Etching*) e inversão de fases (PORTER, 1990; HABERT, BORGES e NOBREGA, 2006; SALEH e GUPTA 2016b).

Normalmente o método de estiramento é realizado em polímeros semicristalinos de filmes homogêneos, em que o estiramento é efetuado perpendicularmente à direção de extrusão. Este procedimento acarreta pequenas fissuras no filme polimérico proporcionando a obtenção de poros relativamente uniformes com diâmetro de 1 a 10 μm , geralmente utilizados para materiais de filmes poliméricos homogêneos na aplicação de microfiltração.

Para obtenção de membranas de poros cilíndricos e diâmetros uniformes utiliza-se o método por Gravação (*track-etching*). Esta técnica consiste em proporcionar ao filme polimérico denso a um bombardeamento de partículas nucleares carregadas, submetidos a um reator nuclear, seguido de um tratamento com solução cáustica, e são utilizados também para filmes poliméricos homogêneos, com tamanhos de poros de 0,02 a 10 μm destinados a microfiltração.

Na metodologia de Inversão de fase 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 material não solvente é absorvido pela solução e é difundido ao longo da espessura do mesmo, proporcionando uma separação de fases no sistema polimérico, originando a estrutura e os poros. O processo de separação pode ser aplicado em microfiltração, ultrafiltração e esterilização.

Na metodologia de sinterização existe uma fusão incipiente de pós de partículas e nanopartículas com granulometria controlada, pode ser utilizada na produção de membranas poliméricas, cerâmicas e metálicas (LEAL, 2009; CUNHA *et al.*, 2014). Normalmente, os materiais são comprimidos em placas ou moldes e

sinterizados abaixo da temperatura de degradação do material. O método produz membranas porosas contendo nanopartículas com estrutura microporosa e uma distribuição de tamanho de poro irregular. A porosidade final da membrana vai depender do material, da granulometria, da temperatura e do tempo de residência nesta temperatura e da pressão aplicada no molde. Esta técnica pode desenvolver poros com diâmetros de 0,2 a 20 μm destinados a microfiltração. O método de sinterização elimina o uso de solventes que conseqüentemente reduz o custo e evita problemas ambientais.

2.4 POLIETILENO DE ULTRA ALTO PESO MOLECULAR (PEUAPM)

O polietileno de ultra alto peso molecular (PEAPM) é um dos polímeros termoplásticos bastante atraentes na comunidade científica, devido as suas propriedades físicas e mecânicas, tais como, boa resistência à corrosão, elevada resistência à abrasão e inércia química, boa resistência ao impacto, como também, resistência a radiação (WYPYCH, 2012; KURTZ, 2009; KURTZ, 2016). Comumente utilizado em aplicações médicas por apresentar boa biocompatibilidade (por exemplo em próteses de quadril e joelhos), além de sua alta resistência mecânica, baixa fadiga e desgaste (KATTI, 2004). Atualmente vem sendo utilizado em síntese de membranas poliméricas, em que podem ser obtidas por sinterização (TRUSS *et al.*, 1980; LEAL *et al.*, 2009; GOMES *et al.*, 2015).

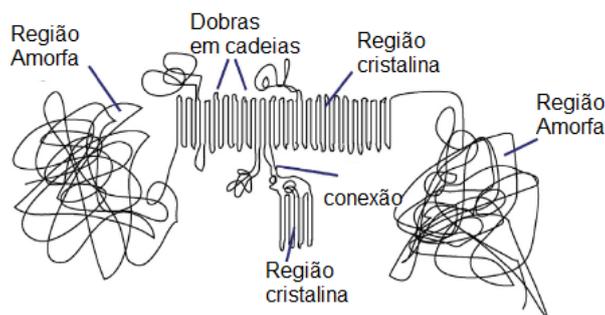
Os polietilenos são polímeros obtidos através da polimerização do gás etileno. A fórmula química genérica para o polietileno é $-(\text{C}_2\text{H}_4)_n-$, em que n é o grau de polimerização.

A polimerização do polietileno acontece na presença de catalisadores sob determinadas condições de pressão e temperatura. E de acordo com a quantidade e tamanho das ramificações e distribuição molecular, pode originar uma diversidade de tipos de polietilenos: polietileno de alta densidade (PEAD), polietileno de média densidade (PEMD), polietileno de baixa densidade (PEBD), polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM) (MATSUI, MUNARO e AKCELRUD, 2011). A variação de densidade é resultante da estrutura cristalina, que afeta diretamente as propriedades mecânicas, térmicas e químicas. Dessa forma reduzindo a cristalinidade do polietileno, reduz-se as diversas propriedades.

O polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM) é um polímero sintético composto por cadeias parafínicas, lineares e ramificadas, cuja massa molar é igual ou superior a $2,5 \times 10^6 \text{ g.mol}^{-1}$ (KURTZ, 2016). Devido a sua massa molar extremamente elevada apresenta propriedades únicas, como altíssima resistência à brasão e ao impacto e baixo coeficiente de fricção, podendo ser considerado um plástico da engenharia (BITTENCOURT *et al.*, 2009). Como consequência de sua alta viscosidade no estado fundido em temperatura de processamento o PEUAPM, não pode ser processado por fusão, moldagem por injeção ou extrusão convencional, podendo ser processado pela técnica de pó, que geralmente envolve a compactação a frio seguido por sinterização (MANTUANO e GOMES, 1994).

O PEUAPM possui como característica morfológica uma cadeia com mais de um quilômetro de comprimento, como pode ser visualizado na Figura 4. É um polímero semicristalino, pois sua estrutura molecular apresenta regiões amorfas (desordenadas) como cristalinas (ordenadas), essa organização estrutural do polietileno de ultra alto peso molecular não é estática e quando aplicado a temperatura elevada a estrutura torna-se móvel (KURTZ, 2016). As ligações C-C propiciam dobras na cadeia, que permitem que a molécula se comunique com as regiões cristalinas, amorfas e as demais regiões.

FIGURA 4 – Representação gráfica das características morfológicas do PEUAPM.



Fonte: KURTZ, 2016.

A abrangente utilização do polietileno de ultra alto peso molecular justificam a procura contínua em métodos que visam melhorar ainda mais suas propriedades aliadas com a comportamento mecânico e/ou térmico. Como por exemplo, a mistura de PEUAPM com outros polímeros, partículas de minerais ou adição de agentes de

reforços (BELOSHENKO *et al.*, 2013). Vários estudos têm sido desenvolvidos com a incorporação de materiais de enchimento, as fibras e os nanotubos de carbono (AMOLI, RAMAZANI e IZADI, 2012).

Em virtude de aumentar a rigidez e resistências de vários termoplásticos, pequenas quantidades relativas (<3% em peso) de partículas inorgânicas, como: sílica, óxido de titânio, carbonato de cálcio, argilas ou materiais com dimensões na escala nanométrica, vem sendo utilizadas (DORIGATO, DZENIS e PEGORETTI, 2013).

Zhang *et al.*, (2003) observaram que ao introduzir um teor de 0,75% em volume de partículas de nano-sílica em compósitos de polietileno de alta densidade preparados por fusão, resultou em um aumento na rigidez à tração e ao impacto do compósito, melhorando assim a matriz polimérica.

A escolha deste material polimérico (PEUAPM) no desenvolvimento de membranas é feita com base nas propriedades incomuns e desejáveis do material, como elevada durabilidade, em condições ambiente e sub-ambiente, já que o PEUAPM é praticamente inerte quando em contato com diversas substâncias, por possuir elevada resistência química, isso devido a sua natureza apolar, sofrendo desgastes apenas por solventes aromáticos ou halogenados e oxidantes fortes como ácido nítrico (COUTINHO, MELLO e LUIZ, 2003; BRASKEM, 2016a).

2.5 NANOCOMPÓSITOS ARGILA/POLÍMERO

A busca por novos materiais que visam melhorar as propriedades existentes motivam as pesquisas em indústrias, universidades e instituições tecnológicas no mundo. O desenvolvimento de nanocompósitos por matrizes poliméricas e argilas organofílicas destacam-se entre as tecnologias mais promissoras que visam superar as limitações dos compósitos convencionais (PASSADOR, RUVOLO-FILHO e PESSAN, 2017).

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). Os componentes de um nanocompósito podem ser de natureza inorgânica/inorgânica, inorgânica/orgânica ou ainda orgânica/orgânica (ESTEVES, BARROS-TIMMONS e TRINDADE, 2004)

As cargas inorgânicas comumente utilizadas na síntese de nanocompósitos de polímeros pertencem a uma família de filossilicatos 2:1, em que possuem uma estrutura com duas folhas tetraédricas e uma folha octaédrica. Entre as mais utilizadas na síntese de nanocompósitos estão as montmorilonitas, esmectitas e vermiculitas (RAY e OKAMOTO, 2003; KOTAL e BROWMICK, 2015). A utilização de nanocompósitos à base de montmorilonita atribuem melhorias as propriedades ópticas, exibindo uma maior transparência no material quando equiparados aos compósitos tradicionais, efeito atribuído uma vez que, as camadas de montmorilonita têm espessura inferior ao comprimento da luz visível, e quando adequadamente orientadas não desviam ou refletem luz, característica requeridas na área de embalagem (PAIVA, MORALES e VALENZUELA-DIAZ 2008a). Vaia *et al.*, (1995) analisaram por meio de UV/visível de PVA puro e de nanocompósitos PVA/MMT com cargas de 4 e 10% de argila, em que demonstraram que a presença de argila não alterou os espectros de transmissão na região visível, mantendo a alta transparência do PVA puro. Características que também foram apresentadas por vários outros polímeros apresentando transparência óptica depois da preparação de nanocompósito polímero/argila.

Oliveira *et al.*, (2015) mencionam que a incorporação de pequenos teores de até 5% de nanocargas de argila ao polímero pode levar a melhorias nas propriedades mecânicas, térmicas, de barreira e na inflamabilidade, esta magnitude antes só era alcançada em compósitos convencionais, quando preparados com teores de carga bem mais elevados (20-50%).

Em alguns casos, o polímero ou argila não são compatíveis quimicamente e assim, para a formação do nanocompósito, há a necessidade de modificação química destes materiais. Duas técnicas comumente utilizadas são o emprego de agente compatibilizante e a modificação da argila pelo processo de organofilização (ANADÃO, WIEBECK e VALENZUELA-DÍAZ, 2011).

A modificação da argila para preparação de nanocompósitos polímero-argila, contribui, também para melhorar outras propriedades como: maior estabilidade térmica, resistência mecânica com o aumento do módulo de elasticidade, química tornando resistente a solventes orgânicos e redução da permeabilidade a gases e a líquidos (PAUL e ROBERSON, 2008; NGUYEN e BAIRD, 2006; CUI *et al.*, 2015, PAVLIDOU e PAPASPYRIDE, 2008, FELDMAN, 2013; KALAVASAN e SHAFI, 2017).

Ressaltando que estas vantagens podem ser alcançadas com quantidades mínimas (1 a 5%) em massa de argila organofílica (TAN e THOMA, 2016).

O conjunto de vantagens diante das propriedades alcançadas pelos nanocompósitos obtidos a partir da adição de argilas organofílicas em matrizes poliméricas, implica na crescente utilização em diferentes aplicações industriais tais como: embalagens alimentícias, componentes da indústria automotiva, tanques de combustíveis resistentes a ataques químicos e cabos elétricos revestidos com material retardante de chama (MOTA, 2015).

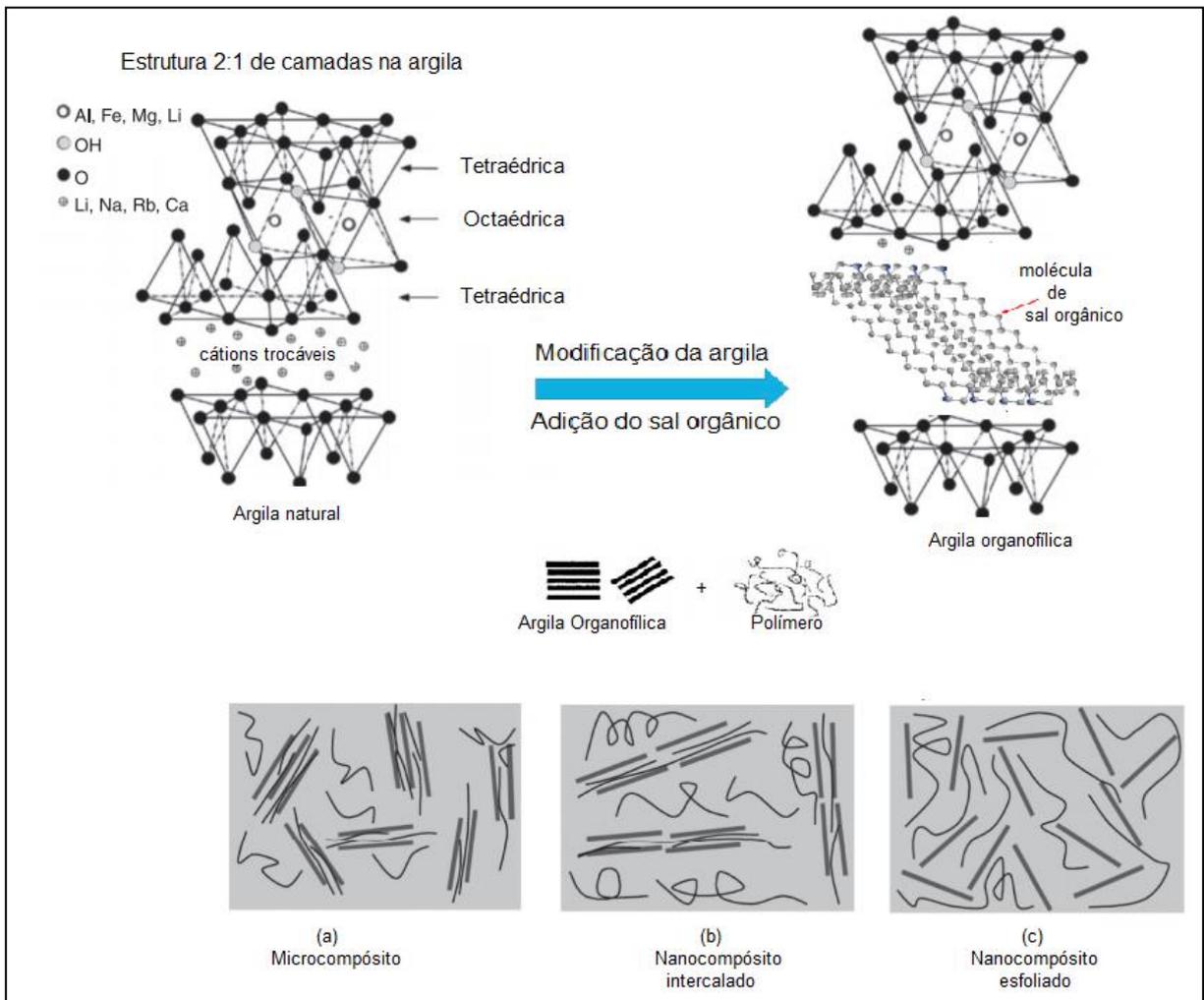
2.5.1 Estrutura dos nanocompósito poliméricos

Para se obter nanocompósitos com propriedades otimizadas, as lamelas de argila devem ser dispersas preferencialmente na matriz polimérica. E de acordo com a natureza dos materiais empregados (tipo da argila, o íon orgânico introduzido e o polímero) e também o método de obtenção. O excelente desempenho da argila como reforço na matriz é determinado pela elevada área superficial das partículas da argila. O revestimento com agente tensoativo tais como, sais quaternários de amônio, ajuda a melhorar a compatibilidade e, portanto, proporcionar uma forte interação interfacial entre as cadeias de argila e polímero, favorecendo a dispersão da argila na matriz (VASSILIOU, CHRISAFIS e BIKIARIS, 2010; BHOWMICK *et al.*, 2011; MARTINO *et al.*, 2017). Outro efeito dos agentes tensoativos é evitar possíveis aglomerações de partículas de argilas, e assim para produzir nanocompósitos poliméricos mais estruturados (PATEL *et.al.*, 2010).

Todos esses fatores podem ocasionar três principais estruturas de nanocompósitos. De acordo com o grau de dispersão da argila é possível obter vários tipos de morfologia: microcompósito ou agregado, intercalado e esfoliado.

A Figura 5 ilustra as diferentes estruturas obtidas quando uma argila organofílica é misturada com um polímero (ABEDI e ABDOUS, 2014).

FIGURA 5 - Esquema do processo de organofilização e os três principais tipos de nanocompósitos obtidos resultantes da interação da argila com a matriz polimérica.



Fonte: adaptado de SALEH e GUPTA, 2016a; TAN e THOMA, 2016.

Na estrutura de microcompósito ou agregada, os tactóides, que são partículas formadas pela sobreposição de camadas (também chamadas de lamelas) da argila estão bem distribuídos na matriz polimérica, mas as camadas de argila simples não são delaminadas, não há uma a intercalação do polímero nas lamelas, que pode ser observado na Figura 5 (a). A dispersão incompleta gera regiões ricas em polímero puro (LEBARON, WANG e PINNAVAIA 1999). Esses materiais não são denominados de nanocompósitos, são nomeados de compósitos em que a argila fica depositada em camadas empilhadas, como aglomerados, por toda matriz polimérica, e possui propriedades relativamente iguais as mesmas de um polímero convencional reforçado com argila organofílica, o que prevê pouca ou nenhuma melhoria das propriedades (ABEDI e ABDOUSS, 2014; PASSADOR, RUVOLLO-FILHO e PESSAN, 2017).

Na estrutura intercalada (Figura 5 b), os tactóides (lamelas) da argila são delaminados até certo ponto, assim, as correntes de polímero podem difundir-se nas camadas de argila, o produto final pode ser chamado de nanocompósito intercalado. Nessa estrutura a dispersão não acontece por completa, originando regiões com muita e pouca concentração de reforço, devido ao aglomerado de camadas intercaladas com os cátions orgânicos e/ou polímeros (LEBARON, WANG e PINNAVAIA, 1999; TAN e THOMA, 2016).

Na Figura 5 (c) encontra-se ilustrado o nanocompósito de estrutura esfoliada ou delaminada, neste tipo de nanocompósito os tactóides de argila são completamente separados em plaquetas de camada única, que estão homogeneamente dispersas na matriz, orientando-se aleatoriamente e podendo estar separadas por dezenas de nanômetros (RAY e OKAMOTO, 2003; TAN e THOMA, 2016). A estrutura esfoliada é o estado mais desejável, uma vez que pode proporcionar excelentes propriedades térmicas e mecânicas com baixos percentuais de massa de argilas. No entanto, a maioria dos nanocompósitos desenvolvidos com polímero e argila, apresentam estruturas entre intercalado e esfoliado (CHOUDALAKIS e GOTSIS, 2009).

2.5.2 Métodos de obtenção dos nanocompósitos polímero/argila

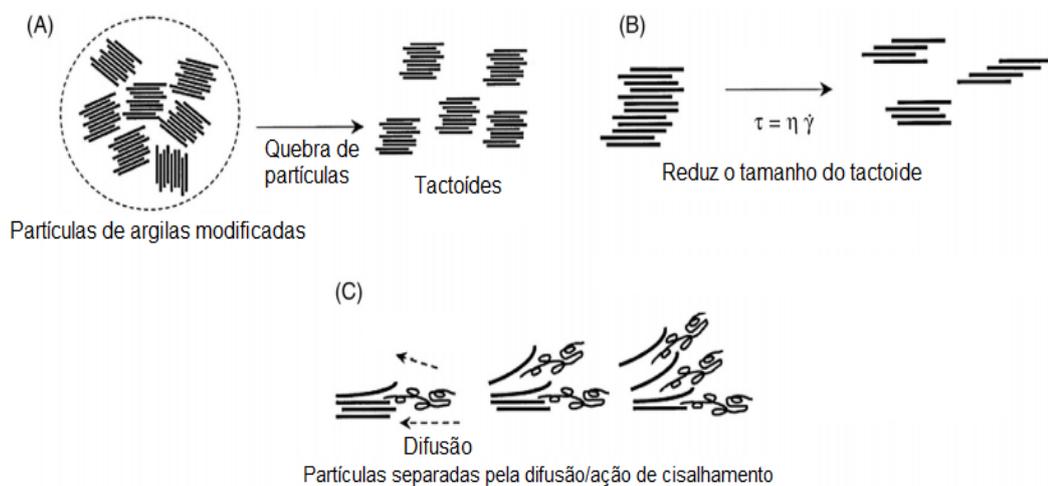
Em geral, três estratégias principais podem ser utilizadas para preparação de nanocompósitos polímero-argila: Intercalação do polímero por dispersão em solução, intercalação por derretimento (fusão) e a polimerização *in situ* (ANADÃO, 2012; PASSADOR, RUVOLLO-FILHO e PESSAN, 2017).

Quando um polímero é intercalado em solução, a argila organicamente modificada e o polímero são dispersos num solvente polar orgânico. Os silicatos em camadas podem ser facilmente dispersos, em um solvente apropriado. O polímero dissolve-se no solvente e depois é absorvido nas camadas do silicato expandido e, quando o solvente é evaporado, as camadas se formam numa estrutura intercalada com o polímero, formando uma estrutura multicamadas. A seleção de um solvente adequado é um critério para a obtenção do nível desejado de esfoliação de uma argila organofílica (ALEXANDRE e DUBOIS, 2000; RAY e OKAMOTO, 2003).

Na metodologia por fusão, a argila é misturada ao polímero em estado fundido. Durante a mistura no estado fundido, a deformação que o polímero exerce sobre a

argila depende do seu peso molecular. Níveis elevados de esforço de cisalhamento ajudam reduzir o tamanho das partículas de argila, que auxilia o processo de intercalação e/ou esfoliação (PASSADOR, RUVOLO-FILHO e PESSAN, 2017; FORNES *et al.*, 2001). O mecanismo proposto para a ação do fluxo de cisalhamento durante a esfoliação da argila modificada em intercalação por fusão é mostrado na Figura 6.

FIGURA 6 - Efeito do cisalhamento sobre a intercalação e/ou esfoliação de argila organofílica durante a metodologia por fusão.



Fonte: Adaptado de PASSADOR, RUVOLO-FILHO e PESSAN, 2017.

Inicialmente, partículas quebram para baixo e pilhas de tactóides que se dispersam através da matriz, como mostrado na Figura 6 (a). A transferência de deformação do polímero para estes tactóides leva a um cisalhamento mais forte, que quebra esses tactóides em pilhas menores (Figura 6 (b)). Finalmente, as camadas individuais são separadas através de uma combinação de cisalhamento e difusão das cadeias de polímero nas galerias. Esta etapa depende fundamentalmente do tempo e da afinidade química entre o polímero e a argila (Figura 6 (c)) (FORNES *et al.*, 2001).

Um terceiro método de preparação é a polimerização *in situ*. O processo consiste em inserir um monômero apropriado na argila organofílica antes do processo de polimerização. As camadas da argila organofílica são “inchadas” em um líquido monomérico ou solução de monômero para assegurar que o polímero se forme entre as camadas da argila e, portanto, forças a intercalação ou esfoliação (RAY e OKAMOTO, 2003; ABEDI e ABDOUS, 2014). A polimerização pode ser iniciada pelo aquecimento ou radiação, pela fusão de um iniciador apropriado, tal como um iniciador

orgânico ou um catalisador fixo, dentro da camada, antes do passo de preenchimento por monômero. A cadeia cresce nas galerias da argila, desencadeando a formação de nanocompósito intercalado ou esfoliado (PINNAVAIA e BEALL, 2000; ALEXANDRE e DUBOIS, 2000; RAY e OKAMOTO, 2003; AJAYAN, SCHADLER e BRAUN, 2003; ANADÃO, 2012).

De acordo com a reação, obtenção e a técnica de polimerização empregada os polímeros podem ser denominados em diversos grupos. Fatores que alteram de forma significativa as características do polímero produzido. A Literatura consultada menciona quatro técnicas industriais empregadas na polimerização de um monômero em função do tipo de reação que podem ser: a polimerização em massa, em dispersão, em suspensão e em emulsão (MACHADO, LIMA e PINTO, 2007; WINSLOW & MATREYEK, 1951; DOWDING & VINCENT, 2000; YUAN, KAFAS e RAY, 1991).

Existem várias técnicas de síntese de nanocompósitos, porém, neste trabalho será abordada especificamente a polimerização *in situ* em suspensão (GIANNELIS, KRISHNAMOORTI e MANIAS, 1999; KIM *et al.*, 2002).

2.6 POLIMERIZAÇÃO EM SUSPENSÃO

No sistema de polimerização em suspensão, um ou mais monômeros apresentam-se dispersos normalmente em água, contendo um iniciador solúvel na fase orgânica. Essas espécies são dispersas numa fase aquosa contínua por uma combinação sob forte agitação, para manter o monômero na forma de gotículas e uso de pequenas quantidades de agentes de suspensão (estabilizantes). Em que serão lentamente convertidas de um estado líquido de alta mobilidade para uma mistura altamente viscosa (conversão entre 20 e 60%) e, finalmente, para uma partícula de polímero rígida e esférica com diâmetros variando entre 50 μm a 500 μm . A adição dos estabilizantes impedem a coalescência das gotas orgânicas suspensas na fase aquosa, estabilizando a gota de polímero, e devem ser adicionadas em pequenas quantidades, pois influencia no tamanho e na forma das partículas (KOTOULAS e KIPARISSIDES, 2007). Um dos desafios da técnica de polimerização em suspensão é prevenir a aglomeração da fase orgânica (YUAN, KAFAS e RAY 1991; MACHADO, LIMA e PINTO, 2007).

Winslow e Matreyek (1951); Kotoulas e Kiparissides (2007) mencionam que o uso de do poli (álcool vinílico) (PVA) com grau de hidrólise de 80-90% como agentes estabilizantes no processo de polimerização em suspensão, resulta na formação de um produto com um maior grau de esfericidade, formando uma camada espessa e resistente na interface água/monômero e apresenta menor tendência de ser desorvido (JAHANZAD, SAJJADI e BROOKS, 2005).

Dowding e Vincent (2000) relatam em seu artigo que a polimerização ocorre dentro das gotas de monômero, e para que a reação ocorra é necessário o uso de um iniciador solúvel na fase orgânica e que frequentemente é ativado por temperatura, como por exemplo, o peróxido de benzoíla (BPO) e o azobisisobutironitrila (AIBN).

Diversos autores catalogam as vantagens e desvantagens do uso da técnica de polimerização em suspensão, dentre as principais vantagens pela escolha da técnica são: o fácil controle de temperatura; baixa viscosidade na fase dispersa; baixa impureza e baixo custo de separação, isso quando comparado com outras técnicas em emulsões e formação de produtos na forma particulada ou esféricas na forma de “pérolas” (MACHADO, LIMA e PINTO 2007; VILLANOVA *et al.*, 2012). Dentre as desvantagens é possível relacionar: aderência do polímero nas paredes do reator e todo sistema operacional, baixa produtividade quando comparado com o sistema em massa-suspensão e problemas com tratamento do efluente, uma vez que a água utilizada precisa ser tratada de maneira correta (ALBRIGHT e BILD, 1975; YUAN, KAFAS e RAY, 1991).

2.7 PROPRIEDADES DOS NANOCOMPÓSITOS

Os polímeros de uso geral são caracterizados por serem utilizados em aplicações de baixo custo devido à facilidade de processamento e baixo nível de exigência mecânica. Uma forma de agregar valor a estes materiais como visto anteriormente, diversas propriedades são modificadas no desenvolvimento de nanocompósitos.

Os nanocompósitos polímero/argila são materiais com excelentes propriedades mecânicas, devido à barreira imposta pelas camadas de argilas à movimentação das moléculas do polímero. As propriedades mecânicas mais importantes são tração, compressão, flexão e fratura (ANADÃO, 2012). A melhoria dessas propriedades foi

observada por vários pesquisadores (BARBOSA *et al.*, 2006; LOTTI *et al.*, 2008; JUNGES *et al.*, 2009).

Melo *et al.* (2014) avaliaram as melhorias de resistência ao impacto dos nanocompósitos desenvolvidos ao adicionar diferentes percentuais de argila (2,5 e 5%) e observaram que os melhores valores foram alcançados com 2,5%. Alguns estudos relatados na literatura mencionam que o uso excessivo de argila diminui o desempenho esperado. Zhang e Wilkie (2006) concluíram que, conforme era aumentado o percentual de carga de argila ocasionou uma diminuição na resistência mecânica tanto no polietileno quanto no polipropileno, decréscimo este que foi atribuído ao efeito da diminuição da plasticidade que surgiu no material.

Yilmazer e Ozden (2006) verificaram as propriedades mecânicas de Poli (Estireno)/MMT obtidos por polimerização *in situ*, de um modo geral apresentaram maiores aumentos na resistência à tensão, no módulo de elasticidade, na tensão à ruptura e na resistência ao impacto. Foi observada uma melhoria das propriedades até uma determinada concentração de MMT, havendo degradação para concentrações mais elevadas de MMT. Shokrieh, Kefayati e Chitsazzadeh (2012) avaliaram o efeito da argila modificada Cloisite 30B nas propriedades mecânicas da epóxi, e verificaram um aumento de módulo (tração e flexão) na resistência a compressão e na tenacidade à fratura, de 12,5%, 13,3%, 7,4% e 25,5%, respectivamente. No entanto, as resistências à tração e à flexão diminuíram.

Outros estudos avaliaram o efeito da argila na resistência ao desgaste (JAWAHAR, GNANAMOORTY e BALASUBRAMANIAN, 2006), nas propriedades térmicas e de absorção de água, agente retardante de chamas (KANDRADE *et al.*, 2008). Em seus estudos Lim *et al.*, (2002) verificaram que a estabilidade térmica dos nanocompósitos melhora sistematicamente com o aumento da composição de argila, quando utilizados em até 5% em massa.

Nos últimos anos, os estudos foram direcionados à avaliação das propriedades da resistência química como também mecânica (RUBAN, MON e ROY, 2014), da morfologia e da tenacidade à fratura (CHAEICHIAN, WOOD-ADAMS e HOA, 2015), resistência ao fogo (MISHRA *et al.*, 2012) e das propriedades térmicas de resinas de poliéster e argila (SANKAR, REDDY e REDDY 2015).

Rull *et al.* (2014) estudaram o efeito da adição de argila organofílica nas propriedades mecânicas e na absorção de água de compósitos preparados por laminação manual de poliéster insaturadas em fibra de vidro. As argilas modificadas

apresentaram uma melhor dispersão e redução de absorção de água, melhorando a performance dos compósitos destinados a exposição em meio úmido.

Estudos realizados com argila em poliéster demonstraram que a adição de 3% em massa de argila elevou a temperatura de degradação em aproximadamente 15°C, quando comparada ao polímero puro (SEKI *et al.*, 2013). De acordo com Chrissafis e Bikiaris (2011), o mecanismo de degradação térmica de materiais nanocompósitos está intimamente relacionado com o tipo de nanopartícula e o teor de massa utilizado, à estrutura formada durante a degradação polimérica, à impermeabilidade a gases das nanopartículas inorgânicas, que impedem a formação de escape de voláteis durante a degradação.

2.8 ARGILA E ARGILOMINERAIS

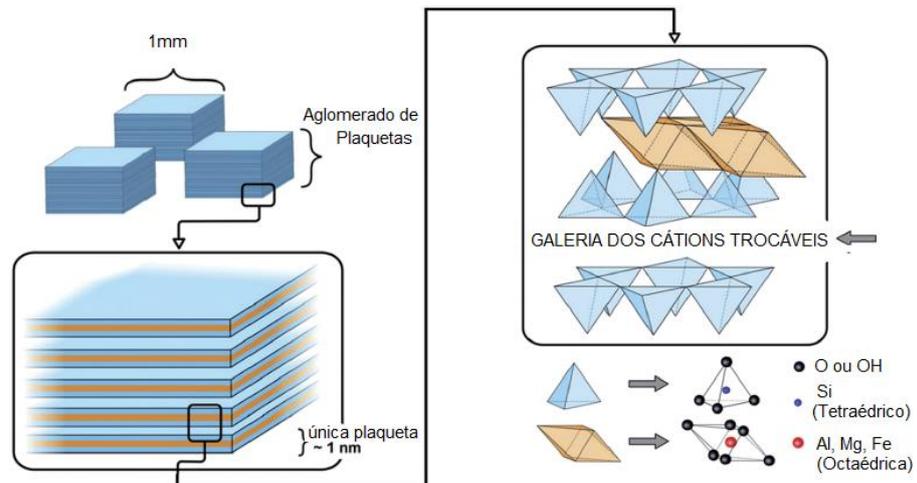
As argilas vêm sendo definidas na literatura, como materiais terrosos de granulometria fina, que quando umedecidas adquirem certa plasticidade (SOUZA SANTOS, 1992). São materiais provenientes geralmente dos desgastes de rochas feldspáticas, sedimentos ou depósito ocasionado em um processo temporal (GRIM, 1961). Possuem como estrutura química silicatos hidratados de alumínio, magnésio e ferro. As argilas possuem em sua composição pequenas partículas cristalinas de minerais, conhecidos como argilominerais.

O termo argilomineral designa um componente da argila. Segundo a definição da Associação Internacional para o Estudo de Argilas (AIPEA), argilominerais 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; os argilominerais são essencialmente constituídos por partículas (cristais) de pequenas dimensões, geralmente abaixo de 2 μm (AIPEA, 1966).

Uma argila pode ser constituída por um único ou diversos argilominerais. Além de sua estrutura conter o alumínio, magnésio e ferro, existe a possibilidade de apresentarem certo teor de elementos alcalinos e alcalinos-terrosos. Como também matéria orgânica, quartzo, feldspato, pirita, calcita, dolomita, sais solúveis e outros materiais residuais. Dependendo do reservatório de origem podem conter minerais mais representativos ou ausentes.

Em um argilomineral os elementos que aparecem com mais frequência são: oxigênio, silício, alumínio, ferro, magnésio e sódio, no estado iônico assemelham-se a esferas que se arranjam em modelos tridimensionais. Apresentam também um reticulado de estruturas fibrosas ou lamelares (camadas), que são chamadas de filossilicatos. Segundo o comitê Internacional de Estudo de Argilas, cada camada é composta por uma ou mais folhas tetraedrais de sílica e octaedrais de hidróxido de alumínio e a quantidade de folhas por camada divide os argilominerais em dois grupos ou famílias: a) camadas 1:1 ou difórmicos ou b) camadas 2:1 ou trifórmicos. Um argilomineral com camada 1:1 significa que ele possui uma folha tetraédrica e uma octaédrica, enquanto um argilomineral com camada 2:1 terá duas folhas tetraédricas e uma folha octaédrica (MOORE e REYNOLDS, 1989; SOUZA SANTOS, 1992). A argila Brasgel em estudo possui a estrutura com camada 2:1, que é considerada esmectita, sua representação estrutural está ilustrada na Figura 7.

FIGURA 7 - Estrutura de argilomineral com camadas 2:1 e a flexibilidade das lamelas.



Fonte: adaptado CUI *et al.*, 2015.

Os argilominerais ainda podem ser divididos quanto ao grau de ocupação na folha octaédrica; à possibilidade das camadas basais se expandirem pela introdução de moléculas polares, aumentando a distância interplanar basal; e ao tipo de arranjo ao longo dos eixos cristalográficos. De acordo com essas divisões os argilominerais podem ser classificados nos seguintes grupos principais: caulinitas, esmectitas, vermiculitas, micas hidratadas, cloritas (SOUZA SANTOS, 1989).

Com a substituição de cátions, dentro de sua estrutura cristalográfica, juntamente com as ligações químicas quebradas nas arestas das partículas e a

interação dos íons H_3O^+ com cargas nestas ligações quebradas, origina-se um excesso de carga negativa nas superfícies das unidades estruturais, que são compensadas por cátions (LAGALY, 1982).

Esses cátions de compensação adsorvidos podem ser trocados por outros cátions, conferindo a estes argilominerais a propriedade de troca catiônica. O número total de cátions trocáveis que uma argila pode reter (a quantidade de sua carga negativa) é chamado de sua capacidade de troca (adsorção) de cátions (CTC), que é usada para caracterizar o grau de substituição isomórfica da argila (PASSADOR, RUVOLO-FILHO e PESSAN, 2017). Quanto maior a CTC da argila, maior o número de cátions que esta pode reter. A capacidade de troca catiônica de argilas esmectitas varia de 80 a 150 meq/100g (SOUZA SANTOS, 1992).

O empilhamento de placas é regido por forças polares relativamente fracas e por forças de Van der Waals, e entre essas placas existem lacunas denominadas galerias ou camadas intermediárias nas quais residem cátions trocáveis. Cerca de 80% dos cátions trocáveis na montmorilonita estão presentes nas galerias e 20% se encontram nas superfícies laterais.

De acordo com Bergaya e Lagaly (2013) é possível caracterizar os argilominerais com as seguintes propriedades: a espessura das camadas apresentam-se na ordem de nanômetro, onde as camadas 1:1 é em torno de 0,7 nm e camada 2:1 é de 1 nm, como pode ser observado na Figura 7; a superfície externa e muitas vezes a interna pode ser modificada (por adsorção, troca iônica ou enxerto), modificação possível diante dos cátions trocáveis e elevada área superficial.

2.9 BENTONÍICAS

O termo bentonita foi aplicado pela primeira vez em 1898 a uma argila plástica coloidal encontrada no Fort Benton em Wyoming (EUA), a qual possuía propriedade específica e peculiar de aumentar várias vezes o seu volume inicial quando umedecida com água, e formar géis tixotrópicos em meios aquosos em concentrações muito baixas em torno de 2% (SOUZA SANTOS, 1992). Tecnicamente, as argilas esmectitas são denominadas de “bentonitas”, sendo constituídas essencialmente por um ou mais argilominerais do grupo das esmectitas especialmente a montmorilonita, não importando qual seja a origem geológica (VALENZUELA-DÍAZ e SOUZA SANTOS, 1992).

As argilas bentonitas são constituídas também, por lamelas formadas por uma folha octaédrica e duas folhas tetraédricas.

De acordo com o Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM) as argilas consideradas bentonitas são as que possuem como características principais: o alto poder de inchamento, apresentando até 20 vezes seu volume inicial; capacidade de atingir espaços interplanares de até 100 Å; alta área específica superficial (até 800 m².g⁻¹); capacidade de permuta de cátions (CTC) na faixa de 60 a 170 meq/100 g e tixotropia. Essas características conferem à argila bentonítica propriedades específicas que justificam uma vasta gama de aplicações nos mais diversos segmentos industriais (DNPM, 2001).

As argilas que apresentam tais características são comumente utilizadas em nanocompósitos (PAVLIDOU e PAPASPYRIDES, 2008; ABEDI e ABDOUSS, 2014). Como também em diversas aplicações como: (a) componente de fluidos utilizados para perfuração de poços de petróleo; (b) aglomerante de areias de moldagem usadas em fundição; (c) pelotização de minério de ferro; (d) descoramento de óleos e clarificação de bebidas; (e) impermeabilizante de solos; (f) absorvente sanitário para animais de estimação; (g) carga mineral em produtos farmacêuticos, rações animais, produtos cosméticos; (h) agente plastificante para produtos cerâmicos; (i) composição de cimento. Isso ocorre devido à variedade de argilas existentes e também às interessantes propriedades que esses materiais apresentam, como: inchamento, adsorção, plasticidade, propriedades reológicas e coloidais. No entanto, várias dessas aplicações só são melhoradas após a modificação superficial das argilas (PAIVA, MORALES e VALENZUELA-DIAZ 2008a).

As esmectitas (bentonitas) contendo sódio como cátion interlamelar predominante, são as de maior utilização industrial. Quando estes argilominerais são colocados em águas ou em ambientes úmidos, os cátions trocáveis se hidratam, entra água e o espaçamento basal aumenta (distância basal d001). Nessas condições, os cátions interlamelares são suscetíveis de serem trocados por outros cátions por uma reação química estequiométrica (SOUZA SANTOS, 1992). As argilas contendo o sódio como cátion de troca podem ser modificadas com sais quaternários de amônio para a obtenção de complexos argilo-compostos orgânicos, denominados de argilas organofílicas. Este tipo de complexo apresenta grande interesse industrial e tem sido amplamente estudado (SU *et al.*, 2011; YURI, AYOKO e KRISTOF, 2011).

2.9.1 *Classificação das Bentonitas*

De acordo com a capacidade de expansão do mineral quando em contato com a água, ocasionado pela absorção de água, as argilas podem ser classificadas como: bentonitas sódicas, onde o cátion predominante é o sódio, possuem características de absorver água, ocorre a hidratação do cátion causando a contínua absorção de água e aumentando a distância basal entre os planos e conseqüentemente o volume de argila quando imersa em água. Nestas condições o sódio é susceptível de ser trocado reversivelmente por outro cátion, proporcionando seu uso tecnológico específico.

As bentonitas cálcicas apresentam comportamento diferente, expandem menos ou simplesmente não expandem. Possuem como cátion predominante o cálcio, o magnésio ou não há predominância de um tipo de cátion trocável. Estas argilas, o aumento na distância basal das partículas dos argilominerais pela inserção de moléculas de água não é tão significante para acarretar em um aumento considerável no volume de bentonita. Em virtude disto elas podem ser tratadas por ácidos inorgânicos tornando-se “argilas ativadas” para descoramento de óleos minerais, animais e vegetais (VALENZUELA-DÍAZ e SOUZA SANTOS, 1992).

2.10 ARGILAS ORGANOFÍLICAS

As superfícies das argilas naturais são hidrofílicas e essa característica torna a argila natural um absorvente ineficaz na remoção de compostos orgânicos, como também dificulta a interação do polímero argila no desenvolvimento de nanocompósitos e conseqüentemente baixa aderência nas membranas poliméricas. Porém, a inserção de moléculas orgânicas de surfactantes catiônicos entre as camadas estruturais da argila possibilita a modificação interlamelar, ocorrendo à expansão entre os planos $d_{(001)}$, tornando-as assim, argilas organofílicas e atribuindo afinidade com novos materiais e aplicação na remoção de orgânicos (YURI, AYOKO e KRISTOF, 2011).

A síntese de bentonitas organofílicas é geralmente realizada com a técnica de troca de íons. Esta técnica tem por finalidade realizar a substituição isomórfica dos cátions trocáveis que estão presentes nas galerias da argila, geralmente, o sódio (Na^+) é mais facilmente substituído, por possuir ligações monovalentes, por cátions

orgânicos de sais quaternários de amônio, primários, secundários, terciários ou quaternários, em que apresentam 12 ou mais átomos de carbono, o que facilita a captura dos compostos orgânicos de cadeias longas de carbono, proporcionando afinidade com as moléculas de óleo (SILVA e FERREIRA, 2008; PAIVA, MORALES e VALENZUELA-DÍAZ, 2008b; XI, MALLAVARAPU e NAIDU, 2010).

Os cátions quaternários de amônio frequentemente utilizados possuem a fórmula geral $[(\text{CH}_3)_3\text{NR}]^+$ ou $[(\text{CH}_3)_2\text{NRR}']^+$, onde R e R' são grupos de hidrocarbonetos, e dependendo da fórmula da molécula as argilas podem ter diferentes propriedades e habilidades de sorção. As moléculas do sal diminuem a tensão superficial da argila bentonítica quando dispersa em meios orgânicos (LEE e TIWARI, 2012).

O sal é adicionado a uma dispersão aquosa de argila bentonítica sódica altamente delaminada, em que as camadas encontram-se totalmente separadas e a parte catiônica das moléculas do sal quaternário de amônio ocupa os sítios, onde anteriormente estavam os cátions sódio e as longas cadeias orgânicas situam-se entre as camadas dos argilominerais, passando a argila de hidrofílica para organofílica, tornando-a seletiva a compostos orgânicos (VALENZUELA-DÍAZ e SANTOS, 2001; REDDING *et al.*, 2002). A representação esquemática de uma argila organofílica, em que as moléculas de sal quaternário foram introduzidas nas camadas interlamelares de uma argila bentonítica sódica, pode ser observada na Figura 5 (pág 42), a qual pode ser submetida no desenvolvimento do nanocompósito.

A preferência quanto ao uso de argilas do grupo esmectita, principalmente a montmorilonita (que compõem a bentonita) na preparação das argilas organofílica é relativo ao tamanho dos cristais, elevada capacidade de troca de cátions e a capacidade de inchamento em água, efeito que beneficia a intercalação rápida de compostos orgânicos utilizados na síntese (PAIVA, MORALES e VALENZUELA-DÍAZ, 2008b).

2.11 SAIS QUATERNÁRIOS DE AMÔNIO

Os sais quaternários de amônio vêm sendo descritos na literatura para modificação química de argilas para obtenção de argilas organofílicas (MENEZES *et al.*, 2009; XI, MALLAVARAPU e NAIDU, 2010; SOUSA *et al.*, 2011).

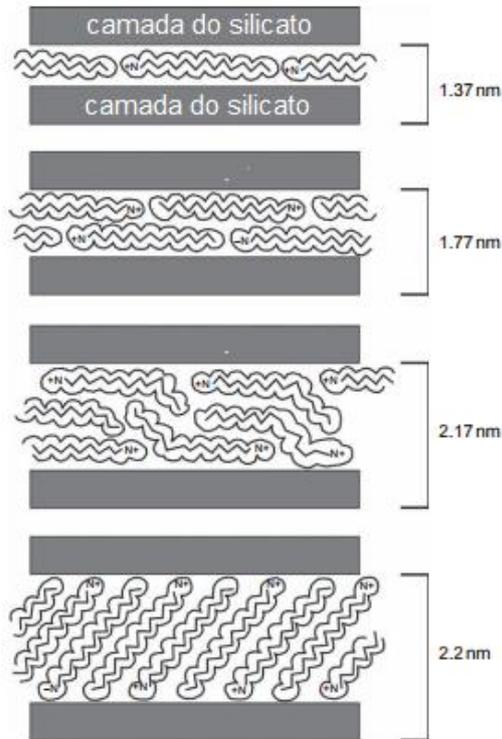
Nas esmectitas, quando inseridas moléculas orgânicas, é possível construir conjuntos inorgânico-orgânicos (KAKEGAWA e OGAWA, 2002). A adição de moléculas orgânicas faz com que ocorra expansão entre os planos da argila, que muda sua natureza de hidrofílica para hidrofóbica ou organofílica, devido à carga negativa originada na camada da argila, a extremidade hidrofílica catiônica da molécula do sal quaternário de amônio é atraída preferencialmente pela superfície da camada enquanto a extremidade hidrofóbica de hidrocarbonetos se afasta da superfície, facilitando a interação com polímero, monômero ou solventes orgânicos (PAIVA, MORALES e VALENZUELA-DÍAZ, 2008a; GIANNELIS, KRISHNAMOORTI e MANIAS, 1999).

Sais quaternários de amônio, em que um ou mais grupos de hidrocarbonetos de cadeia longa estão ligados diretamente ao átomo de nitrogênio, constituem um grupo importante de produtos químicos industriais, que podem ser aplicados nas argilas sem receio de agredir o meio ambiente, por serem compostos não tóxicos, biodegradáveis e com propriedades de tensoativos ou surfactantes (SILVA e FERREIRA, 2008).

O método mais utilizado para modificar o espaço interlamelar de esmectitas baseia-se na troca de cátions por íons de sais quaternários de amônio de cadeias extensas (PAIVA, MORALES e VALENZUELA-DÍAZ, 2008a; ZHU *et al.*, 2012; JENA *et al.*, 2012).

De um modo geral a expansão interlamelar da argila vai depender do comprimento da cadeia do cátion de sal quaternário de amônio (surfactante) utilizado, ou seja, quanto maior a cadeia, maior será a distância entre as camadas (LEBARON, WANG e PINNAVAIA 1999; ITO *et al.*, 2016). Outro fator que diferencia o grau de expansão das camadas é a conformação do sal entre as camadas que não seguem um comportamento único, podendo alojar-se de diferentes formas (YUAN *et al.*, 2013). Esse comportamento é ilustrado na Figura 8. Em que é possível visualizar os diferentes espaçamentos basal de uma argila de acordo com a intercalação da cadeia do surfactante.

FIGURA 8 - Diagrama esquemático das diferentes conformações possíveis de um sal quaternário de amônio hexadeciltrimetilamônio (HDTMA) de cadeia longa.



Fonte: Adaptado YUAN *et al.*, 2013.

Nos últimos anos o volume de pesquisas e o desenvolvimento de argilas organofílicas devido às suas características peculiares, e por apresentarem comportamento similares ao do carvão ativado, têm crescido consideravelmente e, como resultado inevitável do seu processo de desenvolvimento muitas ideias têm surgido quanto ao seu potencial de aplicação (OLIVEIRA *et al.*, 2012).

O grande interesse da utilização de argilas organofílica na comunidade industrial e acadêmica é devido ao seu desempenho satisfatório no processo de adsorção de compostos oleosos e na separação óleo/água. Quando modificadas com íons orgânicos, as argilas organofílicas são utilizadas no controle de poluição orgânica como também na remoção de compostos fenólicos, devido à sua excelente capacidade de adsorção destes poluentes (YURI, AYOKO e FROST, 2011; PARK *et al.*, 2013).

No Laboratório de Novos Materiais (LABNOV) localizado na Universidade Federal de Campina Grande (UFCG), vêm sendo desenvolvidas pesquisas referentes a utilização de argilas organofílicas destinadas a processos de remoção de efluentes

oleosos em sistema de banho finito. Na presente tese o objetivo é desenvolver a argila organofílica e parte desta argila ser submetida ao desenvolvimento de nanocompósito, e ambos os materiais serem incorporados na síntese de membranas tubulares compósitas para serem utilizadas no processo de separação óleo/água por membranas, o que viabiliza sua utilização industrial. Dentre alguns trabalhos mais recentes podemos citar os descritos a seguir.

Mota *et al.* (2011) e (2015) sintetizaram argilas organofílicas com diferentes sais orgânicos (praepagen, dodigen e a mistura dos sais) partindo de argila nacional a Verde-Lodo e avaliaram como adsorventes no processo de remoção óleo/água no sistema de banho finito, verificando uma eficiência de remoção de 92,88% para a argila tratada com dodigen, enquanto para a argila tratada com a mistura dos surfactantes a remoção foi de 95,36% do óleo.

Queiroz *et al.* (2010) verificaram a expansão da argila Bragsel modificada pelo cloreto de estearil dimetil amônio (praepagen) quando imersas em solventes orgânicos (gasolina, diesel, tolueno e p-xileno). A argila apresentou diferentes graus de expansão nos solventes orgânicos: quando imersa na gasolina, a argila apresentou um alto grau de expansão antes e após a agitação; no diesel, a argila, após a agitação, passou de baixa para alta expansão; apresentou média expansão no solvente tolueno antes e depois da agitação; e no solvente p-xileno antes da agitação apresentou uma baixa expansão e média expansão após agitação.

Silva *et al.* (2011) prepararam argilas organofílicas a partir da argila Verde a diferentes concentrações (80 e 100meq/100g de argila organofílica) do sal cloreto de estearil dimetil amônio (Praepagen WB) e proprôs caracterizá-las. Os resultados de DRX, IV e TG demonstraram a efetiva organofilização da argila.

Oliveira *et al.*, (2012) preparou argilas organofílicas a partir de argilas *in natura* BSN-03 e BSN-04, modificadas com brometo de cetil trimetil amônio por meio da substituição dos cátions (Na⁺) interlamelares da argila por cátions quaternários de amônio, como também avaliou a capacidade de remoção do carvão ativado no processo de separação de emulsões óleo/água em escala de laboratório em sistema de banho finito. Os resultados da eficiência no processo de remoção óleo/água indicaram que as argilas organofílicas e o carvão ativado apresentaram altos valores de percentagem de remoção e capacidade de remoção de óleo: os adsorventes removeram em média 99% do óleo emulsionado a uma capacidade de 49 mg de óleo por grama de adsorvente.

Cunha (2013) sintetizou, caracterizou e avaliou a argila Bofe organofílica, no processo de remoção de efluentes de derivados de petróleo em emulsões, utilizando sistema de banho finito. A combinação de técnicas (DRX, IV, e ATD/TG) comprovaram que o sal quaternário de amônio (Genamin) foi intercalado na argila Bofe natural, certificando assim o processo de organofilização. As análises dos testes em banho finito obtiveram um percentual de remoção (%Rem) e a capacidade de remoção no equilíbrio (q_{eq}) acima de 85% na remoção da emulsão óleo/água, indicando que a argila Bofe tratada com Genamin é uma excelente alternativa no processo de remoção de óleo.

Araújo (2013) organofilizou, caracterizou e avaliou a argila BSN-02 quanto à sua capacidade de remoção (q_{eq}) e seu percentual de remoção total de óleo (%Rem) presentes em emulsões contendo óleo mineral, em sistema de banho finito. Os testes realizados de adsorção e Inchamento de Foster comprovaram resultados superiores para a argila organofílica em relação a argila na sua forma natural, apresentando valores acima de 80% de remoção da emulsão óleo/água.

Silva (2014) sintetizou a argila BSN-01 organofílica com modificador orgânico o sal cloreto de cetil trimetil amônio (Genamin) e avaliou na remoção de emulsão óleo/água em batelada no sistema de banho finito. Os testes desenvolvidos indicaram percentuais de remoção de óleo (%Rem) de até 96,66 % com capacidade de remoção no equilíbrio (q_{eq}) de até 48,33 mg/g, demonstrando que a utilização da argila BSN-01 modificada com Genamin é uma alternativa no processo de remoção de óleo.

CAPÍTULO 3

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo 3 serão apresentados os materiais e métodos, bem como os equipamentos utilizados para obtenção da argila Brasgel organofílica partindo de uma argila natural e assim utilizá-la no desenvolvimento de nanocompósitos, como também, a obtenção de membranas tubulares poliméricas de polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM), compostas por diferentes percentuais de argila organofílica e nanocompósito em separados, ambos caracterizados.

Por meio de experimentos que serão realizados em sistema de fluxo contínuo de água e óleo/água, será possível obter resultados acerca do estudo da viabilidade das membranas tubulares poliméricas compósitas como meio filtrante, em condições próximas às necessárias ao tratamento de áreas contaminadas por óleo.

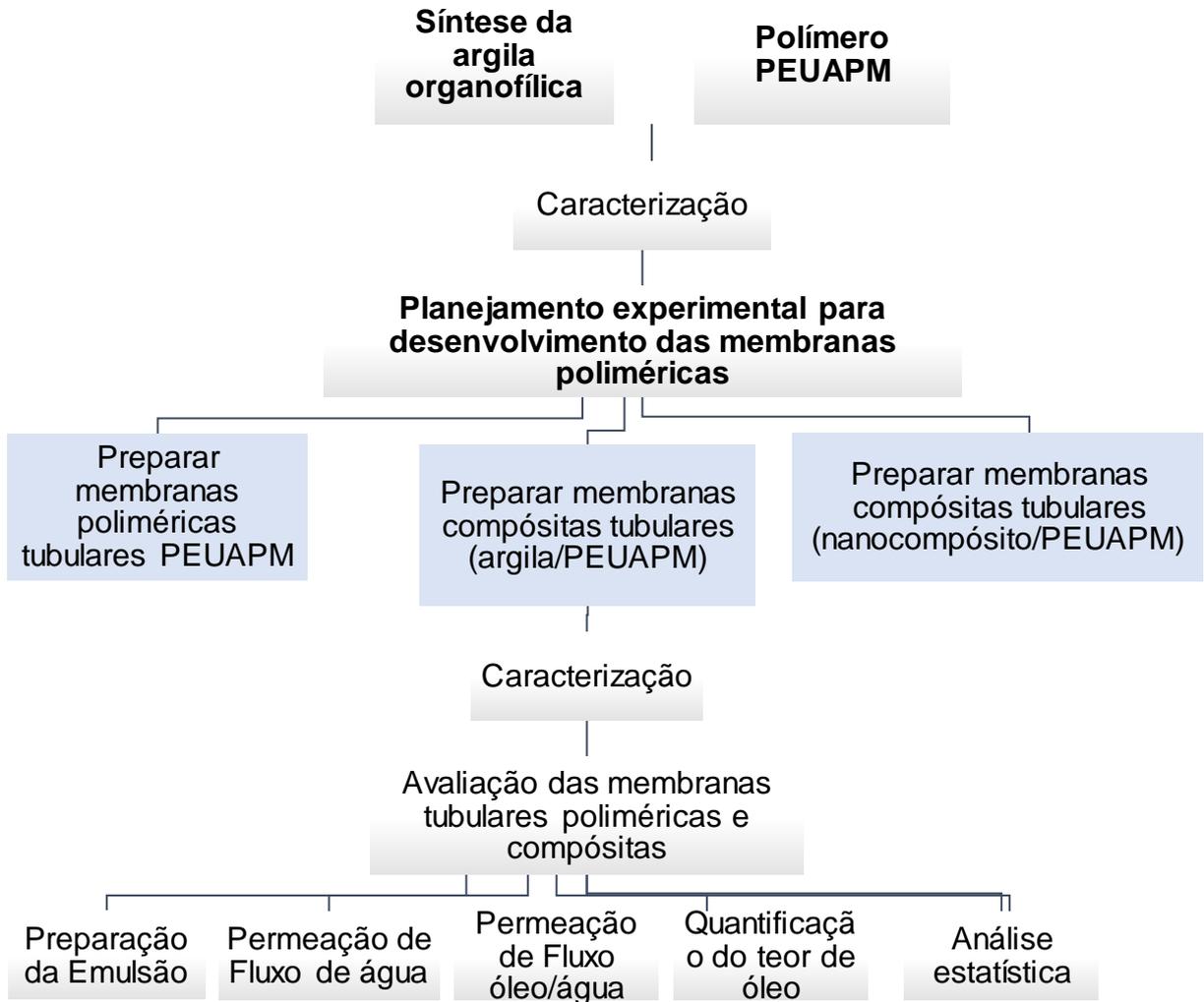
Um dos fatores ao qual promoveu a escolha da argila Brasgel como parte componente das membranas tubulares poliméricas e desenvolvimento do nanocompósito foi a disponibilidade no estado da Paraíba, pois são encontradas em abundância e conseqüentemente baixo custo.

O nanocompósito desenvolvido com reforços de argila organofílica, com sua inserção nas cadeias poliméricas, lhe confere propriedades ainda mais beneficiadas e atraentes na comunidade científica e industrial. Este nanocompósito foi desenvolvido por Mota, (2015) e utilizado neste estudo.

A preferência na escolha do polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM) no desenvolvimento das membranas tubulares foi devido ao fato dele ter propriedades únicas quando comparados a outros polímeros, possui um peso molecular cerca de 10 vezes maior que o polietileno de alta densidade. Uma vantagem deste polímero também é que ele pode ser processado pelo método de sinterização, o que dispensa o uso de agentes químicos, além de possuir elevada resistência química, podendo ser aplicado em tratamento de efluentes residuais contendo diversos tipos de contaminantes (COUTINHO, MELLO e LUIZ, 2003).

A Figura 9 ilustra a visão geral das etapas desenvolvidas deste trabalho.

FIGURA 9 - Diagrama das fases que constituem este trabalho.



Fonte: Própria, 2017.

3.1. MATERIAIS

3.1.1 *Materiais utilizados na obtenção da argila organofílica*

Esta etapa do trabalho de tese foi desenvolvida no Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais, pertencente à Unidade Acadêmica de

Engenharia Química, localizado no centro de Ciências e Tecnologia da Universidade Federal de Campina Grande (LABNOV/UAEQ/CCT/UFCG).

- ✓ Argila Brasgel, fornecida na forma de aglomerados pela empresa Bentonit União Nordeste (BUN), localizada na cidade de Campina Grande - PB.
- ✓ Sal quaternário de amônio: Cloreto de cetil trimetil amônio (Genamin CTAC-50ET), Clariant.
- ✓ Carbonato de sódio PA (Na_2CO_3), (Synth).
- ✓ Cloreto de sódio (NaCl), (Chemco).
- ✓ Vidrarias: béquer, bureta, balão volumétrico, erlenmeyer, kitassato, pipeta graduada, proveta graduada.
- ✓ Peneira (200 *mesh*).
- ✓ Tela de aço inoxidável com malha ABNT 200, abertura de 0,005 mm.
- ✓ Agitador mecânico (Marconi MA 147).
- ✓ Agitador mecânico (Fisaton, 713D).
- ✓ Agitador magnético shaker (Biotech International).
- ✓ Balança analítica (Marte – AI 200 C).
- ✓ Agitador/Aquecedor – IKA.
- ✓ Bomba a vácuo (Quimis – O 355 B).
- ✓ Estufa (Fanem – 315 SE).

3.1.2 Materiais utilizados na obtenção do nanocompósito

O Nanocompósito utilizado foi obtido pela reação de polimerização em que foi conduzida em um sistema experimental desenvolvido no laboratório de Desenvolvimento de Processos Químicos do Instituto de Química da Universidade de Brasília (UnB) e realizado por Mota (2015).

- ✓ Pivalato de Vinila, utilizado como monômero, e fornecido pela Aldrich (Sigma-Aldrich Brasil Ltda, São Paulo, Brasil) com pureza mínima de 99%.
- ✓ Argila Brasgel organofílica com o sal quaternário de amônio – (Genamin).
- ✓ Peróxido de benzoíla (BPO, LUPEROX 78), usado como iniciador, de pureza de 75 wt-% (contendo 25 wt-% de água estabilizante, com oxigênio ativo equivalente a 5 wt-%), doado pela Arkema Química Ltda; São Paulo, Brasil.

- ✓ Poli(álcool vinílico) (PVA, DENKA POVAL B24 com grau de hidrólise na faixa de 86-89 %), doado pela Denka, Tóquio, Japão.
- ✓ Água destilada.
- ✓ Dodecilsulfato de sódio, fornecido pela Quimibrás (Quimibrás Indústrias Químicas S/A, Rio de Janeiro, Brasil) e a Hidroquinona, fornecida pela Merck (Rio de Janeiro, Brasil).

3.1.3 Materiais utilizados na obtenção das membranas tubulares

O polímero utilizado para confecção das membranas tubulares foi o polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM), em forma de pó, fornecida Baskem S. A., catalogado comercialmente como PEUAPM UTEC 3041, cujas especificações estão descritas na Tabela 3.

TABELA 3 - Especificações das principais propriedades do PEUAPM (UTEC 3041).

Especificação	PEUAPM 3041
Peso Molecular ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	3×10^6
Tamanho médio de partícula (μm)	100 – 500
Densidade aparente (g/cm^3)	> 0,45
Viscosidade intrínseca ($\text{dl}\cdot\text{g}^{-1}$)	14
Temperatura de Fusão ($^{\circ}\text{C}$)	133

Fonte: Boletim técnico Braskem 2016b.

Para o revestimento interno das membranas tubulares foi utilizado o polímero Polietileno de alto peso molecular *Idealis 500*, também fornecido pela Braskem S. A., cuja especificações estão descritas na Tabela 4.

TABELA 4 - Especificações das principais propriedades do PEBD.

Especificação	PEBD
Densidade Aparente (g/cm^3)	0,922
Temperatura de Fusão ($^{\circ}\text{C}$)	112

Fonte: Boletim técnico Braskem, 2016b.

- ✓ Molde tubular aço inoxidável com dimensões: 110,86 mm de altura; 46,70 mm diâmetro externo e 9,60 mm de diâmetro interno.

- ✓ Forno Elétrico Fischer.
- ✓ Pesa Filtro.
- ✓ Tolueno P.A. PM: 92,14.
- ✓ Cola impermeabilizante epóxi (araldite 24 horas).

3.2 METODOLOGIA

3.2.1 Preparação de argila organofílica

Como a argila Brasgel natural possui características hidrofílicas, e essa característica não é interessante para o processo de adsorção de óleo, pois o objetivo é adsorver óleo e não à água, sendo assim é necessário submetê-la ao processo de organofilização, realizando-se as trocas catiônicas com sal cloreto de cetil trimetil amônio (Genamin®), para assim obter afinidade com compostos orgânicos. Foi utilizado o método direto de organofilização, utilizado por Pereira, Rodrigues e Valenzuela-Díaz, (2007). O procedimento é ilustrado no diagrama descrito na Figura 10, o qual apresenta as etapas de preparação da argila organofílica.

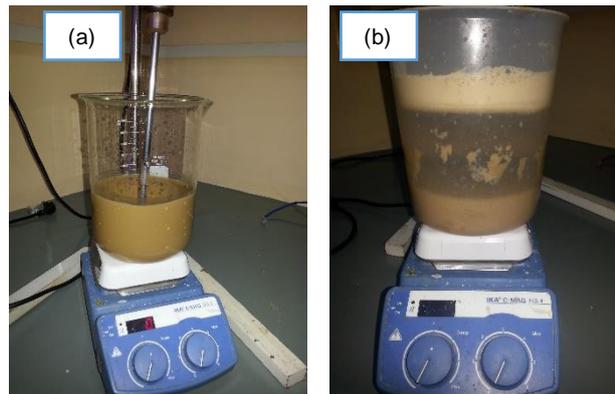
FIGURA 10 - Diagrama das etapas de preparação da argila Brasgel organofílica.



Fonte: Própria, 2017.

Após a etapa de resfriamento, o sal quaternário de amônio Genamin® foi acrescentado na proporção de 100 meq/100g de argila, com agitação por 30 minutos. Ao término da agitação, foi possível observar que a argila sofreu modificação química tornando-se organofílica, como ilustrado na Figura 11.

FIGURA 11 - Comportamento da argila Brasgel: (a) Hidrofílica e (b) Organofílica.



Fonte: Própria, 2017.

Em seguida foi realizada a filtração em funil de *Büchner* acoplado à bomba a vácuo, usando-se papel de filtro comum. O material foi lavado sucessivamente com 4 L de água destilada. O filtrado obtido foi seco em estufa a $60 \pm 5^\circ\text{C}$, por 24 horas; após a secagem o material foi desagregado, moído, passado em peneira malha 200 *mesh*, e em seguida realizada a caracterização.

3.2.1.1 Caracterização da argila: natural e organofílica

As argilas: natural e organofílica foram caracterizadas por meio das seguintes técnicas: Difratomia de raios X (DRX), Espectroscopia de Fluorescência de raios X por energia dispersiva (FRX-ED), Caracterização textural por adsorção física de nitrogênio, Capacidade de Troca de Cátions (CTC), Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), Análise Térmica Diferencial e termogravimétrica (ATD/TG), e Microscopia eletrônica de varredura (MEV).

As amostras foram denominadas com as seguintes nomenclaturas:

B-N (Argila Brasgel Natural)

B-O (Argila Brasgel Organofílica)

3.2.1.2 Difratometria de raios x (DRX)

As amostras foram caracterizadas por difratometria de raios X (DRX), com o objetivo de identificar compostos cristalinos, sejam eles orgânicos ou inorgânicos, como também, os planos de difração e suas respectivas distâncias interplanares e a intensidade dos átomos de (elétrons) ao longo de cada plano cristalino, uma vez que essas características são específicas e únicas de cada substância cristalina. Possibilitou avaliar também o efeito da intercalação do sal orgânico na estrutura da argila natural após o processo de organofilização. Isso porque o padrão difratométrico por ela gerado é equivalente a uma impressão digital. Os valores dos planos cristalinos foram determinados de acordo com a Equação (1) (CULLITY 1978).

$$n\lambda = 2d_{(hkl)}\text{sen}\theta \quad (1)$$

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.

Os difratogramas de raios X das amostras foram obtidos pelo método do pó em um difratômetro da Shimadzu, modelo XRD-6000, com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=0,1542$ nm), filtro de Ni, voltagem de 40 kV e corrente de 30 mA. A aquisição dos dados foi realizada no intervalo de 2θ entre 2 e 50°, com velocidade de varredura de 2°/min e passo de 0,02°, pertencente ao Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais – LABNOV da Unidade Acadêmica de Engenharia de Engenharia Química (UAEQ) da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG).

3.2.1.3 Espectroscopia de Fluorescência de raios X por energia Dispersiva (FRX-ED)

A análise química de Espectroscopia de Fluorescência de raios X por energia dispersiva (FRX-ED) tem por objetivo identificar e quantificar a composição química de uma amostra e os percentuais de óxidos presentes nesta. Para essa análise é necessário que a amostra esteja homogênea e peneirada em malha 200 mesh

(abertura de 0,075 mm). A análise foi realizada com o equipamento da marca Shimadzu (modelo 720) com tubos de raios X de alvo de Ródio (Rh) nas condições tensão de 40KV, corrente de 30mA e resfriamento por ar. A análise foi realizada no Laboratório de Caracterização da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais (UAEMa/UFCG).

3.2.1.4 Caracterização textural por adsorção física de nitrogênio

É essencial analisar os vários fatores que influenciam a capacidade de adsorção do adsorvente e um dos fatores incluem a área específica, distribuição de poros e volume do poro e porosidade (YIN *et al.*, 2006). Com essa caracterização textural é possível compreender o comportamento cinético

A análise textural da amostra (B-N) foi determinada mediante a adsorção física de N₂ a 77 K, utilizando um analisador de área superficial ASAP 2020 da Micromeritics. Antes da análise de adsorção, efetuou-se o tratamento de aproximadamente 0,2 g de material (previamente calcinado) a 200 °C sob vácuo de 15 µmHg, durante 16 h, para remoção de umidade e impurezas fisissorvidas na superfície do sólido. As isotermas de adsorção/dessorção de N₂ foram obtidas na faixa de pressões relativas (P/P_0) entre 0,05 e 0,2.

A área superficial total das amostras foi determinada pelo método de BET (Brunauer, Emmett Teller). O método permite estabelecer uma relação entre energia de adsorção na primeira camada adsorvida e a magnitude das interações adsorvente/adsorbato. Relacionando diretamente a quantidade de gás adsorvido com a área superficial do adsorvente em análise. O volume de microporos foram calculados pelo método t-Plot. O volume total de poros foi estimado a partir da quantidade de nitrogênio adsorvida em $P/P_0 = 0,98$ e o volume de mesoporos correspondeu à diferença entre o volume total de poros e o volume de microporos.

A análise foi realizada no Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais (LABNOV) na Unidade Acadêmica de Engenharia Química (UAEQ/UFCG).

3.2.1.5 Capacidade de Troca de Cátions (CTC)

Esta técnica consegue quantificar os cátions solúveis, bem como a capacidade de troca catiônica (CTC) de solos inorgânicos de grão fino. A capacidade de troca catiônica é uma medida da carga superficial negativa na superfície mineral.

A capacidade de troca de cátions da amostra (B-N) foi realizada por meio da norma ASTM D 7503-10 em destilador Kjeldahl (modelo Ma – 036 PLUS), que consistiu, primeiramente, tratar 5,0 g da amostra da argila (B-N) em erlenmeyer com 200 mL de acetato de amônio 3 M sob agitação por 12 horas. Depois a amostra foi centrifugada e lavada com álcool etílico e posteriormente seca em estufa à $60^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ por 24 horas.

Posteriormente a amostra foi desagregada e utilizado 1,5 g deste, onde foi transferido para o recipiente do Kjeldahl adicionando 50 mL de água destilada e 3 gotas de fenolftaleína e então, levados ao aparelho. Depois foi adicionado hidróxido de sódio a 50% até que a solução atingisse o ponto de viragem estequiométrico. Logo em seguida, injeta-se vapor ao tubo, ocorrendo à liberação da amônia. A amônia desprendida é passada por um destilador e é então recebida em um erlenmeyer contendo 50 mL de ácido bórico a 4% com indicador misto (vermelho de metila a 0,50% e verde de bromocresol a 0,75% em álcool etílico). O tempo de destilação foi de aproximadamente 10 minutos, tempo necessário para receber $\frac{3}{4}$ do volume inicial do frasco receptor. O ácido bórico com indicador que, no início apresentava coloração vermelha adquire cor verde à medida que vai recebendo a amônia. Encerrada a destilação, o erlenmeyer é retirado do sistema e procede-se a titulação da solução com ácido clorídrico 0,1 N até viragem da coloração, novamente a coloração vermelha é obtida. Anota-se então o volume (mL) gasto na titulação. Para determinar o valor da CTC utiliza-se a Equação 2. A análise foi realizada no Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais (LABNOV) na Unidade Acadêmica de Engenharia Química (UAEQ/UFCG).

$$CTC = \frac{N \cdot f \cdot V_{HCL} \cdot 100}{m} \quad (2)$$

em que:

N: Normalidade do HCl (0,1N).

f: Fator de correção do ácido.

V_{HCl} : Volume de HCl gasto na titulação (mL).

m: Massa da amostra (g).

3.2.1.6 *Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)*

Com a análise por infravermelho estrutural é possível observar a estrutura dos argilominerais. Essa técnica é baseada na propriedade que determinadas moléculas possuem de absorver radiações eletromagnéticas na região do infravermelho, essa radiação corresponde ao comprimento de onda na faixa de 0,78 a 2,5 μm . A radiação infravermelha quando absorvida pela amostra, converte-se em energia de vibração e rotação molecular, dando origem a um espectro de vibração-rotação, que costuma aparecer como uma série de bandas (STUART e GEORGE, 1998).

Esses espectros permitirão observar a identificação dos edifícios cristalquímicos das diferentes espécies cristalinas, por serem bastante específicos (GOMES, 1988).

A técnica consiste em submeter as amostras (B-N e B-O) em separados, a um tratamento físico, uma mistura de 0,007 g de argila e 0,1 g de KBr, essa mistura é triturada e prensada a 5 toneladas durante 30 s, de modo a formar uma pastilha que permite a passagem da luz. A caracterização foi realizada utilizando um espectrofotômetro de infravermelho (AVATAR TM 360 ESP FT-IR), na região 4000-400 cm^{-1} . As análises foram realizadas no Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste (CETENE), Recife, Pernambuco.

3.2.1.7 *Análise Térmica Diferencial e termogravimétrica (ATD/TG)*

A estabilidade térmica das argilas (B-N e B-O) foi realizada com o emprego das técnicas de termogravimetria (TG) e análise térmica diferencial (ATD).

Por meio da análise térmica diferencial (ATD) é possível avaliar a temperatura das reações e processos que envolvam a mudança de fase como: desidratação, evaporação e reações de redução que produzem efeitos endotérmicos, enquanto que cristalização, oxidação, e algumas reações de decomposição são característicos de efeitos exotérmicos, comportamento que surge durante o aquecimento da amostra (YURI, AYOKO e FROST 2011).

A análise termogravimétrica (TG) é uma técnica onde a variação da massa de uma dada substância é medida em função da temperatura, enquanto a amostra é submetida a uma programação controlada de temperatura.

Para tal finalidade utilizou-se uma termobalança DTG-60H da Shimadzu, na qual ambas as técnicas são aplicadas simultaneamente. As medições foram efetuadas com uma razão de aquecimento de 10 °C/min, na faixa de temperatura entre 30 e 1000°C, em atmosfera dinâmica de nitrogênio com vazão de 50 mL.min⁻¹. Os ensaios foram realizados no Laboratório de Síntese de Catalisadores de Universidade Federal de Alagoas.

3.2.1.8 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A imagem eletrônica de varredura é formada pela incidência de um feixe de elétrons no material, sob condições de vácuo. A incidência do feixe de elétrons no material promove a emissão de elétrons secundários, retroespalhados, Auger e absorvidos, assim como de raios-X característicos e de catodoluminescência. A imagem eletrônica de varredura representa em tons de cinza o mapeamento e a contagem de elétrons secundários (SE – secondary electrons) e retroespalhados (BSE – backscattering electrons) emitidos pelo material analisado (DUARTE *et al.*, 2003).

Esta técnica vem sendo utilizada em várias áreas do conhecimento. Em que pode fornecer informações para determinar o tamanho e a forma de vários materiais, como também observar as possíveis modificações morfológicas resultantes de vários processos.

Quando utilizados em materiais não condutores de corrente elétrica para serem analisados no MEV é necessário proceder um processo de metalização na amostra, que consiste, na precipitação a vácuo, de uma película micrométrica de material condutor (por exemplo, ouro ou carbono) sobre a superfície da amostra, possibilitando a condução da corrente elétrica (DUARTE *et al.*, 2003).

As superfícies das amostras foram analisadas em um microscópio eletrônico de varredura, Shimadzu modelo SSX-550, operando com voltagem de 15 kV. A análise foi realizada no Laboratório de Caracterização da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais (UAEMa/UFCG).

3.2.2 Preparação do nanocompósito

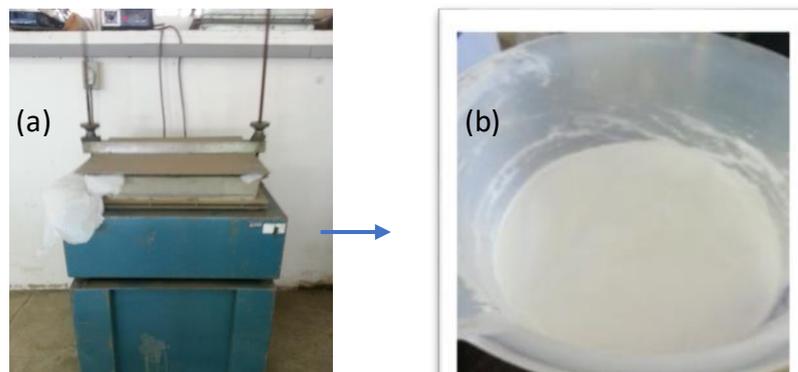
Após a síntese da argila Brasgel organofílica (B-O), a mesma foi utilizada para o desenvolvimento do nanocompósito, pela reação de polimerização *in situ* em suspensão. O sistema operacional e o método de síntese estão detalhados no trabalho desenvolvido por (Mota, 2015).

3.2.3 Preparação das membranas tubulares poliméricas e compósitas

3.2.3.1 Seleção granulométrica

Inicialmente foi realizada a seleção granulométrica do material orgânico, em que o polímero PEUAPM passou em peneira de malha ABNT #200 em peneirador mecânico por 30 minutos. O equipamento utilizado para seleção granulométrica pode ser observado na Figura 12 a) e o polímero peneirado na Figura 12 (b).

FIGURA 12 – Seleção de granulometria do polímero: (a) peneirador mecânico e (b) polímero PEUAPM em malha #200 mesh.



Fonte: Própria, 2017.

O objetivo de se utilizar o peneiramento mecânico foi de promover uma classificação da amostra com a mesma faixa de tamanho de partícula e assim resultar na obtenção de materiais que contenham uma distribuição de poros uniformes após o processo de sinterização.

3.2.3.2 Planejamento experimental

Para desenvolver as membranas tubulares foi necessário realizar um planejamento experimental. Adotou-se inicialmente o planejamento fatorial 2^k , com adição de 3 repetições no ponto central (PtCt), onde o ponto central é a média aritmética dos níveis nos fatores, k representa o número de fatores e b representa o número de níveis (NEVES e SCHVARTZMAN 2002).

Dentre os métodos de planejamento experimental disponíveis na literatura, o planejamento fatorial é o mais indicado quando se deseja estudar os efeitos de duas ou mais variáveis de influência, sendo que em cada tentativa ou réplica, todas as combinações possíveis dos níveis de cada variável são investigadas (BARROS, SCARMÍNIO e BRUNS, 1995).

A adição do PtCt permitirá avaliar a variância do erro experimental quando experimentos não replicados nos pontos fatoriais forem realizados. Os fatores adotados foram: percentagem da massa (B-O e nanocompósito) e tempo de sinterização.

Para o fator percentagem massa, foram usados os níveis 1%, 3% e 5%, codificados com (-1), (0) e (+1), para níveis baixos, central e altos, respectivamente. Para o fator tempo de sinterização, foram usados os níveis 60, 90 e 120 minutos, codificados nos níveis baixos (-1), (0) central e alto (+1), respectivamente. E a resposta será a remoção óleo/água obtida por cada membrana.

Na Tabela 5, 6 e 7 são apresentados os níveis dos fatores utilizados para desenvolvimento das membranas tubulares e a matriz de planejamento dos experimentos das membranas tubulares poliméricas e compósitas (B-O/polímero e nanocompósito/polímero), respectivamente. Para efeito de comparação dos resultados obtidos das membranas compósitas, foram sintetizados também as membranas em branco (100% PEUAPM) conforme mostrado na Tabela 6, em que os resultados foram obtidos em triplicatas.

TABELA 5 - Níveis dos fatores do processo de síntese de membranas tubulares.

Fatores	Nível Baixo (-)	Ponto Central (0)	Nível Alto (+)
Percentagem da massa	1%	3%	5%
Tempo de Sinterização	60	90	120

Fonte: Própria, 2017.

TABELA 6 - Matriz para desenvolvimento das membranas com 100% polímero.

Ensaio	Polímero (PEUAPM)	tempo (min)	Variável resposta
1	100%	60 (-1)	R ₁
2	100%	90 (0)	R ₂
3	100%	120 (+1)	R ₃

Fonte: Própria, 2017.

TABELA 7 - Matriz de planejamento fatorial com adição de três pontos centrais

Ensaio	Porcentagem de massa (B-O ou nanocompósito)	tempo (min)	Variável resposta
1	1 (-1)	60 (-1)	R ₁
2	5 (+1)	60 (-1)	R ₂
3	1 (-1)	120 (+1)	R ₃
4	5 (+1)	120 (+1)	R ₄
5	3 (0)	90 (0)	R ₅
6	3 (0)	90 (0)	R ₆
7	3 (0)	90 (0)	R ₇

Fonte: Própria, 2017.

O número total de ensaios com o planejamento fatorial b^k , com adição de 3 repetições no ponto central (PtCt) foi dado pela Equação 3:

$$n = 2^k + m \quad (3)$$

em que:

2^k : número de pontos fatoriais (2).

m : número de replicações do ponto central (3).

Como o planejamento foi composto por 2 fatores (porcentagem da massa e tempo de sinterização) e 3 pontos centrais foram realizados 7 experimentos, como variável de resposta a porcentagem de rejeição de óleo.

A escolha dos níveis 1, 3 e 5% de porcentagem de massa, teve como objetivo ampliar os níveis, uma vez que Cunha *et al.*, (2014) já havia estudado a eficiência de

membranas na remoção de óleo/água usando argila Bofe e Chocolate B na composição de 5% em massa de argila e 90 minutos de tempo de sinterização em forno elétrico.

Sendo assim, neste trabalho de pesquisa, ampliaram-se os níveis para se obter combinações que otimizem a resposta. Desta forma, ser possível construir a matriz de sinais para todas as interações.

Para efeito de comparação das membranas tubulares de PEUAPM produzidas com diferentes percentuais de: (argila organofílica (B-O) e nanocompósito) foi necessário desenvolver membranas apenas com o polímero PEUAPM em diferentes tempos de sinterização e assim estabelecer um parâmetro de comparação das membranas tubulares “puras” denominadas de membranas em Branco (100% polímero) e membranas tubulares com diferentes percentuais de materiais.

Análise Estatística dos Dados

A análise de variância (ANOVA) foi utilizada para verificar a influência significativa, ou não dos fatores: percentual de massa de argila ou nanocompósito e tempo de sinterização, além das interações entre esses fatores sobre a variável resposta coeficiente de rejeição (%R) com nível de significância de 5% ($\alpha = 0,05$). Para realização da análise de variância foi utilizado o Software Minitab 16.0. Para verificar se existem efeitos significativos entre as respostas médias dos tratamentos foi realizada a Análise de Variância (Analysis of Variance - ANOVA) utilizando o Software Minitab 16.0. O procedimento é utilizado para inferir se tais efeitos realmente existem, a determinado nível de confiança (MONTGOMERY et al., 2003).

Análise de Variância (ANOVA) e valor p

Para decidir com certo nível de confiança foi realizada a ANOVA, se os efeitos são ou não significativamente diferentes entre si, além da sua interação e curvatura. A análise de variância do experimento obedece ao seguinte esquema básico, mostrado na Tabela 8.

TABELA 8 - Análise de Variância para dois fatores.

FONTE DE VARIÇÃO	G.L.	SOMA QUADRÁTICA	SOMA QUADRÁTICA AJUSTADA	QUADRADO MÉDIO AJUSTADO	VALOR p
Efeito principal	-	SQ _{regressão}	SQA _{regressão}	QMA _{regressão}	-
Interação	-	SQ _{regressão}	SQA _{regressão}	QMA _{regressão}	-
Curvatura	-	SQ _{falta de ajuste}	SQA _{falta de ajuste}	QMA _{falta de ajuste}	-
Resíduo	-	SQ _{erro residual}	SQA _{erro residual}	QMA _{erro residual}	-
Erro puro	-	SQ _{erro puro}	SQA _{erro puro}	QMA _{erro puro}	-
Total	-	SQ _{total}	-	-	-
R ² máx	-	-	-	-	-
R ²	-	-	-	-	-

G.L.: Grau de liberdade

O coeficiente de determinação foi calculado usando a Equação 4:

$$R^2 = \frac{SQ_{\text{efeito Principal}}}{SQ_{\text{total}}} \quad (4)$$

Enquanto que a porcentagem máxima de variação explicável foi calculada pela Equação 5.

$$R_{\text{máx}}^2 = \frac{SQ_{\text{total}} - SQ_{\text{erro puro}}}{SQ_{\text{total}}} \quad (5)$$

No teste da estatística, para os critérios de decisão é fundamental levar em consideração os valores encontrados para P, onde:

- ✓ Se $p \leq 0,05$ há significância do efeito principal, interação e curvatura ao nível de 5% de probabilidade.
- ✓ Se $p > 0,05$ não há significância do efeito principal, interação e curvatura ao nível de 5% de probabilidade. Se houver curvatura, é válido usar um modelo quadrático.

Modelo: Fatorial 2² com ponto central

A modelagem normalmente é realizada ajustando-se modelos lineares ou quadráticos a resultados experimentais obtidos a partir de planejamento fatorial (MONTGOMERY, 1996). No planejamento fatorial 2^2 com triplicata no ponto central, o modelo que poderá ser adotado é o apresentado na Equação 6 admitindo-se que os resultados apresentem significância de todos os coeficientes e de suas respectivas interações.

$$\hat{V}R = \beta_0 + \beta_1 \times M + \beta_2 \times Temp + \beta_3 \times M \times Temp + \beta_4 \times M^2 + \beta_5 \times Temp^2 + \varepsilon \quad (6)$$

Sabendo-se que, β_0 , β_1 , β_2 , β_3 , β_4 e β_5 são as estimativas dos parâmetros do modelo, enquanto que massa de argila e nanocompósito são representadas por (M) e Temperatura (Temp) dos fatores adotados.

em que:

$\hat{V}R$: Variável resposta.

β_0 : Média geral modelo.

β_1 : Coeficiente do modelo referente à massa de argila e nanocompósito.

β_2 : Coeficiente do modelo referente ao tempo.

β_3 : Coeficiente do modelo referente à interação massa e tempo.

β_4 : Coeficiente do modelo referente à interação da massa ao quadrado.

β_5 : Coeficiente do modelo referente à interação da tempo ao quadrado.

ε : Erro experimental.

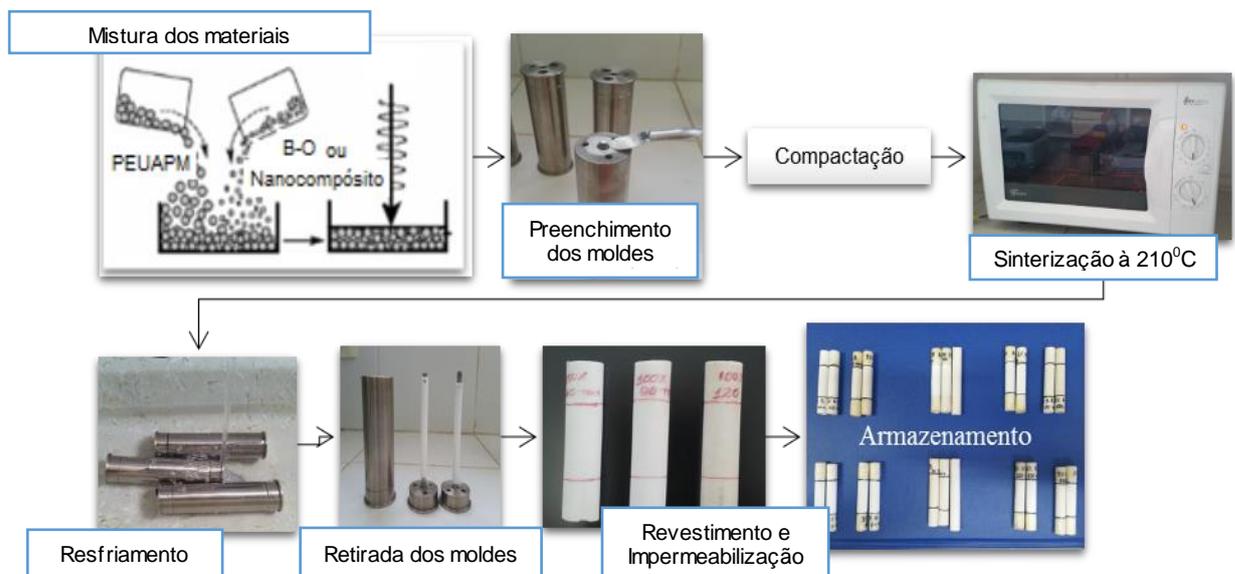
3.2.3.3 Síntese das membranas tubulares poliméricas e compósitas

Para a síntese das membranas tubulares foi utilizado o método de fusão incipiente de materiais na forma pó, com granulometria controlada em molde pelo processo de sinterização (HABERT, BORGES E NOBREGA, 2006; MULDER, 1991). Esta técnica elimina a utilização de solventes evitando problemas ambientais, além de reduzir o custo de produção.

As membranas tubulares foram desenvolvidas no Laboratório de Preparação e Caracterização de Membranas (LPCM), pertencente a Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais (UAEMa/UFCG).

O procedimento está ilustrado na Figura 13, a qual apresenta as etapas de obtenção das membranas tubulares.

FIGURA 13 - Diagrama das etapas de preparação das membranas tubulares.



Fonte: Própria, 2017.

Detalhamento das etapas que consistem na produção das membranas tubulares.

Inicialmente foi realizada uma mistura dos materiais (B-O) e polímero (polietileno de ultra alto peso molecular - PEUAPM) com composição de (B-O) de 1%, 3% e 5%, a mesma metodologia foi realizada com o nanocompósito e o PEUAPM, como também foram produzidas membranas com composição de 100% polímero, ao qual foram referenciadas como membranas em Branco.

Após a mistura entre os materiais os moldes foram preenchidos, compactados para acomodação dos grãos com vibrações, que consistiu em efetuar 10 batidas no molde a 5 cm de altura da bancada. Em seguida, o molde foi fechado e levado para o forno previamente aquecido na temperatura de 210°C e mantidos pelo tempo de sinterização estabelecido na matriz de planejamento (60 min, 90 min e 120 min). Estas condições foram escolhidas em função de estudos anteriores realizado por Leal *et al.*,

(2009). Após o término de cada tempo de sinterização, os moldes foram resfriados e assim removidas as membranas tubulares.

Modificação na superfície interna das membranas

Visando reduzir o tamanho dos poros, foi efetuado o recobrimento da superfície interna das membranas. Essa modificação consiste em preparar uma solução de relação de 1:100 de polietileno de baixa densidade (PEBD – Braskem código LD5000A) e tolueno, no qual foi aquecido a 100-106°C e mantido sob agitação até total dissolução. Em seguida resfriado a $\pm 25^\circ\text{C}$, a solução foi vertida no interior da membrana, onde a extremidade da base permaneceu fechada para alojar a solução por 15 segundos e posteriormente liberada para escoamento da solução. Concluída estas etapas, as membranas tubulares foram conduzidas ao processo de secagem a uma temperatura de 25°C por 72 horas até a evaporação total do tolueno (LEAL *et al.*, 2009).

Concluído o processo, as membranas tubulares foram cortadas e impermeabilizadas nas extremidades com cola epóxi (aproximadamente 13 mm de cada extremidade). Esta etapa é muito importante, pois limita a área útil da membrana tubular sendo possível quantificar sua total eficiência.

Na Figura 14 estão apresentadas as dimensões das membranas tubulares produzidas nesse trabalho. Na Tabela 9 estão apresentados a nomenclatura e as condições de síntese das membranas tubulares desenvolvidas neste trabalho.

FIGURA 14 - Dimensões da membrana tubular

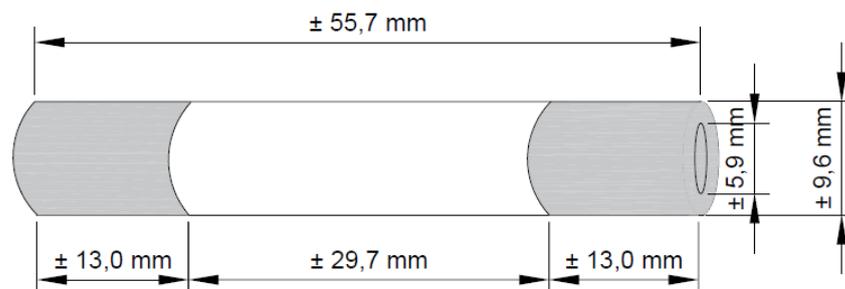


TABELA 9 – Nomenclatura atribuída a cada membrana tubular e condições de síntese desenvolvidos neste trabalho.

Nomenclatura	Composição %(m/m)	tempo (min) à 210°C
M B1	Membrana em Branco 100% polímero PEUAPM	60
M B2	Membrana em Branco 100% polímero PEUAPM	90
M B3	Membrana em Branco 100% polímero PEUAPM	120
M B-O/PEUAPM (1% 60')	Membrana 1 % de Argila Brasgel Organofílica/PEUAPM	60
M B-O/PEUAPM (5% 60')	Membrana 5 % de Argila Brasgel Organofílica/PEUAPM	60
M B-O/PEUAPM (1% 120')	Membrana 1 % de Argila Brasgel Organofílica/PEUAPM	120
M B-O/PEUAPM (5% 120')	Membrana 5 % de Argila Brasgel Organofílica/PEUAPM	120
M B-O/PEUAPM (3% 90')	Membrana 3 % de Argila Brasgel organofílica/PEUAPM	90
M N/PEUAPM (1% 60')	Membrana 1 % de Nanocompósito/PEUAPM	60
M N/PEUAPM (5% 60')	Membrana 5 % de Nanocompósito/PEUAPM	60
M N/PEUAPM (1% 120')	Membrana 1 % de Nanocompósito/PEUAPM	120
M N/PEUAPM (5% 120')	Membrana 5 % de Nanocompósito/PEUAPM	120
M N/PEUAPM (3% 90')	Membrana 3 % de Nanocompósito/PEUAPM	90

Fonte: Própria, 2017.

3.2.3.4 Caracterização das membranas poliméricas tubulares

As membranas foram caracterizadas por meio das seguintes técnicas: Difratometria de raios X (DRX), Microscopia eletrônica de varredura (MEV), Capacidade de adsorção de água, Resistência Química, Determinação da densidade e porosidade. O polímero PEUAPM foi caracterizado por Difratometria de raios X (DRX) e Análise termogravimétrica (TG).

3.2.3.4.1 Difratometria de raios x (DRX)

Para analisar a Curva de Raios X das membranas tubulares foi utilizado o mesmo equipamento e as mesmas condições apresentadas em 3.2.2.2.

3.2.3.4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Para realizar as análises das membranas tubulares foi necessário aplicar um procedimento prévio de metalização que consistiu colocar as amostras em um metalizador modelo SC-701 e marca Sanyu Electron para serem recobertas por uma fina camada de ouro com o objetivo de proporcionar uma condutividade elétrica necessária para a análise. Estas foram colocadas sobre o porta amostra de alumínio sendo fixadas com fita de carbono e posteriormente metalizadas.

Para as análises das membranas foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura da marca TESCAN, modelo VEGA3, operando a 20 kV, pertencente ao Laboratório de Caracterização de Materiais do Centro de Ciências e Tecnologia da Universidade Federal do Cariri, Juazeiro do Norte.

3.2.3.4.3 Capacidade de Absorção de água

As membranas foram pesadas e colocadas em pesa filtro em contato com água, esse sistema foi mantido em repouso por 48 horas a 25^oC. Decorrido às 48 horas, retirou-se o excesso de água e as membranas foram novamente pesadas. Na Figura 15 está ilustrado o teste da capacidade de absorção de água. A capacidade de absorção de água foi calculada conforme a Equação (7) (SHARMA e PURKAIT, 2017; ALBERTO *et al.*, 2017).

$$\text{água (\%)} = \frac{W_w - W_d}{W_d} \cdot 100 \quad (7)$$

em que:

W_w : Peso da membrana final (g).

W_d : Peso da membrana inicial (g).

FIGURA 15 – Teste de Absorção de água para as membranas poliméricas.



Fonte: Própria, 2017.

3.2.3.4.4 Determinação da porosidade

Para efetuar o cálculo da porosidade das membranas é necessário calcular a densidade e posterior a porosidade. As densidades das membranas foram determinadas seguindo a norma ASTM D 792-08 e calculada pela Equação 8

$$\rho = (a.b).(a - c) \quad (8)$$

em que:

a: Peso da amostra (g).

b: Densidade do etanol (g.cm^{-3}).

c: Peso da amostra depois de imersa no etanol.

A porosidade foi obtida pela imersão das membranas no n-octanol durante 24 horas e calculada pela Equação 9 (WANG, *et al.* 2009).

$$\varepsilon = \frac{(m_b / \rho_b)}{(m_b / \rho_b) + m_p / \rho_p} \quad (9)$$

em que:

m_p : Massa inicial da membrana (g).

m_b : Massa adsorvida do n-octanol (g).

ρ_p : Densidade da membrana (g.cm^{-3}).

ρ_b : Densidade do n-octanol (g.cm^{-3}).

3.2.3.4.5 Resistência Química

O teste de resistência química foi realizado nas membranas a fim de avaliar a estabilidade quando submetidas a diversas soluções possíveis para filtração. O teste consiste em realizar o controle da perda de massa das membranas quando imergidas em diferentes soluções de pH entre 3 e 12, em clorofórmio (CHCl_3), etanol e solução de NaCl (BELLINCANTA *et al.*, 2011).

As membranas foram mantidas nas soluções por 24 horas, posteriormente secas em estufa por 3 horas à 60°C , e por fim realizada a pesagem.

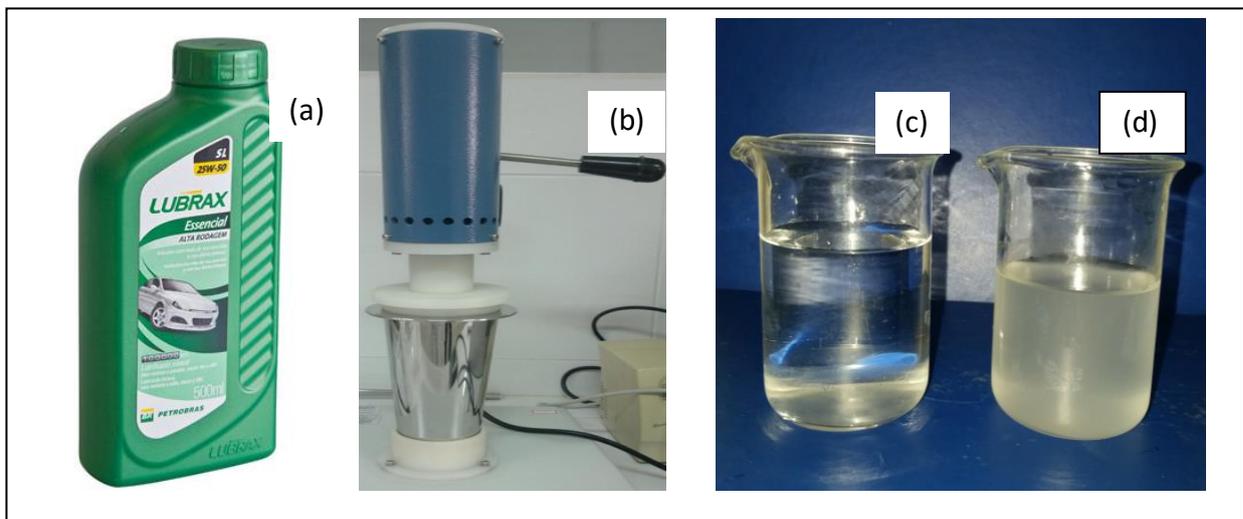
3.2.4 Avaliação das Membranas na remoção de emulsão óleo/água

3.2.4.1 Preparação da emulsão óleo/água.

As membranas tubulares foram submetidas aos ensaios em escala de laboratório para avaliação de fluxo e seletividade. Para a realização dos ensaios de remoção óleo/água, foi necessário produzir um efluente sintético, ou seja, emulsão estável de derivado de petróleo em água, para isso foi utilizado o óleo lubrificante 20W-50, da marca Lubrax (Figura 16 (a)). A concentração da emulsão utilizada nos experimentos foi de 100 mg.L^{-1} . A esta emulsão foi adicionada também cloreto de sódio na concentração de 5000 mg.L^{-1} , como agente emulsificante que atribui maior estabilidade. A concentração de 100 mg.L^{-1} corresponde a cinco vezes a concentração que o CONAMA (2011), de resolução nº 430, permite o lançamento para óleos minerais, que é de até 20 mg.L^{-1} . Isso estabelecendo níveis altíssimos para verificar realmente a eficiência das membranas na remoção de óleo.

Para emulsionar a solução, foi utilizado um agitador mecânico (Figura 16b), durante 20 minutos, sob agitação intensa de 17000 rpm, rotação esta suficiente para a formação das emulsões. Nas Figuras 16 (c, d) percebe-se o aspecto de uma amostra de água destilada e uma amostra de emulsão de 100 mg.L^{-1} , respectivamente .

FIGURA 16 – Óleo mineral utilizado para produzir o efluente sintético (a), Agitador mecânico de 17000 rpm (b), água destilada (c) e efluente sintético óleo/água 100



mg.L⁻¹ (d).

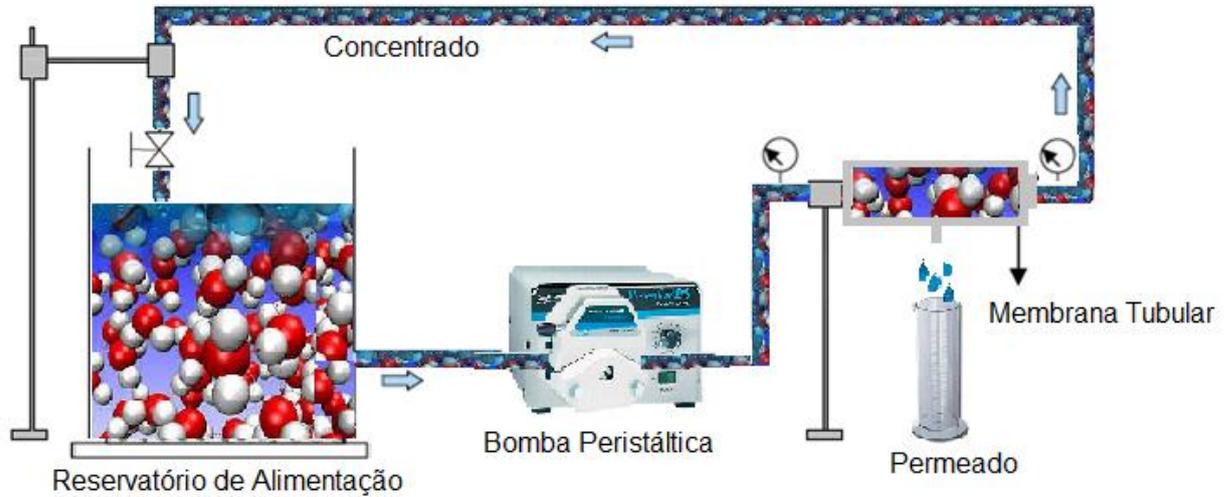
Fonte: Própria, 2017.

3.2.4.2 Fluxo de permeado de água e de emulsão óleo/água

As membranas foram submetidas a teste de permeabilidade à água destilada por um sistema de permeação para avaliação de fluxo. Os ensaios foram realizados nas condições de concentração inicial do óleo 100 mg.L⁻¹, temperatura igual a 25°C, pressão atmosférica, que possibilitou observar a variação da concentração do permeado (mg.L⁻¹) e o coeficiente de rejeição de óleo (%R). O processo de permeação utilizado neste trabalho foi do tipo filtração em escoamento tangencial, ou também chamada filtração de fluxo cruzado, num sistema de escala de laboratório. Nesse tipo de operação a solução de alimentação escoava paralelamente a superfície da membrana, enquanto o permeado percola transversalmente à mesma. Uma das grandes vantagens desse tipo de operação é a minimização da chamada “torta”, que é quando o material retido se acumula na interface da membrana.

Na Figura 17 está ilustrado o aparato experimental que foi utilizado para avaliação das membranas poliméricas tubulares desenvolvidas.

FIGURA 17 - Representação esquemática do sistema de fluxo contínuo.



Fonte: Própria, 2017.

O sistema consiste dos seguintes componentes: reservatório de alimentação (água destilada ou emulsão óleo/água) com capacidade de 2000 mL; bomba de circulação peristáltica com motor elétrico de 37 W (0,05 HP); módulo de permeação em aço inox com vedações de silicone, para colocação das membranas tubulares em seu interior, dois manômetros para controle de pressão da corrente de alimentação e da corrente do concentrado, provetas para coleta do fluxo de permeado; suportes metálicos para sustentar o sistema. O volume de permeado produzido após a passagem da corrente de alimentação no módulo de separação à cada cinco minutos por um período de uma hora, são coletados nas provetas e medidos, e assim verificado o fluxo, em que, foi calculado de acordo com a Equação 10.

$$Fluxo = \frac{V_{\text{água/emulsão}}}{t \times A} \quad (10)$$

em que:

V: Volume (m³).

t: Tempo de permeado (h).

A: Área útil da membrana (5,50x10⁻⁴ m²).

Fluxo: m³/h.m²

Avaliação da eficiência das membranas tubulares poliméricas

As eficiências das membranas foram avaliadas a partir da determinação da vazão de alimentação, medindo o volume do permeado e o volume do concentrado em um tempo determinado, a partir da Equação 11.

$$R = \frac{Q_p}{Q_a} \quad (11)$$

em que:

Q_p : vazão do permeado.

Q_A : vazão da alimentação.

Q_C : vazão do concentrado.

Q_a : $Q_P + Q_C$.

3.2.5 Avaliação da concentração de óleo no permeado

Quando o sistema foi alimentado pela emulsão óleo/água, a concentração de óleo contida no permeado foi medida em um Espectrofotômetro de UV-Visível para avaliar a concentração de óleo remanescente de óleo após o processo de separação.

Foi quantificada a concentração de óleo contida no permeado pelo método do clorofórmio, análises realizadas por meio de absorbância utilizando o Espectrofotômetro de UV – Visível, que permite identificar o teor de óleo existente na amostra.

Inicialmente foi preparada uma curva de calibração de absorbância *versus* concentração de concentrações pré-estabelecidas de óleo na margem de 0 a 200 mg.L⁻¹, como solvente foi utilizado o clorofórmio, em que o mesmo possui um pico significativo de identificação no comprimento de onda de 262 nm. A absorbância neste comprimento de onda é usualmente utilizada para estimar a concentração de óleo em amostras de água e de águas produzidas (HENDERSON *et al.*, 1999; APHA, 1985), neste comprimento de onda é possível identificar faixas de C-H de aromáticos no meio. Este procedimento tem como finalidade padronizar a determinação da

concentração da emulsão realizada com o óleo lubrificante. O equipamento utilizado está ilustrado na Figura 18.

FIGURA 18 - Espectrofotômetro de UV-Visível utilizado para quantificação de óleo.



Fonte: Própria, 2017.

Procedimento da técnica

Foi utilizado o método desenvolvido por Curbelo (2002), que consiste em utilizar a relação de 1:1 de solvente/volume da amostra com agitação de 5 minutos e uma única etapa de extração é suficiente para extrair o óleo da amostra.

A técnica consiste em quantificar a concentração de óleo presente na água em que são coletados 5 mL da amostra na qual foi analisada e adicionado 5 mL do solvente o clorofórmio. Agitar por 5 minutos, e após a separação da fase, realizar a coleta da fase solvente (clorofórmio + óleo) com o auxílio de uma seringa. Realiza-se a leitura da absorbância, em 262 nm no espectrofotômetro.

Determinação do percentual de Rejeição

Para avaliar a seletividade das membranas, em relação a uma dada espécie, esta foi calculada através do percentual de rejeição (R), Equação 12, definido por uma relação entre a concentração da espécie na alimentação (C_0) e sua concentração no permeado (C_p) (HABERT, BORGES e NOBREGA, 2006 e SHARMA e PURKAIT, 2017).

$$\%R = \left(1 - \frac{C_p}{C_o} \right) \cdot 100 \quad (12)$$

em que:

%R: Percentual de rejeição.

C_p : Concentração de permeado (mg.L^{-1}).

C_o : Concentração de alimentação (mg.L^{-1}).

CAPÍTULO 4

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados dos experimentos de síntese da argila organofílica e caracterização e avaliação das membranas tubulares desenvolvidas serão discutidos de forma separada para cada técnica de caracterização utilizada e avaliação efetuada. A difratometria de raios X foi aplicada a todas as amostras sintetizadas, enquanto que as demais caracterizações foram aplicadas de acordo com a especificidade de cada amostra.

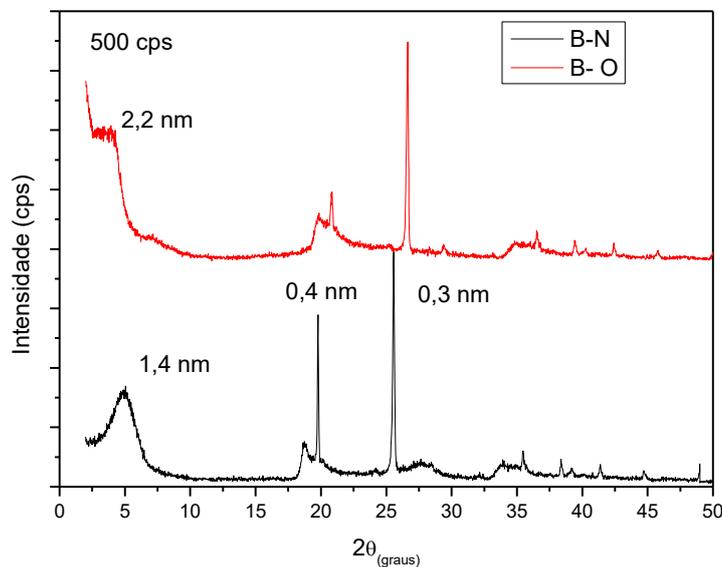
4.1 CARACTERIZAÇÃO DA ARGILA BRASGEL NATURAL E ORGANOFÍLICA

4.1.1 Difratometria de raios X (DRX)

A análise de difratometria de raios X, permite avaliar o espaçamento basal, como também comparar a variação da medida entre as duas camadas interlamelares para as argilas.

Na Figura 19 é possível observar os espectros de raios X para as argilas Brasgel natural e Brasgel organofílica, isto é, modificada com o sal quaternário de amônio.

FIGURA 19 - Difratogramas das argilas Brasgel natural e organofílica.



De acordo com difratogramas de raios X apresentados na Figura 19 é possível verificar que a argila Brasgel natural (B-N) apresenta reflexões características do argilomineral esmectita (E), com um espaçamento basal (d_{001}) de 1,4 nm, que corresponde a reflexão em $5,09^\circ$, característica de uma montmorilonita hidratada conforme à biblioteca do International Center for Diffractional Data (JCPDS), de carta cristalográfica JCPDS (29-1497), (EREN, 2008; OLIVEIRA *et al.*, 2012; MOTA, RODRIGUES e MACHADO 2014; QUEIROZ *et al.*, 2010; SILVA *et al.*, 2014). É possível verificar também um deslocamento do primeiro pico e um aumento do espaçamento basal de 2,2 nm da argila Brasgel organofílica (B-O), ao comparar com o difratograma da argila Brasgel natural (B-N). Esse aumento confirma a hipótese da efetiva intercalação do cátion quaternário de amônio (Genamin[®]) nas camadas interlamelares da argila (CHOY *et al.*, 1997; WANG *et al.*, 2004; BERGAYA, THENG e LAGALY, 2006; UGOCHUKWU e FIALIPS, 2017).

Paiva, Morales e Valenzuela-Díaz (2008b), relatam que o valor do espaçamento basal adquirido varia de acordo com o tipo, concentração e orientação do sal quaternário de amônio empregado na metodologia de preparação, podendo variar também, de acordo com o tipo de cátion presente que pode chegar de 12 a 40 Å, esses valores típicos podem ser encontrados em Souza Santos (1992).

Na análise dos demais picos presentes é possível observar a presença dos mesmos picos na argila tratada e sem tratamento, em que são observados a uma distância interplanar de $d=0,4$ nm e $d=0,3$ nm, que são referentes a minerais não esmectíticos, como o quartzo (Q) e a caulinita (C), que se apresenta como impurezas, (SOUZA SANTOS, 1992; MENEZES *et al.*, 2009; XI, MALLAVARAPU e NAIDU, 2010). O que indica que a intercalação do sal quaternário não modificou a estrutura química da argila, apenas ocorreu à troca iônica entre os cátions trocáveis das camadas dos argilominerais esmectíticos pelos cátions do sal, cloreto de cetil trimetil amônio (Genamin).

4.1.2 Espectroscopia de Fluorescência de raios X por energia dispersiva (FRX-ED)

A composição química da argila B-N está apresentada na Tabela 10.

TABELA 10 - Análise química da argila Brasgel natural.

Composição química	Argila Brasgel Natural (%)
SiO ₂	66,57
Al ₂ O ₃	16,55
Fe ₂ O ₃	10,11
K ₂ O	0,41
MgO	2,14
CaO	1,55
Outros	2,67
Total	100

Analisando os resultados da Tabela 10, observa-se que a amostra apresenta uma maior quantidade de óxido de silício (SiO₂), o teor de SiO₂ é relativo à sílica livre, que é proveniente do quartzo isso quando as ligações de oxigênios são realizadas, formando uma unidade estrutural SiO, efetuando uma estrutura tridimensional no quartzo (SOUZA SANTOS, 1989), A ligação Si – O é identificada no espectro de Infravermelho (IV). A segunda maior composição química da B-N é de óxido de alumínio (Al₂O₃) se comparado com os outros componentes, totalizando os percentuais acima de 80%. As amostras também apresentaram um teor apreciável de óxido de ferro na forma de óxido de ferro III (Fe₂O₃). Os óxidos com teores menores de 1%, no geral, não influenciam significativamente as propriedades das argilas. O magnésio, o cálcio e o potássio, estão presentes na amostra como óxidos de cátions trocáveis, e característicos dos argilominerais nas suas formas naturais. Estes resultados concordam com aqueles encontrados na literatura para argilas brasileiras (SOUZA SANTOS, 1989; BERGAYA THENG e LAGALY 2006; MENEZES *et al.*, 2009; GRIM, 1968).

4.1.3 Caracterização textural por adsorção física de nitrogênio

A argila Brasgel natural foi submetida à adsorção física de nitrogênio, a partir da qual foram determinadas suas propriedades texturais. Na Tabela 11 são apresentados os valores da área superficial total (A_{BET}), volume total de poros (V_{total}), volume de microporos (V_{micro}) e volume de mesoporos (V_{meso}) por grama de argila analisada. O fenômeno de adsorção é a bastante útil para a medição de propriedades

superficiais de diversos materiais, como a área superficial, volume e distribuição de poros. A maioria dos sólidos obedece a um dos seis tipos de isotermas existentes (I, II, IV, VI) (LEOFANTI *et al.*, 1998).

TABELA 11 – Propriedades texturais da argila Brasgel natural.

	Propriedade Textural					
	A_{BET} (m²/g)	A_{Micro} (m²/g)	V_{micro} (cm³/g)^a	V_{Total} (cm³/g)^b	A_{Meso} (m²/g)	V_{Meso} (cm³/g)^c
B-N	73	22	0,0099	0,0825	51	0,0726

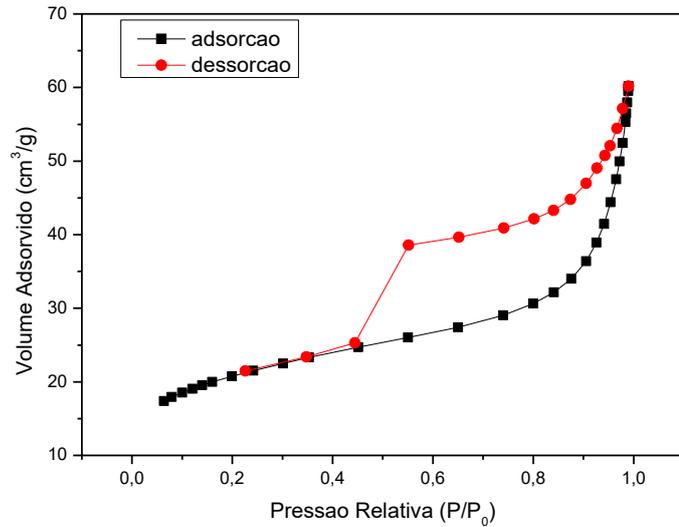
^a Método t-plot

^b P/P₀ = 0,98

^c V_{meso} = V_{total} - V_{micro}

Verifica-se que o valor da área superficial específica total da argila Brasgel natural (calculada pelo método de BET) está de acordo com a literatura, onde foram encontrados valores semelhantes (GUIMARÃES *et al.*, 2009; VIEIRA *et al.*, 2010). A argila Brasgel apresentou volume de microporos de 0,0099 cm³/g e volume de mesoporos de 0,0726 cm³/g. A área superficial é um dos parâmetros bastante importante, pois quanto maior for a área superficial específica maior será quantidade de sítios que possivelmente efetivará a capacidade de troca iônica (OLIVEIRA *et al.*, 2012).

Na Figura 20 está mostrada a forma de uma isoterma de adsorção e dessorção. Em que o primeiro estágio de adsorção ocorre na região de baixa pressão, de P/P₀ = 0 a 0,2, na superfície externa das partículas e na superfície de microporos, isso quando poros com diâmetro 0,2 nm existem. Em seguidas em altas pressões relativas (0,4 < P/P₀ < 0,95), ocorre a adsorção da segunda e terceira camada, acompanhado pela condensação em mesoporos (4-40 nm). E, finalmente às pressões relativas > 0,95, a condensação em macroporos (40 nm) ocorre (BERGAYA THENG e LAGALY, 2006).

FIGURA 20 - Isotermas de adsorção e dessorção de N₂ da argila Brasgel natural.

A isoterma apresentada na Figura 20 pode ser classificada como isoterma de BET tipo II, que tem como característica a formação de múltiplas camadas de moléculas adsorvidas na superfície sólida. Comportamento que é encontrado em sólidos não porosos ou com poros maiores que microporos, justificando o baixo valor de volume microporoso (LEOFANTI *et al.*, 1998; RUTHVEN, 1984).

Verifica-se uma histerese na curva de dessorção do tipo H3, em que apresentou um “loop” a pressões relativas (P/P₀) entre 0,4 a 0,6, correspondendo a sólidos formados a partir de agregados ou aglomerados das partículas que dão forma a poros de diferentes geometrias (LEOFANTI *et al.*, 1998).

4.1.4 Capacidade de Troca de Cátions (CTC)

Por meio do método do acetato de amônio realizado em equipamento de Kjeldahl, obteve-se o resultado apresentado de Tabela 12. A CTC é usada para caracterizar o grau de substituição isomórfica de argilo-minerais (TJONG, 2006; ALEXANDRE *et al.*, 2002).

TABELA 12 - Capacidade de troca catiônica da argila Brasgel natural.

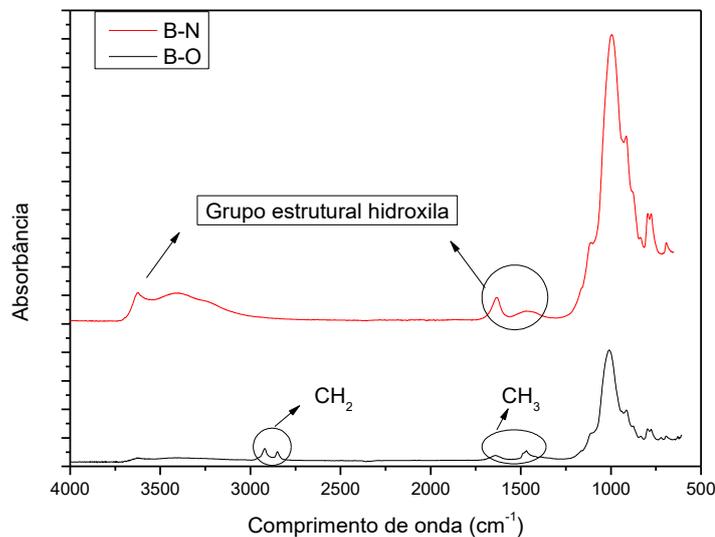
AMOSTRA	CTC (meq/100g de argila)
Argila Brasgel natural (B-N)	92

O valor da capacidade de troca catiônica da argila Brasgel natural foi de 92 meq/100 g de argila. A faixa esperada para argilas esmectíticas relatado na literatura é de 50 a 90 meq/100 g (GRIM, 1968; SOUZA SANTOS,1992). Portanto, o valor obtido para a argila Brasgel natural está de acordo com a literatura, Maleki e Karimi-jashni (2017) ao estudar a adsorção de níquel com uma montmorolonita identificou um valor de 89,2 meq/100g. O valor obtido indica que a argila possui um alto nível de substituição isomórfica, indicando que a argila tem boa capacidade de troca catiônica para um processo de organofilização.

4.1.5 Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

As bandas de absorção dos espectros na região do infravermelho das argilas Brasgel natural (B-N) e Brasgel organofílica (B-O) estão apresentadas na Figura 21.

FIGURA 21 - Espectros na região do infravermelho das argilas Brasgel natural e organofílica.



Analisando os espectros na região do infravermelho das argilas: Brasgel natural (B-N) e organofílica (B-O) que estão representados na Figura 21, é possível verificar que existem bandas na região de 3634-3400 cm^{-1} , que são relativas ao grupo OH livre ou combinado. Estas bandas são atribuídas a vibrações de estiramento do grupo funcional OH da água no interior das esmectitas (SUCHITHRA *et al.*, 2012; WANG *et al.*, 2013). Bandas presentes na argila organofílica, indicam a manutenção da estrutura após a organofilização. A diminuição na intensidade das bandas referentes

à mesma região para a organofílica reflete apenas mudanças nas características da superfície das mesmas, de hidrofílica para organofílica (BERTAGNOLLI, KLEINÜBING e SILVA, 2009). Enquanto, as bandas que surgem após o processo de organofilização próximas a região de 2900–2800 cm^{-1} são características dos estiramentos das ligações do metano (CH_2), sendo as bandas próximas a 2900 cm^{-1} relativas ao estiramento assimétrico, e as bandas próximas a 2800 cm^{-1} ao simétrico (LEITE, RAPOSO e SILVA, 2008; NGUYEN *et al.*, 2013). As bandas próximas a 1470 cm^{-1} estão relacionadas à flexão do grupo CH_3 , indicando a presença do surfactante na argila (ZHOU *et al.*, 2008). As bandas presentes na região próxima a 1000 cm^{-1} são características das ligações Si-O-Si e as próximas à região 530 cm^{-1} são correspondentes às características das camadas octaédricas do aluminossilicato Si-O-Al (KOZAK e DONKA, 2004). Logo, é possível inferir que a presença de bandas de absorção aos grupos CH_2 e CH_3 são referentes ao sal orgânico, e assim evidencia que processo de organofilização da argila foi efetivado.

4.1.6 Análise Térmica Diferencial e termogravimétrica (ATD/TG)

Nas Figuras 22 e 23 são mostradas as curvas TG (termogravimétrica) e ATD (análise térmica diferencial) das argilas Brasgel: natural e organofílica. A avaliação do efeito térmico sobre estas curvas, são reportados a partir da literatura (GRIM, 1961; MACKENZIE e CAILLÈRE, 1975; SOUZA SANTOS, 1992; RODRIGUES, 2003; CABRAL *et al.*, 2009).

A partir da curva de TG da argila Brasgel natural (Figura 22) observa-se uma perda de massa em torno de 19%, ocasionado pela perda de água livre. Na curva de ATD observa-se um pico endotérmico atribuída à essa perda de massa que ocorre na temperatura de 19 $^{\circ}\text{C}$ e 150 $^{\circ}\text{C}$, um próximo estágio de perda de massa (0,82%) acontece entre 160 $^{\circ}\text{C}$ e 344 $^{\circ}\text{C}$, que é devido a matéria orgânica ou substância voláteis presente na argila (CORTIÇA *et al.*, 2011). Outra perda de massa de ordem de 4,74% é observada entre 350 $^{\circ}\text{C}$ e 710 $^{\circ}\text{C}$ devido à perda de hidroxila, processo de desidroxilação. As curvas termogravimétricas demonstram uma perda total de massa da argila Brasgel natural de 19%.

FIGURA 22 – Curva de análise térmica diferencial e termogravimétrica para a argila Brasgel natural.

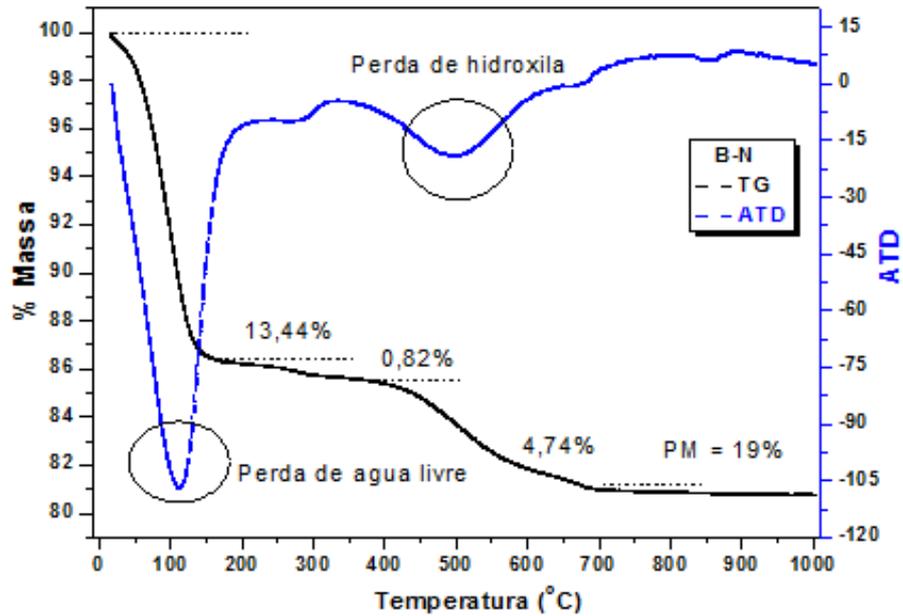
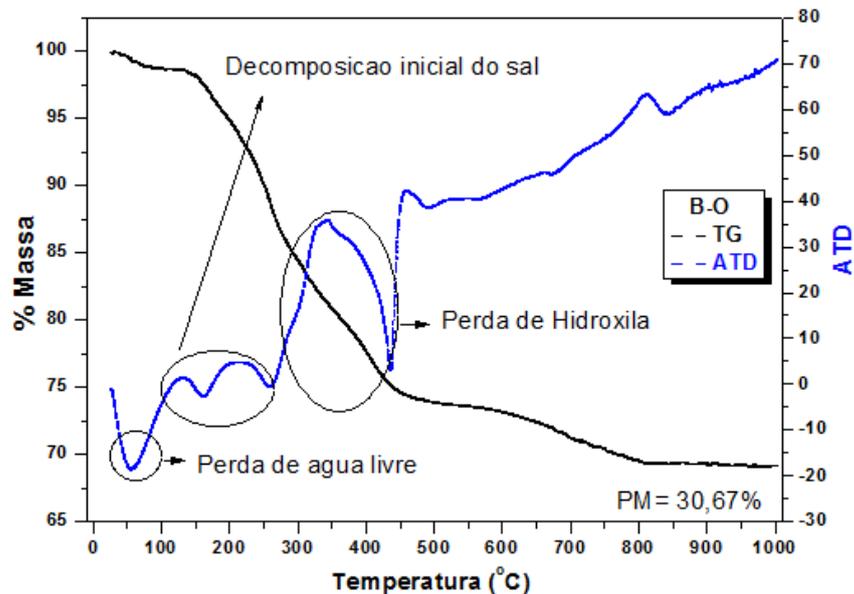


FIGURA 23 - Curva de análise térmica diferencial e termogravimétrica para a argila Brasgel organofílica.



Avaliando a curva de Análise Térmica Diferencial obtida para a argila organofílica apresentada (Figura 23), observa-se um pico endotérmico que ocorre entre 25°C e 108°C relativo à perda de água livre (SUCHITHRA *et al.*, 2012), é notável também, outro pico endotérmico que ocorre entre 80°C e 260°C , referente à decomposição inicial do sal quaternário de amônio (Genamin[®]). Na faixa entre 352°C

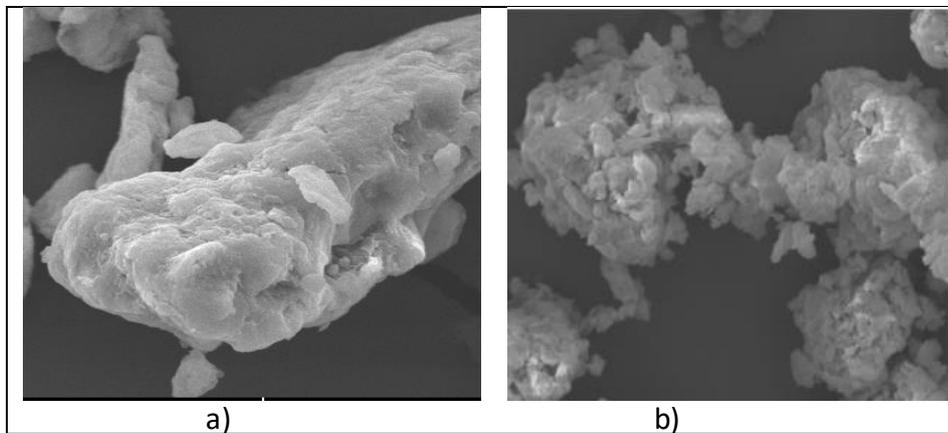
e 461°C ocorre um pico endotérmico, que segundo Souza Santos (1992) é característico pela perda de hidroxila estrutural. A decomposição final do sal ocorre entre 488°C e 839°C.

A curva da análise termogravimétrica (TG) para B-O modificada com o sal quaternário de amônio (Genamin®) apresentou uma perda de massa de 30,67%. Perda de massa bastante significativa quando comparada com a perda de massa da argila natural, tal comportamento é atribuído a estrutura orgânica presente na argila após o processo de organofilização,

4.1.7 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A partir das Figuras 24 (a, b), pode-se verificar o comportamento morfológico das amostras argila Brasgel natural (B-N) e Brasgel organofílica (B-O), respectivamente.

FIGURA 24 - Micrografia da argila Brasgel natural, com ampliação inicial de 3500x a) e argila Brasgel organofílica de 1000x b).



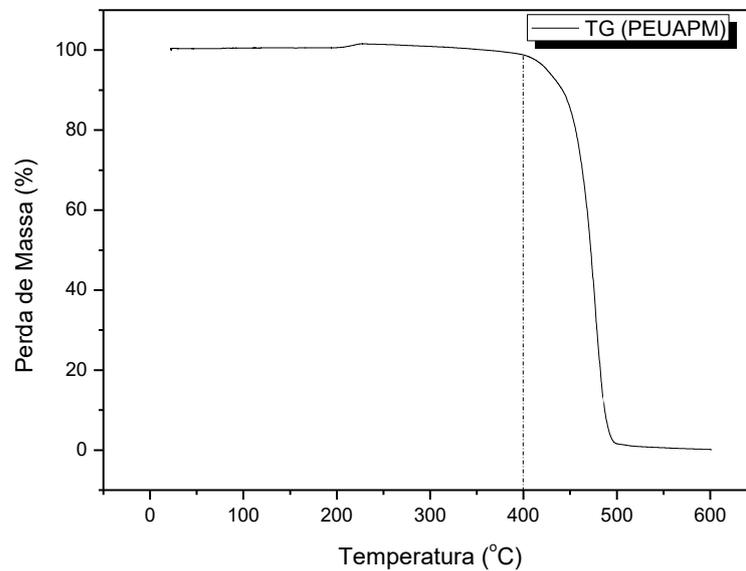
Observa-se na Figuras 24 (a) agregados e regiões compactas, uma boa equalização e separação das partículas, irregularidade no formato das partículas e tamanho médio de 20 µm. Na Figura 24 (b), observa-se que na forma organofílica a morfologia apresentou-se moderadamente não agregada, com aspecto de “cachos” e “cantos dobrados”, as partículas formaram largos aglomerados e o tamanho médio desses aglomerados pode variar de 1 a 50 µm (LEE e KIM., 2002).

4.2 CARACTERIZAÇÃO DO POLÍMERO (PEUAPM) E DAS MEMBRANAS TUBULARES (POLIMÉRICAS E COMPÓSITAS)

4.2.1 Análise Termogravimétrica (TG) do PEUAPM

O resultado obtido a partir da análise termogravimétrica do polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM) na sua forma de pó está mostrado na Figura 25.

FIGURA 25 - Análise Termogravimétrica do polímero polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM) na forma de pó.



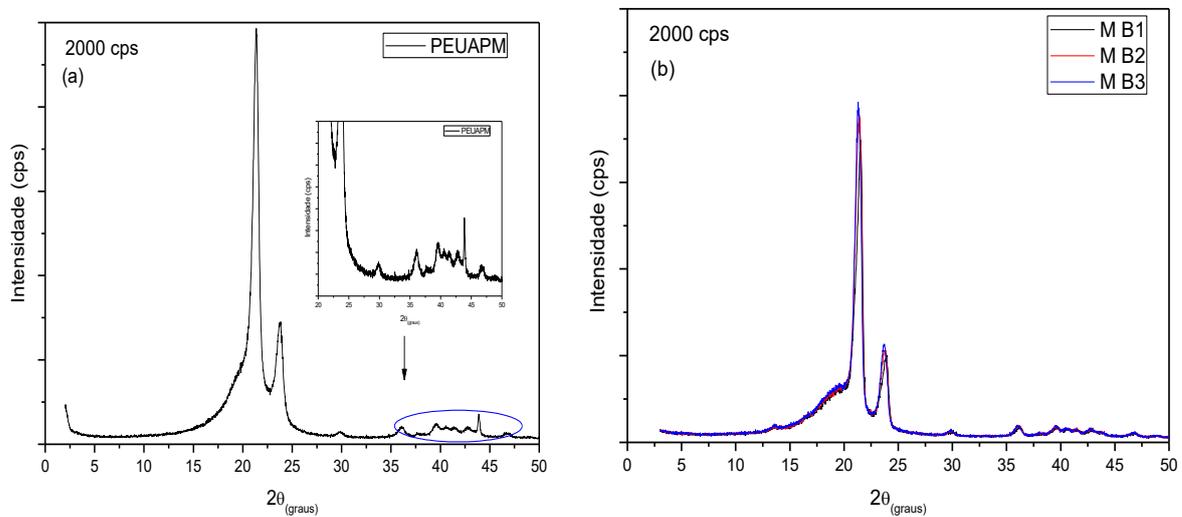
Analisando a Figura 25 observa-se que a decomposição térmica do polietileno de ultra alto peso molecular acontece aproximadamente em 400°C a 500°C, ocorrendo em um único estágio e correspondendo uma perda de massa total de aproximadamente 99,80% (FERREIRA, 2007). Nessa temperatura o polímero tende a se degradar, ocorrendo a cisão das ligações carbono-carbono, produzindo pequenas quantidades de hidrocarbonetos (LIU, ZHOU e YU, 2011).

A análise termogravimétrica comprova que é possível utilizar a síntese das membranas poliméricas tubulares em temperatura de sinterização de 210°C, sem comprometer a estrutura do polímero da membrana, sem degradar o sal orgânico intercalado na argila organofílica e o nanocompósito, uma vez que, todos os materiais possuem temperaturas de degradação superior a 350°C.

4.2.2 Difractometria de raios X (DRX)

Os difratogramas do polímero PEUAPM e das membranas tubulares poliméricas sinterizadas em 60, 90 e 120 minutos podem ser observados na Figura 26. As membranas tubulares poliméricas compósitas (Argila Brasgel/PEUAPM e nanocompósito/PEUAPM) estão ilustradas nas Figuras 27 e 28, respectivamente, de acordo com o planejamento experimental.

FIGURA 26 - a) Difratogramas do (PEUAPM) e b) as membranas poliméricas tubulares.

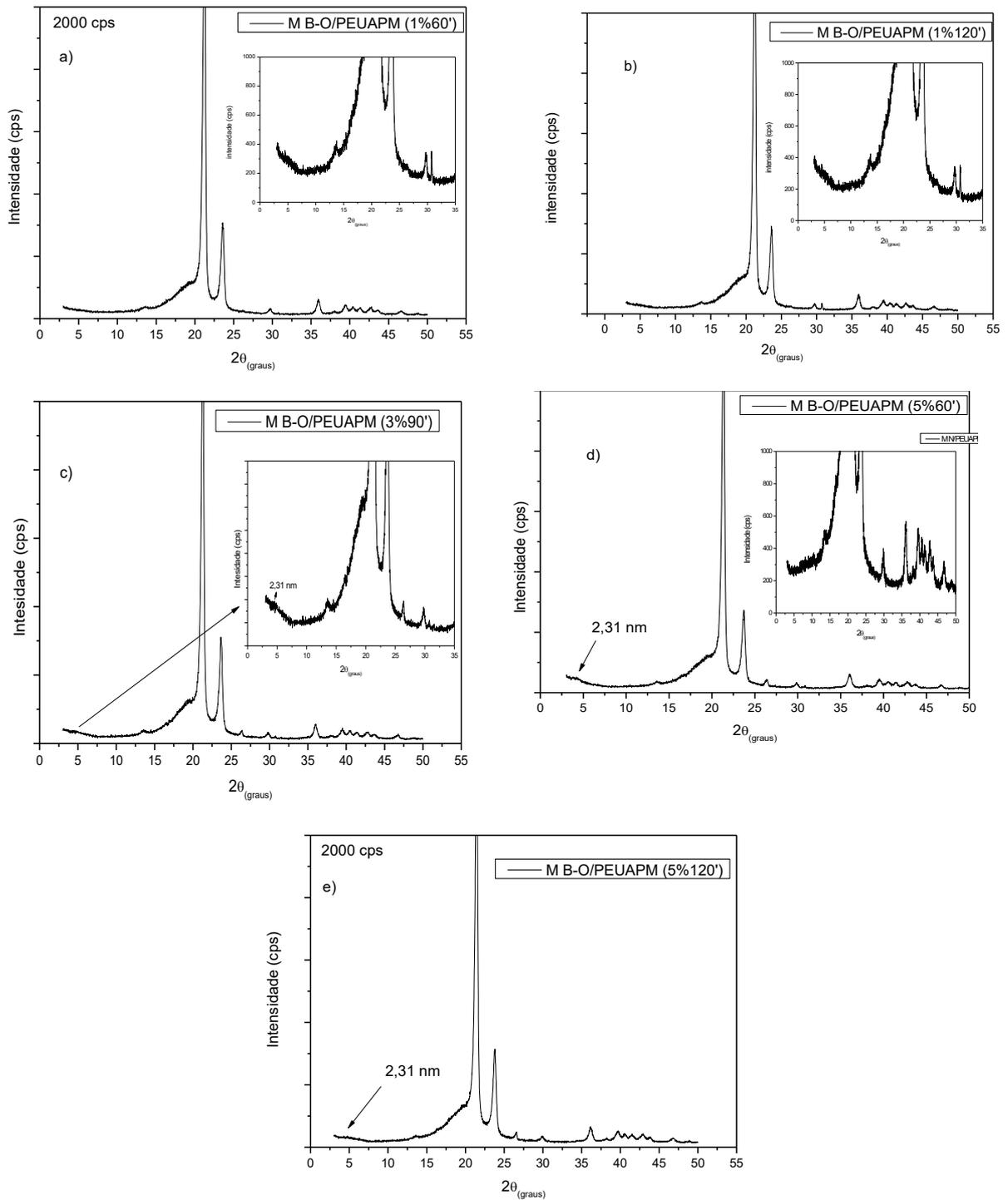


Pode-se verificar a partir do difratograma apresentado na Figuras 26 (a) presença de dois picos bastante intensos em 2θ , que corresponde as reflexões em $21,3^\circ$ e $23,7^\circ$, nos planos (110) e (200), picos de difração relacionados à estrutura cristalina ortorrômbica do polietileno. Essa estrutura cristalina apresenta geometria dos cristais com ângulos axiais iguais a 90 graus mais ordenados. Verificam-se bandas amorfas com intensidade em 2θ entre os ângulos 25° e 29° , observam-se, também, outros picos de baixa intensidade em 2θ , que aparecem em 30° , $36,5^\circ$ e 39° . O que indica a redução da intensidade cristalina do material nessa região (BEZERRA *et al.*, 2014).

Essa alternância de picos largos, é característico da natureza amorfa do polímero (DEVIKALA, KAMARAJ e ARTHANAREESWARI, 2013), já que o mesmo possui cristalinidade de 45% sendo considerado semicristalino, apresentando uma combinação de zonas amorfas e zonas cristalinas (COUGHLAN e HUG, 1986).

Os difratogramas apresentados na Figura 26 (b), ilustram que as membranas produzidas em diferentes tempos de sinterização não alteraram a estrutura semi-cristalina do polímero permanecendo inalterada, ocasionando uma pequena diminuição na intensidade dos picos (BEZERRA *et al.*, 2014).

FIGURA 27 - Difratogramas de raios X das membranas tubulares poliméricas compósitas de PEUAPM com diferentes percentuais de argila Brasgel Organofílica e tempo de sinterização.

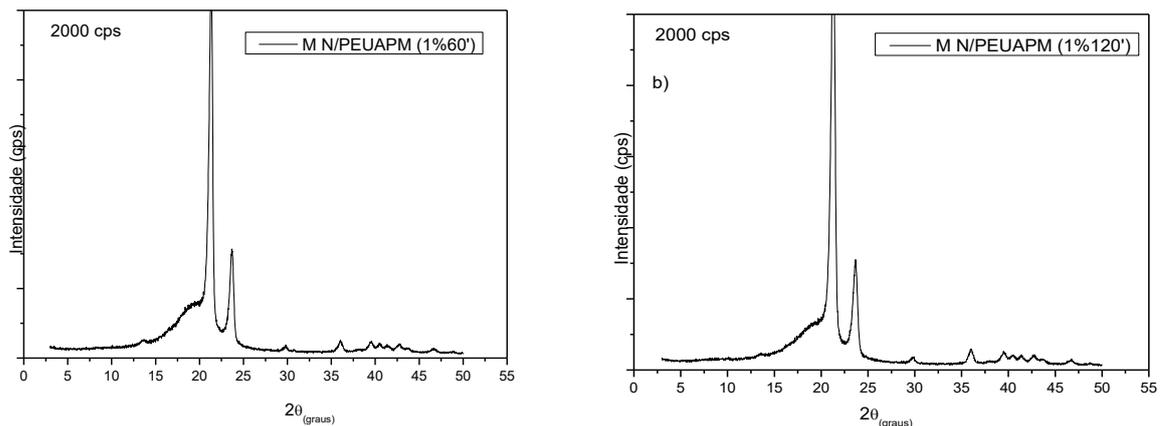


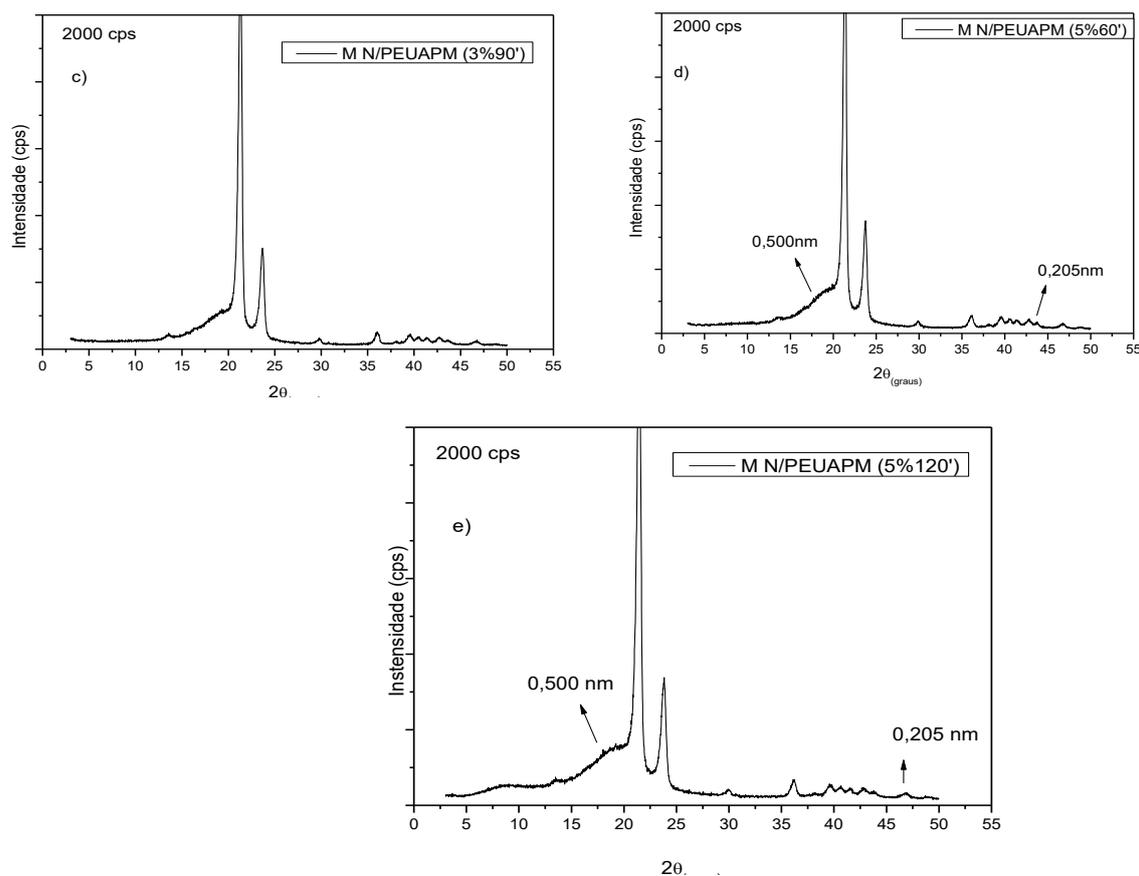
Nos difratogramas apresentados nas Figuras 27 (a, b, c, d, e), referentes às membranas sinterizadas por diferentes tempos (60, 90 e 120 minutos) com diferentes percentuais de argila Brasgel organofílica, é possível observar a presença de dois picos bastante intensos, picos característicos do PEUAPM, que corresponde as reflexões em $21,3^\circ$ e $23,7^\circ$ para todas as membranas. Estes picos permanecem com a mesma intensidade independente da composição da argila organofílica. Isto pode indicar que o processo de mistura e formação da membrana não alteraram a estrutura cristalina dos componentes e que a cristalização de cada fase ocorre independentemente (SALMORIA, LEITE e PAGGI, 2009).

Com a introdução da argila é possível perceber diferenças nos difratogramas, ou seja, com o aumento do teor de argila, há ocorrência de um ombro no intervalo de 4 a $5,5^\circ$, havendo um leve deslocamento na intensidade do pico característico da argila Brasgel. Este sendo mais evidente para o teor de 5% de argila (Figura 27 c, d, e) que pode estar relacionado à intercalação/esfoliação parcial das lamelas da argila na matriz polimérica. Esse decaimento da intensidade do pico principal da argila pura em relação às membranas sugere uma desorganização das lamelas da argila presente nas amostras. Esses fatos indicam uma provável formação de estruturas intercaladas e/ou esfoliadas para as amostras

Nas Figuras 27 (a e b) o pico característico da argila organofílica não é perceptível. Este fato pode estar relacionado ao baixo percentual de argila ou até mesmo indicando a possível esfoliação e/ou esfoliação parcial das lamelas da argila. Este mesmo resultado foi obtido por Medeiros *et al.*, (2014), quando desenvolveu membranas de poliamida com 1% de massa de argila.

FIGURA 28 - Difratogramas de raios X das membranas tubulares poliméricas compósitas de PEUAPM com diferentes percentuais de nanocompósitos e tempo de sinterização.





Avaliando os difratogramas das Figuras 28 (a, b, c, d, e) das membranas tubulares poliméricas compósitas com diferentes percentuais de nanocompósitos e diferentes tempos de sinterização é possível identificar que não existem mudanças significativas, prevalecendo picos que são indexados aos planos para cristais ortorrômbicos em 2θ , com reflexões em $21,3^\circ$ e $23,7^\circ$ do PEUAPM (MCDANIEL, DEITZEL e GILLESPIE, 2015).

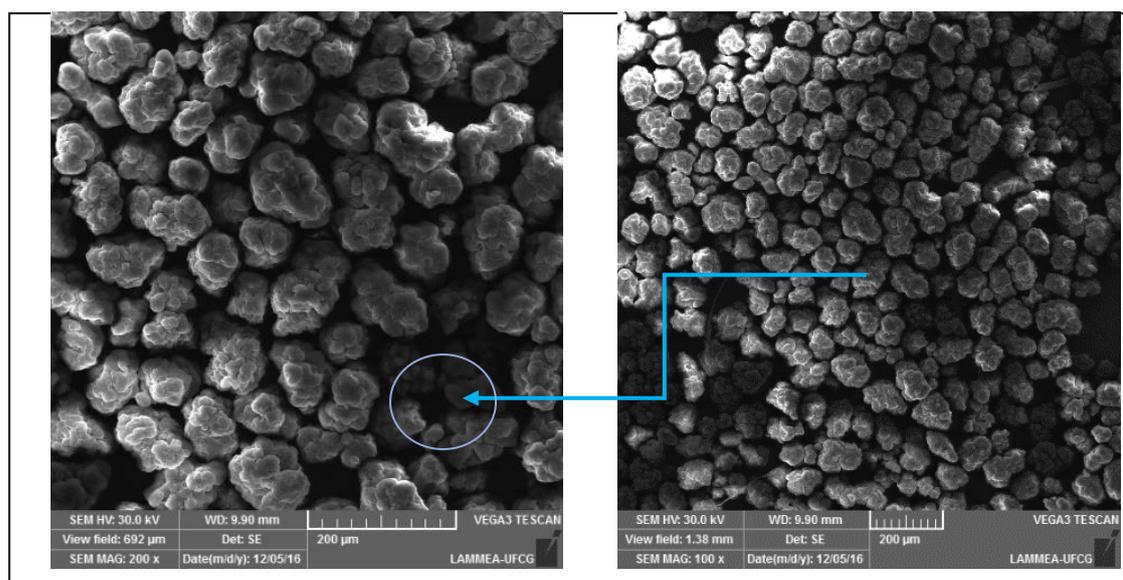
Identifica-se apenas um leve ombro no pico 2θ em aproximadamente 16° e 45° nas membranas compostas por 5% de nanocompósito, independentemente do tempo de sinterização observados nas Figuras 28 (d, e). Esse comportamento pode ser atribuído por ocorrer uma sobreposição de intensidade dos picos, já que o nanocompósito foi sintetizado com material polimérico, o poli(pivalato de vinila), e possui picos com baixa intensidade, mas com deslocamento 2θ bastante próximos, como pode ser observado no difratograma do nanocompósito (Mota, 2015). Para uma melhor identificação dos picos característicos de cada material, já que ocorre uma sobreposição é necessário a combinação de técnicas mais avançadas que analisem a estrutura e orientação dos cristais de materiais em nanoescala quando misturados (SU *et al.*, 2016).

4.2.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As micrografias foram obtidas do polietileno de ultra alto peso molecular PEUAPM como ilustrado nas Figuras 29 e 30 das membranas tubulares poliméricas, a fim de se estudar características morfológica do polímero e identificar possível alterações quando submetido a síntese das membranas tubulares. As micrografias do PEUAPM forma obtidas com aumento de 100x e 270x.

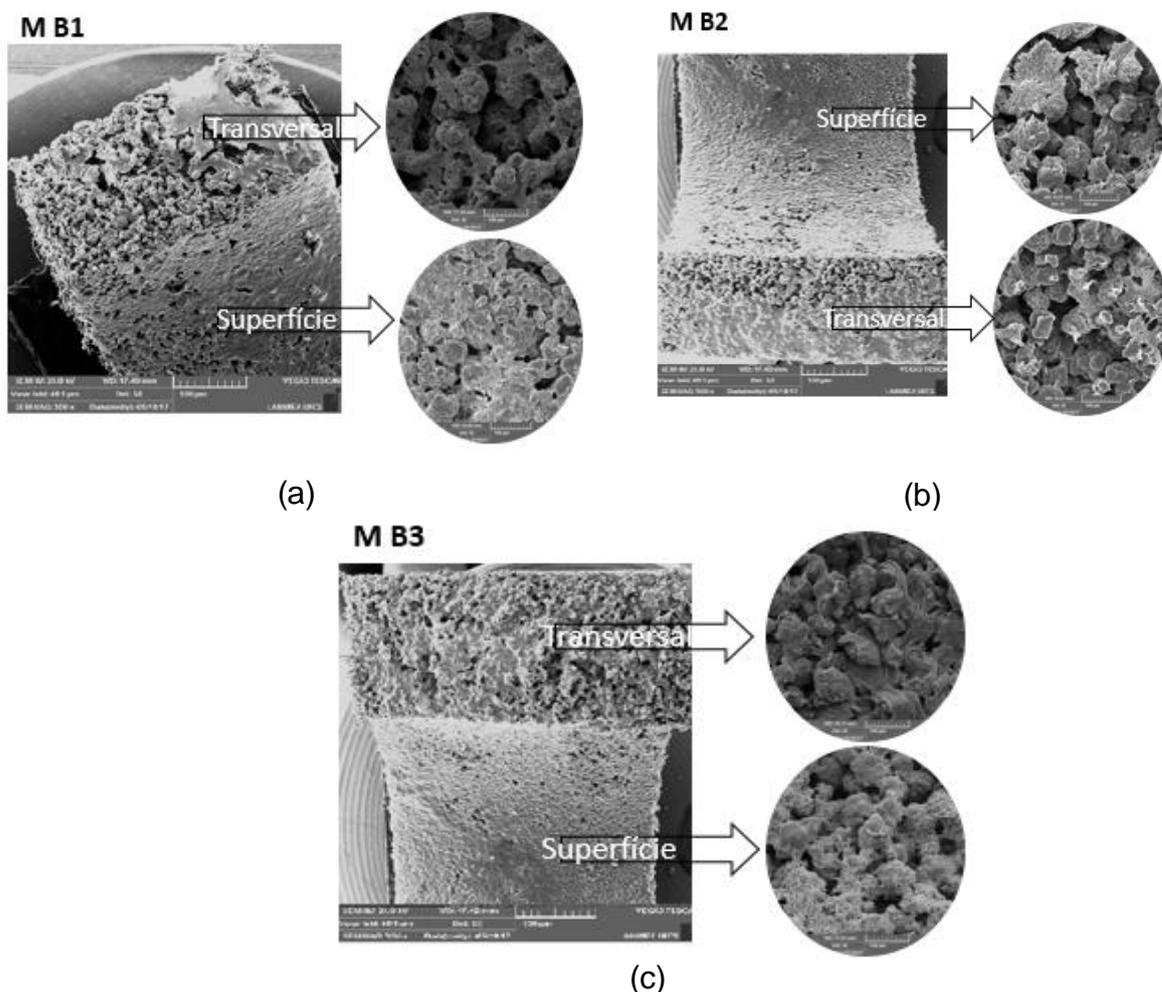
Nas Figuras 31 e 32 verificam-se as micrografias obtidas das membranas tubulares poliméricas compósitas (B-O/PEUAPM) e (N/PEUPAM), avaliando as superfícies de topo e seção transversal de acordo com o planejamento experimental 2² adicionados de três pontos centrais.

FIGURA 29- Imagem obtida por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da amostra de polietileno de ultra alto peso molecular PEUAPM (3041).



Ao analisar a micrografia apresentada na Figura 29, observa-se que o PEUAPM é constituído de aglomerados (agregados) de partículas menores as quais estão agrupadas em subpartículas (BITTENCOURT *et al.*, 2009).

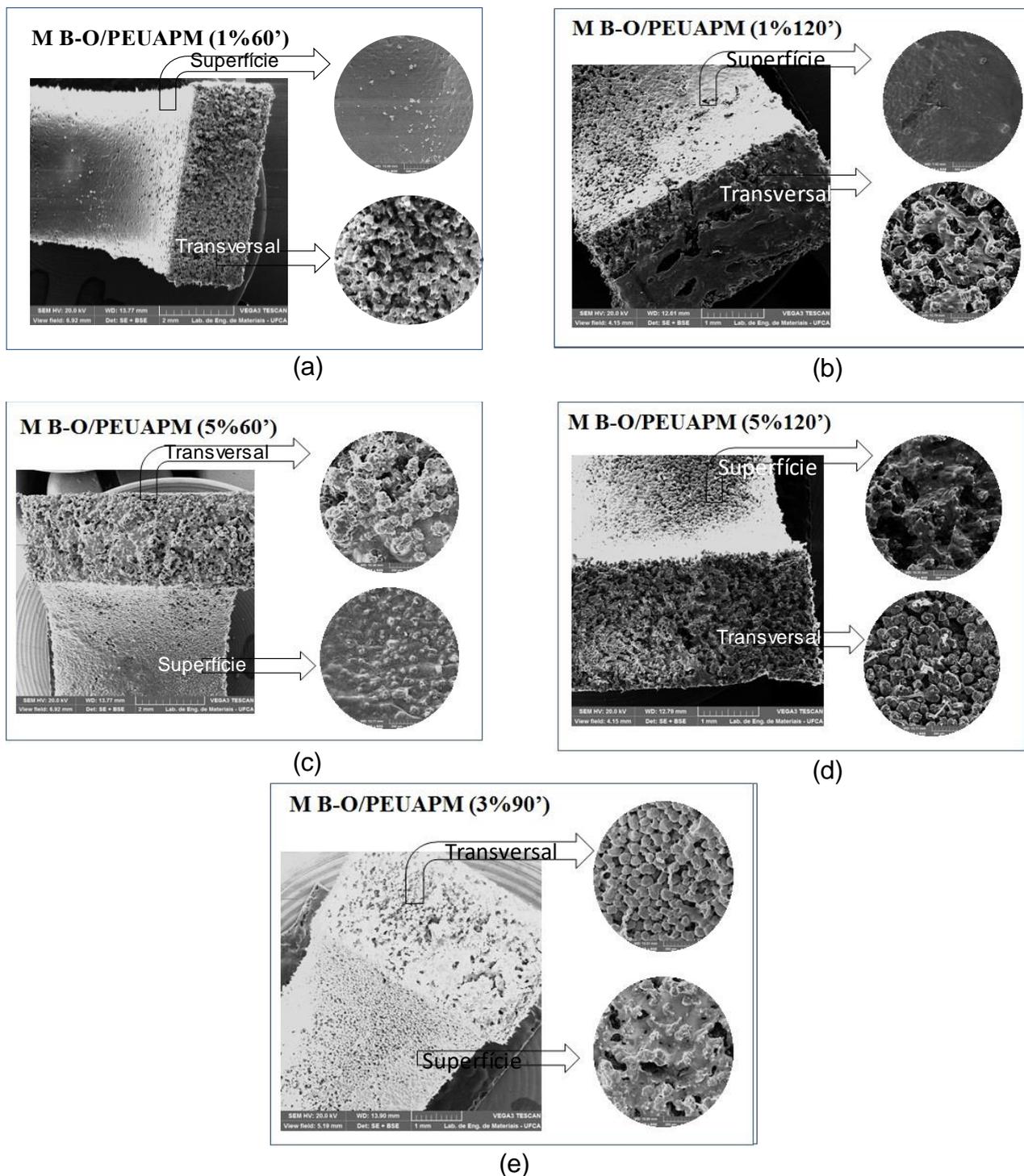
FIGURA 30 - Imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) das membranas tubulares poliméricas (PEUAPM).



De um modo geral as micrografias apresentadas na Figura 30 das membranas poliméricas demonstram superfícies granular porosas, sendo que no interior desses poros observa-se a presença de fibrilas. Esta morfologia também foi observada por Bittencourt *et al.*, (2009), em que as partículas possuem tamanhos mais variados e superfície mais rugosa e os nódulos estão conectados por fibrilas.

Observa-se também que a micrografia apresentada pela Figura 30 (c), os poros encontram-se mais interconectados, efeito que é atribuído ao maior tempo de sinterização.

FIGURA 31 - Imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) das membranas tubulares poliméricas compósitas de argila Brasgel organofílica e PEUAPM.



A análise das micrografias contidas na Figura 31 de todas as amostras, evidencia a diminuição do tamanho dos poros na superfície interna das membranas, quando comparada com a região transversal, isso ocorre devido a impregnação do PEBD, proporcionado pelo revestimento interno (CARVALHO *et al.*, 2009).

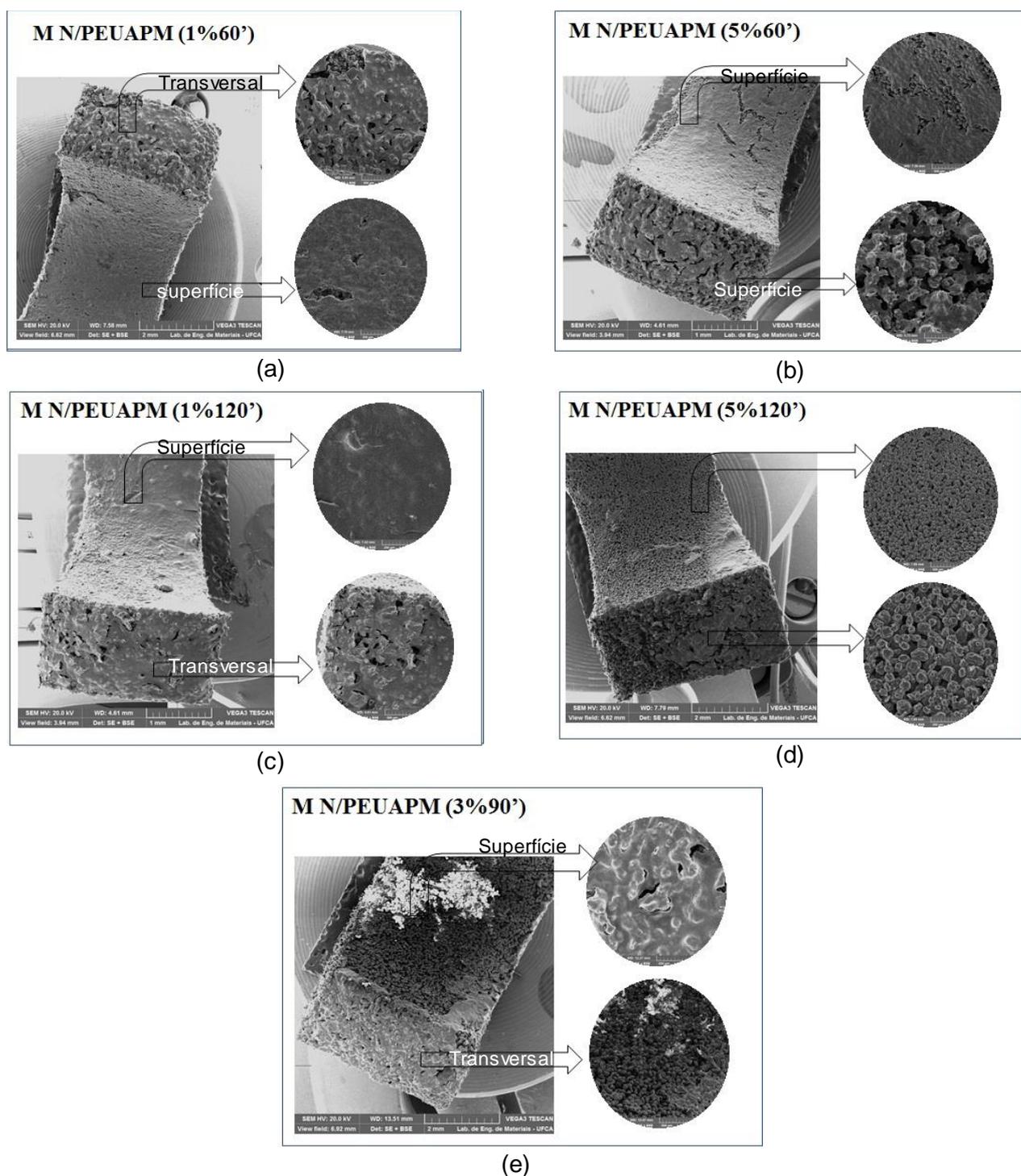
Foi possível fazer uma ampliação nas regiões anteriormente descritas para uma melhor avaliação da morfologia e estas figuras ampliadas mostram a pele filtrante com poros muito pequenos ou até mesmo inexistentes, e a camada porosa com poros interconectados e bem distribuídos para as membranas poliméricas tubulares desenvolvidas.

Na seção transversal das membranas poliméricas tubulares compósitas obtidas, foi possível observar uma estrutura assimétrica, com uma camada na superfície com poros muito pequenos, denominada de pele filtrante que é responsável pela seletividade, e o interior, a camada porosa, com uma variação no tamanho dos poros ao longo de sua espessura, conferindo propriedades ao transporte do fluxo de permeado (LEITE, ARAÚJO e LIRA, 2014; MEDEIROS, *et al.*, 2014).

Avaliando o efeito do teor de argila na composição das membranas observa-se na Figura 31 (c, d, e), na região da superfície, a presença de aglomerados atribuídos ao aumento da composição de argila Brasgel organofílica. Com o aumento no percentual de argila, bem como o processo de organofilização da mesma, alteraram o aspecto dos poros e influenciaram na formação de uma maior quantidade de poros nas seções transversais (MEDEIROS *et al.*, 2014).

É possível perceber em todas as micrografias das membranas poliméricas tubulares compósitas contendo argila organofílica, Figuras 31 (a, b, c, d, e), uma diminuição do tamanho dos poros com o aumento do tempo de sinterização (90 e 120 minutos) para uma mesma temperatura (210°C), isso se deve a forma que o PEUAPM adquire durante a fusão incipiente, com formação de “pescoço” a partir de pontos de contatos das partículas durante a sinterização (CARVALHO *et al.*, 2009; LIN *et al.*, 2006).

FIGURA 32 - Imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) das membranas tubulares poliméricas compostas de nanocompósito e PEUAPM



Nas micrografias da Figura 32 das membranas compostas por diferentes percentuais de nanocompósito, observa-se que o tamanho e a distribuição dos poros apresentam-se de forma mais homogênea, na forma de esferas. Nota-se também nas Figuras 32 (c, d) que o fator tempo de sinterização inferiu as membranas uma interface entre as partículas mais coesa, apresentando na amostra uma superfície de área

transversal mais lisa. Indicando que, em elevados tempos de sinterização ocasiona uma morfologia semelhantes as membranas densas.

Com o aumento da composição de nanocompósito é possível verificar uma maior quantidade de poros nas seções transversais, com formato de partículas mais esféricas, o que pode apresentar um comportamento superior do ponto de vista de fluxo permeado, uma vez que tendem a apresentar menos pontos de contato e menor coesividade. Assim, o atrito entre as partículas e o equipamento são minimizados, permitindo um fácil escoamento (MAANI e CARREAU, 2016).

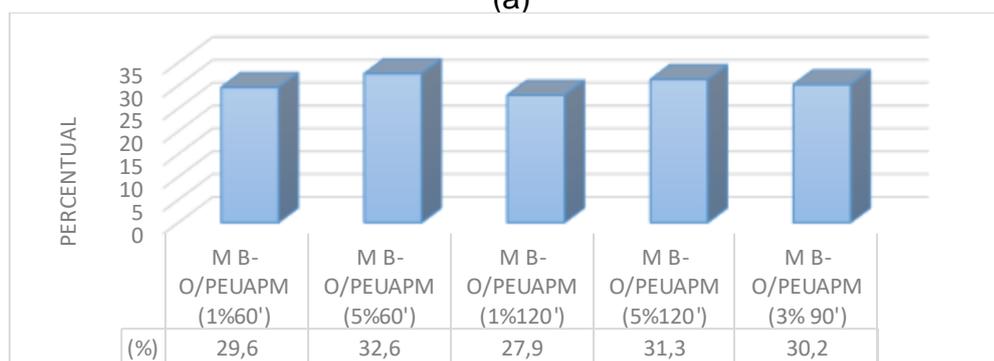
4.2.4 Capacidade de absorção de água

A capacidade de absorção de água nas membranas tubulares poliméricas é um método muito importante para a caracterização de porosidade aparente da superfície e subcamadas. Uma vez que, os poros são responsáveis por acomodar moléculas de água em sua estrutura (CHAKRABARTY, GHOSHAL e PURKAIT, 2008; ASTM D792-08, 2008). Nas Figuras 33 (a, b, c) estão ilustrados os valores das massas absorvidas de água para as membranas tubulares poliméricas e compósitas.

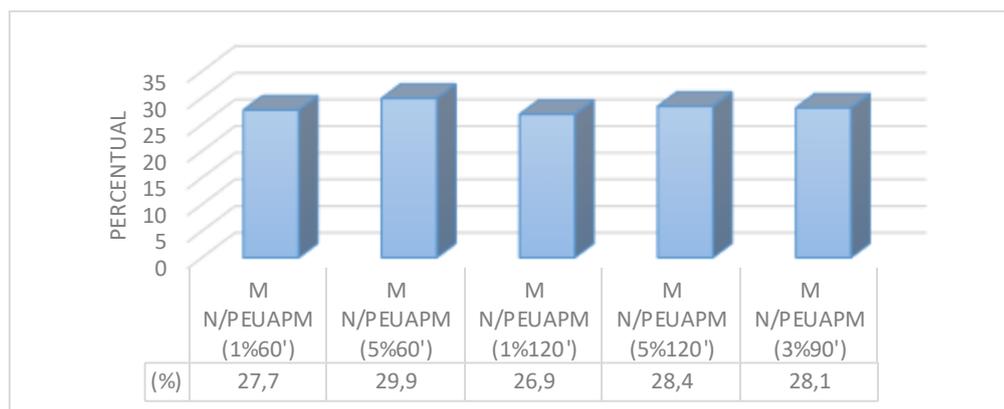
FIGURA 33 - Massa absorvida de água para as membranas tubulares poliméricas e compósitas.



(a)



(b)



(C)

Observa-se na Figura 33(a) que as membranas tubulares poliméricas apresentaram condições de saturação na capacidade de absorção de água num intervalo de 24 a 26%, apesar do PEUAPM possuir características hidrofóbicas (CARDOSO *et al.*, 2013). As membranas tubulares poliméricas PEUAPM (M B1, M B2 e M B3) apresentaram níveis próximos de absorção de água em torno de 25%, no entanto, o aumento no tempo de sinterização para estas membranas resultou na diminuição de absorção de água, esse decaimento pode ser atribuído na redução da porosidade tornando membranas mais densas. Este comportamento também foi observado nas micrografias.

Observa-se na Figura 33 (b) que as membranas tubulares compósitas por argila Brasgel organofílica apresentaram condições de saturação na capacidade de absorção de água num intervalo de 29 a 33%. É possível observar que a absorção de água é proporcional ao nível de composição de argila, entretanto, ocorre uma leve diminuição na absorção de água para as membranas com maior tempo de sinterização em torno de $\pm 1,5\%$, o que indica que a porosidade média das membranas foi reduzida com o aumento do tempo de sinterização, em princípio, partículas menores associadas a maiores temperaturas de sinterização levam a uma redução da porosidade. Carvalho *et al.*, 2009 em seus estudos verificaram que as membranas poliméricas, quando submetidas a elevadas pressões e temperaturas, ocasionam uma compactação ou empacotamento das partículas reduzindo a porosidade.

Na Figura 33 (c) observa-se que as membranas tubulares compósitas contendo nanocompósito e polímero apresentaram condições de saturação na capacidade de absorção de água num intervalo de 26 a 29%. Observa-se que ocorreu um aumento na capacidade de absorção de água quando comparadas com os resultados das

membranas poliméricas, e uma redução quando comparadas com as membranas compósitas por argila Brasgel organofílica. As membranas compósitas por nanocompósitos o índice de absorção para cada membrana manteve-se bem próximo independente da composição e/ou tempo de sinterização, porém obedecendo o mesmo comportamento nas membranas compósitas com argila, com resultados inferiores. É importante destacar que a composição de nanocompósito, na estrutura das membranas compósitas, atribui um efeito plastificante ainda mais acentuado quando comparado nas membranas compostas por argila, o que ocasiona uma redução de absorção de água, originando um material com características ainda mais hidrofóbicas (AZZAM, 2014). Essa dificuldade de absorção de água pode ser atribuída também à propriedade de barreira característica dos nanocompósitos (LEITE *et al.*, 2014). Enquanto que a argila atribui uma maior hidratação com o acréscimo de sua composição, parâmetro intrinsecamente ligado à hidrofiliidade ou redução do caráter hidrofóbico da superfície do material (ANADÃO *et al.*, 2007).

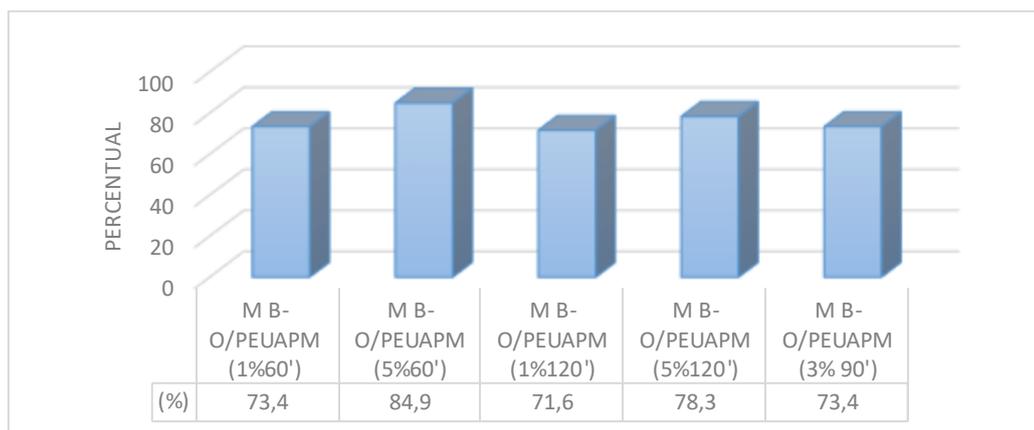
4.2.5 Determinação da porosidade

Nas Figuras 34 (a, b, c) estão descritos os valores obtidos para determinação da porosidade das membranas tubulares desenvolvidas neste trabalho.

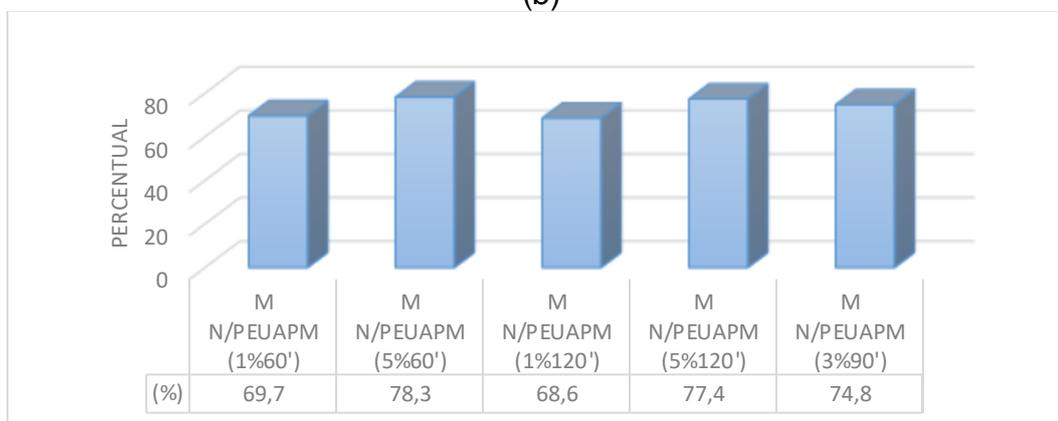
FIGURA 34 - Parâmetros de caracterização da porosidade das membranas tubulares: membranas tubulares poliméricas (a), membranas tubulares compósitas (B-O/PEUAPM) (b), membranas tubulares compósitas (N/PEUAPM).



(a)



(b)



(c)

Observa-se na Figura 34 (a) que as membranas tubulares poliméricas sintetizadas apenas com o polímero puro (PEUAPM) apresentaram porosidade aparente de 65%, este índice decai com aumento do tempo de sinterização, resultado que corrobora com os obtidos na capacidade de absorção de água.

Na Figura 34 (b) percebe-se que as membranas compósitas (B-O/PEUAPM) tubulares sintetizadas com diferentes condições de sínteses atribuem as membranas características de materiais mais porosos. Percebe-se que, o teor de massa de argila organofílica na estrutura da membrana proporciona um aumento na porosidade de 11,5%, quando relacionada com a membrana sintetizada no mesmo tempo de sinterização, resultados semelhantes também foram encontrados por Morihama e Mierzwa (2014). Porém, observa-se que a porosidade tende a diminuir quando há o aumento do tempo de sinterização. Isto indica possivelmente, que a morfologia da distribuição de poro e quantidade de poros poderá afetar o desempenho do fluxo de permeado.

Na Figura 34 (c) percebe-se que as membranas compósitas (N/PEUAPM) tubulares foram beneficiadas em materiais relativamente porosos (78%). Observa-se

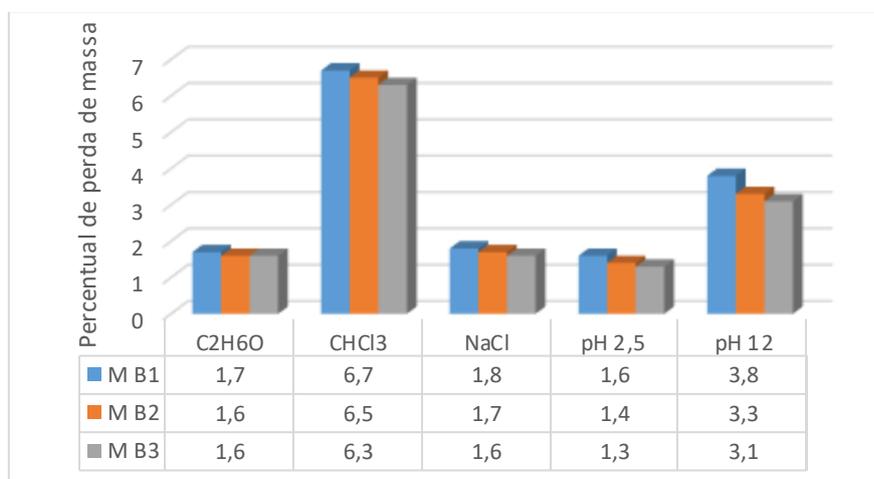
também que o aumento da porosidade obedece ao mesmo comportamento das membranas constituídas de argila, com o aumento do teor de nanocompósito ocorre o aumento da porosidade, no entanto quando elevado o tempo de sinterização ocorre a diminuição da porosidade.

Os resultados de porosidade das membranas poliméricas compósitas por nanocompósitos foram inferiores aos resultados apresentados pelas membranas constituídas de argilas. De modo geral o aumento na porosidade nas membranas pode ser relativo a interface da argila/polímero e nanocompósito/polímero. Esta hipótese necessita de outras técnicas de caracterização como: porosimetria de mercúrio, microscopia eletrônica de varredura, para ser confirmada.

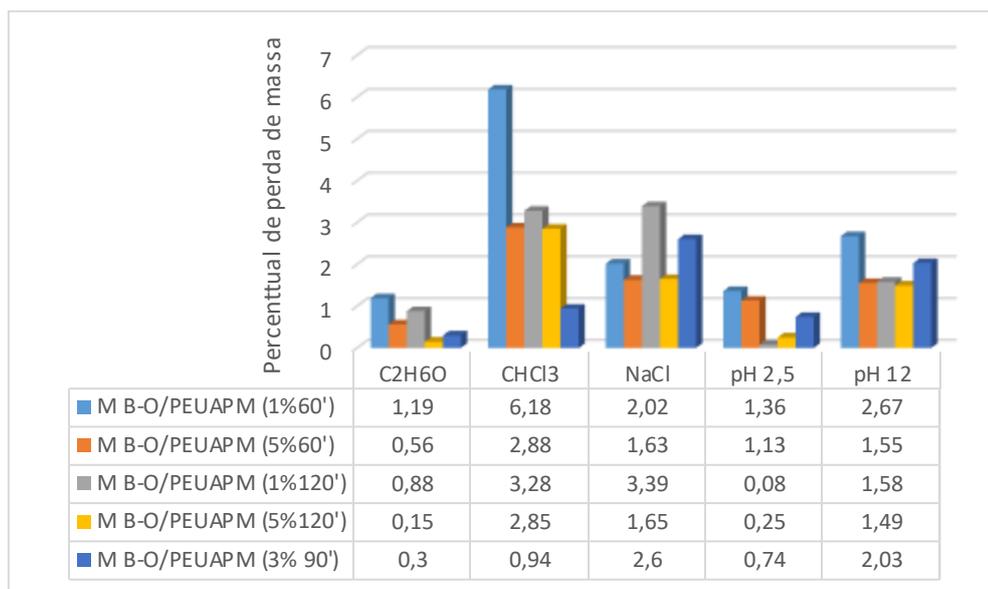
4.2.6 Resistência Química

Os ensaios de resistência química é um fator importante para as condições de uso a serem aplicadas as membranas, como também, identificar que tipo de solução de limpeza poderá ser aplicada sem que possa degradar as membranas. Nas Figuras 35 (a, b, c) estão apresentados os resultados de resistência para as membranas tubulares poliméricas e compósitas quando submetidas em diferentes soluções (C_2H_6O , $CHCl_3$, $NaCl$) e soluções com dois valores de pH (2,5 e 12,0).

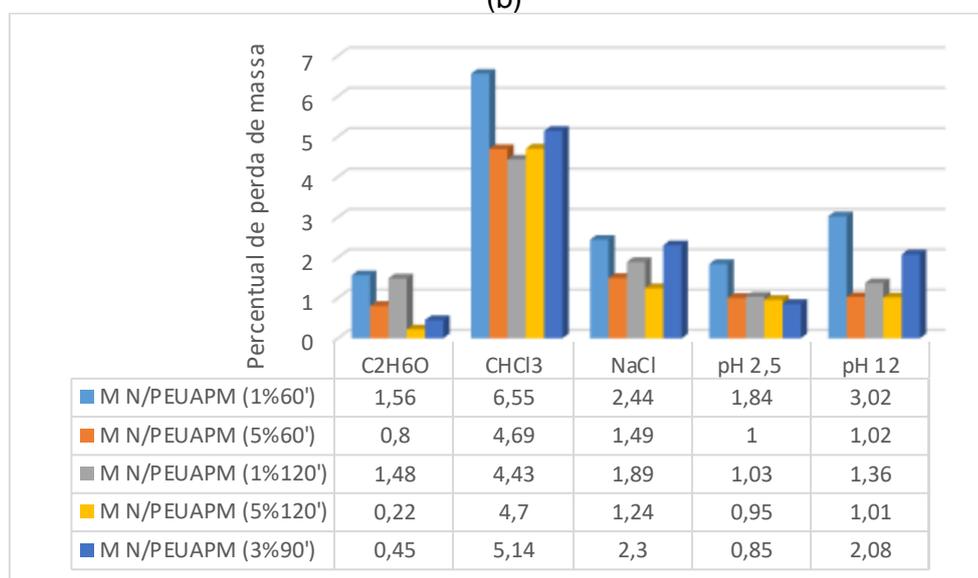
FIGURA 35- Percentual de perda de massa apresentada pelas membranas tubulares em diferentes soluções.



(a)



(b)



(c)

De acordo com a Figura 35 (a) as membranas poliméricas apresentaram, de um modo geral, serem bastante resistentes em diferentes soluções, o que indica a sua utilização em diversos meios filtrantes, viabilizando o seu uso no processo de separação por membranas poliméricas tubulares, apresentando um máximo de perda de massa de 7% relativamente baixo. No entanto, é possível perceber que as membranas poliméricas tubulares apresentaram comportamentos diferentes em que é possível destacar o nível de perda de massa em: solução de clorofórmio (CHCl_3) > solução alcalina (pH12,0) > cloreto de sódio (NaCl) > solução ácida (pH 2,5). Verifica-se que a maior perda de massa das membranas poliméricas testadas foi mais pronunciada na membrana sinterizada em 60 minutos (M B1), comportamento que

pode ser atribuído a uma maior porosidade e assim facilitar a percolação da solução no interior das membranas, e conseqüentemente degradar a membrana, resultados que corroboram com os obtidos na capacidade absorção de água e porosidade.

De acordo com a Figura 35 (b) as membranas compósitas (B-O/PEUAPM) tubulares apresentaram, de um modo geral, serem bem mais resistentes quando comparadas com as membranas poliméricas tubulares, em que apresentaram uma perda de massa de no máximo 6%. Observa-se que as principais alterações observadas foram nas amostras submetidas no contato com a solução de CHCl_3 por 24 horas. A perda de massa ocorre por dissolução por ataque químico, que foi mais perceptível nas membranas sinterizadas por 60 minutos.

Avaliando o efeito do teor de argila nas membranas compósitas observa-se que, a perda de massa das membranas compósitas na solução que proporciona maior degradação a influência da argila proporciona uma diminuição de 3,3% nas membranas sinterizadas em 60 minutos e nas membranas sinterizadas a 120 minutos ocorre uma redução da perda de massa de 0,43%, porém a perda de massa das membranas sinterizadas a 120 minutos é relativamente menor quando comparados a sinterização de 60 minutos. Estes resultados podem ser atribuídos a uma menor instabilidade física, já que as membranas em longos períodos de sinterização os poros se apresentam mais compactados e mais densos (CARVALHO *et al.*, 2009). A segunda perda de massa mais acentuada foi apresentada nas membranas quando submetidas na solução de NaCl. Em solução alcalina (pH12) as perdas de massas foram relativamente pequenas e bem próximas os valores. De acordo com o boletim técnico fornecido pela Braskem (2010), os polietilenos por terem características não polar, possuem alta estabilidade a agentes químicos e a outros meios em soluções aquosas sejam, sais e ácidos inorgânicos (exceto aos agentes oxidantes fortes, como os ácidos nítrico e sulfúrico fumegante) (COUTINHO, MELO e LUIZ 2003).

Na Figura 35 (c) das membranas compósitas (N/PEUAPM) observa-se que, de um modo geral, são resistentes em diferentes soluções, apresentando uma perda de massa de no máximo 6,5%. Observa-se que a solução de clorofórmio é a mais agressiva a estrutura das membranas compósitas de nanocompósitos, seguido da solução NaCl e solução alcalina. Comportamento que pode ser atribuído ao fato do clorofórmio ser um solvente para polímeros, e o nanocompósito é constituído em grande parte de material polimérico (poli(pivalato de vinila)), comportamento que foi observado também por Bellincanta *et al.*, (2011).

Ao analisar o efeito do teor de nanocompósito observa-se que ocorre um decaimento da perda de massa, como também o beneficiando quando as membranas constituídas de nanocompósitos são sinterizadas por um maior tempo (120 minutos).

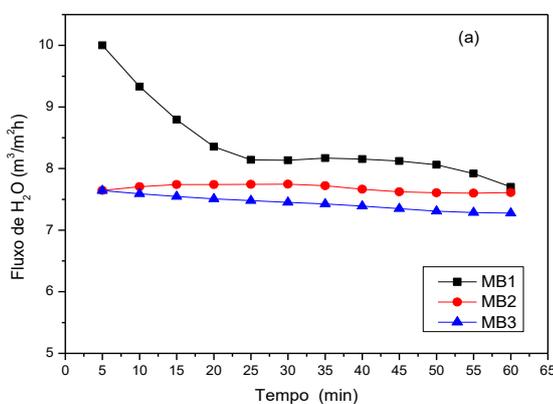
Os dados revelaram que membranas constituídas por fases poliméricas e inorgânicas proporcionam uma influência mutuamente positiva nas membranas (LUO, *et al.*, 2005; SIDDIQUE, *et al.*, 2014), podendo ser utilizadas em correntes líquidas principalmente em água produzida que possui uma elevada carga de compostos químicos (ALZHRANI e MOHAMMAD, 2014).

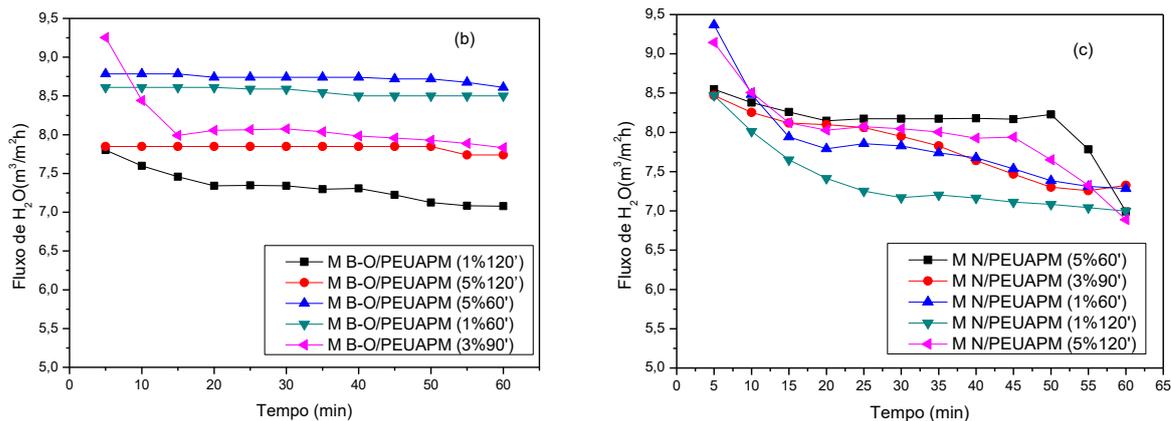
4.3 PROCESSO DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS (PSM) TUBULARES POLIMÉRICAS E COMPÓSITAS EM EMSULÃO ÓLEO/ÁGUA

As membranas tubulares foram avaliadas quanto a permeabilidade em sistema de fluxo contínuo, sendo a água destilada e a emulsão óleo/água (100 mg.L^{-1}) utilizadas como alimentação. Todas as membranas testadas também foram avaliadas com eficiências de 96% de permeação

Nas Figuras 36 (a, b, c) estão ilustrados os gráficos para os fluxos de permeação de água para as membranas tubulares sintetizadas. Nas Figuras 37 (a, b c) observam-se os comportamentos dos fluxos de permeação da emulsão óleo/água para as membranas poliméricas e membranas compósitas.

FIGURA 36. Curvas das medidas de fluxo de água para as membranas tubulares: a) membranas poliméricas, b) membranas compósitas com argilas e c) membranas compósitas com nanocompósitos.





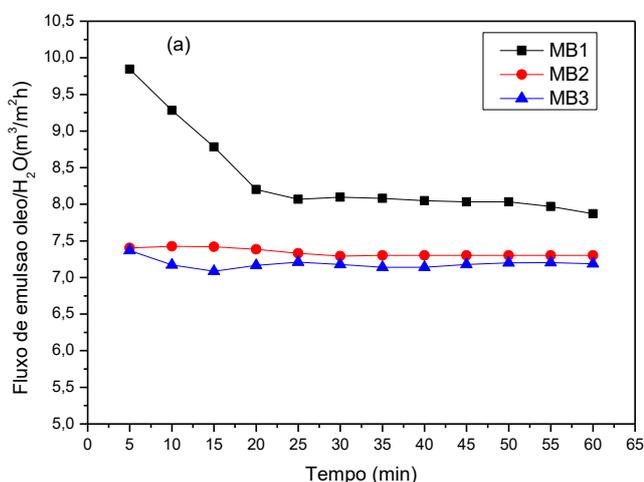
De acordo com a Figura 36 (a) observa-se que as membranas poliméricas tubulares poliméricas apresentaram inicialmente uma diminuição de fluxo de permeado com água destilada e, ao longo do tempo de permeação ocorre uma estabilidade até atingir um fluxo constante, em função da compactação pelas membranas após 25 minutos de operação no sistema de permeação (MEDEIROS *et al.*, 2014; BRANDRUP e IMMERGUT, 1989). Avaliando as condições de síntese de cada membrana polimérica observa-se que ocorre uma interferência no poder de permeação da membrana, ocasionando uma redução do fluxo de água quando o tempo de síntese aumenta. As membranas poliméricas obtidas em menores tempos (60 e 90 minutos) de sinterização apresentaram fluxos mais elevados com um decaimento acentuado nos primeiros 25 minutos de fluxo seguido de uma tendência de fluxo constante. Em princípio, quanto menor o tempo de sinterização, maior a probabilidade de ocorrer a existência de macrovazios e de poros interconectados ao longo da espessura, comportamento que pode ser observado nas micrografias de cada membrana, aferindo um maior fluxo de permeado. As membranas obtidas em 90 e 120 minutos apresentaram fluxos inferiores ($7,8 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$) e ($7,5 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$) respectivamente, entretanto, as membranas desenvolvidas estão entre os valores relatados na literatura (CARVALHO *et al.*, 2009).

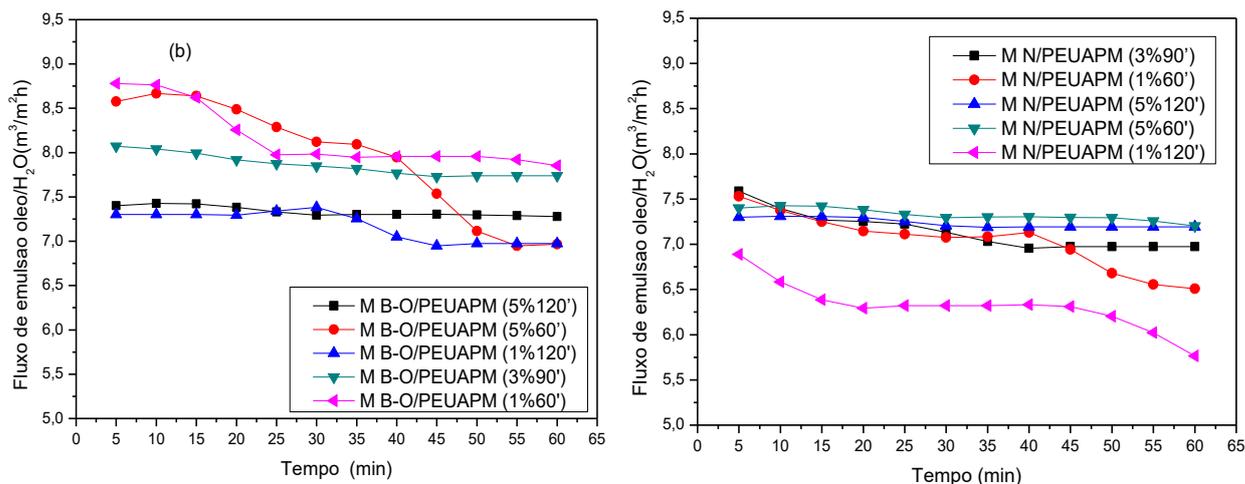
Na Figura 36 (b) observa-se que as membranas tubulares compósitas de argila Brasgel organofílica e polímero PEUAPM apresentaram fluxos praticamente constantes, exceto para as membranas compósitas de 3% de massa de argila sinterizada em 90 minutos e a membrana obtida com 1% de massa a 120 minutos de sinterização, às mesmas atingiram a tendência de fluxo constante após 15 minutos de operação no sistema de permeação. Avaliando o efeito da composição de massa de argila Brasgel organofílica, o fluxo de cada membrana é beneficiado com o aumento

da permeação. No entanto, com o aumento do tempo de sinterização (60, 90, e 120 minutos), o fluxo de água tende a diminuir, essa redução no fluxo de água pode ser associada à porosidade reduzida. De modo geral o efeito da adição da argila Brasgel seguida do tratamento organofílico, segundo a literatura pode melhorar a afinidade da argila e o polímero atribuindo uma organização estrutural do sistema assimétrico das membranas (PRIOLO *et al.*, 2015).

De acordo com a Figura 36 (c) observa-se que as membranas compósitas de nanocompósito e polímero PEUAPM apresentaram curvas que seguem um padrão relativamente constante durante o processo, sem variações significativas no intervalo de cada coleta variando em torno de 3% na redução do fluxo. Apresentaram fluxos mais elevados que as membranas poliméricas e menores que as membranas compósitas por argila Brasgel organofílica. Estes resultados estão de acordo com os apresentados por MEV, podendo também ser atribuído à existência de poros muito pequenos ao longo das seções transversais ou até mesmo baixa porosidade da camada seletiva (MEDEIROS *et al.*, 2014; CUNHA *et al.*, 2016). Em função da composição de massa de nanocompósito verifica-se que ocorre um aumento no fluxo, quando utilizado o nível limite de massa de nanocompósito (5%). Para o efeito do tempo de sinterização ocorre uma leve redução do fluxo em média ($0,5 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$) para as membranas obtidas com a maior composição em diferentes tempos de sinterização (60 e 120 min).

FIGURA 37. Curvas das medidas de fluxo de emulsão óleo/água para as membranas tubulares: a) membranas poliméricas, b) membranas compósitas com argilas e c) membranas compósitas com nanocompósitos.





Analisando as curvas de fluxos emulsão óleo/água da Figura 37 (a), verificar-se variações nos comportamentos. Ocorre uma redução do volume de permeado em todas as medidas em relação às de fluxo de água destilada, seguindo a mesma tendência de comportamento quando relacionado ao tempo de sinterização, ou seja, maior fluxo para a membrana em menor tempo (M B1) e menor fluxo para a membrana obtida em 120 minutos (M B3). As curvas demonstram uma constância de fluxo a partir de 20 minutos de operação, o que pode atribuído, ao fato de que a utilização de uma emulsão de óleo mineral em água, provoca a formação de uma película oleosa na superfície das membranas, como também na penetração das gotículas de óleo emulsionado durante o processo de filtração, conduzindo a uma colmatção, dificultando desta forma a passagem de fluxo pelas membranas, essa eficiência de separação origina uma ligeira queda de fluxo, durante o processo de filtração (ZHU e CHEN, 2017).

Na Figura 37 (b) observa-se que à medida que se agrega percentual de massa de argila Brasgel organofílica o fluxo da emulsão se sobressaí quando comparados com o fluxo das membranas de percentuais menores (1 e 3% m/m). No entanto quando sintetizados em elevados tempo de sinterização ocorre uma redução do fluxo, ocasionado pela compactação ou diminuição dos poros na estrutura da membrana. Contudo as membranas obtidas com teores de argila foram beneficiadas um aumento do fluxo quando comparadas com as membranas poliméricas tubulares, minimizando o efeito fouling, ou seja, obstrução parcial dos poros causados por partículas de óleo acumuladas na superfície da membrana (LEAL *et al*, 2011; MEDEIROS *et al.*, 2014; CUNHA *et al*, 2016).

As curvas da Figura 37 (c) seguem um padrão relativamente constante durante o processo, verifica-se também que a redução de fluxo mais acentuada foi obtida pela membrana compósita (M N/PEUAPM 1%120'). Observa-se que o efeito do teor de massa de nanocompósito melhora a condução do fluxo da emulsão óleo/água, porém quando aliado a um maior tempo de sinterização tal efeito é reduzido. As curvas são relativamente próximas, apenas com pequenas alterações de acordo com as condições de síntese, resultados semelhantes foram obtidos por Cunha *et al.*, (2016) quando avaliou membranas com diferentes composições de massa e tempo de sinterização de 90 minutos.

4.3.1 Estudo do coeficiente de rejeição (%R) das membranas tubulares: poliméricas e compósitas (argila organofílica e nanocompósitos)

A partir da síntese das membranas tubulares poliméricas e compósitas foi possível obter como resposta do processo de filtração o coeficiente de rejeição das membranas sintetizadas e assim quantificar o teor de óleo remanescente na amostra de permeado. As concentrações de óleo nos permeados estão apresentados nas Tabelas 13, 14 e 15. A concentração de óleo no permeado foi determinado após 30 e 60 minutos de operação do sistema.

TABELA13 - Coeficientes de rejeição das membranas poliméricas tubulares.

Membranas	C _o Teórica	C _o Real	C _(Final) (mg.L ⁻¹)		%R	
	(mg.L ⁻¹)	(mg.L ⁻¹)	30 (min)	60 (min)	30 (min)	60 (min)
M B1	100	107	51,17	49,07	52,18	54,14
M B2	100	110	39,41	41,75	64,17	62,05
M B3	100	108	23,54	21,79	78,21	79,82

Na Tabela 13 é possível verificar que os dados apresentados indicam que o maior coeficiente de rejeição foi obtido na membrana (M B3), rejeitando 79,82% da concentração de óleo inicial presente na corrente de alimentação do sistema.

As membranas (M B1 e M B2), em que foram sinterizadas em menores tempos, obtiveram um menor desempenho de rejeição da concentração de óleo, o que pode ser atribuído ao tamanho de poro e morfologia que, com aumento do tempo de síntese favoreceu a retenção das gotículas de óleo mineral presente na emulsão, uma vez

que, o efeito da temperatura como observado nas micrografias atribuiu estruturas internas das membranas mais densas dificultando a percolação das gotículas de óleo.

Observa-se também que para todas as membranas com composição 100% polímero a concentração final de óleo presente na amostra de permeado obtiveram uma redução ao longo do processo de separação nos 60 minutos, no entanto, a concentração ainda encontra-se acima do estabelecido pelos padrões e exigências da Resolução nº 430 do Conselho Nacional do Meio Ambiente, que determina para óleos e graxas de origem mineral, só serão permitidos ser descartados no meio ambiente quando apresentarem concentração máxima de 20 mg.L⁻¹.

TABELA14 - Coeficientes de rejeição das membranas poliméricas tubulares compósitas com argilas.

Membranas	C _o Teórica	C _o Real	C _(Final) (mg.L ⁻¹)		%R	
	(mg.L ⁻¹)	(mg.L ⁻¹)	30 (min)	60 (min)	30 (min)	60 (min)
M B-O/PEUAPM (1%60')	100	106	43,33	41,15	59,12	61,18
M B-O/PEUAPM (5%60')	100	110	20,04	14,41	81,78	86,90
M B-O/PEUAPM (1%120')	100	103	15,48	14,41	84,97	86,01
M B-O/PEUAPM (5%120')	100	105	7,75	6,41	92,62	93,89
M B-O/PEUAPM (3%90')	100	103	20,00	17,95	80,58	82,57
M B-O/PEUAPM (3%90')	100	102	19,72	18,36	80,67	82,00
M B-O/PEUAPM (3%90')	100	105	18,80	18,89	82,09	82,01

Na Tabela 14 verifica-se que as membranas compostas por argila Brasgel organofílica obtiveram diferentes desempenhos no coeficiente de rejeição de óleo contido na emulsão óleo/água. Observa-se que o melhor desempenho foi apresentado pela membrana composta por 5% de argila sinterizada em 120 minutos, que obteve um resultado de 93,89% de rejeição em 60 minutos de operação do sistema, em seguida os melhores resultados foram apresentados nas membranas de 5% de argila sinterizada em 60 minutos com 86,90% de rejeição de óleo e a membrana composta por 1% de argila sinterizada por 120 minutos. Resultados semelhantes relacionados ao tempo de sínteses foram encontrados por Gomes *et al.*, (2015).

Resultados demonstraram que a composição de argila organofílica atribui uma maior compatibilidade da membrana com as gotículas de óleo, esse resultado é ainda mais evidente quando aliado com um maior tempo de sinterização, que pode estar associado a redução dos poros na camada seletiva da membrana, e partículas

maiores que o tamanho médio de poros da membrana sejam incapazes de permear a membrana (SINGH, 2015).

De maneira geral, verifica-se também que os melhores coeficientes de rejeição são obtidos em tempo de operação do sistema de filtração em 60 minutos. E que as membranas testadas com argila Brasgel organofílica obtiveram uma redução significativa da concentração inicial de óleo, atendendo aos padrões limite do Conselho Nacional do Meio ambiente. Resultados semelhantes da redução da concentração de óleo também foram encontrados por Barbosa, Barbosa e Rodrigues, (2015) quando utilizadas as membranas cerâmicas.

TABELA15 - Coeficientes de rejeição das membranas poliméricas tubulares compósitas com nanocompósitos.

Membranas	C _o Teórica	C _o Real	C (Final)		%R	
	(mg.L ⁻¹)	(mg.L ⁻¹)	30 (min)	60 (min)	30 (min)	60 (min)
M N/PEUAPM (1%60')	100	104	46,35	45,22	55,43	56,52
M N/PEUAPM (5%60')	100	107	26,89	23,98	74,86	77,59
M N/PEUAPM (1%120')	100	104	18,74	16,42	81,98	84,21
M N/PEUAPM (5%120')	100	103	7,67	6,38	92,55	93,81
M N/PEUAPM (3%90')	100	106	23,75	22,38	77,60	78,89
M N/PEUAPM (3%90')	100	106	23,75	21,75	77,60	70,05
M N/PEUAPM (3%90')	100	106	23,02	22,62	78,28	78,66

Analisando os resultados obtidos na Tabela 15, observa-se que as membranas compostas por nanocompósitos sinterizadas em 120 minutos obtiveram resultados satisfatórios em que as concentrações de permeados foram abaixo de 20 mg.L⁻¹, independentemente do percentual de massa de nanocompósito utilizado, com capacidade de rejeição acima de 84% da concentração inicial de óleo presente na emulsão.

As membranas sintetizadas com 3% em massa de nanocompósitos obtiveram rejeições 14,92% menor em relação ao apresentado do melhor coeficiente de rejeição. Resultados que podem ser possivelmente atribuídos as propriedades de cada material, uma vez que o nanocompósito foi desenvolvido pelo monômero poli(pivalato de vibila) e possui morfologia bastante esféricas e capsulada, conforme demonstrado na micrografia do nanocompósito, facilitando a passagem do óleo emulsionado nas mesmas (MOTA, 2015).

O menor coeficiente de rejeição das membranas desenvolvidas com nanocompósito podem ser explicadas por uma combinação de dois efeitos. Primeiro, o incremento de poros bem definidos devido à adição de nanocompósito que em baixas temperaturas aumenta a permeação do fluxo de emulsão na membrana. Isso afeta a rejeição negativamente, aumentando a quantidade de moléculas de óleo que permeia a membrana (SAADATI e PAKIZEH, 2016). Em segundo lugar, interações hidrofóbicas características do material utilizados na síntese do nanocompósito (CHAKRABARTY, GHOSHAL, e PURKAIT, 2010).

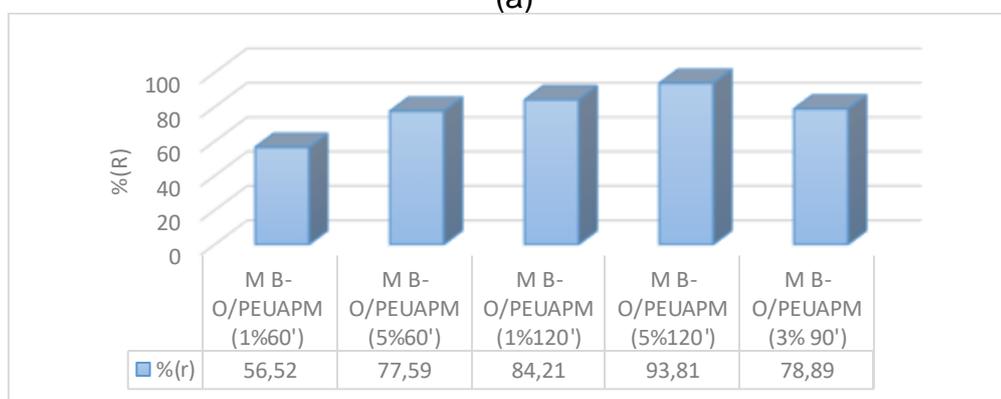
Estudos mais aprofundados devem ser realizados para que as membranas produzidas com nanocompósitos atendam os padrões e exigências definidas pela Legislação.

Nas Figuras 38 (a, b, c) estão apresentados na forma gráfica os coeficientes de rejeição de cada membrana sintetizada, após 60 minutos de operação do sistema de permeação.

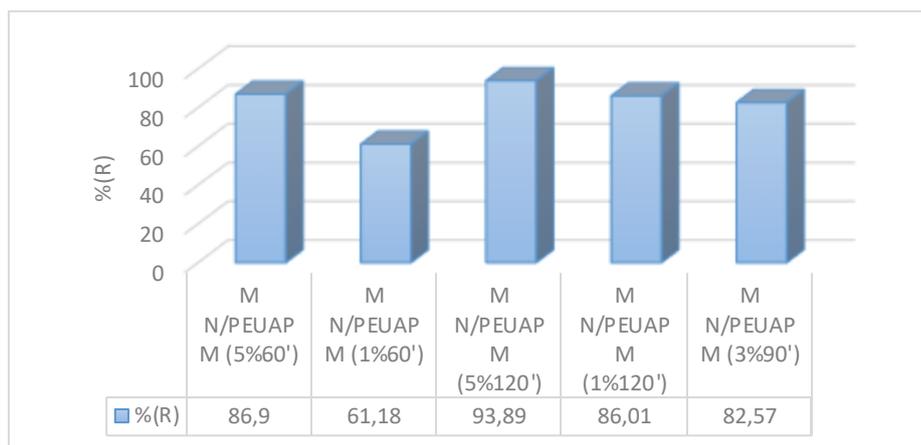
FIGURA 38. Representação gráfica dos coeficientes de rejeição das membranas tubulares em 60 minutos de operação do sistema de permeação.



(a)



(b)



(c)

Observa-se na Figura 38 (a) que o tempo de sinterização escolhidos para a síntese das membranas poliméricas demonstraram ser mais eficientes quando obtidas em 120 minutos rejeitando 79,82% da concentração inicial de óleo contida na emulsão, isto quando coletado após 60 minutos de operação no sistema de permeação.

Ao comparar os resultados de coeficientes de rejeição apresentados na Figura 38 (b), observa-se que as membranas compostas por argila Brasgel/PEUAPM que desempenharam melhores resultados foram as membranas constituídas por 5% de argila Brasgel organofílica rejeitando valores acima de 75% da concentração de óleo. Estes resultados foram ainda mais evidentes quando testadas as membranas compósitas de 5% de argila Brasgel obtida à 120 minutos de sinterização resultando numa rejeição acima de 93% da concentração inicial da emulsão óleo/água.

Na Figura 38 (c), observa-se que as membranas compósitas (N/PEUAPM) demonstraram que ao adicionar teor de nanocompósito os resultados são melhorados de 61,18% para 86,9% isso para as membranas obtidas em 60 minutos. Quando sintetizadas em 120 minutos o coeficiente de rejeição passa a ser 93,89%. É importante ressaltar que as membranas compósitas tubulares sintetizadas em 120 minutos obtiveram os melhores resultados.

A síntese de membranas compostas por nanomateriais (nanocompósitos) vem sendo explorada na literatura e suas contribuições específicas da hidrofiliidade superficial, tamanho dos poros, densidade de carga e porosidade da membrana para a performance da membrana ainda não são claras. E de fato seu desempenho foi um pouco inferior as membranas sintetizadas com argila Brasgel organofílica. Um estudo sobre a dispersão de nanomateriais precisam ser exploradas como vem sendo

reportado na literatura. A agregação é um problema comum que pode impedir a dispersão homogênea de nanomateriais dentro de matrizes de polímero afetando seu desempenho no tratamento de água (YIN *et al.*, 2006).

4.4 ANÁLISE ESTATÍSTICA

A análise de variância (ANOVA) foi realizada com o objetivo de avaliar os efeitos do percentual de massa de argila e nanocompósito e tempo de sinterização na síntese das membranas sobre o coeficiente de rejeição de óleo mineral nas membranas tubulares. Nas Tabelas 16 a 17 estão apresentados os resultados da análise de variância

4.4.1 Coeficiente de Rejeição para membranas sintetizadas com argila Brasgel organofílica

Para as membranas compósitas de argila e polímero foram obtidos os seguintes dados referentes à análise de variância:

TABELA 16 - Análise de Variância (ANOVA) para coeficiente de rejeição para membranas compósitas com argila Brasgel.

FONTE DE VARIAÇÃO	G.L.	SOMA QUADRÁTICA	QUADRADO MÉDIO AJUSTADO	VALOR p
Efeito principal	2	535,368	267,684	0,000
Massa	1	253,128	253,128	0,000
Tempo	1	282,240	282,240	0,000
MxM	1	79,566	79,566	0,001
MxTemp	1	79,566	79,566	0,001
Erro Puro	2	0,213	2,106	-
Total	6	615,215	-	-
$R^2=99,90\%$	$R^2_{\text{máx}}= 99,97\%$			

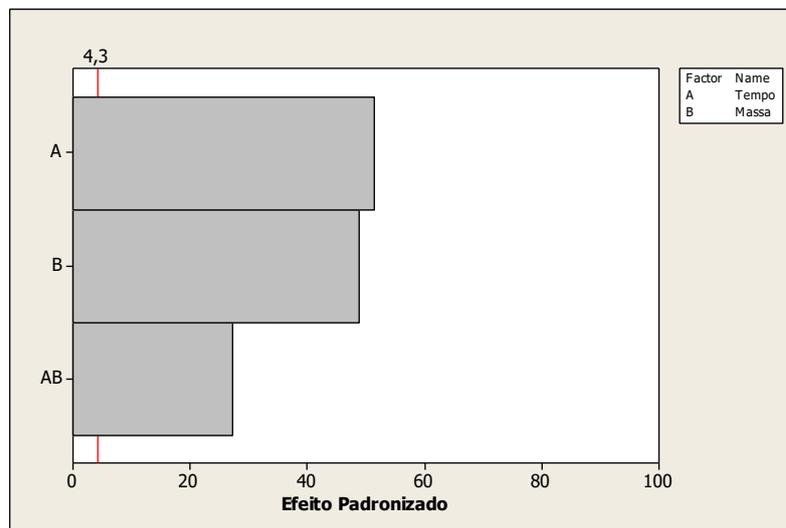
Os dados apresentados na Tabela 16 mostram efeitos significativos ao nível de 5% de probabilidade. Observa-se significância para os fatores principais: percentual da massa de argila Brasgel (M) e Tempo de sinterização (Temp); para a interação dos fatores principais e para o quadrado da massa de argila (M). É válido afirmar que os dois fatores (M e Temp) influenciaram no resultado referente ao coeficiente de rejeição de óleo (% R). A Equação (13) expressa o modelo obtido para o coeficiente de rejeição %(R) das membranas compósitas argila Bofe organofílica.

$$\%(R) = 81,995 + 8,4.Temp + 7,955.M - 4,46 Temp.M \quad (13)$$

O modelo apresentado (Equação 13) explica 99,90% do comportamento referente aos fatores analisados ($R^2 = 0,9990$). Sendo o valor máximo explicável dos dados igual a 99,97 % ($R^2_{max} = 0,9997$), devido a contribuição do erro puro que foi bastante pequena.

A Figura 39 apresenta o diagrama de Pareto, em que é possível observar o nível de significância das variáveis de entrada na síntese das membranas tubulares compósitas de argila organofílica/PEUAPM.

FIGURA 39 - Diagrama de Pareto para as variáveis de entrada do planejamento experimental na síntese das membranas compósitas tubulares com argila.



Analisando o diagrama da Figura 39 é notória a significância dos efeitos principais, assim como de sua interação. A variável tempo de sinterização apresentou maior efeito sobre a resposta do coeficiente de rejeição de óleo contido na emulsão. O gráfico de Pareto mostra os efeitos em ordem de significância, os termos cujas barras estão acima da linha de vermelha são os termos com efeito de significância para o valor α definido, sendo assim (Tempo>massa>Tempo.massa) na escala de significância.

4.4.2 Coeficiente de Rejeição para membranas sintetizadas com nanocompósito

Para as membranas compósitas de nanocompósito foram obtidos os seguintes dados referentes à análise de variância:

TABELA 17 - Análise de Variância (ANOVA) para coeficiente de rejeição para membranas compósitas com nanocompósitos.

FONTE DE VARIAÇÃO	G.L.	SOMA QUADRÁTICA	QUADRADO MÉDIO AJUSTADO	VALOR p
Efeito principal	2	717,184	358,592	0,066
Massa	1	235,162	235,162	0,093
Tempo	1	482,022	482,022	0,049
MxM	1	8,041	8,041	0,630
MxTemp	1	32,890	32,890	0,373
Erro Puro	2	50,777	25,388	-
Total	6	808,893	-	-
$R^2=81,17\%$		$R^2_{\text{máx}}= 93,72\%$		

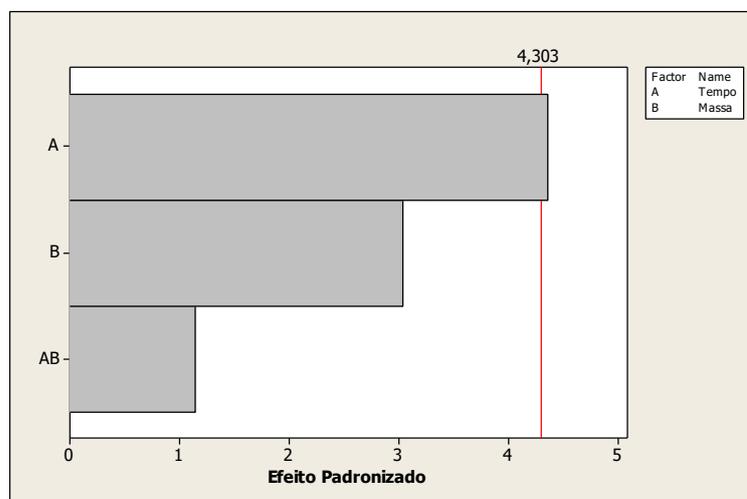
Na análise de variância do coeficiente de rejeição das membranas sintetizadas com nanocompósitos (Tabela 17), verifica-se efeito significativo apenas do efeito tempo de sinterização (Tempo), pelo teste do valor P ($P = 0,049 \leq 0,05$; efeito significativo), ou seja, a regressão é significativa ao nível de 95% de confiança. Pelo coeficiente de determinação explicável (R^2), 81,17% dos dados experimentais são explicados pelo modelo. Sendo o valor máximo explicável dos dados igual a 93,72 % ($R^2_{\text{máx}} = 0,9372$), devido a contribuição do erro puro que foi bastante elevado.

A Equação (14) expressa o modelo obtido para o coeficiente de rejeição $\%(R)$ das membranas preparadas com nanocompósito.

$$\%(R) = 78,032 + 10,977.Temp \quad (14)$$

A Figura 40 apresenta o diagrama de Pareto, em que é possível observar o nível de significância das variáveis de entrada na síntese das membranas tubulares compósitas de nanocompósito/PEUAPM.

FIGURA 40 - Diagrama de Pareto para as variáveis de entrada do planejamento experimental na síntese das membranas compósitas tubulares com nanocompósito



O diagrama de Pareto da Figuras 40, mostra que o efeito significativo para desempenho na retenção de óleo nas membranas compósitas sintetizadas com nanocompósitos o tempo de sinterização é o mais significativo. Os demais fatores não influenciam no desempenho das membranas em rejeição o óleo contido na emulsão óleo/água utilizada. Dessa forma estudos posteriores avaliando outras concisões devem ser avaliadas.

CAPÍTULO 5

5 CONCLUSÕES

De acordo com os resultados obtidos neste estudo, para obtenção da argila Brasgel organofílica e síntese das membranas tubulares poliméricas e compósitas podem-se listar como principais conclusões:

- ✓ A partir dos dados obtidos por meio das técnicas de: DRX, FTIR e ATD/TG, indicaram que a organofilização da argila Brasgel foi eficiente.
- ✓ As micrografias obtidas por MEV das membranas evidenciaram que as superfícies foram modificadas com a deposição do filme de PEBD, levando a redução no tamanho de poros na superfície de todas as membranas. E membranas assimétricas foram obtidas com diferentes morfologias.
- ✓ Estudo realizado sobre o efeito do tempo de sinterização e composição de material (argila ou nanocompósito), evidenciou que quanto maior o tempo de sinterização, mais compacto ficam os poros das membranas, e quanto maior a composição de argila ou nanocompósito atribuí um aumento na porosidade. Proporcionando melhorias nas propriedades nas membranas tubulares. Sendo mais destacado nas membranas compostas por argila organofílica.
- ✓ A partir de estudos realizados sobre o efeito dos parâmetros, tais como, tempo de sinterização (60, 90 e 120 minutos) e percentual do material (argila organofílica Brasgel ou nanocompósito) na síntese das membranas compósitas concluiu-se que esses dois fatores são importantes. Baseado nos resultados obtidos por processo de separação por membranas (PSM) da emulsão óleo/água, pode-se concluir que a inserção dos materiais (argila organofílica Brasgel ou nanocompósito) às membranas poliméricas melhoraram os seus desempenhos, conseqüentemente aumentando a percentagem de rejeição. Estes resultados estão corroborando com os testes de absorção de água e porosidade das respectivas membranas.
- ✓ Dentre as membranas desenvolvidas com argila organofílica o baixo desempenho foi apresentado apenas na membrana compostas pelo menor percentual de massa de argila Brasgel (1%) e sinterizada em 60 minutos, rejeitando apenas 61% da concentração inicial, em que a amostra de permeado

continha $61,18 \text{ mg.L}^{-1}$ da emulsão, o que excede o valor limite estabelecido por órgãos fiscalizadores. O baixo desempenho é atribuído ao tamanho dos poros da estrutura e baixo teor de material compatíveis (argila organofílica) com a emulsão.

- ✓ As membranas sintetizadas por nanocompósitos apenas as sintetizadas em elevados tempos de sinterização atribuíram melhorias na resposta de remoção óleo/água, atingindo 84% do coeficiente de rejeição de óleo. As demais não atenderam ao critério estabelecido de concentração máxima de 20 mg.L^{-1} . Esse desempenho pode ser atribuído a morfologia das membranas permitirem a permeação de partículas de óleo.
- ✓ Como conclusão geral, as performances das membranas compósitas foram superiores aos resultados das membranas poliméricas evidenciando que a incorporação da argila organofílica ou do nanocompósito afeta positivamente.
- ✓ A partir da análise estatística para o coeficiente de rejeição de óleo nas membranas compósitas de argila Brasgel, conclui-se que o fator influenciável na variável resposta foram os efeitos do tempo de sinterização, percentual de massa de argila e a combinação das interações destes fatores. Enquanto que as membranas compósitas de nanocompósitos apenas o efeito do tempo de sinterização influenciou no coeficiente de rejeição de óleo.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para um melhor entendimento sobre a influência da fonte de argila organofílica e nanocompósito na preparação de membranas poliméricas tubulares como também o efeito do tempo de sinterização sobre o coeficiente de rejeição de óleo mineral em emulsão, sugere-se a realização dos seguintes estudos:

- ✓ Avaliar todas as membranas quanto ao seu reuso sem passar por nenhum processo de limpeza e verificar sua vida útil de ciclos de reutilização na separação óleo/água.
- ✓ Avaliar o poder de incrustação de cada membrana após o processo de separação da emulsão.
- ✓ Avaliar o poder de permeabilidade com diferentes pressões do sistema.

REFERÊNCIAS

ABEDI, S.; ABDOUS, M., **A review of clay-supported Ziegler–Natta catalysts for production of polyolefin/clay nanocomposites through in situ polymerization.** Applied Catalysis A: General, v.475, p.386-409, 2014.

Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). (2016). **Boletim da Produção de Petróleo e Gás Natural.** Disponível em:<http://www.anp.gov.br/?pg=63482&m=&t1=&t2=&t3=&t4=&ar=&ps=&cachebust=1358026715186> >. Acesso em: 29 outubro de 2016.

AIPEA - Associação Internacional para o Estudo de Argilas, **Clays and Minerals** v.14, p.31, 1966.

AJAYAN, P.M.; SCHADLER, L.S.; BRAUN, P.V., **Nanocomposite Science and Technology**, 1 ed., Weinheim, Wiley-VCH Verlag, 2003.

ALBERTO, M.; LUQUE-ALLED, J. M.; GAO, L.; ILIUT, M.; PRESTAT, E.; NEWMAN, L.; HAIGH, S. J.; VJAYARAGHAVAN, A.; BUDD, P. M. **Enhanced organophilic separations with mixed matrix membranes of polymers of intrinsic microporosity and graphene-like fillers.** Journal of Membrane Science, v. 526, p. 437-449, 2017.

ALBRIGHT, L. F.; BILD, C. G., **Designing reaction vessels for polymerization,** **Chemical Engineering.**, sept., p.121-128, 1975.

ALEXANDRE, M.; DUBOIS, P. **Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials** Science Materials Engineering. v. 28, p. 1-63, 2000.

ALEXANDRE, M.; DUBOIS, P.; SUN, T.; GARCES, J.M.; JÉRÔME, R. **Polyethylene-layered silicate nanocomposites prepared by the polymerization-filling technique: synthesis and mechanical properties.** Polymer, v. 43, p.2123–2132, 2002.

ALI, A. M.; SHAFIEE, M. E.; BERGLUND, E. Z.; **Agent-based modelinf to simulate the dynamics of urban water supply: Climate, population growth, and water shortages.** Sustainable Cities and Society, v. 28, p.420-434, 2017.

ALONSO, J. M. H.; MARAND E.; LITTLE, J. C.; COX, S. S. **Transport Properties in Polyurethane/Clay Nanocomposites as Barrier Materials: Effect of Processing Conditions.** Journal of Membrane Science. v. 337, p. 208-214, 2009.

ALPATOVA. A.; KIM, E.-S.; DONG, S.; SUN, N.; CHELME-AYALA, P.; GAMAL EL-DIN, M. **Tratamento de areias de petróleo afetadas pelo processo de água com membrana de ultrafiltração cerâmica: efeitos das condições de operação sobre o desempenho da membrana.** Separation Purification Technology, v.122, p. 170-182, 2014.

ALZHRANI, S.; MOHAMMAD, W. A. **Challenges and trends in membrane technology implementation for produced water treatment: A review.** Journal of Water Process Engineering, v.4, p.107–133, 2014.

American Society for Testing and Materials – ASTM D792-08, **Standard Test Methods for Density and Specific Gravity (Relative Density) of Plastics by Displacement**, American Standart Methods, 2008.

AMOLI, B.M.; RAMAZANI, S.A.A.; IZADI, H. **Preparation of ultrahigh-molecular-weight polyethylene/carbon nanotube nanocomposites with a Ziegler–Natta catalytic system and investigation of their thermal and mechanical properties.** Journal of Applied Polymer Science, v.125, p. 453–461, 2012.

ANADÃO, P., **Tecnologia de nanocompósitos polímero/argila.** São Paulo- Artliber Editora, p.112, 2012.

ANADÃO, P.; WIEBECK, H.; VALENZUELA-DÍAZ, F. R. **Scenario of the Brazilian Academic Research into Nanocomposites Polymer/Clay and Trends for the Future.** Polímeros, v. 21, p. 443-452, 2011.

ANADÃO, P; HESPANHOL, I.; MIERZWA, J. C.; WIEBECK, H. & VALENZUELA-DÍAZ, F. R. **Processo de obtenção de membranas nanocompósitas de polisulfona com argila bentonita sódica para microfiltração e membranas nanocompósitas resultantes.** BR Patent n. PI 0701474-0, 2007.

APHA American Public Health Association, Standard Methods for examination of water and wastewater, 16th Edition, eds. A. E. Greenberg, R. R. Trussell and L. S. Clesceri, p.498-499. APHA, Washington, DC, 1985.

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.

ARAÚJO, A. P. **Avaliação da influência dos parâmetros de síntese na preparação de membranas zeolíticas Y/ α -alumina.** Tese (Doutorado em Engenharia Química), Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande – PB, p.110, 2014.

AZZAM, W.R. **Behavior of modified clay microstructure using polymer nanocomposites technique.** Alexandria Engineering Journal. v. 53, p.143–150, 2014.

BAKER, R. W. **Membrane Technology and applications**, 2^a Ed. John Wiley & Sons, Ltd. v.90-96, p.4-7, 2004.

BARBOSA, A. S.; BARBOSA, A. S.; RODRIGUES, M. G. F. **Synthesis of MCM-22 Zeolite Membrane on a Porous Alumina Support.** Materials Science Forum, v.805, p.272-278, 2014.

BARBOSA, A. S.; BARBOSA, A. S.; RODRIGUES, M. G. F. **Synthesis of zeolite (MCM-22/ α -alumina) and its application in the process of oil-water separation.** Desalination and Water Treatment, p.1-8, 2015.

BARBOSA, R.; ARAÚJO, E. M.; MAIA, L. F.; PEREIRA, O. D.; MÉLO, T. J. A.; ITO, E. N. **Morphology study of polyethylene and nylon 6 nanocomposites containing natural clay.** Polímeros, v.16, p.246-251, 2006.

BARROS, N. B.; SCARMÍNIO, I.S.; BRUNS, R.E. **Planejamento e Otimização de Experimentos.** Campinas, Editora da Unicamp, p.299, 1995.

BELLINCANTA, T.; POLETTO, P.; THURMER, M. B.; DUARTE, J.; TOSCAN, A.; ZENI, M. **Preparação e Caracterização de Membranas Poliméricas a partir da Blenda Polissulfona/Poliuretano.** Polímeros, v.21, p.229-232, 2011.

BELOSHENKO, V.A.; VOZNYAK, A.V.; VOZNYAK, Y.V.; DUDARENKO, G.V. **Equal-channel multiple angular extrusion of polyethylene.** Journal of Applied Polymer Science, v.127, p. 1377–1386, 2013.

BERGAYA, F.; LAGALY, G. **Some Other Materials Related to Clay Minerals.** Handbook of Clay Science, Elsevier Ltda, v. 5, 2013.

BERGAYA, F.; THENG, B. K. G.; LAGALY, G., **Handbook of clay science**, Ed. Elsevier. v. 1, 2006.

BERTAGNOLLI, C.; KLEINÜBING, S. J.; SILVA, M. G. C. **Preparo e avaliação de argilas Verde-Lodo organofílicas para uso na remoção de derivados de petróleo.** Scientia Plena, v. 5, p.1-7, 2009.

BEZERRA, E. B.; LEITE, A. M.D.; ARAÚJO, E. M.; MÉLO, T.J.M. **Caracterização de Membranas Obtidas a partir de Blendas Poliméricas de Poliamida 6.** Polímeros, v. 24, n. 3, p. 381-387, 2014.

BHOWMICK, A.K.; BHATTACHARYA, M.; MITRA, S.; KUMAR, K.D.; MAJI, P.K.; CHOUDHURY, A.; GEORGE, J.J.; BASAK, G.C.; **Morphology – Property Relationship in Rubber Based Nanocomposites: Some Recent Developments.** Advances Polymer Science, v. 83, p.239, 2011.

BITTENCOURT, B.A.; ELLWANGER, M.V.; WALBER A. do N.; BELCHIOR, L.F.; ARAÚJO, E. M.; MELO, J. A. T. **Moldagem por Compressão a Frio do Polietileno de Ultra Alto Peso Molecular. Parte 1: Influência do Tamanho, Distribuição e Morfologia da Partícula.** Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 19, nº 3, p. 224-230, 2009.

BITTER, J. G. A. **Transport Mechanisms in membrane separation processes.** Plenum Press, Nova Iorque, 1991.

BRANDRUP, J.; IMMERGUT, E. H. Polymer Handbook. Jhon Wiley and Sons, New York, USA,1989.

BRAGA, B.; HESPANHOL, I.; LOTUFO, J. G. **Introdução à Engenharia Ambiental- O Desafio do Desenvolvimento Sustentável**. Editora Prentice Hall. 2ª Ed.,p.336, 2005.

BRASKEM. **Literatura técnica: Resistencia química do Polietileno**. Boletim (Junho/2010). Disponível em:<https://www.braskem.com.br/Portal/Principal/Arquivos/html/boletm_tecnico/Resistencia_quimica%20_PE.pdf> Acesso em: 25 de Novembro de 2016a.

BRASKEM. **Folha de dados do polietileno de ultra alto peso molecular**. Revisão 6 (Mar/14). Disponível em: <<http://www.braskem.com.br/busca-de-produtos?p=96>>. Acesso em: 25 de novembro de 2016b.

BUONOMENNA, M.G. **Smart composite membranes for advanced wastewater treatments**. Transport, Structural, Environmental and Energy Applications, p.371-419, 2016.

CABASSO I. **In encyclopedia of polymer science and engineering**, vol. 9. New York: John Wiley & Sons, p. 509-579, 1987.

CABRAL, S. B.; RODRIGUES, S. C. G.; PEREIRA, K. R. O.; DÍAZ-VALENZUELA, F. R.; RODRIGUES, M. G. F. **Síntese e caracterização de argila organofílica visando sua utilização como adsorvente na remoção de cromo**. Revista Eletrônica de Materiais e Processos, v.4., p.21-28, 2009.

CARDOSO, M. J. B.; BARBOSA, R. C.; ALMEIDA, K. V.; SOUZA, W. J. B.; FIDELES, T. B.; LIA FOOK, M. V. **Estudos físico-químico e morfológico de superfície do PEUAPM modifica**. Revista Eletrônica de Materiais e Processos, v.8, p. 68-73, 2013.

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.

CHAEICHIAN, S.; WOOD-ADAMS, P. M.; HOA, S. V. **Efect of morphology on fracture toughness of unsaturated polyester-based hybrid nanocomposite**. Polymer, v.72, p.154-64, 2015.

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

CHAKRABARTY, B.; GHOSHAL, A.K.; PURKAIT, M.K. **Cross-flow ultrafiltration of stable oil-in-water emulsion using polysulfone membranes**. Chemical Engineering Journal, v.165, p.447–456, 2010.

CHEN, W.; PENG, J.; SU, Y.; ZHENG, L.; WANG, L.; JIANG, Z. **Separation of oil/water emulsion using Pluronic F127 modified polyethersulfone ultrafiltration membranes**. Separation Purification Technology, v.66, p. 591–597, 2009.

CHENG, Q.; YE, D.; CHANG, C.; ZHANG, L. **Facile fabrication of superhydrophilic membranes consisted of fibrous tunicate cellulose nanocrystals for highly eficiente oil/water separation.** Journal of Membrane Science, v. 525, p.1-8, 2017.

CHOUDALAKIS, G.; GOTSIS, A. **Permeability of polymer/clay nanocomposites: A review.** European Polymer Journal, v.45, p. 967-984, 2009.

CHOY, J.H.; KWAK, S.Y.; HAN, Y.S.; KIM, B.W., **New organo-montmorillonite complexes with hydrophobic and hydrophilic functions.** Materials Letters, v.33, p.143-147, 1997.

CHRISAFIS, K.; BIKIARIS, D. **Can nanoparticles really enhance thermal stability of polymer? Part I: An overview on thermal decomposition of addition polymer.** Termochimica Acta, v. 523, p.1-24, 2011.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (**CONAMA**). Resolução nº 430 de 13 de maio de 2011. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>>. Acesso em: 13 de janeiro de 2017.

CORTIÇA, L.F.; FREITAS, V. F.; SANTOS, I.A.; BARABACH, M.; ANAISSI, F.J.; MIYAHARA, R.Y.; SARVEZUK, P.W.C. **Cobalt-modified Brazilian bentonites: Preparation, characterisation, and thermal stability.** Applied Clay Science. v. 51, p. 187-191, 2011.

COUGHLAN, J.J.; HUG, D.P. – **“Ultra High Molecular Weight Polyethylene” in Encyclopedia of Polymer Science and Engineering**, v. 6, p.490-494, John Wiley & Sons, New York 1986.

COUTINHO, F. M. B.; MELLO, I. L.; LUIZ C. de S. M. **Polietileno: Principais Tipos, Propriedades e Aplicações. Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 13, p. 1-13, 2003.

CURBELO, F. D. S. **Estudo da remoção de óleo em águas produzidas na indústria de petróleo, por adsorção em coluna utilizando a vermiculita expandida e hidrofobizada.** Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2002.

CUI, Y.; KUMAR, S.; KONAC, B. R.; HOUCKEC, D. V. **Gas barrier properties of polymer/clay nanocomposites.** RSC Advance., v. 5, 63669-90, 2015.

CULLITY, B. D., **Elements of X-ray Diffraction.** Addison-Wesley, London, 1978.

CUNHA, R. S. S., **Obtenção de argila organofílica visando o processo de descontaminação de águas oleosas.** Dissertação de mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Campina Grande- PB, p.102, 2013.

CUNHA, R. S. S.; MOTA, J. D.; RODRIGUES, M. G. F.; LIMA, I. N. DE L.; LEITE, R. C. N.; CARVALHO, L. H. de. **Membranas Tubulares de PEUAPM para Separação de Emulsões Óleo/Água: Efeito da Adição de Argilas Organofílicas.** XIV Latin

American Symposium on Polymers/XII Ibero American Congress on Polymers, Porto de Galinhas - PE, 2014.

CUNHA, R. S. S.; MOTA, F. F.; MOTA, J. D.; RODRIGUES, G. F.; SILVA, F. M. **Preparação, caracterização e aplicação de membranas compósitas tubulares**. 60º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Águas de Lindóia, SP, 2016

DEL COLLE, R.; FORTULAN, C. A.; FONTES, S. R. **Manufacture and characterization of ultra and microfiltration ceramic membranes by isostatic pressing**. *Ceramics International*, v. 37, p. 1161-1168, 2011.

Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM). **Bentonita**. Sumário Mineral Brasileiro, 2001.

DERISZADEH, A.; HUSEIN, M. M.; HARDING, T.G. **Produced Water Treatment by Micellar-Enhanced Ultrafiltration**. *Environmental Science & Technology*, v.44, p. 1767-1772, 2010.

DEVIKALA, S.; KAMARAJ P.; ARTHANAREESWARI M. **Conductivity and Dielectric Studies of PMMA Composites**. *Chemical Science Transactions*. p129-134. v.2, 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.

DORIGATO, A.; DZENIS, Y.; PEGORETTI, A. **Filler aggregation as a reinforcement mechanism in polymer nanocomposites**, *Mechanics of Materials*. v.61, p.79-90, 2013.

DOWDING, P.J.; VINCENT, B.; **Suspension Polymerisation to Form Polymer Beads**. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 161, p. 259-269, 2000.

DUARTE, L. C.; JUCHEM, P. L.; PULZ, G. M.; BRUM, T. M. M.; CHODUR, N.; LICCARDO, A.; FISCHER, A. C.; ACAUAN, R. B. **Aplicações de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Sistema de Energia Dispersiva (EDS) no Estudo de Gemas: exemplos brasileiros**. *Pesquisas em Geociências*, v.30, n.2, p.3 – 15, 2003.

EREN E., **Removal of copper ions by modified Unye clay, Turkey** *Journal of Hazardous Materials*. v.159, p.235–244, 2008.

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

FAKHURU'L-RAZI, A.; PENDASHTEH, A.; ABDULLAH, L. C.; BIAK, D. R. A.; MADAENI, S. S.; ABIDIN, Z. Z., **Review of technologies for oil and gas produced water treatment**. *Journal Hazardous Materials*, v.170, p.530-551, 2009.

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

FELDMAN, D. **Polymer Nanocomposite Barriers**. Journal of Macromolecular Science, v. 50, p. 441–448, 2013.

FERREIRA, F. C. M. **Comportamento sob abrasão em polietileno de ultra-alto peso molecular (UHMWPE) irradiado**. Dissertação de Mestrado. Rio de Janeiro, 2007.

FORNES, T.D.; YOON, P.J.; KESKKULA, H.; PAUL, D.R. **Nylon 6 nanocomposites: the effect of matrix molecular weight**. Polymer, v.42, p.9929–9940, 2001.

GAO, R.; LI, F.; LI, Y.; WU, T. **Effective removal of emulsified oil from oily wastewater using *in-situ* generated metallic hydroxides from leaching solution of white mud**. Chemical Engineering Journal, v. 309, p. 513-531, 2017.

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

GHANDASHTANI, M. B.; ASHTIANI, F. Z.; KARIMI M.; FOULADITAJAR A.; **A novel approach to fabricate high performance nano-SiO₂ embedded PES membranes for microfiltration of oil-in-water emulsion**, Applied Surface Science, v. 349 , p.393–402, 2015.

GIANNELIS, E. P.; KRISHNAMOORTI, R.; MANIAS, E.; **Polymer-silicate nanocomposites: model systems for confined polymers and polymer brushes**. Advances in Polymer Science, v.138, p.107-47,1999.

GOHARI, R. J.; HALAKOO, E.; LAU, W. J.; KASSIM, M. A.; MATSUURA, T.; ISMAIL, A. F. **Novel polyethersulfone (PES)/hydrous manganese dioxide (HMO) mixed matrix membranes with improved anti-fouling properties for oily wastewater treatment process**. RSC Advances. v.4, p. 17587–17596, 2014.

GOMES, C. F. **Argilas: o que são e para que servem**, 1ª Ed., Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa 1988.

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.

GONZÁLEZ, G.; FRANCO, Z. A.; TAVARES, A. F. C.; DIBAI, A. J. V.; PORTO, J. H. S. **Emulsões e borras (parte1): teoria da formação e quebra das emulsões**, Boletim Técnico. PETROBRÁS, Rio de Janeiro, vol. 31, p.95-103, 1988.

GRAHAM, T. **Liquid diffusion applied to analysis**. Philosophical Transactions the Royal Society, v. 151, 183–224, 1861.

GRIM, R. E. **Clay mineralogy (International Series in the Earth and Planetary Sciences)**. McGraw-Hill, New York, 1968.

GRIM, R.E.; KULBICKI, G., **Montmorillonite: high-temperature reactions and classification**. The American Mineralogist. v.46, p.1329–1369, 1961.

GUIMARÃES, A. M. F.; CIMINELLI, V. S. T.; VASCONCELOS, W. L. **Smectite Organofunctionalized with Thiol Groups for Adsorption of Heavy Metals Ions**, Applied Clays Science, v.42, p.410 – 414, 2009.

HABERT, A. C; BORGES, C. P.; NOBREGA, R. **Processos de separação por membranas**, Rio de Janeiro: E-pappers, 2006.

HADIDI, M., ZYDNEY AL. **Fouling behavior of zwitterionic membranes: Impact of electrostatic and hydrophobic interactions**. Journal of Membrane Science, v. 452 p. 97-103, 2014.

HENDERSON, S. B.; GRIGSON, S. J. W.; JOHNSON, P.; RODDIE, B. D., **Potential impact of production chemicals on the toxicity of produced water discharges from North Sea oil platforms**. Marine pollution Bulletin, v. 38, p. 1141-1151, 1999.

HUANG, X.; WANG, W.; LIU Y.; WANG, H.; ZHANG, Z.; FAN, H.; LI, L. **Treatment of oily waste water by PVP grafted PVDF ultrafiltration membranes**. Chemical Engineering Journal, v.273, p. 421–429, 2015.

IBRAHIM, S.; WANG, S.; ANG, H.M. **Removal of emulsified oil from oily wastewater using agricultural waste barley straw**. Biochemical Engineering Journal, v. 49, p. 78–83, 2010.

ITO, T. A.; NAKAGAWA, M.; KOBAYASHI, J.; MATSUMOTO, T.; OYOBE, S.; NARUKE, H. **Layered and molecular-structural control in polyoxomolybdate hybrid crystals by surfactant chain length**. Journal of Molecular Structure v.1106, p.220-226, 2016.

JAHANZAD, F.; SAJJADI, S.; BROOKS, B.W., **Characteristic Intervals in Suspension Polymerisation Reactors: An Experimental and Modelling Study**. Chemical Engineering Science, v.60, p.5574 – 5589, 2005.

JAWAHAR, P.; GNANAMOORTHY, R.; BALASUBRAMANIAN, M. **Tribological behavior of caly-thermoset polyester nanocomposite**. Wear, v. 261, p. 835-840, 2006.

JENA, K. K.; RAJU, K.V.S.N.; NARAYAN, R.; ROUT, T. K.; **Sodium montmorillonite clay loaded novel organic–inorganic hybrid composites: Synthesis and characterization**. Progress in Organic Coatings. v. 75, p. 33-37, 2012.

JEONG, B. H.; HOEK, E. M. V.; YAN, Y.; SUBRAMANI, A.; HUANG, X.; HURWITZ, G.; GHOSH, A. K.; JAWOR, A. **Interfacial polymerization of thin film nanocomposites: a new concept for reverse osmosis membranes**. In: Journal of membrane science, v. 294, p. 1-7, 2007.

JING, B., WANG, H., LIN, K., MCGINN, P. J., NA, C., ZHU, Y. **A facile method to functionalize engineering solid membrane supports for rapid and efficient oilwater separation.** *Polymer*, v. 54, p. 5771- 5778, 2013.

JUDD, S. **Principles and Applications of Membrane Bioreactors for Water and Wastewater Treatment.** Handbook (Second Edition), Chapter 2 – Fundamentals, 2011.

JUNGES, F.; BEAUVALET, M. S.; LEAL, B. C.; CASAGRANDE, A. C. A.; MOTA, F. F.; MAULER, R. S.; CASAGRANDE JUNIOR, O. L. **UHMWPE-layered silicate nanocomposites by *in situ* polymerization with tris(pyrazolyl) borate titanium/clay catalyst.** *Journal Brazilian Chemical Society*, v. 20, p.472, 2009.

KAKEGAWA, N.; OGAWA, M. **The intercalation of β -carotene into the organophilic interlayer space of dialkyldimethylammonium-montmorillonites.** *Applied Clay Science*, v.22, p.137-144, 2002.

KALAVASAN N.; SHAFI, S. S. **Enhancement of corrosion protection effect in mechanochemically synthesized Polyaniline/MMT clay nanocomposite.** *Arabian Journal of Chemistry*, v. 10, p.127-133, 2017.

KANDRADE, E.; KANDOLA, B. K.; PRICE, D.; NAZARÉ, S.; HORROCK'S, R. **Study of the thermal decomposition of flame-retarded unsaturated polyester resins by thermogravimetric analysis and Py-GC/MS.** *Polymer Degradation and Stability*, v.93, p. 1996-2006, 2008.

KARIMNEZHAD, H.; RAJABI, L.; SALEHI, E.; DERAKHSHAN, A.A.; AZIMI, S. **Novel nanocomposite Kevlar fabric membranes: Fabrication characterization, and performance in oil/water separation,** *Applied Surface Science*, v.293, p.275-286, 2014.

KATTI, K.S. **Biomaterials in total joint replacement.** *Colloids and Surfaces B Biointerfaces*, v.39 pp. 133–142, 2004.

KAYVANI FARD, A.; RHADFI, T.; MCKAY, G.; AL-MARRI, M.; ABDALA, A.; HILAL, N.; HUSSIEN, M. A. **Enhancing oil removal from water using ferric oxide nanoparticles doped carbon nanotubes adsorbents.** *Chemical Engineering Journal*, v.293, p. 90–101, 2016.

KHULBE, K.C.; FENG, C.; MATSUURA, T. **The art of surface modification of synthetic polymeric membranes.** *Journal Applied Polymer Science*. v.115, p 855-895, 2010.

KIM, T.; H. S.; LIM, T.; LEE, C. H.; CHOI, H. J.; JHON, M. S., **Preparation and Rheological Characterization of Intercalates Polystyrene/Organophilic Montmorillonite Nanocomposite** ,Wiley, New York, 2002.

KOTAL, M.; BHOWMICK, A. K.; **Polymer nanocomposites from modified clays: Recent advances and challenges.** *Progress in Polymer Science*, v. 51, p. 127-187, 2015.

KOTOULAS, C.; KIPARISSIDES, C., **Suspension Polymerization**. In: ASUA, J.M. (ed.), *Polymer Reaction Engineering*, 1 ed, Blackwell Publishing, 2007.

KOZAK, M.; DONKA, L. **Adsorption of the quaternary ammonium salts on montmorillonite**. *Journal of Physical and Chemistry Solids*, v.65, p.441-445, 2004.

KURTZ, S.M. **A Primer on UHMWPE UHMWPE Biomaterials**. Handbook Copyright © Elsevier Inc. All rights reserved. 2016.

KURTZ, S.M. **Characterization of physical, chemical, and mechanical properties of UHMWPE**. *UHMWPE Biomaterials Handbook* (2^a ed.), Academic Press, Boston, pp. 355–368, 2009.

LAGALY, G.; **Layer Charge Heterogeneity in Vermiculite**. *Clays and Clay Minerals*, v.30, p.215-222, 1982.

LEAL, T. L.; CARVALHO, L. H.; LIRA, L.H.; JÚNIO, C.A.; ALMEIDA, J. R. M. **Cold Plasma Surface Treatment of UHMWPE Membranes to Improve Fouling Characteristics**. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, v.50, p.466–473, 2011.

LEAL, T. L.; SOUTO, K. M.; CARVALHO, L. H.; LIRA, L.H.; JÚNIO, C.A.; ALMEIDA, J. R. M. **Cold Plasma Modification Effects on the Water Flow through Sintered UHMWPE Membranes**. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, v.48, p.136–140, 2009.

LEBARON, P.C.; WANG, Z.; PINNAVAIA, T.J., **Polymer-layered Silicate Nanocomposites: An Overview**. *Applied Clay Science*, v.15, p.11-29, 1999.

LEE S. Y.; KIM, S. J.; **Expansion Characteristic of organoclay as a precursor to nanocomposites**. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v.211, p. 19-26, 2002.

LEE, S. M.; A, TWARI, D. **Organo and inorgano-organo-modified clays in the remediation of aqueous solutions: An overview**. *Applied Clay Science*, v. 59, p.84–102, 2012.

LEITE, A. M D.; ARAÚJO, E. M.; LIRA, H. DE L. **Obtenção de Membranas Microporosas a partir de Nanocompósito de Poliamida 6/Argila Nacional. Part2: Avaliação Microestrutural e de Permeabilidade das Membranas obtidas**. *Polímeros*, v.24, p. 72-79, 2014.

LEITE, I. F.; RAPOSO, C.M. O.; SILVA S. M. L. **Caracterização estrutural de argilas bentoníticas nacional e importada: antes e após o processo de organofilização para utilização como nanocargas**. *Cerâmica*, v.54, p.303-308, 2008.

LEOFANTI, G.; PADOVAN, M.; TOZZOLA, G.; VENTURELLI, B. **Surface area and pore texture of catalysts**. *Catalysis Today*, v. 41, p. 207-219, 1998.

LEWIS M.; PRYOR R. **Toxicities of oils, dispersants and dispersed oils to algae and aquatic plants: Review and database value to resource sustainability.** Environmental Pollution, v. 180 p. 345-367, 2013.

LI, J. J.; ZHU, L. T.; LUO Z. H. **Electrospun fibrous membrane with enhanced switchable oil/water wettability for oily water separation.** Chemical Engineering Journal, v.287, p. 474–481, 2016.

LIM, S. T.; HYUN, Y. H.; CHOI, H. J.; JHON, M. S., **Synthetic biodegradable aliphatic polyester/montmorillonite nanocomposites.** Chemistry of Materials, v.14, p.1839-1844, 2002.

LIN, D. J.; CHANG, C. L.; LEE, C. K.; CHENG, L. P. **Fine structure and crystallinity of porous nylon 66 membranes prepared by phase inversion in the water/formic acid/ nylon 66 system.** European Polymer Journal, v.42, 356-367, 2006

LIU, S.; ZHOU, C.; YU. W. **Phase separation and structure control in ultra-high molecular weight polyethylene microporous membrane.** Journal of Membrane Science, v.379 p.268–278, 2011.

LOTTI, C.; ISAAC, C. S.; BRANCIFORTI, M. C.; ALVES, R. M.V.; LIBERMANN, S.; BRETAS, R. E. S. **Rheological, mechanical and transport properties of blown films of high density polyethylene nanocomposites.** European Polymer Journal, v.44, p.1346-1357, 2008.

LUO, M.J.; ZHAO, J.Q.; TANG, W.; PU, C.S. **Hydrophilic modification of poly (ether sulfone) ultrafiltration membrane surface by self-assembly of TiO₂ nanoparticles,** Applications of Surface Science. v. 249 p.76–84, 2005.

MAANI, A.; CARREAU, P. J. **Rheological and morphological properties of thermoplastic olefin blends containing nanosilica.** Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics.v. 233, p.1–12, 2016.

MACHADO, F.; LIMA, E. L.; PINTO, J. C., **Uma Revisão Sobre os Processos de Polimerização em Suspensão.** Polímeros: Ciência e Tecnologia, v.17, n.2, p.166-179, 2007.

MACKENZIE, R.C.; CAILLÈRE, S., **The thermal characteristics of soil minerals and the use of these characteristics in the qualitative and quantitative determination of clay minerals in soils.** In: GIESEKING, J.E. Ed., Soil Components. Inorganic Components 2 Springer-Verlag, Berlin, p. 529–572, 1975.

MADAENI, S.S.; GHESHLAGHI, A.; REKABDAR, F. **Membrane treatment of oily wastewater from refinery processes.** Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering, v.8, p. 45–53, 2013.

MATSUI, M.; MUNARO, M.; AKCELRUD, L. C. **Chitin-polyurethane networks: correlations between physical properties and composition.** Journal of Polymer Research, v.18, p.2255-2264, 2011.

MALEKI, S.; KARIMI-JASHNI, A. **Effect of ball milling process on the structure of local clay and its adsorption performance for Ni(II) removal**. Applied Clay Science. v.137, p.213-224, 2017.

MANSOURIZADEH, A.; JAVADI AZAD, A. **Preparation of blend polyethersulfone/cellulose acetate/polyethylene glycol asymmetric membranes for oil–water separation**, Journal of Polymer Research. v.21 p. 1-9, 2014.

MANTUANO, R. A. T., GOMES, A. S., “**Efeito das condições de processo de moldagem e sinterização para o politetrafluoretileno (PTFE) e polietileno de ultra alto peso molecular (UHMWPE)**”. Polímeros v1, p.p 15-22, 1994.

MARTINO, L.; GUIGO, N.; BERKEL, J. G. V.; SBIRRAZZUOLI, N. **Influence of organically modified montmorillonite and sepiolite clays on the physical properties of bio-based poly(ethylene 2,5-furandicarboxylate)**. Composites Engineering, v 110, p. 96-105, 2017.

MCDANIEL, P.B.; DEITZEL, J. M.; GILLESPIE JR, J. W. **Structural hierarchy and surface morphology of highly drawn ultra high molecular weight polyethylene fibers studied by atomic force microscopy and wide angle X-ray diffraction**. Polymer, v. 69 p.148e158, 2015.

MEDEIROS, P.S.S.; MEDEIROS, K. N.; ARAUJO, E. M.; LIRA L. **Avaliação da permeabilidade de membranas microporosas de poliamida6/argila bentonítica para separação água-óleo**. Revista Eletrônica de Materiais e Processos, v. 9, n. 1 p,28–37, 2014.

MELO, T. J. A.; ARAÚJO, E. M.; BRITO, G. F.; AGRAWAL, P., **Development of nanocomposites from polymer blend: Effect of organoclay on the morphology and mechanical properties**. Journal of Alloys and Compounds, v.615, p.389-391, 2014.

MENEZES, R. R.; SOUTO, P. M.; SANTANA, L. N. L.; NEVES, G. A.; KIMINAMI, R. H. G. A.; FERREIRA, H. C. **Argilas bentoníticas de Cubati, Paraíba, Brasil: Caracterização física-mineralógica**. Cerâmica. v.55, p.163-169, 2009.

MISHRA, A K.; ALLAUDDIN, S.; NARAYAN, R.; AMINABHAVI, T. M.; RAJU, K.V. S. N. **Characterization of surface-modified montmorillonite nanocomposites**. Ceramics International, v. 38, p. 929-934, 2012.

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

MOORE, D. M.; REYNOLDS JR., R. C. **X-ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals**. Oxford University Press, 1989.

MORIHAMA, A. C. D.; MIERZWA, J. C. **Clay nanoparticles effects on performance and morphology os poly(vinylidene fluoride) membranes**. Brazilian Journal of Chemical Engineering, v.31, p79-93, 2014.

MOTA, M. F. **Utilização de argilas esmectíticas modificadas na síntese de nanocompósito poliméricos via polimerização in situ**. Tese (Doutorado em Engenharia Química), Universidade Federal de Campina Grande, 153p. Campina Grande – PB, 2015.

MOTA, M. F.; RODRIGUES, M. G. F.; MACHADO, F. **Oil–water separation process with organoclays: A comparative analysis**. Applied Clay Science, v. 99, p. 237–245, 2014.

MOTA, M. F.; SILVA, J. A.; QUEIROZ, M. B.; LABORDE, H. M.; RODRIGUES, M. G. F. **Organophilic clay for oil/water separation process by finite bath tests**. Brazilian Journal of Petroleum and Gas. v. 5, p. 097-107, 2011.

MONTGOMERY, D. C.; RUNGER, G. C. **Estatística Aplicada e Probabilidade para Engenheiros**. 2ª Ed. LTC Editora, São Paulo, 2003.

MONTGOMERY, D. C.; Design and Analysis of Experiments. 4ª Ed. John Wiley e Sons, Inc. New York, 1996.

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

MUPPALLA, R.; JEWRAJKA, S. K.; REDDY, AVR. **Fouling resistant nanofiltration membranes for the separation of oil–water emulsion and micropollutants from water**. Separation and Purification Technology, v.143, p. 125-143, 2015.

NATH, K., **Membrane Separation Processes**. PHI Learning Private Limited, New Delhi, 2011.

NEVES, C. F. C., SCHVARTZMAN, M. M. A. M.; J., E. **Variables search technique applied to gas separation**. Química Nova. v.25, p.327-329, 2002.

NGUYEN, Q. T.; BAIRD, D. G. **Preparation of polymer-clay nanocomposites and their properties**. Advance Polymer Technology, vol 25, p. 270-285, 2006.

NGUYEN, V. N.; NGUYEN, T. D. C.; DAO, T. P.; THUAN, H. T.; BANG, D. N.; AHN, D. H. **Synthesis of organoclays and their application for the adsorption of phenolic compounds from aqueous solution**. v. 19, p. 640-644, 2013.

NOVAK, B. **Hybrid nanocomposites materials – between inorganic glasses and organic polymer**. Advanced Mater Polymer, v.5, p.422-432, 1993.

OLIVEIRA, A. D.; CASTRO, L. D. C.; JUNG, M. K.; PESSAN, L. A. **Influence of nanoclay modification on the mechanical, thermo-mechanical and morphological properties of polyamide 6/Acrylonitrile-EPDM-Styrene blend-based nanocomposites**. Polímeros, v.25, p. 219-228, 2015.

OLIVEIRA, G. C.; MOTA, M. F.; SILVA, M. M.; RODRIGUES, M. G. F.; LABORDE, H. M. **Performance of natural sodium clay treated with ammonium salt in the separation of emulsified oil in water**. Brazilian Journal of Petroleum and Gas, v. 6, n. 4, p. 171-183, 2012.

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.

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

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

PAIVA, L. B.; MORALES, A. R.; VALENZUELA-DIAZ, F. R. **Organoclays: Properties, preparation and applications.** Applied Clay Science, v. 42, p. 8-24, 2008 (b).

PARK, Y.; AYOKO, G. A.; HORVÁTH, E.; KURDI, R.; KRISTOF, J.; FROST, R. L. **Structural characterization and environmental application of organoclays for the removal of phenolic compounds.** Journal Colloid Interface Science. v. 393, p. 319-334, 2013.

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

PATEL, H.A.; JOSHI, G.V.; PAWAR, R.R.; BAJAJ, H.C, JASRA, R.V **Mechanical and thermal properties of polypropylene nanocomposites using organically modified Indian bentonite.** Polymer Composites, v.31, p. 399-404, 2010.

PAUL, D. R. **Fundamentals of transport phenomena in polymer membranes.** Comprehensive Membrane Science and Engineering, v.1, p.75-90, 2010.

PAUL, D. R.; ROBESON, L. M., **Polymer Nanotechnology: Nanocomposites.** Polymer, v.49, p. 3187–3204, 2008.

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

PEREIRA, K. R. O.; RODRIGUES, M. G. F.; VALENZUELA-DIAZ, F. R. **Síntese e caracterização de argilas organofílicas: comparação no uso de dois métodos.** Revista Eletrônica de Materiais e Processos, v. 2, p. 1-8, 2007.

PHUOC, H.H., DUONGA, T. S. C., **Application of thin film composite membranes with forward osmosis technology for the separation of emulsified oil-water.** Journal of Membrane Science, v. 452, p. 117–126, 2014.

PINNAVAIA, T.J.; BEALL, G.W. **Polymer – Clay Nanocomposites,** John Wiley & Sons, Inc., New York, 2000.

PINTOR, A. M. A.; VILAR, V.J.P.; BOTELHO, C.M.S.; BOAVENTURA, R.A.R. **Oil and grease removal from wastewaters: sorption treatment as an alternative to state-**

of-the-art technologies. A critical review. Chemical Engineering Journal, v.297, p. 229–255, 2016.

PRIOLO, A. A.; HOLDER, K. M.; GUIN, T.; GRUNLAN, J. C. **Recent advances in gas barrier thin films via layer-by-layer assembly of polymers.** Journal Macromolecular, p. 1-14, 2015.

PORTER, M. C. **“Synthetic membranes and their preparation”.** Handbook of Industrial membrane technology, p. 5, 1990.

QUEIROZ M. B.; RODRIGUES S. C. G.; LABORDE H. M.; RODRIGUES M. G. F., **Swelling of Brazilian organoclays in some solvents with application in the petroleum industry.** Materials Science Forum, v.660, p.1031-1036, 2010.

RANGEL, R. M.; **Modelamento da eletrocoagulação aplicada ao tratamento de águas oleosas proveniente das indústrias extrativas.** Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – Departamento de Ciência dos Materiais e Metalúrgica, Pontifícia Universidade Católica. Rio de Janeiro, 2008.

RAY, S. S.; OKAMOTO, M., **Polymer/Layered Silicate Nanocomposites: A Review From Preparation to processing.** Progress in Polymer Science, v.28, p. 1539–1641, 2003.

REDDING, A. Z.; BURNS, S. E.; UPSON, S. E.; ANDERSON, E. F. **Organoclay sorption of benzene as a function of total organ carbon content.** Journal of Colloid and Interface Science. v.250, p.261 – 264, 2002.

RODRIGUES, M, G. F. **Physical and catalytic characterization of smectites from Boa-Vista, Paraíba, Brazil.** Cerâmica, v.49, p.146-150, 2003.

ROMERO-LOPEZ, J.; LOPEZ-RODAS, V.; COSTAS, E. **Estimating the capability of microalgae to physiological acclimatization and genetic adaptation to petroleum and diesel oil contamination.** Aquatic Toxicology, v.124, p.227–237, 2012.

ROQUES, H.; AURELLE, Y. **Oil-water separations oil recovery and oily wastewater treatment.** New Developments in Industrial Wastewater Treatment, Springer, v. 191, p. 155-174, 1991.

RUBAN, Y. J. V.; MON, S. G.; ROY, D. V. **Chemical resistance/termal and mechanical properties of unsaturated polyester-based nanocomposite.** Applied Nanoscience, v. 4, p. 233-240, 2014.

RULL, N.; OLLIER, R. P.; FRANCUCCI, G.; RODRIGUEZ, E.S.; ALVAREZ, V. A. **Effect of the addition of nanoclays on the water absorption and mechanical properties of glass fiber/up resin composites.** Journal of Composite Materials, v. 49, p. 1629-1637, 2014.

RUTHVEN, D. M. **Principles of Adsorption and Adsorption Processes,** John Wiley & Sons, 1984.

SAADATI, J.; PAKIZEH, M. **Separation of oil/water emulsion using a new PSf/pebax/F-MWCNT nanocomposite membrane**. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers. v.71, p.1-12, 2016.

SALEH, T. A; GUPTA, V.K. **Membrane Classification and Membrane Operations**. Nanomaterial and Polymer Membranes, Cap. 3, 2016 a).

SALEH, T. A; GUPTA, V.K. **Synthesis of Nanomaterial–Incorporated Membranes by Physical Methods**. Nanomaterial and Polymer Membranes. Cap. 6, 2016 b).

SALMORIA, G.V.; LEITE, J.L.; PAGGI, R.A. **The microstructural characterization of PA6/PA12 blend specimens fabricated by selective laser sintering**. Polymer Testing, v.28, p.746-751, 2009.

SANKAR, P. H.; REDDY, V. M.; REDDY, K. H. **Polyester/Vinylester polymer blended nanocomposites: Effect of nano on mechanical and thermal properties**. Fibers and Polymers, v. 16, p. 443-449, 2015.

SCHEIBLER, J. R.; SANTOS, E. R. F.; BARBOSA, A. S.; RODRIGUES, M. G. F. **Performance of zeolite membrane (ZSM-5/ γ -Alumina) in the oil/water separation process**. Desalination and Water Treatment, v. 1, p. 1-7, 2014.

SEKI, Y.; SEVER, K.; SARIKANAT, M.; SAKARYA, A.; ELIK, E. **Effect of huntite mineral on mechanical, thermal and morphological properties of polyester matrix**. Composite: Part B, v. 45, p. 1534-1540, 2013.

SHARMA N.; PURKAIT, M. K.; **Impact of synthesized amino alcohol plasticizer on the morphology and hydrophilicity of polysulfone ultrafiltration membrane**, Journal of Membrane Science, v. 522, p.202-215, 2017.

SHOKRIEH, M. M.; KEFAYATI, A. R.; CHITSAZZADEH, M. **Fabrication and mechanical properties of clay/epoxy nanocomposites and its concrete**. Materials and Design, v. 40, p. 443-453, 2012.

SIDDIQUE, H.; RUNDQUIST, E.; BHOLE, Y.; PEEVA, L.G. **Livingston. Mixed matrix membranes for organic solvent nanofiltration**. Journal of Membrane Science, v. 452, 354–366, 2014.

SILVA A, R. V.; FERREIRA H. C. **Argilas bentoníticas: conceitos, estruturas, propriedades, usos industriais, reservas, produção e produtores/fornecedores nacionais e internacionais**. Revista Eletrônica de Materiais e Processos, v. 3.2, p. 26-35, 2008.

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, E. L.; PATRICIO, A. C. L.; OLIVEIRA, G. C.; RODRIGUES, M. G. F. **Evaluation of a Sodic Organoclay as Adsorbent for Removing Oil/Water in a Synthetic Wastewater**. Materials Science Forum, v.798-799, p 127-132, 2014.

SILVA, F. M. N., SANTOS, E. R. F., RODRIGUES, M. G. F. **Preparação da membrana zeolítica compósita (ZSM-5/MCM-41/ α -Al₂O₃) utilizando o método de mistura mecânica**, CITEM - IX Ibero-American Congress on Membrane Science and Technology, Santander – Espanha, 2014.

SILVA, F. M. N.; BARBOSA, A. S.; LIMA, L. A.; RODRIGUES, M. G. F. **Preparação das membranas zeolíticas NaA/gama-Al₂O₃ e MOR/gama-Al₂O₃ e aplicação no processo de separação de emulsão óleo/água**. In: 28 Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, Rio de Janeiro. 2015.

SILVA, M. M.; PATRÍCIO, A. C. L.; LIMA, W. S.; LABORDE, H. M.; RODRIGUES, M. G. F. **Preparação e avaliação da argila verde organofílica usando diferentes concentrações de surfactante catiônico visando seu uso na separação óleo/água**. Scientia Plena, v. 7, p.171-180, 2011.

SINGH, R. **Hybrid Membrane Systems for Water Purification: Technology, Systems Design and Operations**. Elsevier Science & Technology Books, 2006.

SINGH, R. **Introduction to Membrane Technology**. Membrane Technology and Engineering for Water Purification, 2^a Ed, cap. 1, p.1-80, 2015.

SOUSA, F. K. A.; RAMOS, A. P.; CAMPOS, L. F. A.; MENEZES, R. R.; FERREIRA, H. S.; NEVES, G. A. **Composição de argilas organofílicas obtida com tensoativo não-iônico para fluidos de perfuração base orgânica**. Cerâmica, v.57, p.199-205, 2011.

SOUZA SANTOS P., **Ciência e Tecnologia de Argilas**. 2^a ed., Ed. Edgard Blücher Ltda., v.2, 3, 1992.

SOUZA SANTOS, P., **Ciência e tecnologia de argilas**. Ed. Edgard Blücher Ltda., v. 1, 2^a ed., p.408, 1989.

STANDARD METHODS OF TESTING SORBENT PERFORMANCE OF ADSORBENTS (ASTM) – Designations: F 726-99, F716-82, D5860-65, D7503-10.

STUART, B.; GEORGE, B.; McIntyre, **Modern Infrared Spectroscopy**. John Wiley & Sons: New York, 1998.

SU, G. M.; CORDOVA, I.A.; BRADY, M. A.; PRENDERGAST, D.; WANG, C. **Reprint of: Combining theory and experiment for X-ray absorption spectroscopy and resonant X-ray scattering characterization of polymers**. Polymer, v.105, p 342-356, 2016.

SU, J.; LIN, H. F.; WANG, Q. P.; XIE, Z. M.; CHEN, Z. L.,. **Adsorption of phenol from aqueous solutions by organomontmorillonite**. Desalination, v. 269, p. 163–169, 2011.

SUCHITHRA, P. S.; VAZHAYAL, L.; MOHAMED, A. P.; ANANTHAKUMAR, S. **Mesoporous organic-inorganic hybrid aerogels through ultrasonic assisted sol-gel intercalation of silica-peg in betonite for effective removal of dyes, volatile**

organic pollutants and petroleum products from aqueous solution. Chemical Engineering Journal, v. 200, p. 589-600, 2012.

SURYA-MURALI, R.; SANKARSHANA, T.; SRIDHAR, S. **Air separation by Polymer-based membrane technology.** Separation & Purification Reviews, v.42, p.130–186, 2013.

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.

TJONG, S.C. **Structural and mechanical properties of polymer nanocomposites,** Science Materials Engineering. v. 53 p.73–197, 2006.

TRUSS, R.W.; HAN, K.S.; WALLACE, J.F.; GEIL, P.H. **Cold compaction molding and sintering of ultra high molecular weight polyethylene.** Polymer. Engineering Science, v.20, p.747–755, 1980.

UGOCHUKWU, U.C.; FIALIPS, C.I. **Removal of crude oil polycyclic aromatic hydrocarbons via organoclay-microbe-oil interactions.** Chemosphere, v.174, p.28-38, 2017.

VAIA, R. A.; JANDT, K. D.; KRAMER, E. J.; GIANNELIS, E. P., **Kinetics of polymer melt intercalation,** Macromolecules, v.28, p.8080-8085, 1995.

VALENZUELA-DÍAZ F. R.; SOUZA SANTOS, H. **A importância das argilas industriais brasileiras.** Química Industrial, v. 42, p. 33-37, 1992.

VALENZUELA-DÍAZ, F. R.; SANTOS, P. S. **Studies on the activation of Brazilian smectites clays.** Química Nova, v. 24, p. 345-353, 2001.

VASSILIOU, A.A.; CHRISAFIS, K.; BIKIARIS, D.N.; **In situ prepared PET nanocomposites: Effect of organically modified montmorillonite and fumed silica nanoparticles on PET physical properties and thermal degradation kinetics.** Thermochim Acta, v. 500, p. 21-29, 2010.

VIEIRA, M. G. A.; ALMEIDA NETO, A. F.; GIMENES, M. L.; DA SILVA, M. G. C. **Removal of Nickel on Bofe Bentonite Calcined Clay in Porous Bed.** Journal of Hazardous Materials, v.176, p.109 – 118, 2010.

VILLANOVA, J. C. O.; LIMA, T. H.; PATRÍCIO, P. S.; PEREIRA, F. V.; AYRES, E. **Synthesis and characterization of acrylic beads obtained by suspension polymerization process for use as pharmaceutical excipient for direct compression.** Química Nova, v.35, p. 124-131, 2012.

VITAL, J.; SOUSA, J. M. **Polymeric membrane for membrane reactors.** Handbook Cap. 1, Woodhead Publishing Limited, 2013.

WAHI, R.; CHUAH, L.A.; CHOONG, T.S.Y.; NGAINI, Z.; NOUROUZI, M. M. **Oil removal from aqueous state by natural fibrous sorbent: an overview.** Separation and Purification Technology. v. 113, p. 51–63, 2013.

WANG C.C.; JUANG L.C.; LEE C.K.; HSU T.C.; LEE J.F.; CHAO H.P., **Effects of exchanged surfactant on the pore structure and adsorption characteristics of montmorillonite**. Journal. Colloid Interface Science. v.280, p.27-35, 2004.

WANG, C.; JIANG, X.; ZHOU, L.; GUANGQIANG X.; CHEN ZHENG, J.; MING D.; X, I. A. J. **The preparation of organo-bentonite by a new gemini and its monomer surfactants and the application in MO removal: A comparative study**. Chemical Engineering Journal, v.219, p.469-477, 2013.

WANG, X.; ZHANGA, L.; SUNA, D.; ANA, Q.; CHEN, H. **Formation mechanism and crystallization of poly(vinylidene fluoride) membrane via immersion precipitation method**. Desalination, v. 236, p. 170-178. 2009.

WESCHENFELDER, S. E.; MELLO, A. C. C.; BORGES, C. P.; CAMPOS, J. C. **Oilfield produced water treatment by ceramic membranes: Preliminary process cost estimation**, Desalination, v.360, p.81-86, 2015.

WINSLOW, F.H.; MATREYEK, W., **Particle Size in Suspension Polymerization**. Industrial & Engineering Chemistry, v.43, n.5, p.1108-1112, 1951.

WYPYCH, G. **UHMWPE ultrahigh molecular weight polyethylene**. Handbook of Polymers, Elsevier, Oxford, p. 672–676, 2012.

XI Y.; MALLAVARAPU M.; NAIDU R. **Preparation, characterization of surfactants modified Clay minerals and nitrate adsorption**. Applied Clay Science, v.48, p. 92-96, 2010.

XIAO, J.; HU, Y.; WANG, Z.; TANG, Y.; CHEN, Z.; FAN, W., **Preparation and characterization of poly(butylenes terephthalate) nanocomposites from thermally stable organic-modified montmorillonite**. European Polymer Journal, v.41, p.1030-1035, 2005.

YILMAZER, U.; OZDEN, G., **Polystyrene–organoclay nanocomposites prepared by melt intercalation, *in situ*, and masterbatch methods**. Polymer Composites, v.27, p.249-255, 2006.

YIN, C. Y.; AROUA, M. K.; DAUD, W. M. A. W. **Review of modifications of activated carbon for enhancing contaminant uptakes from aqueous solutions**. Separation and Purification Technology. v. 52, p. 403-415, 2006.

YU, L.; HAN, M.; HE, F. A review of treating wastewater. Arabian Journal of Chemistry, v.10, p.1913-1922. 2017.

YUAN, G. D.; THENG, B. K. G.; CHURCHMAN, G.J.; GATES, W. P. **Clays and Clay Minerals for Pollution Control**. Handbook of Clay Science, Chapter 5.1, Developments in Clay Science, v. 5. p. 625-675, 2013.

YUAN, H. G.; KALFAS, G.; RAY, W. H., **Suspension polymerization - A review** JMS – Reviews in Macromolecular Chemistry and Physics, v. 31, p. 215-259, 1991.

YURI, P.; AYOKO, G. A.; FROST, R. L. **Application of organoclays for the adsorption of recalcitrant organic molecules from aqueous media.** Journal of Colloid and Interface Science, v.354, p.292–305, 2011.

YURI, P.; AYOKO, G. A.; KRISTOF, J. **A thermoanalytical assessment of an organoclay.** Journal Therm Anal Calorim. v. 104, p. 1-6, 2011.

ZHANG, J.; WILKIE, C. A., **Polyethylene and polypropylene nanocomposites based on polymerically-modified clay containing alkylstyrene units.** Polymer, v.47, p.5736-5743, 2006.

ZHANG, MQ.; RONG, MZ.; ZHANG, HB.; FRIEDRICH, K. **Mechanical properties of high-density polyethylene composites filled with nanosilica.** Polymer Engineering. Science, v.43, p. 490-500, 2003.

ZHAO, X.; SU, Y.; LIU, Y.; LI, Y. JIANG, Z. **Free-standing graphene oxide-palygorskite nanohybrid membrane for oil/water separation.** ACS Applied Materials & Interface, v.8, p. 8247-8256, 2016.

ZHOU, Q.; XI, Y.; HE, H.; FROST, R. **Application of near infrared spectroscopy for the determination of adsorbed *p*-nitrophenol on HDTMA organoclays-implications for the removal of organic pollutants from water.** Spectrochimica Acta Part. v.69, p.835–841, 2008.

ZHU, R.; HU, W.; YOU, Z.; GE, F.; TIAN, K. **Molecular dynamics simulation of TCDD adsorption on organo-montmorillonit.** Journal of Colloid and Interface Science, v.377, p. 328-333, 2012.

ZHU, X.; TU, W.; WEE K.-H.; BAI, R. **Effective and low fouling oil/water separation by a novel hollow fiber membrane with both hydrophilic and oleophobic surface properties.** Journal of Membrane Science. v. 466, p. 36–44, 2014.

ZHU, Y.; CHEN, D. **New clay-based nanofibrous membranes for effective separation of oil/water emulsion.** International ceramics. v. 42, p.9465 - 9471, 2017.