

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

Rodolfo da Silva Barbosa Ferreira

**MEMBRANAS DE FIBRA OCA DE POLIETERSULFONA (PES)/ARGILA PARA
TRATAMENTO DE ÁGUA – ÓLEO**

Campina Grande – PB

2017

Rodolfo da Silva Barbosa Ferreira

**MEMBRANAS DE FIBRA OCA DE POLIETERSULFONA (PES)/ARGILA PARA
TRATAMENTO DE ÁGUA – ÓLEO**

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

Orientadoras: Prof.^a Dr.^a Edcleide Maria Araújo

Prof.^a Dr.^a Amanda Melissa Damião Leite

Agência Financiadora: CAPES

Campina Grande – PB

2017

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

F383m Ferreira, Rodolfo da Silva Barbosa.
Membranas de fibra oca de Polietersulfona (PES)/argila para tratamento de água - óleo / Rodolfo da Silva Barbosa Ferreira. – Campina Grande, 2017.
85 f. : il. color.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2017.
"Orientação: Profa. Dra. Edcleide Maria Araújo, Profa. Dra. Amanda Melissa Damião Leite".
Referências.

1. Polietersulfona. 2. Argila. 3. Membranas de Fibra Oca. 4. Inversão de Fase. 5. Emulsão Água-Óleo. I. Araújo, Edcleide Maria. II. Leite, Amanda Melissa Damião. III. Título.

CDU 678.742(043)

VITAE DO CANDIDATO

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

RODHOLFO DA SILVA BARBOSA FERREIRA

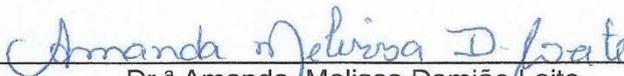
MEMBRANAS DE FIBRA OÇA DE POLIETENSULFONA (PES)/ ARGILA PARA
TRATAMENTO DE ÁGUA-ÓLEO

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

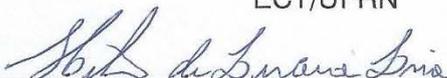
Aprovado em: 21/08/2017



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



Dr.^a Amanda Melissa Damiano Leite
Orientadora Externa
ECT/UFRN



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



Dr.^a Keila Machado de Medeiros
Examinadora Externa
UFCG



Dr.^a Vanessa da Nobrega Medeiros
Examinadora Externa
UFCG

AGRADECIMENTOS

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

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

À minha noiva e amiga, Raíssa, pelo amor, carinho, dedicação, companheirismo e por estar ao meu lado em todos os momentos.

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

À toda minha família, que de alguma forma, contribuíram para o meu crescimento e torcem por mim.

Aos meus colegas e amigos de Laboratório (Sandriely, Bruna, Edson, Caio, Danilo, Bruno, Elieber, Eduardo, Vanessa, Keila, Rene). Em especial a minha amiga, Sandriely, pelo apoio e ajuda em todas as etapas do trabalho.

À minha orientadora Dr.^a Edcleide Maria Araújo, pelos ensinamentos, conselhos e por sempre acreditar em meu trabalho.

À minha orientadora Dr.^a Amanda Melissa Damião Leite, pelo incentivo, amizade e por sempre cobrar o meu melhor em todos os momentos.

Ao professor Dr. Hélio de Lucena Lira, pela sua disponibilidade em sempre ajudar em todos os momentos de dificuldade da pesquisa, como também pelas suas contribuições valiosas para discussão do trabalho.

Aos funcionários da UAEMA/UFCG, pela cooperação na realização deste trabalho.

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

E a todos que de alguma forma contribuíram para a realização desta pesquisa.

RESUMO

Membranas de fibra oca foram produzidas a partir da polietersulfona (PES), com 3 e 5% de dois tipos de argilas (Brasgel PA – MMT e Cloisite Na - CLNa). As membranas foram obtidas a partir do método de inversão de fase, através da técnica de extrusão a frio com a precipitação por imersão. Na preparação das membranas variou-se o líquido interno, onde foi utilizado água destilada (não solvente) e N,N dimetilformamida (DMF) como solvente no líquido interno. Inicialmente foram produzidas membranas planas e caracterizadas por difração de raios-X e ângulo de contato. Em seguida membranas na forma de fibra oca, foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura e medidas de fluxo. As emulsões de água-óleo preparadas e o permeado obtido nas medidas de fluxo foram caracterizados por espectrofotometria de ultravioleta. Por difração de raios-X foi possível avaliar que as membranas com a presença de argila formaram uma estrutura de nanocompósitos na forma esfoliada e/ou parcialmente esfoliada. Sendo que para a membrana com 5% de CLNa foi observado um ombro, que pode remeter a uma estrutura intercalada e/ou uma formação de um microcompósito. Pelo ângulo de contato com água destilada foi visto que a presença de argila favoreceu a um aumento da hidrofiliabilidade das membranas. A microscopia eletrônica de varredura revela que o teor e tipo de argila modificaram a morfologia da membrana, alterando a uniformidade dos “*fingers*” e dos macroporos. Já a adição da dimetilformamida no líquido interno, modificou ainda mais a morfologia, diminuindo a camada densa no centro do suporte poroso da membrana e também alterando os “*fingers*” e os macroporos. Nas medidas de fluxo com água destilada as membranas contendo solvente no líquido interno obtiveram melhores fluxos e para as medidas com a emulsão oleosa foi observado o mesmo comportamento, mostrando que a natureza do fluido não alterou na permeabilidade da membrana. As medidas do teor de óleos e graxas (TOG), mostraram uma redução significativa na concentração de óleo no permeado, sendo mais acentuado para o teor de 5% CLNa na pressão de 1,5 bar.

Palavras-chave: Polietersulfona. Argila. Membranas de fibra oca. Inversão de fase. Emulsão água-óleo.

ABSTRACT

Hollow fiber membranes were produced from polyethersulfone (PES), with 3 and 5% of two types of clays (Brasgel PA - MMT and Cloisite Na - CLNa). The membranes were obtained from the phase inversion method by the cold extrusion technique with the precipitation by immersion. In the preparation of the membranes, the internal liquid was changed and distilled water (non-solvent) and N, N-dimethylformamide (DMF) were used as the solvent in the internal liquid. Initially, flat membranes were produced and characterized by X-ray diffraction and contact angle. Then hollow fiber membranes were characterized by scanning electron microscopy and flow measurements. The water-oil emulsions and the permeated obtained in the flow measurements were characterized by ultraviolet spectrophotometry. By X-ray diffraction it was possible to evaluate that the membranes with the presence of clay formed a structure of nanocomposites in the exfoliated and/or partially exfoliated form. For the membrane with 5% CLNa a shoulder was observed, which can refer to an intercalated structure and/or a formation of a microcomposite. From the contact angle with distilled water it was observed that the presence of clay favored an increase in the hydrophilicity of the membranes. Scanning electron microscopy reveals that the content and type of clay modified the morphology of the membrane, altering the uniformity of the fingers and the macropores. On the other hand, the addition of dimethylformamide in the internal liquid modified even more the morphology, reducing the dense layer at the center of the membrane porous support and also altering the fingers and the macropores. In the flow measurements with distilled water the membranes containing solvent in the internal liquid obtained better flows and for the measurements with the oily emulsion the same behavior was observed, showing that the nature of the fluid did not change in the permeability of the membrane. The oil and grease content (OGC) showed a significant reduction in the concentration of oil in the permeate, and was more pronounced at 5% CLNa at 1.5 bar.

Keywords: Polyethersulfone. Clay. Hollow fiber membranes. Phase inversion. Water-oil emulsions.

PUBLICAÇÕES

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

LEITE, A. M. D.; MEDEIROS, V. N.; CARVALHO, T. C.; FERREIRA, R. S. B.; ARAÚJO, E. M.; LIRA, H. L. **Controle da morfologia de membranas de fibra oca de polietersulfona e polietersulfona com argila**. In: 22 Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais - CBECIMAT, p. 9421, Natal – RN, 2016.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação esquemática da estrutura molecular da polietersulfona...	17
Figura 2 - Estrutura 2:1 dos filossilicatos.	19
Figura 3 - Representação esquemática da seção transversal dos diferentes tipos de morfologia de membranas.	22
Figura 4 - Esquema da extrusora para obtenção de membranas de fibra oca	25
Figura 5 - Estrutura química do N,N-Dimetilformamida.....	31
Figura 6 - Fluxograma da preparação da solução para membrana de PES pura.	32
Figura 7 - Fluxograma da preparação da solução para membrana de PES com argila.	33
Figura 8 - Representação esquemática da extrusora para a produção de fibras-ocas.....	34
Figura 9 - Representação esquemática do processo de obtenção das membranas de fibra oca.	35
Figura 10 - Representação esquemática do ângulo de contato.....	37
Figura 11 - Módulo da membrana com a corrente de alimentação com concentração do soluto.....	38
Figura 12 - Sistema de permeação.	39
Figura 13 - Espectros de FTIR das argilas: Brasgel PA e Cloisite Na.....	42
Figura 14 - Difractogramas de DRX das argilas Brasgel PA e Cloisite Na.	43
Figura 15 - Difractogramas de DRX da polietersulfona.....	44
Figura 16 – Difractogramas de DRX das membranas planas de PES pura e PES com 3 e 5% de argilas.....	45
Figura 17 - Ângulo de contato para as membranas planas de PES pura e PES com 3 e 5% de argilas.....	47
Figura 18 - Fotomicrografias de MEV da membrana de fibra oca de PES.	49
Figura 19 - Fotomicrografias de MEV da membrana de fibra oca de PES com 3%MMT.....	50
Figura 20 - Fotomicrografias de MEV da membrana de fibra oca de PES com 5%MMT.....	50

Figura 21 - Fotomicrografias de MEV da membrana de fibra oca de PES com 3%CL Na.....	51
Figura 22 - Fotomicrografias de MEV da membrana de fibra oca de PES com 5%CL Na.....	52
Figura 23 - Fotomicrografias de MEV da membrana de fibra oca de PES (10% Solvente).....	54
Figura 24 - Fotomicrografias de MEV da membrana de fibra oca de PES com 3%MMT (10% Solvente).	55
Figura 25 - Fotomicrografias de MEV da membrana de fibra oca de PES com 5%MMT (10% Solvente).	55
Figura 26 - Fotomicrografias de MEV da membrana de fibra oca de PES com 3%CLNa (10% Solvente).	56
Figura 27 - Fotomicrografias de MEV da membrana de fibra oca de PES com 5%CLNa (10% Solvente).	57
Figura 28 - Fluxo de água destilada em função do tempo para as membranas de PES e PES/argila produzidas sem a presença de solvente no líquido interno, nas diferentes pressões: a) 1,0 bar, b) 1,5 bar e c) 2,0 bar.	60
Figura 29 - Fluxo de água destilada em função do tempo para as membranas de PES e PES/argila produzidas com a presença de solvente no líquido interno nas diferentes pressões: a) 1,0 bar, b) 1,5 bar e c) 2,0 bar.	62
Figura 30 - Fluxo estabilizado das membranas produzidas sem solvente no líquido interno para as três pressões estudadas no tempo de 50 minutos.....	63
Figura 31 - Fluxo estabilizado das membranas produzidas com solvente no líquido interno para as três pressões estudadas no tempo de 50 minutos.....	63
Figura 32 - Micrografia obtida por MO da emulsão água-óleo.....	64
Figura 33 - Fluxo da emulsão água-óleo em função do tempo para as membranas de PES e PES/argila produzidas com a presença de solvente no líquido interno nas diferentes pressões: a) 1,0 bar, b) 1,5 bar e c) 2,0 bar.	65
Figura 34 - Fluxo estabilizado das membranas produzidas com solvente no líquido interno para as três pressões estudadas no tempo de 50 minutos.....	66

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Polímeros utilizados para fabricação de membranas com suas respectivas vantagens e desvantagens.	18
Tabela 2 - Composições das membranas de fibra oca.	33
Tabela 3 - Parâmetros de fiação para obtenção da fibra oca.	35
Tabela 4 - Análise química por fluorescência de raios-x das argilas Brasgel PA e Cloisite Na.	41
Tabela 5 - Tamanho médio dos “ <i>fingers</i> ” das membranas sem a presença do solvente no líquido interno.	52
Tabela 6 - Tamanho médio dos “ <i>fingers</i> ” das membranas com a presença do solvente no líquido interno.	58
Tabela 7 - Valores de C_0 , C_p e rendimento calculados para todas as membranas na pressão de 1,0 bar.	67
Tabela 8 - Valores de C_0 , C_p e rendimento calculados para todas as membranas na pressão de 1,5 bar.	67
Tabela 9 - Valores de C_0 , C_p e rendimento calculados para todas as membranas na pressão de 2,0 bar.	67

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- A – Área da Membrana
- C_0 – Concentração de óleo na alimentação
- CLNa – Cloisite Na
- CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente
- C_p – Concentração de óleo no permeado
- DMF – N,N-Dimetilformamida
- DRX – Difração de Raios-X
- DSC – Calorimetria Exploratória Diferencial
- FRX – Fluorescência de Raios-X
- FTIR – Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier
- GAP – Distância entre o banho de precipitação e a extrusora
- L – Espessura da Membrana
- MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura
- MMT – Montmorilonita (argila Brasgel PA)
- MO – Microscopia Ótica
- PES – Polietersulfona
- PP – Polipropileno
- PSU - Polissulfona
- PSM – Processo de Separação por Membranas
- PVP – Polivinilpirrolidona
- R% - Coeficiente de Rejeição
- TOG – Teor de Óleos e Graxas
- UAEMa – Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais
- UFCG – Universidade Federal de Campina Grande

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
2.1	Polietersulfona	17
2.2	Argila	18
2.3	Processo de Separação por Membranas (PSM).....	20
2.4	Morfologia das Membranas.....	21
2.5	Métodos de Obtenção para Membranas Poliméricas	23
2.5.1	Estiramento.....	23
2.5.2	Sinterização	23
2.5.3	Gravação (“ <i>track-etching</i> ”).....	23
2.5.4	Técnica de Recobrimento.....	24
2.5.5	Inversão de Fase	24
2.6	Técnica de Extrusão a Frio com Precipitação por Imersão.....	24
2.7	Revisão Bibliográfica Específica	26
3	MATERIAIS E MÉTODOS	31
3.1	Materiais.....	31
3.1.1	Argilas.....	31
3.1.2	Polietersulfona (PES)	31
3.1.3	Solvente.....	31
3.1.4	Viscosificante.....	31
3.2	Metodologia.....	32
3.2.1	Preparação das Membranas	32
3.2.2	Caracterização das Amostras.....	36
3.2.2.1	Fluorescência de Raios-X (FRX)	36
3.2.2.2	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	36

3.2.2.3	Difração de Raios – X (DRX).....	36
3.2.2.4	Ângulo de Contato.....	36
3.2.2.5	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	37
3.2.2.6	Microscopia Ótica (MO).....	37
3.2.2.7	Teste de Medidas de Fluxo	38
3.2.2.8	Medidas de Teor de Óleo e Graxas (TOG)	39
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	41
4.1	Caracterizações das Argilas.....	41
4.1.1	Fluorescência de Raios – X (FRX)	41
4.1.2	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	42
4.1.3	Difração de Raios-X (DRX).....	43
4.2	Caracterizações das Membranas Planas.....	44
4.2.1	Difração de Raios-X (DRX).....	44
4.2.2	Ângulo de Contato	46
4.3	Caracterização das Fibras Ocas	47
4.3.1	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	47
4.3.1.1	Influência da Argila	48
4.3.1.2	Influência do Solvente no Líquido Interno	53
4.3.2	Medidas de Fluxo	58
4.3.2.1	Fluxo com Água Destilada.....	58
4.3.2.2	Fluxo com Emulsão Água – Óleo	64
4.3.3	Medidas de Teor de Óleos e Graxas (TOG).....	66
5	CONCLUSÕES	69
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	71
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	72
	APÊNDICE	79
	ANEXO.....	82

1 INTRODUÇÃO

No mundo moderno, as membranas poliméricas são amplamente usadas na indústria. Desde 1960, quando a primeira membrana comercial foi obtida através do método de inversão de fases, houve resultados significativos no desenvolvimento de novas tecnologias de separação por membranas alcançadas pela comunidade científica e também no âmbito comercial. Após isso, importantes processos de separação por membranas, como osmose inversa, microfiltração, ultrafiltração e separação de gás, foram estabelecidos em uma larga escala. Hoje em dia, a aplicação das tecnologias com membranas abrange muitas áreas, incluindo a ambiental, de energia, eletrônica, química e de biotecnologias. Nesse sentido, muitos são os esforços para melhorar o desempenho de membranas no que diz respeito às propriedades de anti-incrustações, resistência mecânica e resistência química (Wang *et al.*, 2008; Liu *et al.*, 2011).

O desempenho da membrana para determinada aplicação depende de suas características, tais como tamanhos e distribuição dos poros e porosidade da membrana. Sendo assim, o controle da morfologia da membrana é muito importante na configuração e desempenho apropriado para uma aplicação específica. Existe uma série de técnicas de preparação de filmes poliméricos porosos para uso em membranas, como a sinterização, estiramento, gravação (“track-etching”), inversão de fases (Wang *et al.*, 2008; Bakeri *et al.*, 2015).

Os materiais e os métodos utilizados nas etapas de preparo das membranas desempenham um papel importantíssimo nas suas propriedades desejáveis (permeabilidade, seletividade, resistência mecânica, estabilidade térmica, resistência química e resistência à formação de incrustações). Apesar de todos esses benefícios que as membranas obtidas por inversão de fases pela técnica de imersão-precipitação apresentam, continua ainda um grande desafio obter membranas seletivas e sem defeitos (Chung, Teoh & Hu, 1997; Pereira, Nobrega & Borges, 2001). Com o intuito de obter membranas com uma geometria particularmente eficiente para variadas aplicações e juntamente com uma morfologia adequada, começaram a se fabricar membranas de fibra oca. Essas membranas são fabricadas geralmente utilizando o processo conhecido como fiação, sendo uma variação do processo de inversão de fase, no qual o polímero é

dissolvido e em seguida extrudado (extrusora com dois orifícios circulares concêntricos) em direção a um banho contendo não solvente, onde vai ocorrer a precipitação (Sengur *et al.*, 2015).

Segundo Mansourpanah *et al.* (2011), polietersulfona - (PES) é um material bastante utilizado nas aplicações de membrana, devido à sua excepcional resistência mecânica, estabilidade térmica e rápida precipitação. Quando comparado com outros polímeros como a poliacrilonitrila, celulose, poliamida, poliimida, entre outros, o PES apresenta desvantagens como a alta tendência de formar incrustação. Devido à essa propriedade inadequada do PES surge a necessidade de melhoria dessa limitação, adicionando cargas na matriz polimérica.

As membranas mistas podem conter cargas inorgânicas em uma matriz de polímero orgânico, onde esta combinação pode oferecer uma melhoria nas propriedades físicas, térmicas e mecânicas. As cargas utilizadas e apresentadas na literatura incluem zeólitas, sílicas, argilas, peneiras moleculares de carvão, carvões ativados, nanotubos de carbono, nanopartículas de óxidos metálicos, entre outros (Liang *et al.*, 2012). Mierzwa *et al.* (2013), avaliou o efeito das nanopartículas de argila como um aditivo para modificar a morfologia e o desempenho das membranas de ultrafiltração de polietersulfona.

Nesse sentido, muitos são os esforços para melhorar o desempenho de membranas no que se diz respeito às propriedades anti-incrustações, resistência mecânica e resistência química (Liu *et al.*, 2011). Considerando alguns trabalhos de pesquisadores que utilizaram membranas de polietersulfona, tais como, Carvalho (2016) e Medeiros (2016), ainda existe uma dificuldade nas propriedades de seletividade e fluxo. Desta forma, a presença da argila pode contribuir para a melhoria de determinadas propriedades.

O objetivo do trabalho é controlar a morfologia das membranas de fibra oca de polietersulfona e polietersulfona/argila, a partir da técnica de extrusão a frio com precipitação por imersão, visando sua aplicação no tratamento de emulsões água/óleo.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Polietersulfona

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

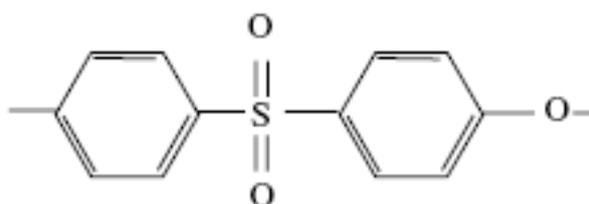


Figura 1 - Representação esquemática da estrutura molecular da polietersulfona (Canevarolo Jr, 2002).

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

Devido as excelentes propriedades da PES, ela vem sendo utilizada como matéria prima para fabricação de membranas poliméricas. A Tabela 1 faz uma comparação das características da polietersulfona como outros polímeros utilizados para produção de membranas poliméricas.

Tabela 1 - Polímeros utilizados para fabricação de membranas com suas respectivas vantagens e desvantagens.

Polímero	Vantagens	Desvantagens
PES	<ul style="list-style-type: none"> - altos fluxos e alta vida útil - alta flexibilidade - estável em faixa de pH de 1-13 - Tg = 225°C - resistente à hidrólise - boa resistência mecânica 	<ul style="list-style-type: none"> - baixa a moderada adsorção não seletiva - estabilidade limitada a solventes orgânicos
PP	<ul style="list-style-type: none"> - excelente estabilidade química - alta resistência mecânica 	<ul style="list-style-type: none"> - alta adsorção não seletiva - baixa resistência ao cloro e são susceptíveis aos óleos
PSU	<ul style="list-style-type: none"> - altos fluxos e alta vida útil - estável em faixa de pH de 1-12 - Tg = 195°C 	<ul style="list-style-type: none"> - moderada a alta adsorção não seletiva - estabilidade limitada frente a solventes orgânicos
Acetato de celulose	<ul style="list-style-type: none"> - alta hidrofiliabilidade - facilidade de fabricação - ampla faixa de diâmetro de poros - baixo custo de fabricação 	<ul style="list-style-type: none"> - faixa estreita de pH - temperatura máxima de aplicação em torno de 30 °C - baixa resistência ao cloro

Fonte: Wagner, 2001; Peinemann & Nunes, 2010.

2.2 Argila

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

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

Os argilominerais podem ser divididos em duas classes: 1) silicatos cristalinos com estrutura em camadas – 1:1 (difórmicos); 2:1 (trifórmicos) e, 2) silicatos com estrutura fibrosa que são constituídos por apenas dois tipos de argilominerais, a sepiolita e paligorsquita. A nomenclatura 1:1 e 2:1 significa o número de camada de tetraedros SiO_4 e de octaedros de hidróxidos, respectivamente, que constitui a célula unitária do argilomineral. Os argilominerais comumente utilizados na obtenção de nanocompósitos poliméricos são os pertencentes à família dos filossilicatos 2:1 (Figura 2) (Santos, 1989).

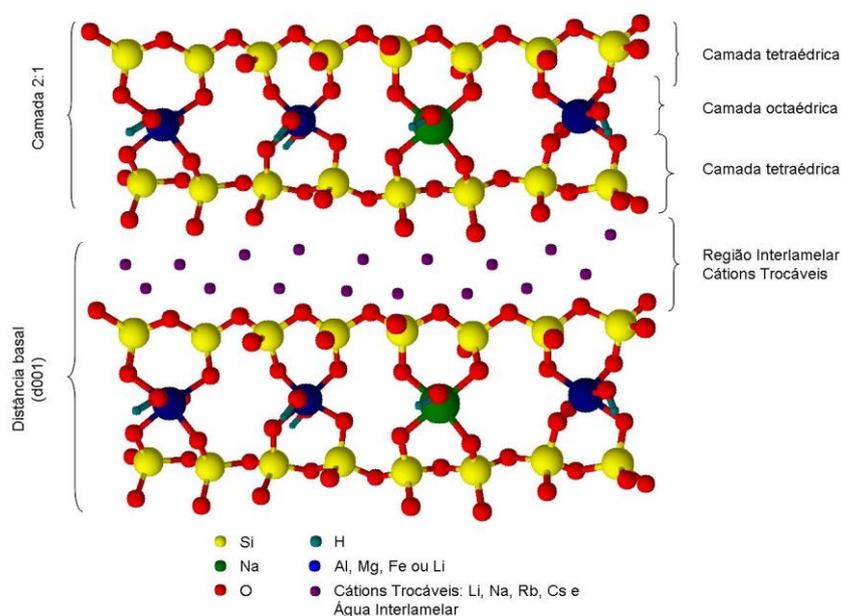


Figura 2 - Estrutura 2:1 dos filossilicatos (Adaptado de Paiva, Morales & Díaz, 2008).

2.3 Processo de Separação por Membranas (PSM)

Os processos de separação por membranas, embora recentes, têm sido utilizados de maneira crescente como processos de separação, purificação, fracionamento e concentração numa ampla variedade de indústrias, tais como: as químicas, farmacêuticas, têxteis, de papel e alimentícias (Hamza *et al.*, 1997). Estes processos apresentam como principais atrativos, em relação aos processos convencionais de separação, o baixo consumo de energia, a redução do número de etapas em um processamento, maior eficiência na separação e alta qualidade do produto final (Petrus & Menezes, 1998).

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

Sendo assim, segundo Habert, Borges e Nóbrega (2006), é possível classificar uma membrana como sendo uma barreira que separa duas fases e que restringe, total ou parcialmente, o transporte de uma ou várias espécies químicas presentes nas fases.

Para os processos de separação por membranas poliméricas, é de extrema importância se ter o conhecimento das características e propriedades dos polímeros, visto que eles serão à base da membrana, a fim de classificar a aplicação para uma determinada membrana.

O PSM vêm sendo bastante utilizado tanto como vantagem a sua alta seletividade, economia de energia e a separação de termolábeis tudo isso agregado a um fácil processo operacional. Sendo assim, as membranas podem ser aplicadas em diversos campos, com na indústria farmacêutica, tratamento de água e efluentes, purificação de bebidas, hemodiálise, entre outras aplicações.

A partir do tamanho dos poros da membrana, é possível classifica-las para o processo específico, osmose inversa (poros menores que 1nm), nanofiltração (poros entre 1 e 2 nm), ultrafiltração (poros na faixa de 2 a 100 nm) e microfiltração (poros de 100 nm a 2 μ m) (Khulbe, Feng & Matsuura, 2008). De acordo com o processo em

que a membrana será aplicada as pressões são ajustadas para se ter um maior aproveitamento do processo de separação por membranas.

Existem alguns problemas que estão relacionados com o PSM que são, a formação da camada gel, a incrustação (*fouling*) e a polarização por concentração. A formação da camada gel ocorre devido ao aumento na concentração dos solutos retidos próximo à superfície da membrana, formando um gradiente de concentração entre a superfície da membrana e a zona da corrente de alimentação. A polarização por concentração tem como característica o acúmulo de materiais rejeitados na superfície da membrana, ocorrendo assim a precipitação ou a gelificação se a saturação foi atingida. Esses dois efeitos podem ser minimizados através do aumento da velocidade de escoamento tangencial devido ao aumento da turbulência. Já o “*fouling*” é o aumento da resistência da membrana à transferência de massa, quer seja pela redução da porosidade (entupimento, adsorção), quer seja pela polarização da concentração na superfície da membrana (acúmulo de solutos) e formação de camada de gel (Coutinho *et al.*, 2009; Mello, Petrus & Hubinger, 2010).

2.4 Morfologia das Membranas

Em função das suas aplicações a que se destinam as membranas apresentam diversas estruturas. De modo geral as membranas podem ser classificadas em duas grandes categorias: densas e porosas. As características da superfície da membrana que está em contato com a solução, como vários outros fatores, vão definir se a membrana é porosa ou densa. A Figura 3 apresenta as morfologias mais comuns observadas nas membranas comerciais. Tanto as membranas densas como as porosas podem ser isotrópicas ou anisotrópicas, ou seja, podem ou não apresentar as mesmas características morfológicas ao longo de sua espessura. As membranas anisotrópicas são caracterizadas por uma região superior muito fina (aproximadamente 1 μ m), mais fechada (possuindo ou não poros), chamada de “pele”, suportada em uma estrutura porosa (Habert, Borges e Nobrega, 2006).

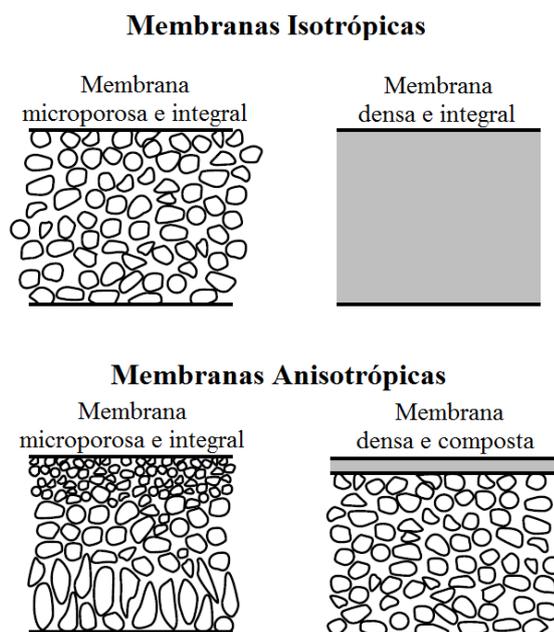


Figura 3 - Representação esquemática da seção transversal dos diferentes tipos de morfologia de membranas (Adaptado de Baker, 2004).

As membranas isotrópicas possuem simetria, ao longo de sua seção transversal, sendo ela porosa ou densa. As membranas porosas devem possuir uma boa distribuição dos poros e com isso o mecanismo de separação é dado pelo diâmetro médio dos poros, juntamente com a sua distribuição ao longo da membrana. Já para as membranas densas, o mecanismo de separação se dá pela sorção-difusão, onde o componente se solubiliza na membrana, para que com isso ele consiga se difundir através dela (Cunha, 2013).

Para as membranas anisotrópicas não é observado uma morfologia simétrica, mas um aumento gradual da porosidade ao longo da seção transversal da parte superior para a parte inferior da membrana. Como a separação ocorre na superfície, o suporte poroso tem o papel de suporte mecânico da camada seletiva, fazendo que com quanto maior os poros desta camada, menor será a resistência a ser oferecida ao transporte dos componentes. Assim as membranas anisotrópicas possuem uma grande vantagem, pois elas permitem manter a rejeição e facilitar o fluxo através da membrana quando comparadas as membranas isotrópicas porosas (Cunha, 2013).

2.5 Métodos de Obtenção para Membranas Poliméricas

2.5.1 Estiramento

A técnica de estiramento é bastante utilizada para a produção de membranas poliméricas de microfiltração. O método se dá pelo uso de um polímero homogêneo com uma cristalinidade parcial, onde se forma de um filme e em seguida o mesmo é estirado de modo perpendicular ao eixo de orientação dos cristais. Apresenta poros na faixa de 0,2-20 μm . Polímeros como o politetrafluoretileno (PTFE), polipropileno (PP) e polietileno (PE), são empregados nesta técnica. As membranas produzidas geralmente apresentam uma alta permeabilidade a vapor e de gases (Hilal, Ismail e Wright, 2015).

2.5.2 Sinterização

Este método de obtenção permite que o polímero na forma de pó seja prensado e depois sinterizado em temperaturas elevadas, obtendo assim membranas microporosas com poros maiores que 1 μm . Polímeros como o polipropileno (PP), polietileno (PE) e o politetrafluoretileno (PTFE) são utilizados para produção de membranas pela técnica de sinterização. Também é usado para obter membranas cerâmicas e metálicas para aplicação em ultrafiltração e microfiltração (Carvalho, 2005; Hilal, Ismail e Wright, 2015).

2.5.3 Gravação (“*track-etching*”)

A técnica de gravação permite a produção de membranas com poros cilíndricos uniformes. Um filme polimérico denso é exposto à radiação de partículas de alta energia. O material em seguida é lavado em um banho ácido ou alcalino onde vai promover a erosão dos pontos bombardeados. A radiação provoca uma quebra das ligações das cadeias poliméricas deixando um traço, onde os locais com os traços sofrem o ataque da solução cáustica, dando origem a poros cilíndricos e uniformes, com distribuição de tamanho estreita. A porosidade da membrana é geralmente na faixa de 10% e é afetada pelo tempo de exposição à radiação.

Possui dimensões dos poros entre 0,02-10 μm . O policarbonato (PC), é normalmente utilizado nesta técnica (Carvalho, 2005; Hilal, Ismail e Wright, 2015).

2.5.4 Técnica de Recobrimento

A técnica de recobrimento é dada por uma camada fina de polímero depositada sobre um suporte poroso. Existe diversas técnicas de recobrimento, como: polimerização interfacial, polimerização por plasma e imersão em uma solução polimérica diluída (Carvalho, 2005).

2.5.5 Inversão de Fase

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

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

2.6 Técnica de Extrusão a Frio com Precipitação por Imersão

Membranas de fibras ocas, como também as membranas com outras geometrias, podem ser preparadas por diversas técnicas, sendo que a técnica de extrusão a frio com precipitação por imersão, é a que possibilita a maior variedade no que se diz respeito a morfologia da membrana. A técnica constitui em uma solução de um polímero em um solvente apropriado, a solução é extrudada em direção a um banho contendo um não solvente para o polímero, onde ocorre a precipitação. A extrusora (Figura 4) possui dois orifícios circulares concêntricos, por onde se escoam a solução polimérica e o líquido interno, que visa o não colapso dos poros na formação da membrana (Habert, Borges e Nobrega, 2006).

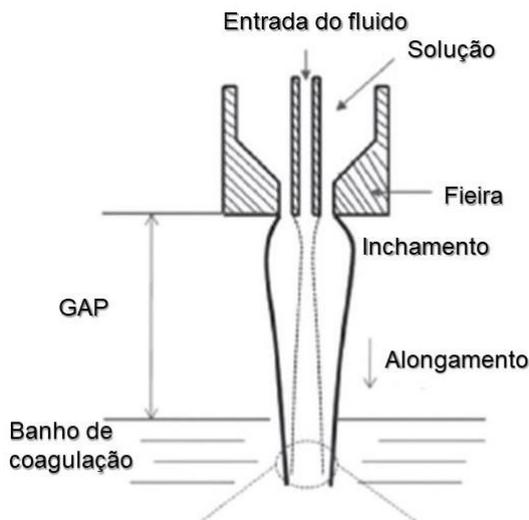


Figura 4 - Esquema da extrusora para obtenção de membranas de fibra oca (Adaptado de Hilal, Ismail e Wright, 2015).

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

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

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

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

2.7 Revisão Bibliográfica Específica

Wang, Li e Teo (1996) produziram membranas de fibra oca assimétricas de polietersulfona (PES) por meio da inversão de fases, a partir da fase fiação via fase úmida por soluções contendo N-metil-2-pirrolidona (NMP) e um álcool como um não-solvente-aditivo (NSA). Foram utilizados dois tipos de polietersulfonas, Victrex 4800P e Radel A-300. Os álcoois utilizados neste estudo incluem cinco álcoois alifáticos (metanol, etanol, 1-propanol, 1-butanol, 1-pentanol) e dois álcoois polihídricos (etilenoglicol e dietilenoglicol). A água foi utilizada como coagulante interno e externo na preparação dessas membranas de fibras ocas. Todas as soluções de fiação foram formuladas de tal modo que suas composições estavam próximas do ponto de fase incipiente. Os efeitos dos álcoois como o NSA nas propriedades da solução de fiação; fluxos de permeação de He puro, CO₂, O₂ e N₂, e as estruturas das membranas de fibras de PES foram investigadas. Os resultados mostram que diferentes álcoois têm uma forte influência nas propriedades da solução de polímero, características de separação de gases e estruturas das membranas resultantes. A adição de um álcool adequado (álcoois alifáticos C₂-C₄) na solução de fiação melhorou bastante tanto a permeabilidade quanto a seletividade ideal dos gases examinados. As membranas PES de fibras ocas preparadas a partir dos sistemas de solventes NMP/EtOH exibiram as melhores características de separação de gases quando comparadas com outros tipos de

fibras ocas. Álcoois de peso molecular mais alto, álcoois alifáticos C₅ e acima, bem como polihidratados os álcoois não foram adequados na fabricação de membranas de PES para separação de gases usando água como coagulante.

Wang, Li e Teo (2000) desenvolveram também membranas de fibra oca de polietersulfona que apresentaram propriedades excelentes na separação de gases. Estas foram preparadas a partir de solução contendo o polímero (PES), NMP e água, que também foi utilizada como coagulante externo. Os coagulantes internos utilizados incluem água, etanol, 2-propanol, misturas de etanol/água e 2-propanol/água. A solução foi preparada de forma a acelerar a precipitação (separação de fase) em água. A influência da água como um aditivo não-solvente (NS) sobre as propriedades da solução de polímeros, as propriedades de separação de gás e estruturas das membranas foram analisadas. Os efeitos das várias condições de fiação, incluindo a concentração de polímero, comprimento do GAP, não-solvente, pressão do coagulante interno e pós-tratamento, sobre as propriedades de permeação e as estruturas das fibras ocas, foram investigados. A viscosidade das soluções aumentou consideravelmente com a presença de água como um NS. A pele ultrafina de PES nas fibras ocas apresentaram espessura em torno de 420-600Å. A permeabilidade e seletividade foram superiores aos das fibras ocas de PES com solventes NMP/álcoois e NMP/sistemas de ácido propiônico relatados na literatura. O uso de um coagulante interno, como um não-solvente, foi utilizado para melhorar a integridade da fibra oca e suprimir a formação de macrovazios.

Xu e Qusay (2004) fabricaram membranas de fibras ocas de ultrafiltração de polietersulfona (PES) utilizando metanol, etanol, n-propanol assim como água como aditivos e N-metil-2-pirrolidona (NMP) como solvente. As membranas UF de fibra oca assimétricas foram centrifugadas por fase úmida e seca, foi utilizada uma concentração de 18% em peso de sólidos na solução PES/não solvente/NMP. Os não solventes foram metanol, etanol, n-propanol e água, enquanto o coagulante externo era a água. Efeitos das concentrações de não-solvente e etanol na solução e a morfologia foram investigados no desempenho da separação de membranas UF de fibra oca de PES. As membranas UF foram caracterizadas pelos parâmetros de solubilidade, tamanho de poro e densidade de poros, microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os testes de UF foram conduzidos utilizando polietilenoglicol (PEG

10.000 MW) e dois tipos de proteínas, lisozima (14.400 MW) e albumina de ovo de galinha (CEA 45.000 MW) como soluto. Verificou-se que a morfologia da membrana PES UF mudou lentamente a partir de uma estrutura de “*fingers*” longos e largos através da estrutura esponjosa da membrana, com a presença de alguns macrovazios.

Salahi *et al.* (2015) produziram membranas de fibras ocas de ultrafiltração utilizando a polietersulfona. As membranas foram preparadas a partir do método de inversão de fase induzida por um processo de fiação a úmido. As membranas foram utilizadas para um estudo de separação de óleo presente em águas residuais. Os resultados demonstraram que as cavidades da membrana de fibra oca de polietersulfona foram eficazes na remoção da demanda química de oxigênio (DQO), do carbono orgânico total (COT), da turbidez, sólidos suspensos totais (SST) e teor de óleo e graxas (TOG). Os resultados mostraram que as membranas exibiram remoções de DQO, COT e TOG de cerca de 83,1%, 96,3%, e 99,7%, respectivamente, e um fluxo final e incrustação de cerca de 84,1 L/(m².h) e 63,0%. Comparação de resultados mostrou que a qualidade da água de saída tratada é alta e até melhor que a água já utilizada.

Zha *et al.* (2016) estudaram a PES/SiO₂ para formação de uma camada fina de composto na obtenção de membrana de fibra oca para ser utilizada no campo petrolífero no processo de dessalinização de água. Os efeitos dos parâmetros de funcionamento, incluindo pressão, concentração de sal e tempo, foram investigados. Os resultados mostraram que a rejeição de sal aumentou linearmente com o aumento da pressão de 50 psi para 80 psi, diminuindo ligeiramente com um aumento adicional na pressão para 100 psi. O aumento da concentração de sal resultou numa diminuição da rejeição de sal.

Salimi, Ghaee e Ismail (2016)a, investigaram que a incrustação de membranas é uma das principais desvantagens nas aplicações de purificação de água. A este respeito, o estudo é uma tentativa de investigar os efeitos da adição de nanopartículas hidrofílicas de hidroxiapatita na permeabilidade e no comportamento anti-incrustação das membranas hidrofóbicas de fibra oca de PES. As nanopartículas de HAp foram auto sintetizadas através de um método de precipitação química e foram caracterizadas por difração de raios-X (DRX), infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e microscopia eletrônica de

transmissão (MET). As nanopartículas de HAp foram incorporadas na membrana de fibra oca de polietersulfona (PES) juntamente com polivinilpirrolidona (PVP), utilizado como formador de poros. A morfologia da membrana de fibra oca e a topografia superficial foram investigadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscópio de força atômica (AFM). A hidrofiliabilidade de membranas foi investigada através de medições de ângulo de contato. De acordo com os resultados, a adição de 2% em peso de HAp na solução de dopagem aumentou a permeação de água de 67 para 148,7 L m⁻² h⁻¹Bar⁻¹. Os resultados confirmaram que a hidrofiliabilidade, a porosidade, o tamanho do poro e as propriedades das membranas dependeram da concentração de HAp. A recuperação de fluxo das membranas de fibras ocas após a limpeza com água deionizada foi melhorada consideravelmente pelo aumento da concentração de nanopartículas, indicando uma melhoria nas características anti-incrustantes da membrana mediante a adição de nanopartículas de HAp.

Giwa *et al.* (2017) produziram membranas de fibra oca constituídas por polietersulfona (PES) modificadas com altas concentrações de grupos -OH, aril-N e alquil-F em aditivos não-solventes foram comparadas para a remoção de Cr (VI) residual, DQO e bactérias do efluente de águas residuais tratadas estudadas. As interações funcionais e moleculares subjacentes durante a preparação de drogas e a separação de fases. Essas interações também foram estudadas e comparadas no contexto das características da solução e da membrana, como a viscosidade da solução, a morfologia da membrana, o ângulo de contato e as funcionalidades das membranas fabricadas, a permeabilidade à água pura e a rejeição do soluto residual. As membranas foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia no infravermelho (FTIR) e espectroscopia Raman. Para aditivos não solventes com grupo -OH, pesos moleculares e a viscosidade apresentaram maior impacto na separação de fases, enquanto que para aqueles com grupos aril-N e alquilo-F, a separação de fases foi influenciada pela instabilidade termodinâmica. As interações funcionais também influenciaram as formas do lúmen e a espessura da membrana. Os lumens mudaram de formas esféricas para formas elípticas quando foram adicionados grupos aril-amida e fluoroalquilo. Os aditivos contendo grupo -OH proporcionaram a maior rejeição de contaminantes e o menor fluxo, enquanto que aqueles que contêm aril-amida e

grupos fluoroaltais aumentaram a permeabilidade da água através das membranas à base de PES, mas reduziram a rejeição dos contaminantes. A membrana PES modificada com o grupo -OH foi capaz de reduzir as concentrações de contaminantes residuais de 14 ppb Cr (VI), 36,9 ppm de DQO e 18,300 ppm de contagens bacterianas totais (CBT) para 8,3 ppb Cr (VI), 20,3 ppm em DQO e 8,601 ppm TBC com uma permeabilidade intrínseca à água de 22,94 LMH / bar.

De acordo com o que foi exposto, o método de extrusão a frio por imersão precipitação vem sendo bastante utilizado na produção de membranas de fibra oca e a PES está sendo empregada em larga escala na produção deste tipo de membranas. Foi possível verificar que a presença de um determinado solvente influencia na morfologia e nas características de permeabilidade das membranas. Neste trabalho, a adição de dois tipos de argila (montmorilonita e Cloisite NA) como a utilização do solvente na produção das membranas foram estudadas, com o intuito de modificar as características das membranas de fibra oca de polietersulfona para o tratamento de emulsões oleosas.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

3.1.1 Argilas

Foram utilizadas as argilas Brasgel PA (MMT) e Cloisite Na (CLNa), ambas fornecidas pela Bentonit União Nordeste (BUN), sob a forma de pó, granulometria inferior a 74 μm , com CTC = 90 meq/100g (método de adsorção de azul de metileno), empregadas como nanocarga.

3.1.2 Polietersulfona (PES)

Foi utilizada como matriz polimérica, a polietersulfona (PES), com nome comercial Veradel $\text{\textcircled{R}}$ 3000P, adquirida pela Solvay, na forma de pó de coloração branca. A ficha técnica está exibida no anexo A.

3.1.3 Solvente

Para preparação das membranas foi utilizado o N,N-Dimetilformamida P.A./ACS (DMF) como solvente, com estrutura molecular (Figura 5), da Labsynth Produtos para Laboratório Ltda. O boletim técnico se encontra no anexo B.

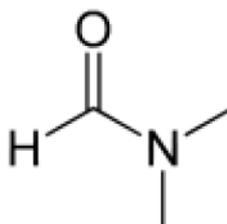


Figura 5 - Estrutura química do N,N-Dimetilformamida.

3.1.4 Viscosificante

Foi utilizado como viscosificante o poli(vinilpirrolidona) - PVP, $(\text{C}_6\text{H}_9\text{NO})_n$, produzido pela Labsynth Produtos para Laboratório Ltda. O boletim técnico se encontra no anexo C.

3.2 Metodologia

3.2.1 Preparação das Membranas

A polietersulfona inicialmente foi seca em estufa a 80 °C por 24 horas para eliminação de água adsorvida.

Para preparação da solução polimérica com polímero puro, o solvente foi misturado com o polímero, sob agitação por 1 hora, a uma velocidade de 1200 rpm. Para as composições com argila, a solução inicialmente foi preparada contendo argila e solvente, ficando sob agitação por 1 hora a 1200 rpm. Após esse tempo, o polímero e o viscosificante foram adicionados na solução ficando por igual período sob a mesma agitação. Depois do preparo das soluções, as mesmas ficaram em repouso por um período de 24 horas, para que se tenha a eliminação de bolhas e as soluções se estabilizem. Os fluxogramas presentes nas Figuras 6 e 7 ilustram os passos da preparação da solução.

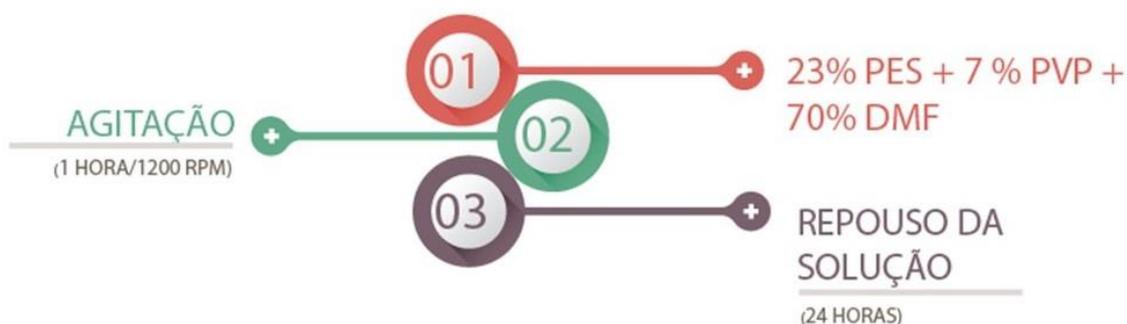


Figura 6 - Fluxograma da preparação da solução para membrana de PES pura.

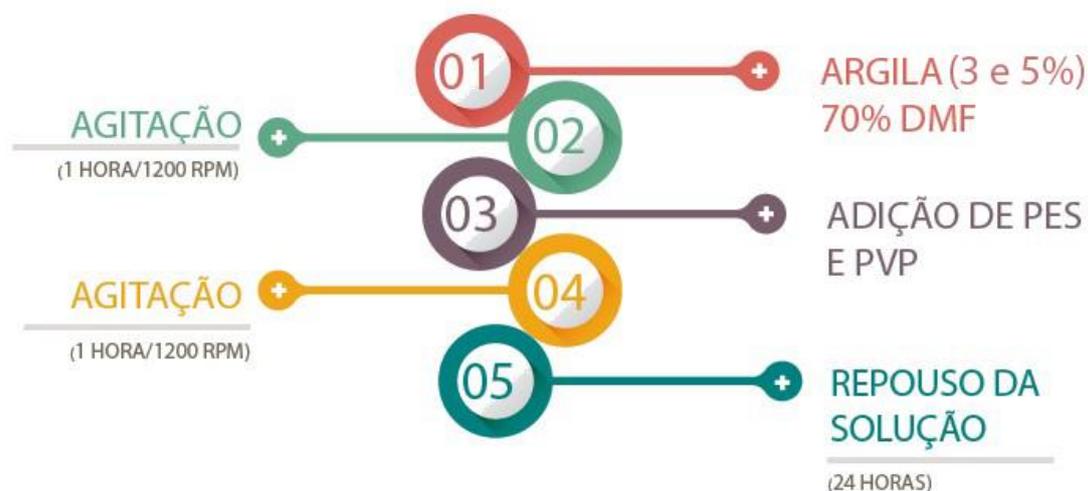


Figura 7 - Fluxograma da preparação da solução para membrana de PES com argila.

Para a obtenção das membranas, foram utilizadas as seguintes composições, apresentadas na Tabela 2, baseadas em trabalhos anteriores do grupo de pesquisas em membranas da UFCG (Carvalho, 2016; Medeiros, 2016).

Tabela 2 - Composições das membranas de fibra oca.

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

Para o preparo das membranas do tipo fibra oca foram utilizados em torno de 400 g de solução para que se tenha um fluxo contínuo durante o procedimento. Elas foram preparadas utilizando uma extrusora, contendo dois orifícios concêntricos, permitindo a extrusão simultânea do líquido interno (que visa evitar o colapso da solução), e da solução polimérica conforme visto na Figura 8. Após a

extrusão, a solução polimérica permaneceu em contato com o banho de não-solvente até a completa precipitação. Logo após, as fibras foram recolhidas, lavadas em água destilada e permaneceram nesta por 24h. Para fim de modificação da morfologia da membrana foi adicionado ao líquido interno 10% do solvente DMF, sendo assim, as membranas foram produzidas de duas formas distintas, com e sem a presença do solvente no líquido interno. Antes do preparo das membranas de fibra oca foi obtida uma membrana plana de cada solução preparada, com o intuito de realizar algumas caracterizações que só são possíveis a partir de membrana na forma plana. A Figura 9 ilustra o processo de obtenção das membranas de fibra oca.

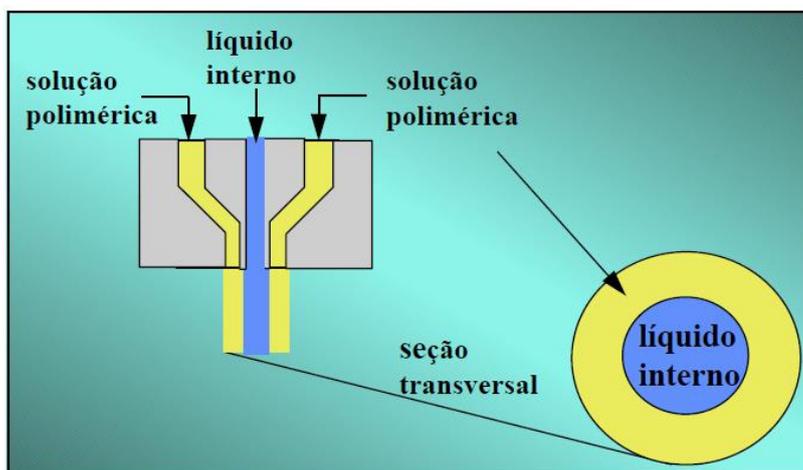


Figura 8 - Representação esquemática da extrusora para a produção de fibras-ocas. (Adaptado de Habert, Borges e Nóbrega, 2006).

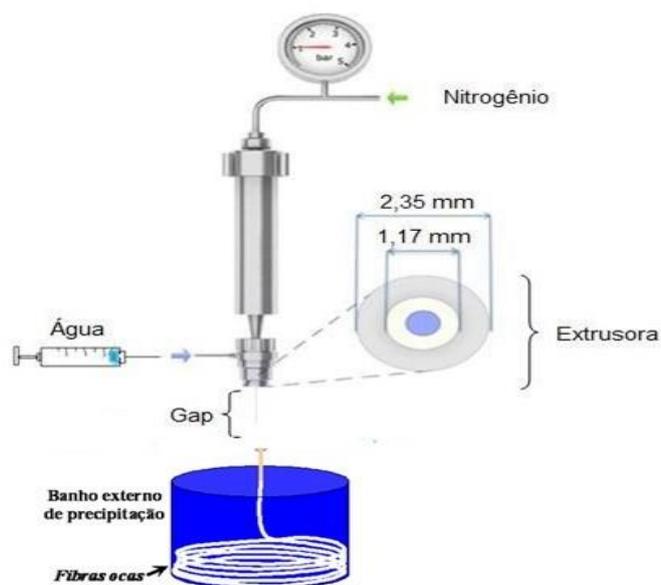


Figura 9 - Representação esquemática do processo de obtenção das membranas de fibra oca (Adaptado de Luiten *et al.*, 2012).

Os parâmetros para obtenção das membranas de fibra oca contidos na Tabela 3 foram definidos através de testes realizados no laboratório, analisando a viscosidade da solução, o GAP (distância entre a extrusora e o banho de precipitação), o fluxo do líquido interno e como também o fluxo da solução polimérica. Esses parâmetros foram controlados a fim de encontrar as melhores condições possíveis para a fiação e obtenção das membranas.

A viscosidade da solução foi analisada a temperatura ambiente, no equipamento Viscosímetro Rotativo Microprocessado, fabricado pela Quimes Aparelho Científico Ltda, pertencente ao Laboratório de Desenvolvimento de Membranas da UFCG.

Tabela 3 - Parâmetros de fiação para obtenção da fibra oca.

PARÂMETROS	VALORES
Viscosidade da solução	4200 - 4400 mPa.s
Temperatura da solução	≈ 26 °C
GAP	5 cm
Fluxo do líquido Interno	3 g/min
Fluxo da solução	6 g/min

3.2.2 Caracterização das Amostras

3.2.2.1 Fluorescência de Raios-X (FRX)

As análises químicas das argilas Brasgel PA e Cloisite NA, foram feitas pelo método semiquantitativo, sob atmosfera de nitrogênio. O material fornecido foi quarteado e prensado em prensa manual em forma de pastilha, com diâmetro de cerca de 15mm. As análises foram realizadas no Laboratório de Caracterização de Materiais da UFCG.

3.2.2.2 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A Espectroscopia no Infravermelho foi realizada para as duas argilas, por um Espectrômetro de Reflexão Atenuada Total (ATR-FTIR) Spectrum 400 da Perkin Elmer FTIR/FT-NIR Spectrometer, com varredura de 4000 a 650 cm^{-1} , pertencente ao Laboratório de Avaliação e Desenvolvimento de Biomateriais – CERTBIO/UFCG.

3.2.2.3 Difração de Raios – X (DRX)

A análise de DRX, para as argilas, foram conduzidas em um aparelho XRD-6000 Shimadzu, utilizando-se radiação $K\alpha$ do cobre, tensão de 40kV, corrente de 30mA, varredura entre 2 a 60° e velocidade de varredura de 2°/min. As análises foram realizadas no Laboratório de Caracterização de Materiais da UFCG. Já para as análises das membranas, foram conduzidas em um aparelho difratrômetro da BRUKER D2 PHASER, modificando somente a varredura, que foi entre 3 a 70°, as análises foram realizadas no Laboratório de Materiais Multifuncionais e Experimentação Numérica LAMMEN/ECT/UFRN.

3.2.2.4 Ângulo de Contato

A análise do ângulo de contato para determinar a hidrofiliabilidade das membranas foi realizada pelo método da gota séssil de água destilada, através de um ângulo de contato portátil, modelo Phoenix-i da Surface Electro Optics – SEO. A gota foi formada manualmente por meio de um dosador micrométrico, a imagem da

gota (Figura 10) é captada pela câmera embutida no equipamento, onde posteriormente será analisada no *software*. Esta análise foi feita a partir da membrana plana, tendo em vista que não é possível a realização deste ensaio com a membrana de fibra oca. Foi realizada uma análise a partir de 30 fotos, utilizando um intervalo de 10 segundos, totalizando 300s. As análises foram feitas no Laboratório de Desenvolvimento de Membranas da UFCG.

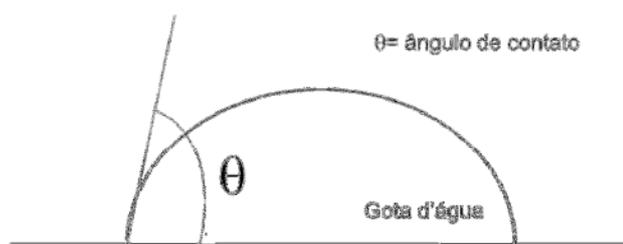


Figura 10 - Representação esquemática do ângulo de contato.

3.2.2.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Para análise da morfologia das membranas de fibra oca, foram realizadas fotomicrografias da seção transversal (ST), o detalhe da seção transversal próximo à superfície externa (STE) e interna (STI). Para análise da seção transversal, as amostras foram fraturadas em nitrogênio líquido para evitar deformação plástica. As superfícies das amostras foram revestidas com ouro com o objetivo de evitar o acúmulo de carga negativa. A análise de MEV foi feita para as membranas com e sem a adição de solvente no líquido interno. As análises foram realizadas no equipamento VEGA 3 – TESCAN, operando-se em 30kV. A análise foi realizada no Laboratório de Engenharia de Mecânica da UFCG.

3.2.2.6 Microscopia Ótica (MO)

A análise de microscopia ótica (MO) foi realizada no equipamento LEICA M750 com câmara CCD e lentes da LEICA embutidos, disponível no Laboratório de Caracterização de Materiais da UFCG. O MO foi utilizado para obter imagens reais com luz polarizada da emulsão oleosa com concentração inicial de 200 mg.L⁻¹ de óleo.

3.2.2.7 Teste de Medidas de Fluxo

Para as medidas de fluxo das membranas de fibra oca foram produzidos módulos, onde cada um continha no total de 5 membranas. Para a fabricação do módulo foi utilizada uma pipeta com 20 cm de comprimento, onde as membranas foram depositadas e impermeabilizadas com resina epóxis nas extremidades para a realização das análises com água destilada e a emulsão água/óleo (Figura 11). A área total de membranas para o módulo produzidos foi de aproximadamente 85 cm².



Figura 11 - Módulo da membrana com a corrente de alimentação com concentração do soluto.

O cálculo do fluxo (J) do permeado volumétrico para todas as membranas foi determinado por meio da Equação 1:

$$J = \frac{\text{Volume do permeado}}{\text{Tempo} \times \text{Área da membrana}} \quad (1)$$

O sistema de coleta utilizado foi composto basicamente de um reservatório para a água, uma bomba centrífuga e um manômetro, para medir a pressão do fluxo de água no sistema (Figura 12). A corrente de alimentação com concentração do soluto é alimentada em escoamento tangencial ao longo da membrana e divide-se em duas correntes, o concentrado ou retido e o permeado. As análises de fluxo foram realizadas no Laboratório de Desenvolvimento de Membranas da UFCG.

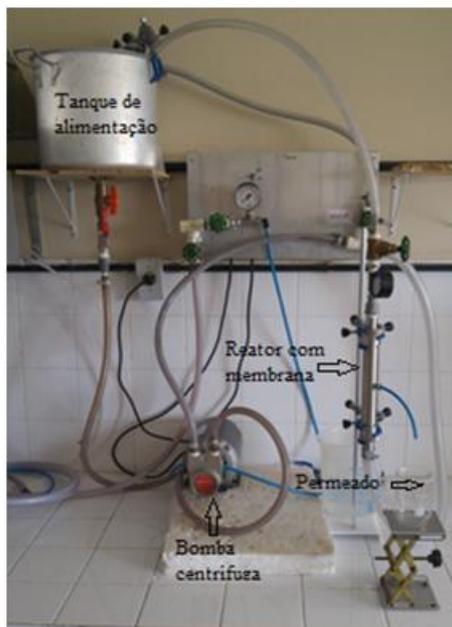


Figura 12 - Sistema de permeação.

Foram feitas medidas de fluxo com água destilada e os testes de separação foram realizados utilizando uma emulsão oleosa. Para produção da emulsão foi utilizado um agitador Modelo ULTRA TURRAX T18 basic da IKA Works INC., com uma velocidade de agitação constante de 15.000 rpm, durante um período de 30 minutos. Foi utilizado um óleo bruto da região de Mossoró – RN.

3.2.2.8 Medidas de Teor de Óleo e Graxas (TOG)

Para medir as concentrações iniciais da emulsão e dos permeados, medidas de TOG, usou-se o equipamento espectrofotômetro (UV-Vis) Biochrom Libra S50 pertencente ao Laboratório de Referência em Dessalinização LABDES/UFCG.

Para realizar as medidas, usou-se um procedimento de preparação da amostra, onde o permeado coletado foi transferido para um funil de 250 ml. Aos poucos, adicionaram-se 20 mL de clorofórmio no funil. Esse procedimento foi realizado até que o clorofórmio estivesse com uma tonalidade mais clara (significando que removeu todo o óleo da água). No funil foram verificadas duas fases: inferior de clorofórmio + óleo e superior com a água da amostra. A fase inferior é transferida para o balão de 50 mL, passando por funil com papel de filtro

contendo em torno de 1 grama de sulfato de sódio (para evitar a passagem da água remanescente) (Manual Petrobras, 2000).

Uma vez concluída a etapa de extração, a amostra do balão foi transferida para célula do espectrofotômetro para leitura em 400 nm e a concentração de óleo presente na amostra pudesse ser calculada, tomando-se por base, o valor da absorbância indicado no visor do equipamento. A seletividade pode ser estimada pelo coeficiente de rejeição (R%) ou rendimento, calculado com base no quociente das concentrações de óleo no permeado (C_P) e na alimentação (C_0), expresso através da Equação 2:

$$R(\%) = \left(\frac{C_0 - C_P}{C_0} \right) \times 100 \quad (2)$$

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterizações das Argilas

4.1.1 Fluorescência de Raios – X (FRX)

A análise química semiquantitativa realizada por FRX para as argilas Brasgel PA (MMT) e Cloisite Na (CLNa), encontra-se na Tabela 4. As porcentagens estão em peso dos óxidos, normalizados a 100%.

É possível observar que as duas argilas contêm os elementos característicos da argila bentonítica, como a alumina (Al_2O_3) e a sílica (SiO_2). Para a argila Brasgel PA é possível observar a presença dos cátions trocáveis em forma de óxidos, como o MgO , Na_2O e CaO , devido a argila ser policatiônica. Já a Cloisite Na apresenta uma característica de naturalmente sódica.

A análise química também permite verificar a presença de minerais acessórios, e elementos característicos da argila em estudo, representados, pelos óxidos de ferro (Fe_2O_3), cálcio (CaO), dióxido de titânio (TiO_2), potássio (K_2O) e outros (Souza Santos, 1989). Estes estão presentes nos dois tipos de argilas utilizadas na produção das membranas.

Tabela 4 - Análise química por fluorescência de raios-x das argilas Brasgel PA e Cloisite Na.

<i>Elementos presentes</i>	<i>Argilas (teores em %)</i>	
	MMT	CLNa
SiO₂	63,67	55,07
Al₂O₃	20,20	27,12
Fe₂O₃	9,05	2,63
MgO	2,41	4,17
Na₂O	1,65	10,10
CaO	1,49	0,35
TiO₂	0,88	0,09
K₂O	0,32	—
SO₃	0,20	0,44
Outros	0,36	0,03

4.1.2 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros na região do infravermelho da argila Brasgel PA e da Cloisite estão apresentados na Figura 13.

Nos espectros da argila Brasgel PA e como também da Cloisite Na pode-se observar uma banda em 3629 cm^{-1} que corresponde aos grupos de hidroxilas estruturais da bentonita. Esta banda é típica dos grupos das esmectitas, onde possuem uma elevada quantidade de Al na camada octaédrica (Madejová, 2003). É possível também observar as bandas nas regiões de 1637 cm^{-1} e $1110\text{-}994\text{ cm}^{-1}$ que são referentes às vibrações de estiramento do grupo OH relacionado à água adsorvida presente nas esmectitas e as vibrações do grupo Si-O, respectivamente. A faixa entre $910\text{-}750\text{ cm}^{-1}$ é característica das camadas octaédricas da argila (Xi *et al.*, 2005; Paiva, Morales & Diaz, 2008). As bandas em 913 cm^{-1} (Al_2OH) e 833 cm^{-1} (AlMgOH) refletem uma substituição parcial de Al octaédrico por Mg e, a banda 877 cm^{-1} corresponde ao AlFeOH (Madejová *et al.*, 2002; Madejová, 2003; Medeiros, 2016).

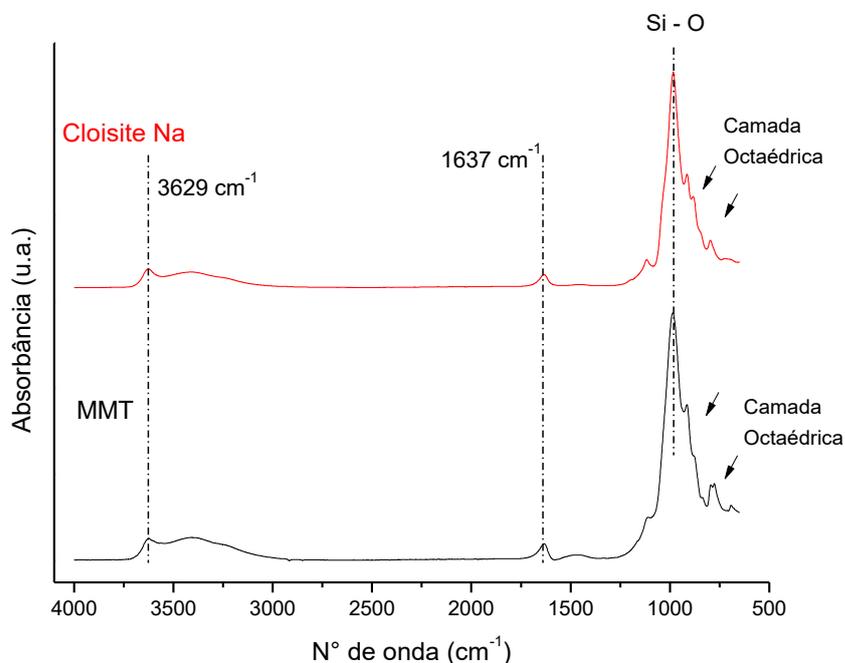


Figura 13 - Espectros de FTIR das argilas: Brasgel PA e Cloisite Na.

4.1.3 Difração de Raios-X (DRX)

Os difratogramas de raios-X das argilas Brasgel PA e Cloisite Na estão apresentados na Figura 14.

A partir da análise do difratograma de raios-X das argilas é possível observar que a MMT apresentou uma distância interplanar basal, d_{001} , de 14,50 Å. Essa distância interplanar é característica das montmorilonitas contendo íons Na^+ na sua estrutura. Verificou-se picos característica da caulinita (C) para os dois tipos de argilas. Pode-se também observar a presença de picos característicos de alguns materiais constituintes, como por exemplo, o quartzo (Q), no intervalo entre 22-30° (Souza Santos, 1989).

Para a argila comercial, a distância interplanar basal, d_{001} , foi de 14,82 Å, mostrando um comportamento semelhante à MMT, o que era já esperando, visto que as duas argilas pertencem ao mesmo grupo de argilominerais. Para os ângulos maiores que 10°, as duas argilas apresentam características semelhantes. Para a MMT houve o aparecimento do pico característico do quartzo mais pronunciado, podendo ser atribuído às impurezas presentes no material, devido à argila ser natural, não passando por um processo de purificação, conforme reportado por Medeiros (2016).

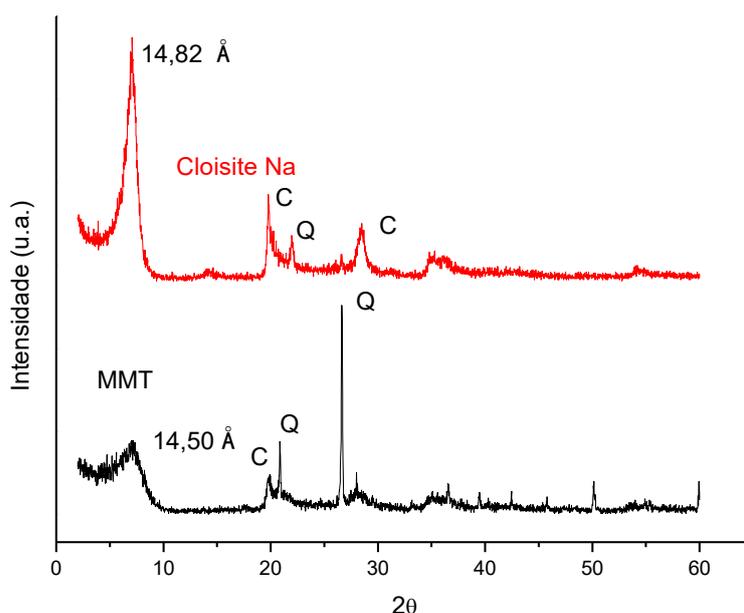


Figura 14 - Difratogramas de DRX das argilas Brasgel PA e Cloisite Na.

4.2 Caracterizações das Membranas Planas

4.2.1 Difração de Raios-X (DRX)

As análises de difração de raios-X foram realizadas tanto para a polietersulfona pura, em pó, como também para as membranas planas produzidas a partir do polímero puro e com os seus respectivos teores de argilas.

A Figura 15 apresenta o difratograma de raios-X da polietersulfona pura. Como encontrado na literatura, já era esperado que o difratograma não apresentasse um padrão cristalino, visto que o polímero é amorfo. Um pequeno ombro observado na faixa de $15,8^\circ$ até $21,4^\circ$ é característico da pequena parte da fase cristalizável da polietersulfona (Liang *et al.*, 2012).

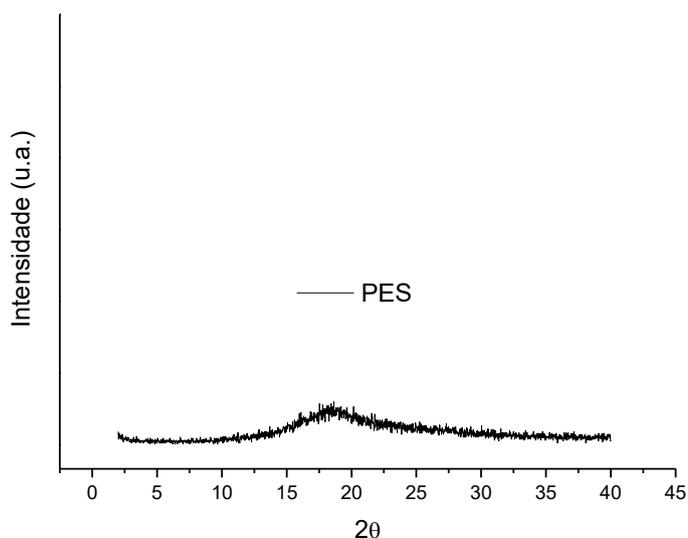


Figura 15 - Difratogramas de DRX da polietersulfona.

Na Figura 16 estão ilustrados os difratogramas das membranas planas obtidas com o polímero puro e para as membranas com os dois tipos de argila (MMT e CLNa).

A membrana obtida a partir do polímero puro ilustra que a produção da mesma influenciou na estrutura da PES, ou seja, o solvente (DMF) afetou a cristalinidade do polímero, com o aparecimento de um pico antes de 20° (Liang *et al.*, 2012).

É possível observar que o pico característico da argila montmorilonita não se mostra evidente nas membranas contendo as duas proporções tanto de MMT (3 e 5%) e como de CLNa (3 e 5%). Isto pode indicar uma possível estrutura esfoliada e /ou parcialmente esfoliada. Segundo Liang *et al.* (2012), o não aparecimento do pico característico da montmorilonita pode ser atribuído à uma eficiente intercalação das cadeias de polímero entre as lamelas da argila, gerando uma estrutura esfoliada e/ou parcialmente esfoliada.

Segundo Wang, Zhang & Ye (2011) e Ghaemi *et al.* (2011), citado por Medeiros (2016), membranas com estruturas esfoliadas também foram observadas podendo atribuir tal efeito ao aumento da entropia, quando as camadas da argila são dispersas em DMF. Em seguida, é adicionada à solução de PES/DMF, a dispersão de DMF/argila, perturbando assim o arranjo das camadas da argila. As camadas de argila delaminadas favorecem a intercalação das cadeias do polímero, com a solução em agitação. Quando o filme é imerso no banho de não solvente, o solvente é continuamente trocado pela água (não solvente), diminuindo a taxa de difusão. As camadas de argilas cheias de cadeias poliméricas formam as estruturas intercaladas/esfoliadas onde a difusão pode ser dificultada pela superfície precipitada.

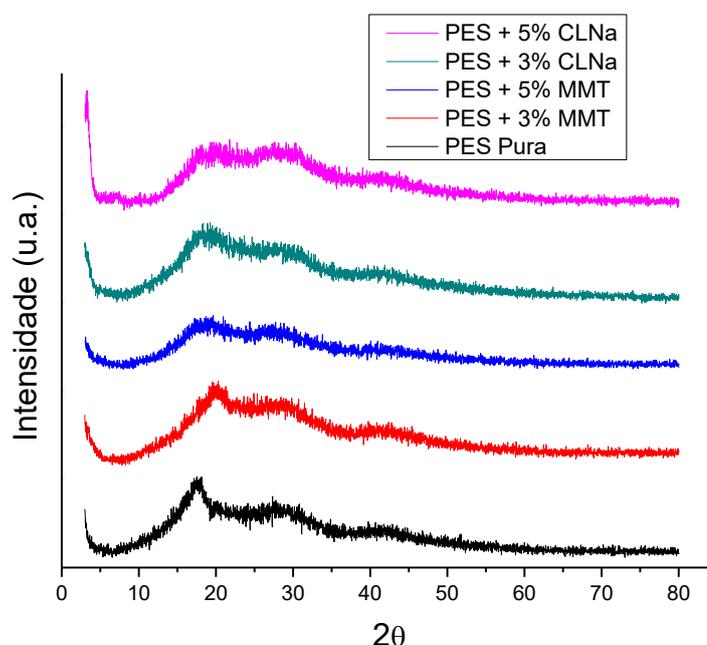


Figura 16 – Difratogramas de DRX das membranas planas de PES pura e PES com 3 e 5% de argilas.

4.2.2 Ângulo de Contato

A Figura 17 apresenta a análise de ângulo de contato para as membranas planas produzidas. As imagens das gotas formando os ângulos estão no Apêndice A.

A medida do ângulo de contato é uma forma de avaliar a propriedade da hidrofiliabilidade e hidrofobicidade da superfície da membrana, onde isto implica a energia de interação entre a superfície e o líquido utilizado (Zinadini *et al.*, 2014; Rahimi *et al.*, 2016; Abdel-Karim *et al.*, 2017). Sendo assim é uma análise de extrema importância no que se diz respeito a influência nas propriedades de fluxo e capacidade de anti-incrustação das membranas.

Para a membrana produzida a partir da PES pura, foi possível observar uma baixa hidrofiliabilidade da membrana, não a partir do ângulo inicial, mas no decorrer do ensaio. A membrana teve uma diminuição de 14% em relação ao ângulo inicial, onde este foi o menor percentual em relação às membranas com argila. Assim, mostrando que a membrana de PES pura é a menos hidrofílica (Rahimi *et al.*, 2016).

Já para as membranas com argila aconteceu o que era esperado, visto que houve uma maior diminuição do ângulo inicial em relação à membrana de PES, evidenciando assim que a presença da argila atua diretamente na hidrofiliabilidade da membrana. Ahmad *et al.* (2017), observaram que a adição de diferentes quantidades de ZnO aumentou a característica hidrofílica membrana.

Para as membranas com a argila Brasgel, a percentagem que apresentou uma maior hidrofiliabilidade foi a de 3%. Houve uma diminuição de cerca de 25% em relação ao ângulo inicial e já para a membrana com 5%, teve uma diminuição de 15%. Isto provavelmente pode ter ocorrido devido a uma certa porosidade da superfície para a composição de 5%, resultando assim na diminuição da hidrofiliabilidade da membrana em relação a percentagem de 3%.

As membranas contendo a argila Cloisite Na teve o mesmo comportamento da argila Brasgel. A percentagem de 3 e 5% teve uma diminuição de 27 e 22%, respectivamente, enfatizando o que foi visto para as membranas planas produzidas com a argila Brasgel. A diminuição no ângulo não foi tão evidente como para a argila MMT. Isto pode ter ocorrido devido a argila Cloisite ter

um maior grau de pureza, com menos materiais acessórios, evitando assim a aglomeração das partículas de argila na membrana. Esse comportamento de diminuição do ângulo de contato quando da adição da argila, também foi observado por Carvalho *et al.* (2017).

Para todas as membranas produzidas, o ângulo de contato diminuiu devido à porosidade das mesmas, fazendo com que a gota preenchesse os poros da superfície da membrana, causando assim uma diminuição do ângulo de contato.

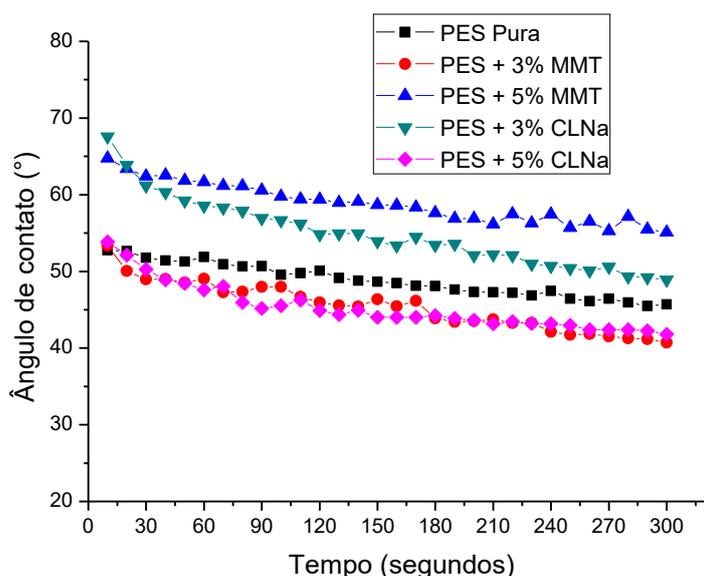


Figura 17 - Ângulo de contato para as membranas planas de PES pura e PES com 3 e 5% de argilas.

4.3 Caracterização das Fibras Ocas

4.3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As fotomicrografias obtidas por MEV foram realizadas na seção transversal das membranas, com o intuito de verificar a influência da argila e também do líquido interno utilizado.

4.3.1.1 Influência da Argila

As Figuras de 18 a 22 ilustram as fotomicrografias da seção transversal das membranas com os dois tipos distintos de argila e de percentagem das mesmas. É possível observar que todas as membranas apresentam uma estrutura tipicamente assimétrica com a presença de poros e macroporos em toda seção transversal. Há uma camada superior extremamente fina e aparentemente densa, onde são sustentados pelo suporte poroso da membrana, com a presença de poros e macroporos e também com a presença de “*fingers*”, sendo eles relacionados à precipitação com atraso da membrana quando a mesma entra em contato com o banho de não-solvente. Houve o aparecimento de uma camada densa entre a camada interna e a camada externa da membrana, podendo ser relacionado com a frente de precipitação da membrana. A camada interna obtida é aparentemente fina e semelhante à camada externa. Essa estrutura foi também observada por Salahi *et al.* (2015) e Sun *et al.* (2016). Em todas as figuras, três partes foram especificadas como: 1 – camada interna da membrana; 2 – centro do suporte poroso e 3 – camada externa da membrana.

A Figura 18 apresenta as fotomicrografias da seção transversal da membrana de PES pura, para um aumento de 60x. É possível observar a presença de macroporos e também a presença de “*fingers*” em todo o suporte poroso da membrana. A membrana apresentou a camada externa e interna extremamente fina e aparentemente densa e uma camada provavelmente densa entre a parte superior e o centro da membrana.

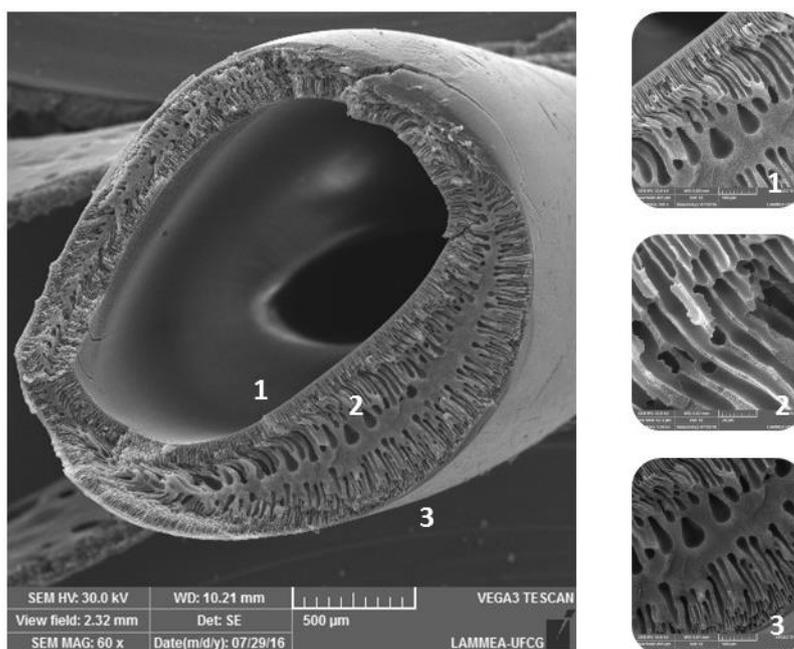


Figura 18 - Fotomicrografias de MEV da membrana de fibra oca de PES.

As Figuras 19 e 20 ilustram as fotomicrografias das membranas com 3 e 5% de argila MMT, respectivamente. A membrana com 3% MMT (Figura 19), apresentou uma maior uniformidade no suporte poroso, com os “*fingers*” mais bem definidos em toda a seção transversal. A camada densa no centro do suporte poroso teve uma menor espessura em relação à membrana com o polímero puro, mostrando que a argila influenciou na morfologia. A Figura 20 ilustra a seção transversal da membrana com 5% MMT. É possível observar que os “*fingers*” tiveram uma menor uniformidade em relação à membrana com 3% de argila MMT. Também ficou evidente que a presença dos macroporos aumentou nesta composição e a camada densa no centro do suporte poroso teve uma maior espessura em relação à membrana com 3% MMT. Em geral, a argila favoreceu à diminuição e uma maior uniformidade dos “*fingers*” e uma redução da camada densa no centro do suporte poroso da membrana.

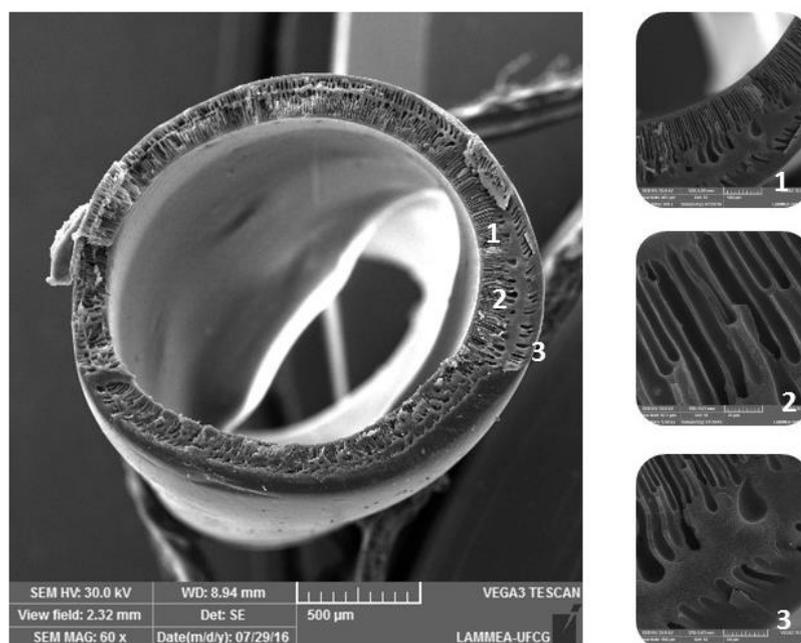


Figura 19 - Fotomicrografias de MEV da membrana de fibra oca de PES com 3%MMT.

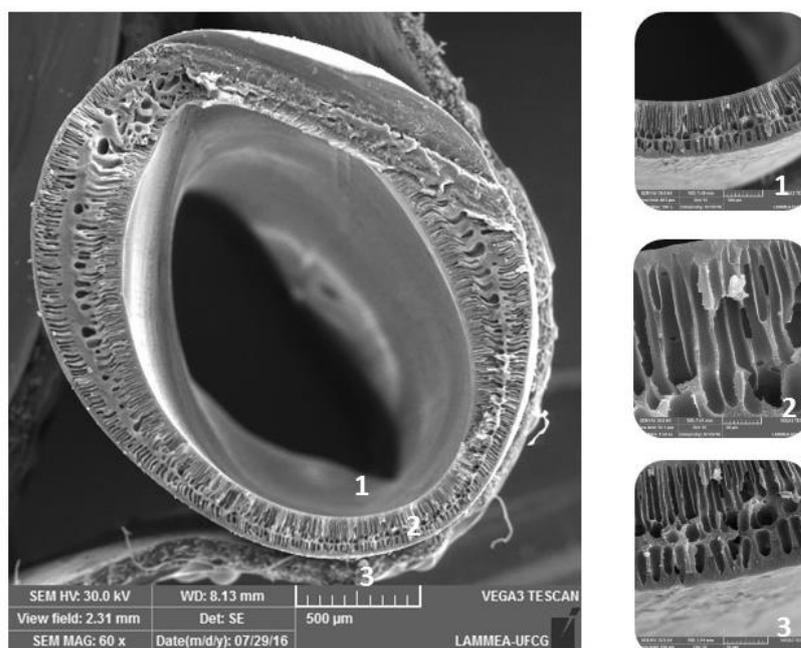


Figura 20 - Fotomicrografias de MEV da membrana de fibra oca de PES com 5%MMT.

As Figura 21 e 22 apresentam as fotomicrografias da seção transversal das membranas com 3 e 5% de CLNa, respectivamente. É possível observar que a argila Cloisite modificou a estrutura da membrana, comparando com a membrana pura e também com a membrana produzida com a argila Brasgel. A membrana com 3% de argila CLNa (Figura 21), obteve uma estrutura semelhante a com 3% MMT

(Figura 19), tendo uma mudança no tamanho dos macroporos e também dos “*fingers*”. Já a membrana contendo 5% de CLNa (Figura 22) evidenciou uma menor uniformidade dos “*fingers*”, levando ao mesmo pressuposto da composição com 5% de MMT (Figura 20). A introdução de argila para a produção da membrana não só modificou a morfologia, mas também influenciou diretamente na hidrofiliicidade da mesma, como foi observado na análise do ângulo de contato para as membranas planas produzidas com o mesmo percentual de argila das fibras ocas.

Salimi, Ghaee e Ismail (2016b) obtiveram morfologia semelhante, onde a membrana de PES possui uma estrutura assimétrica composta por uma camada superior seguida por uma camada porosa com a presença dos “*fingers*”. Devido à boa miscibilidade da NMP com água, o mesmo pôde se migrar da solução e passar para a água do banho de coagulação. Ao mesmo tempo, as moléculas de água não são capazes de difundir na solução, isto devido às fracas interações do polímero com a água. Assim, a solução começa a solidificar formando a camada superior da membrana. A difusão das moléculas de água nas partes internas da membrana inicia a formação de núcleos e o NMP favorece o crescimento dos poros. Consequentemente, a membrana de fibra oca de PES forma uma morfologia no suporte poroso do formato de “*fingers*”.

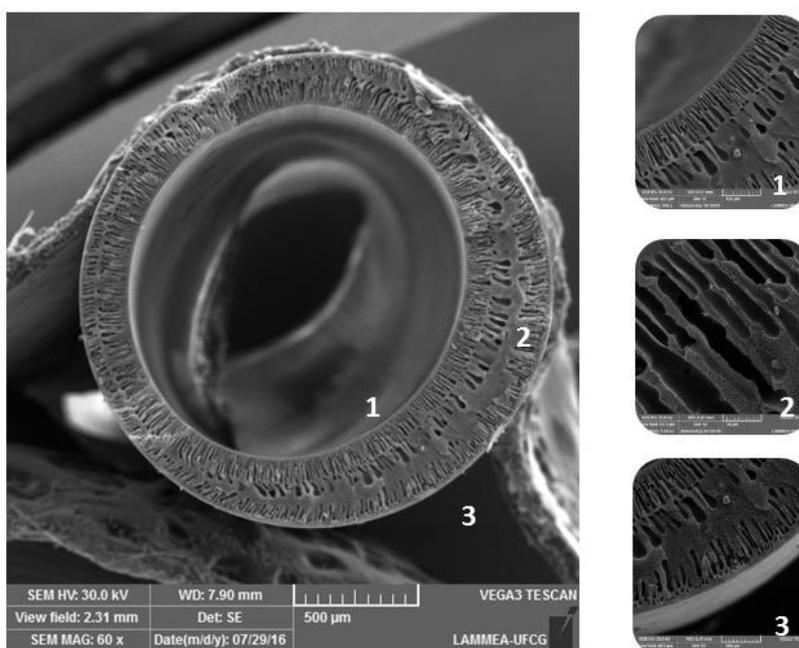


Figura 21 - Fotomicrografias de MEV da membrana de fibra oca de PES com 3%CL Na.

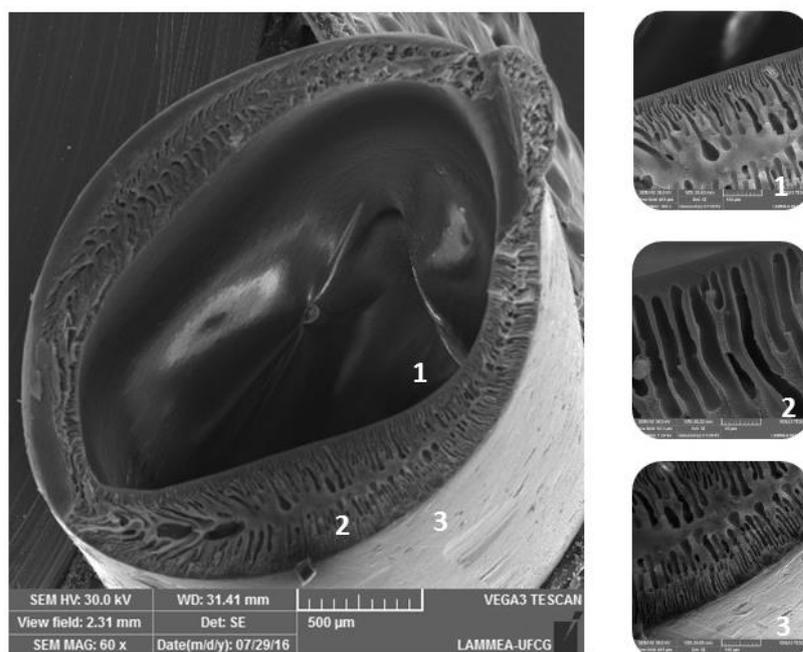


Figura 22 - Fotomicrografias de MEV da membrana de fibra oca de PES com 5%CL Na.

Na Tabela 5 é possível analisar os valores para o comprimento e largura média dos “*fingers*” para as membranas. É visível que a adição de argila diminuiu o tamanho dos “*fingers*” no suporte poroso da membrana, exceto para a membrana contendo 3% MMT, podendo isto ser atribuído a alguma das variações do processo, como a viscosidade e a pressão da solução. No mais, a presença da argila modificou a morfologia dos “*fingers*” e macroporos, deixando esses menores e mais regulares em todo o suporte poroso.

Tabela 5 - Tamanho médio dos “*fingers*” das membranas sem a presença do solvente no líquido interno.

Membranas	Comprimento (μm)	Largura (μm)
PES Pura	99,48	29,12
PES + 3% MMT	107,64	9,27
PES + 5% MMT	76,14	24,57
PES + 3% CLNa	69,62	10,47
PES + 5% CLNa	62,67	12,92

4.3.1.2 Influência do Solvente no Líquido Interno

As Figuras 23 a 27 ilustram as fotomicrografias da seção transversal das membranas com os dois tipos e os dois teores de argila, como também os 10% de DMF no líquido interno para a produção da membrana. Estas apresentaram a mesma estrutura assimétrica com a presença de poros e macroporos em toda a seção transversal, como foi também visto nas membranas não contendo o solvente no líquido interno. As mesmas apresentam uma camada superior extremamente fina e aparentemente densa, onde a mesma é sustentada pelo suporte poroso, com a presença de poros, macroporos e *“fingers”*. Diferentemente das membranas que foram produzidas sem o solvente no líquido interno, elas apresentaram uma maior uniformidade no tamanho e na forma dos *“fingers”*, mostrando que o DMF atuou modificando a morfologia. A camada densa no centro do suporte poroso teve uma diminuição significativa na espessura, ocorrendo isso para todas as membranas. É sabido que a presença da DMF atua retardando a precipitação, onde os poros vão ser menores e mais regulares em todo o suporte poroso da membrana, modificando a sua morfologia.

Arthanareeswaran & Starov (2011) estudaram o efeito do solvente na obtenção de membranas de PES por inversão de fases. Eles avaliaram o fluxo de água pura, resistência, estabilidade mecânica e desempenho de separação destas membranas. Os pesquisadores utilizaram o N,N-dimetilformamida (DMF), N- metil-2-pirrolidona (NMP) e dimetil sulfóxido (DMSO) como solventes e avaliaram o desempenho das membranas obtidas. A partir das análises de MEV, eles verificaram que as membranas de PES formaram uma estrutura assimétrica. O número de poros formados sobre a camada superior das membranas de PES, foi resultado do efeito combinado das propriedades termodinâmicas do sistema e da cinética de formação da membrana. A formação da camada macroporosa dessas membranas foi controlada pela taxa de difusão do solvente e do não-solvente (água pura). A ordem do fluxo de água pura das membranas com diferentes solventes foi a seguinte DMF>NMP>DMSO. A resistência da membrana e a estabilidade mecânica diminuíram com a diminuição da concentração do PES, enquanto que aumentaram com a concentração de solventes.

A Figura 23 ilustra as fotomicrografias da seção transversal da membrana de PES pura com 10% de solvente. É visível a presença de macroporos, porem em menor quantidade do que a da membrana de PES pura (Figura 15). Os “*fingers*” obtiveram uma maior uniformidade, tanto no tamanho como na forma. Já a camada densa no centro do suporte poroso teve sua espessura reduzida, em relação às membranas sem a presença do solvente no líquido interno.

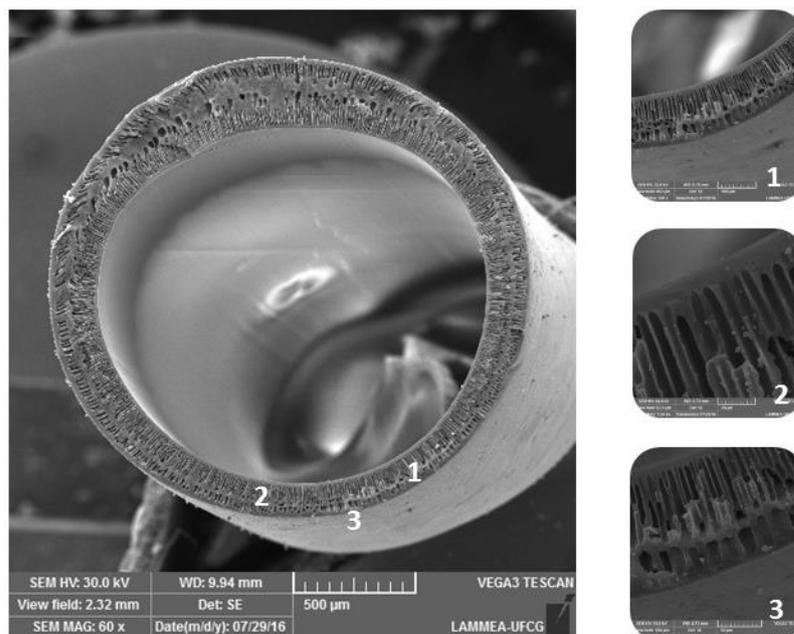


Figura 23 - Fotomicrografias de MEV da membrana de fibra oca de PES (10% Solvente).

As Figuras 24 e 25 apresentam as fotomicrografias da seção transversal das membranas com 3 e 5% de argila MMT com os 10% de solvente no líquido interno, respectivamente. A membrana com 3% MMT (Figura 24) apresentou maior uniformidade do suporte poroso, com os “*fingers*” mais bem definidos que a mesma composição sem o solvente no líquido interno. A camada densa no centro do suporte poroso apresentou uma diminuição em relação às membranas sem solvente. A Figura 25 ilustra a seção transversal da membrana de 5% MMT com solvente no líquido interno. Foi possível observar uma diminuição na quantidade e tamanho dos macroporos no suporte poroso, e também uma maior uniformidade dos “*fingers*”. A camada densa no centro do suporte poroso quase desapareceu, mostrando uma forte influência do DMF no líquido interno, modificando a frente de precipitação da membrana. Assim, foi possível visualizar que o solvente alterou

diretamente na morfologia das membranas com MMT, proporcionando uma melhoria na uniformidade do suporte poroso e a redução da camada densa no centro do suporte.

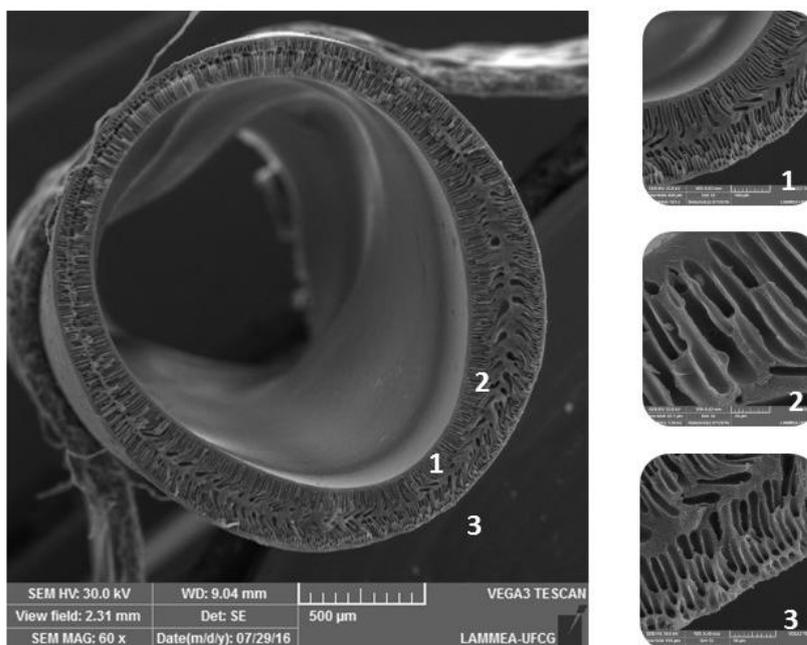


Figura 24 - Fotomicrografias de MEV da membrana de fibra oca de PES com 3%MMT (10% Solvente).

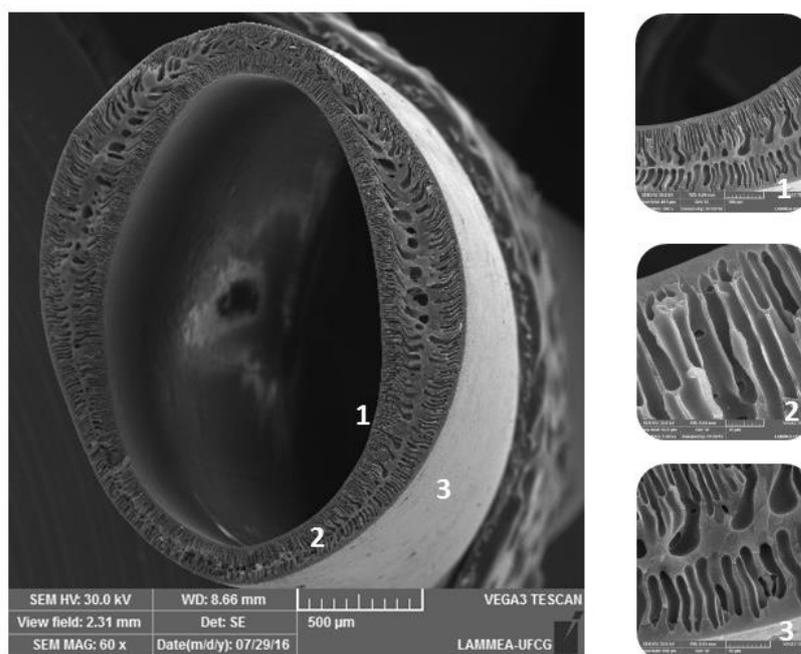


Figura 25 - Fotomicrografias de MEV da membrana de fibra oca de PES com 5%MMT (10% Solvente).

As Figuras 26 e 27 apresentam as fotomicrografias de MEV da seção transversal das membranas com 3 e 5% de CLNa com o solvente DMF no líquido interno, respectivamente. A membrana com 3% de CLNa (Figura 26) obteve uma estrutura semelhante aquela apresentada com as membranas produzidas com a argila MMT, sendo que houve uma modificação na quantidade dos macroporos no suporte poroso da membrana. A membrana com 5% de CLNa (Figura 27) teve praticamente a mesma característica da membrana com 5% de argila MMT. Houve só uma pequena modificação na uniformidade dos “fingers”. A camada densa apresentou uma espessura superior do que a da membrana com 3% CLNa, evidenciando a influência da argila e do solvente.

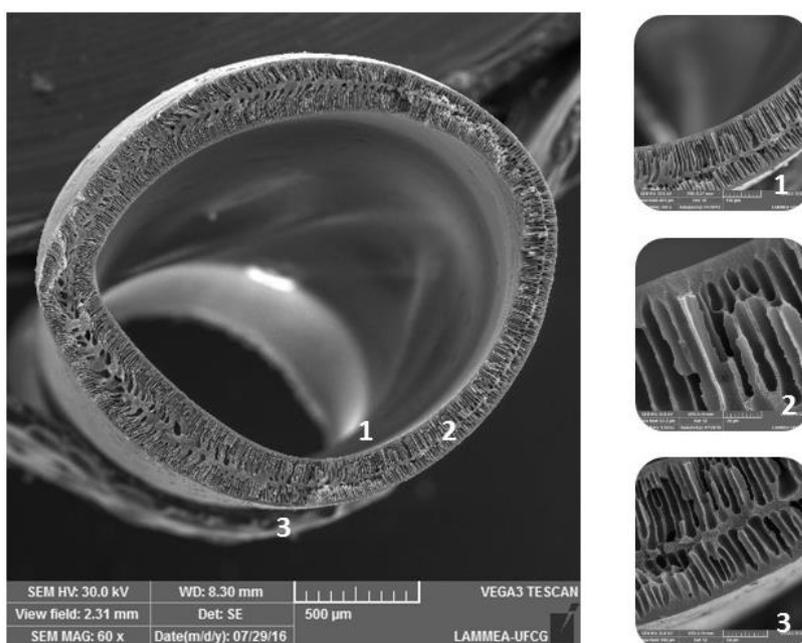


Figura 26 - Fotomicrografias de MEV da membrana de fibra oca de PES com 3%CLNa (10% Solvente).

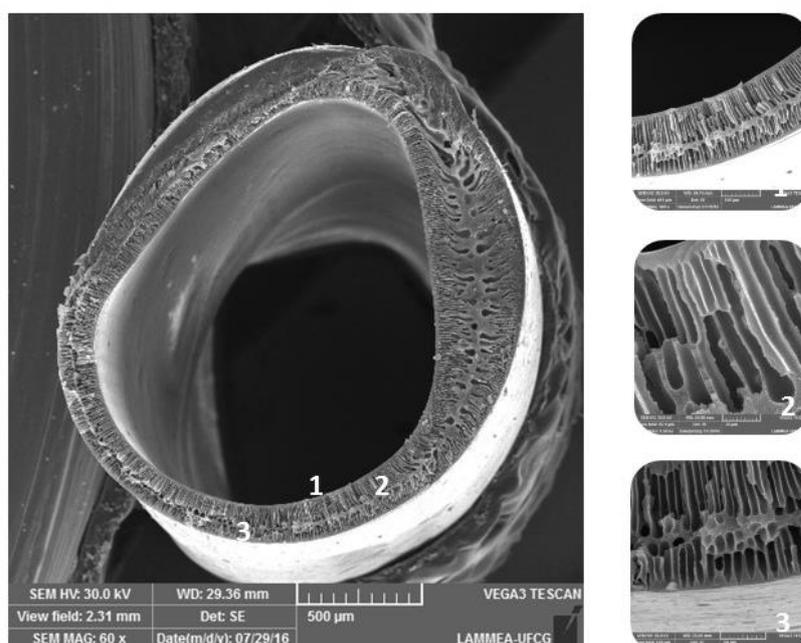


Figura 27 - Fotomicrografias de MEV da membrana de fibra oca de PES com 5%CLNa (10% Solvente).

A partir das fotomicrografias apresentadas foi possível verificar que a variação do líquido interno para obtenção das membranas tiveram influência diretamente na morfologia das mesmas. Como foi visto por DRX, se obteve um nanocompósito esfoliado e/ou parcialmente esfoliado. A formação dessa estrutura reduz a interação entre as cadeias do polímero que resulta em um atraso na coagulação do polímero na presença da argila. Por outro lado, devido a hidrofiliabilidade da argila e a formação de ligações com a DMF, aumenta a entrada de não solvente e diminui a saída de DMF. Resultando em um atraso na coagulação do polímero, fazendo com que ocorra a diminuição dos poros e “fingers” (Ghaemi *et al.*, 2011). A mudança no método de obtenção (introdução do DMF no líquido interno) influenciou visivelmente nos macroporos presentes no suporte poroso, pois além de estarem em menor quantidade, diminuíram também o seu tamanho e ainda tiveram uma maior uniformidade. Os “fingers” apresentaram uma maior linearidade em todo o suporte poroso. Por fim, a camada densa no centro do suporte poroso teve sua espessura reduzida.

Na Tabela 6 é possível visualizar os valores para o comprimento e largura média dos “fingers” para as membranas produzidas. É visível que a adição do DMF ao líquido interno diminuiu o tamanho dos “fingers” no suporte poroso da membrana, quando comparado com os valores para a membrana produzida sem o solvente no

líquido interno (Tabela 5). Isto pode ser atribuído a presença do DMF, onde o mesmo atua retardando a precipitação, tornando os “*fingers*” maiores e mais regulares em todo suporte poroso, alterando assim a sua morfologia.

Tabela 6 - Tamanho médio dos “*fingers*” das membranas com a presença do solvente no líquido interno.

Membranas	Comprimento (μm)	Largura (μm)
PES Pura	37,88	9,59
PES + 3% MMT	67,97	8,30
PES + 5% MMT	62,09	10,91
PES + 3% CLNa	45,63	7,65
PES + 5% CLNa	41,31	8,73

4.3.2 Medidas de Fluxo

4.3.2.1 Fluxo com Água Destilada

As Figura 28 ilustra os resultados do ensaio de medida de fluxo com água destilada, através do suporte poroso da membrana, sob distintas pressões (1,0; 1,5 e 2,0 bar), para as membranas produzidas sem a presença do solvente (DMF) no líquido interno.

A partir do estudo de fluxo com as três pressões para as membranas foi possível observar que para todas as composições, o permeado teve uma tendência a diminuir. Entretanto, esta redução do fluxo para todas as pressões estudadas não foi significativa. Todas as composições, teve-se um tempo de espera para a coleta do permeado entre 10 a 20 minutos, onde isso pode ser atribuído ao preenchimento dos poros da membrana pela água. Quando esses poros foram todos preenchidos é que se iniciou o processo de permeação da membrana.

A membrana que apresentou uma característica estável em todas as pressões foi a PES MMT 3%, corroborando com os resultados apresentados na análise do ângulo de contato, onde a mesma teve uma das maiores hidrofiliçidade. Como também foi visto por MEV, onde a mesma obteve um maior tamanho do

“*fingers*” e macroporos. As membranas de PES e PES MMT 5% apresentaram um baixo fluxo, corroborando com a medida do ângulo de contato, onde as mesmas ilustraram uma baixa hidrofiliicidade. Esse comportamento pode ter ocorrido devido a PES não ter uma elevada característica hidrofílica, não apresentando assim um alto fluxo, como também o aumento da camada densa localizada no centro do suporte poroso da membrana. Já para a membrana com 5% MMT, a presença dos aglomerados de argila na região do suporte poroso, pode ter diminuído assim a quantidade de poros da membrana, favorecendo um baixo fluxo.

Para as membranas com 3 e 5% CLNa, foi possível observar o mesmo comportamento das membranas de PES e PES com 5% MMT, o que não era esperado devido elas terem apresentado o mesmo valor de hidrofiliicidade quando comparado com a membrana de 3% MMT. O efeito visualizado na membrana 3% MMT pode ser atribuído à interação entre polímero/argila/solvente e à morfologia da membrana, como também uma maior quantidade de “*fingers*” mais alongados, bem como uma menor espessura da camada filtrante (Ghaemi *et al.*, 2011). Assim, um caminho tortuoso adequado foi proporcionado para que a água preenchesse os poros da membrana e tivesse um bom fluxo.

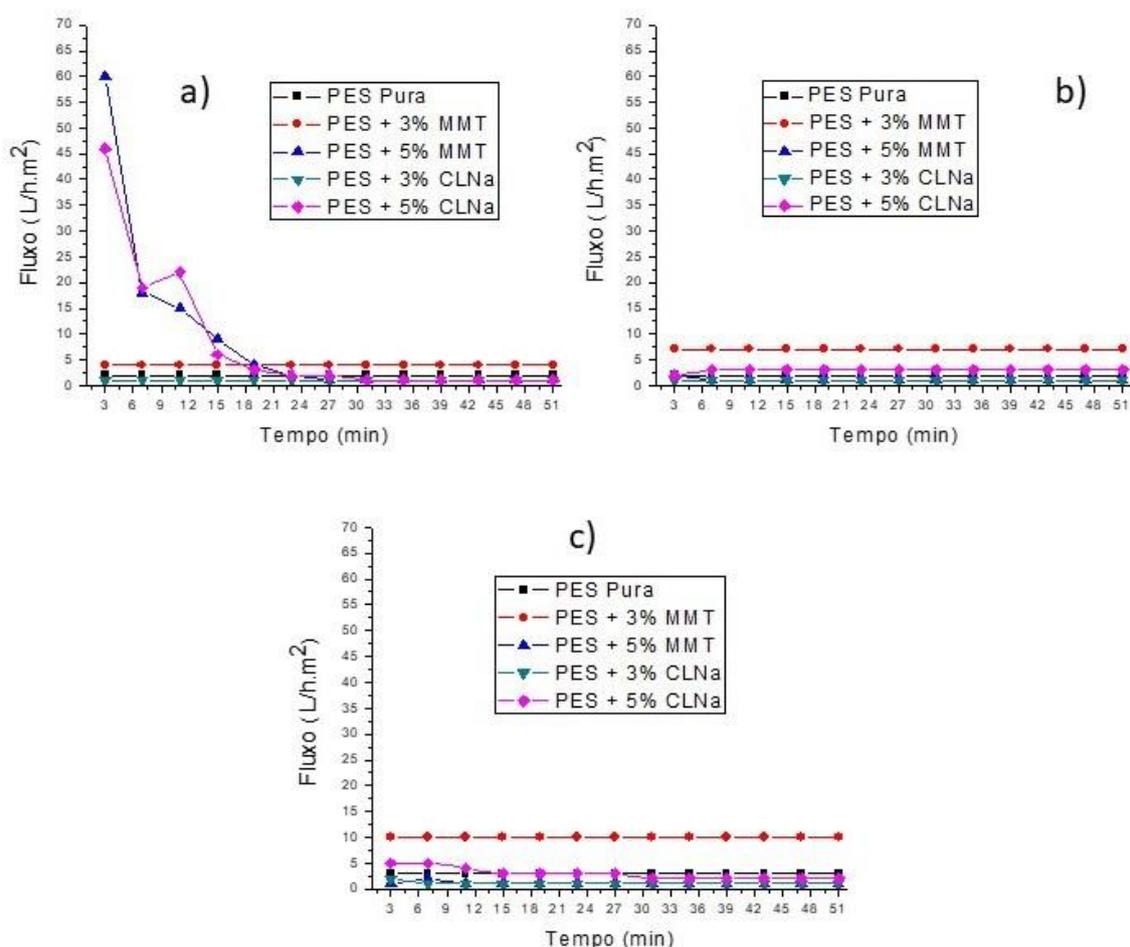


Figura 28 - Fluxo de água destilada em função do tempo para as membranas de PES e PES/argila produzidas sem a presença de solvente no líquido interno, nas diferentes pressões: a) 1,0 bar, b) 1,5 bar e c) 2,0 bar.

As Figura 29 apresenta os resultados do ensaio de medida de fluxo com água destilada, através do suporte poroso da membrana, sob distintas pressões (1,0; 1,5 e 2,0 bar), para as membranas produzidas com a presença do solvente (DMF) no líquido interno.

Em geral, é possível observar que para todas as composições o fluxo teve a tendência de aumentar ou permanecer constante com o tempo, comportamento também foi observado por Xiang *et al.* (2012). Para todas as membranas o permeado começou a ser coletado entre 5 a 10 minutos, que é atribuído ao preenchimento dos poros da membrana. O tempo para o início da coleta do permeado obteve uma certa redução para as membranas com a presença de solvente no líquido interno devido a uma maior homogeneidade nos poros das membranas e podendo também ser atribuído a uma maior interconectividade dos

poros no suporte poroso da membrana. Para as membranas sem o solvente no líquido interno foi visível a diminuição do fluxo com o tempo, como já mencionado para as membranas com o solvente, onde se teve um aumento no fluxo com o tempo. Isto pode ser atribuído ao retardamento na precipitação da membrana, onde o solvente causa esse feito, tendo assim uma membrana com maior quantidade de poros e também uma maior uniformidade no suporte poroso.

A membrana de PES obteve um fluxo baixo quando comparado com as membranas com a presença de argila. Porém, superior a todas as membranas sem solvente no líquido interno, mostrando a influência direta da DMF na formação da membrana e, conseqüentemente, nas características de permeabilidade da mesma. Para as membranas contendo argila, as que obtiveram um maior fluxo e melhor padrão, durante todo o tempo do ensaio nas três pressões utilizadas, foram as membranas contendo 3% de MMT e CLNa. A presença do solvente juntamente com a quantidade de 3% de argila favoreceram para que as membranas apresentassem uma maior permeabilidade, devido a morfologia mais uniforme, tanto na quantidade como também no tamanho dos poros, como observado por MEV. A seção transversal da membrana adquiriu uma maior uniformidade, bem como uma menor espessura da camada densa no centro do suporte poroso, facilitando assim uma maior permeabilidade para as pressões estudadas.

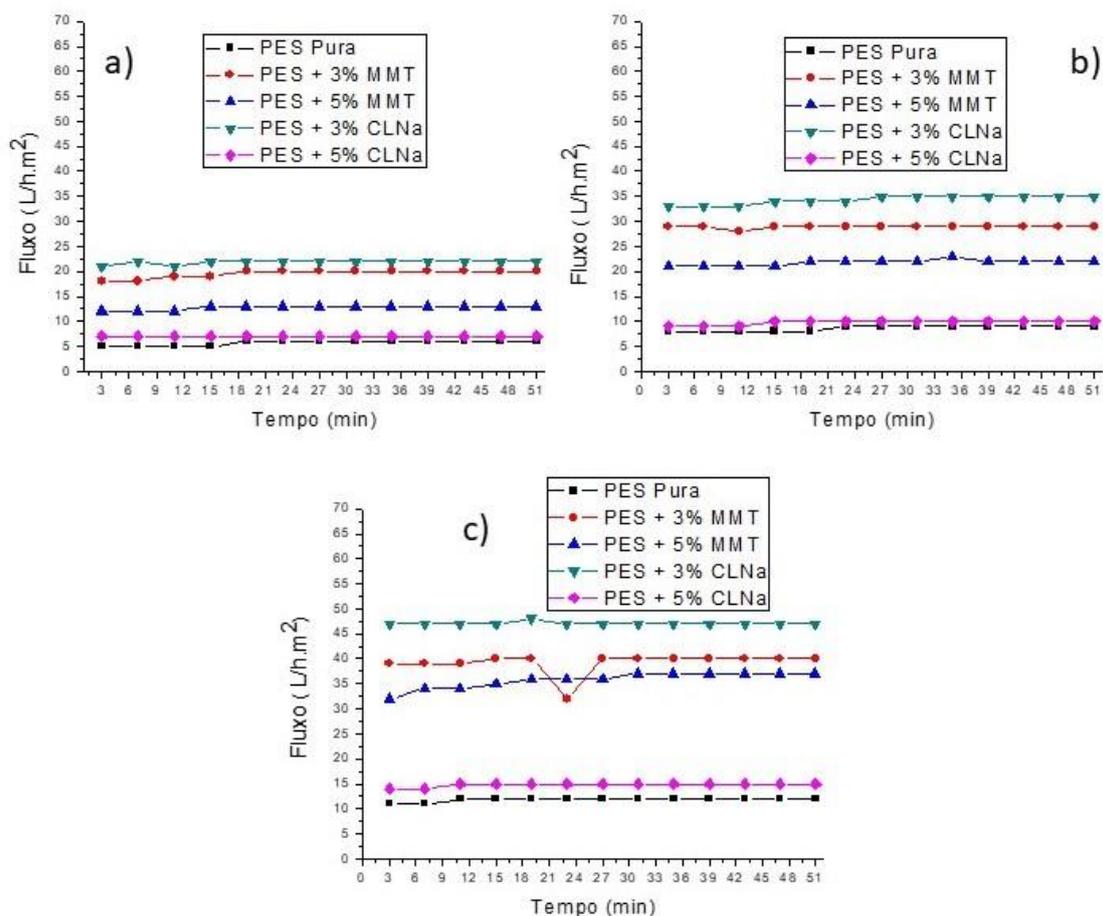


Figura 29 - Fluxo de água destilada em função do tempo para as membranas de PES e PES/argila produzidas com a presença de solvente no líquido interno nas diferentes pressões: a) 1,0 bar, b) 1,5 bar e c) 2,0 bar.

As Figuras 30 e 31 ilustram o fluxo de água destilada estabilizado no tempo de 50 minutos para todas as membranas produzidas. Nas membranas contendo solvente no líquido interno, o fluxo estabilizado obteve um maior valor, o que remete ao que já foi mencionado para as Figuras 28 e 29, corroborando também com os resultados de MEV. A membrana com o maior fluxo, 22 L/h.m², no tempo de 50 minutos foi a PES + 3% CLNa (Figura 31), na pressão de 1,0 bar. Para a pressão de 1,5 bar o fluxo foi de 35 L/h.m² e na pressão de 2,0 bar o fluxo foi de 47 L/h.m². Assim, as membranas com a melhor característica de fluxo são as que foram produzidas com a presença de DMF no líquido interno.

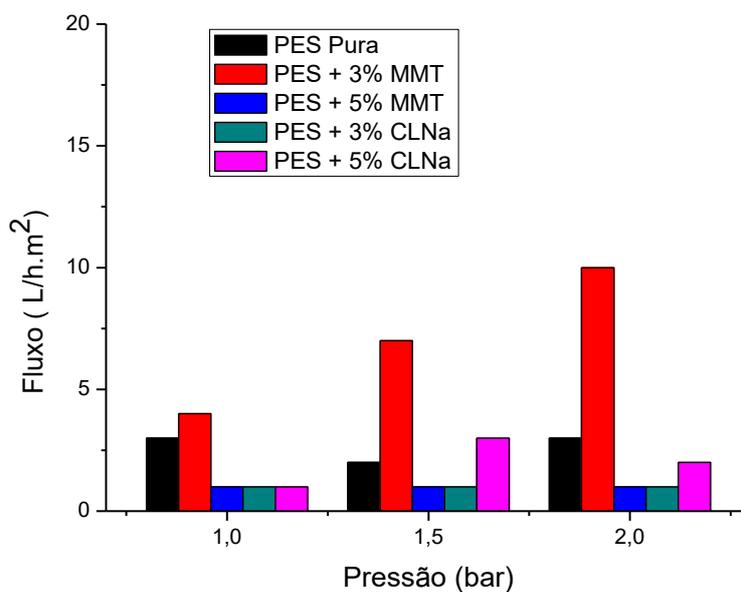


Figura 30 - Fluxo estabilizado das membranas produzidas sem solvente no líquido interno para as três pressões estudadas no tempo de 50 minutos.

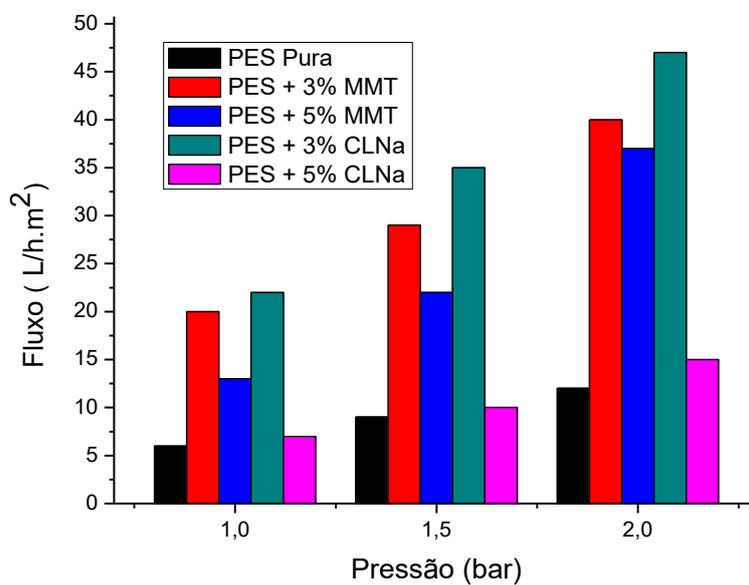


Figura 31 - Fluxo estabilizado das membranas produzidas com solvente no líquido interno para as três pressões estudadas no tempo de 50 minutos.

4.3.2.2 Fluxo com Emulsão Água – Óleo

Uma emulsão oleosa, inicialmente com 200 mg.L^{-1} de óleo, foi produzida sob agitação no Ultra Turrax. Uma alíquota desta emulsão foi coletada e o valor de óleo em mg.L^{-1} foi medido no UV-Visível.

A Figura 32 apresenta uma micrografia obtida por MO da emulsão utilizada para o experimento. Foi possível observar que houve uma boa homogeneidade do sistema, mostrando que o tempo e a agitação foram suficientes para misturar o óleo na água destilada. De acordo com a micrografia, as gotículas de óleo possuem um tamanho médio inferior a $10,00 \mu\text{m}$ na emulsão água-óleo.

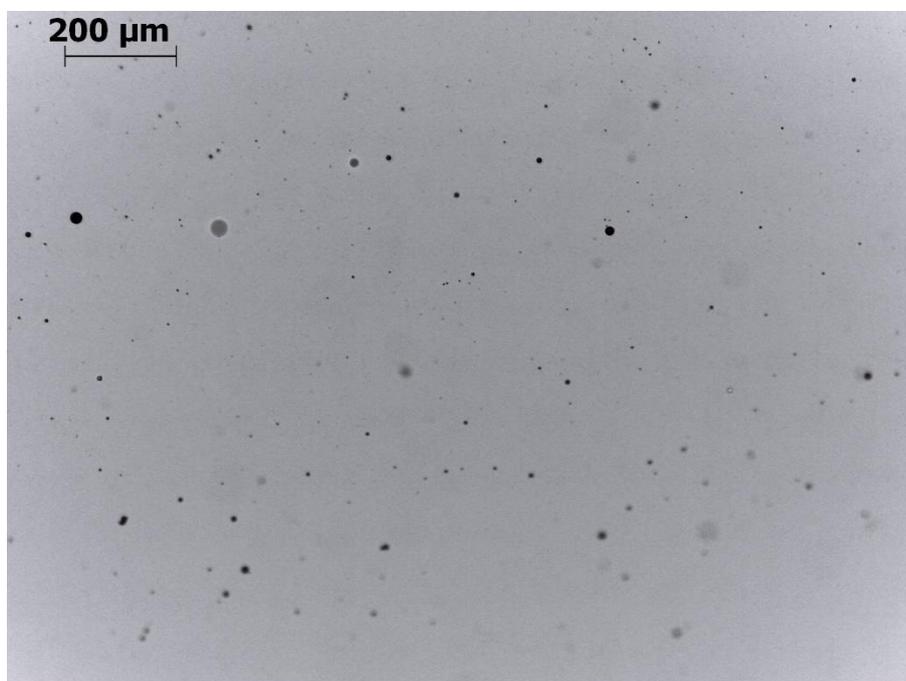


Figura 32 - Micrografia obtida por MO da emulsão água-óleo.

A Figura 33 ilustra os resultados do ensaio de medida de fluxo com água-óleo, através do suporte poroso da membrana, sob distintas pressões (1,0; 1,5 e 2,0 bar), para as membranas produzidas com a presença do solvente (DMF) no líquido interno. Neste ensaio, foram utilizadas estas membranas porque elas apresentaram maiores valores de fluxo para o ensaio com água destilada.

As membranas obtiveram um bom fluxo quando as mesmas são comparadas com o fluxo de água destilada (Figura 29), mostrando que mesmo com um fluido com características diferentes, foi possível ter um padrão para todas as

membranas, mostrando que o solvente foi essencial nas propriedades de permeabilidade da membrana.

Para a emulsão oleosa houve uma mudança. As membranas que obtiveram maior fluxo durante o tempo foram as membranas contendo a argila montmorilonita. Isto pode ser atribuído a uma maior afinidade do óleo com este tipo de argila, fazendo com que a membrana obtivesse um maior fluxo. Entretanto, pode-se sugerir que quanto maior o teor de argila MMT, a membrana possui uma maior afinidade com o óleo, adquirindo a mesma uma maior permeabilidade para a emulsão água-óleo, conforme pode ser visto na Figura 32.

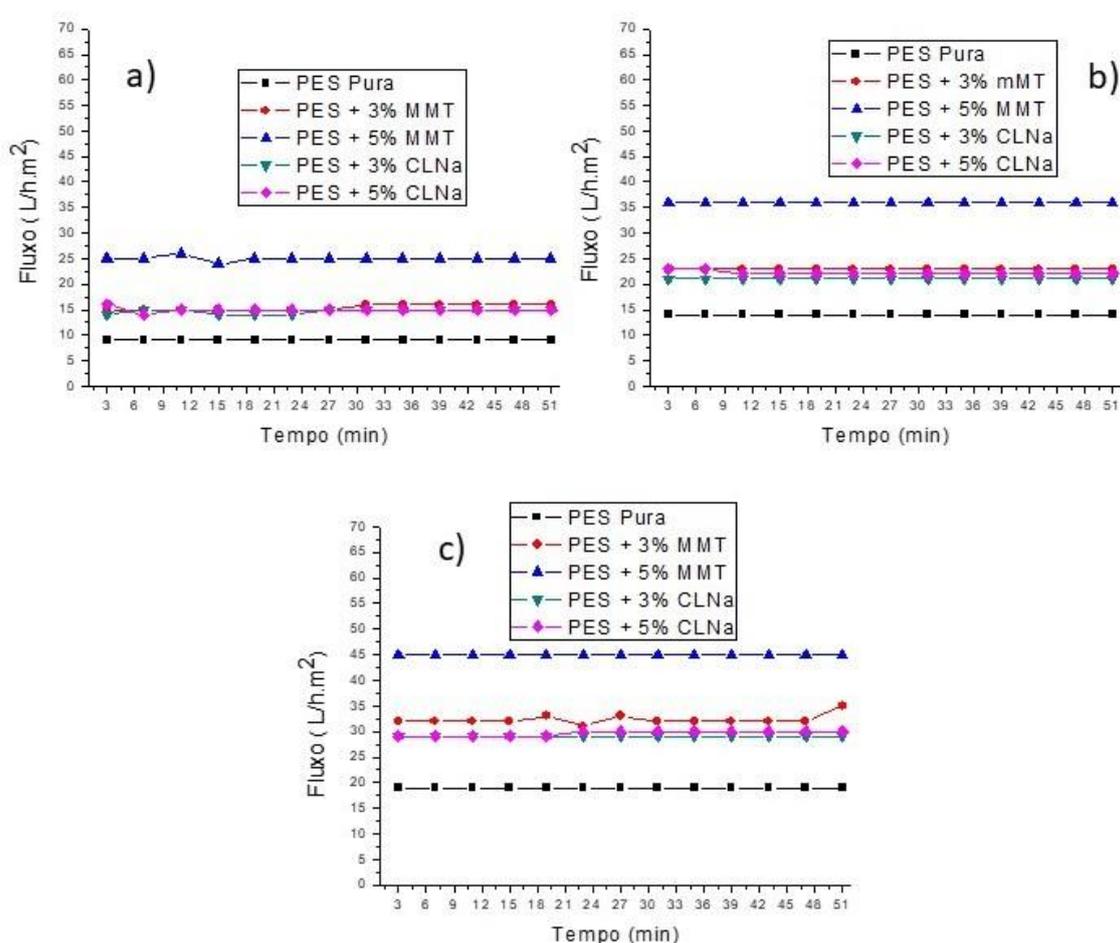


Figura 33 - Fluxo da emulsão água-óleo em função do tempo para as membranas de PES e PES/argila produzidas com a presença de solvente no líquido interno nas diferentes pressões: a) 1,0 bar, b) 1,5 bar e c) 2,0 bar.

A Figura 34 apresenta o fluxo de água-óleo estabilizado no tempo de 50 minutos para todas as membranas produzidas com solvente no líquido interno. Ficou nítido que houve uma uniformidade com o aumento da pressão em relação ao

fluxo da emulsão na membrana, o que não ocorreu para o ensaio com água destilada (Figuras 29 e 30). A membrana com o maior fluxo no tempo de 50 minutos foi a PES + 5% MMT, na pressão de 1,0 bar o fluxo foi de 25 L/h.m², na pressão de 1,5 bar o fluxo foi de 36 L/h.m² e na pressão de 2,0 bar o fluxo foi de 45 L/h.m².

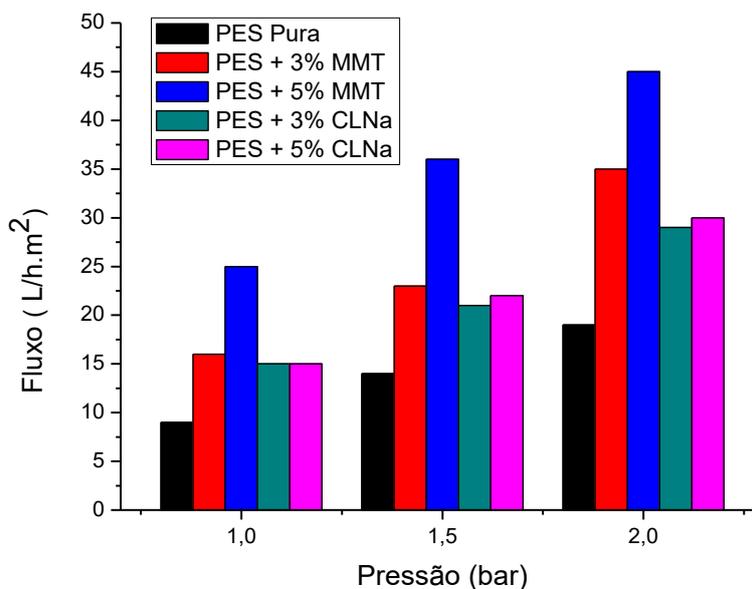


Figura 34 - Fluxo estabilizado das membranas produzidas com solvente no líquido interno para as três pressões estudadas no tempo de 50 minutos.

4.3.3 Medidas de Teor de Óleos e Graxas (TOG)

As Tabelas de 7 a 9 ilustram os valores de concentração de óleo no permeado (C_p) e o Rendimento (coeficiente de rejeição), usando emulsão oleosa com concentrações (C_0) de 130, 124 e 121 mg.L⁻¹ para todas as membranas produzidas com a presença de solvente no líquido interno, nas pressões de 1,0; 1,5 e 2,0 bar.

Tabela 7 - Valores de C_0 , C_p e rendimento calculados para todas as membranas na pressão de 1,0 bar.

Membranas	C_0 (mg.L⁻¹)	C_p (mg.L⁻¹)	Rendimento (%)
PES Pura	130	35,4	72,31
PES + 3% MMT	124	40,2	66,75
PES + 5% MMT	124	26,7	77,91
PES + 3% CLNa	121	26,6	78,58
PES + 5% CLNa	121	23,7	80,86

Tabela 8 - Valores de C_0 , C_p e rendimento calculados para todas as membranas na pressão de 1,5 bar.

Membranas	C_0 (mg.L⁻¹)	C_p (mg.L⁻¹)	Rendimento (%)
PES Pura	130	25,0	80,81
PES + 3% MMT	124	42,6	64,82
PES + 5% MMT	124	20,1	83,42
PES + 3% CLNa	121	28,7	76,83
PES + 5% CLNa	121	19,6	84,22

Tabela 9 - Valores de C_0 , C_p e rendimento calculados para todas as membranas na pressão de 2,0 bar.

Membranas	C_0 (mg.L⁻¹)	C_p (mg.L⁻¹)	Rendimento (%)
PES Pura	130	22,3	82,86
PES + 3% MMT	124	38,4	68,26
PES + 5% MMT	124	22,1	81,76
PES + 3% CLNa	121	34,2	72,39
PES + 5% CLNa	121	25,1	79,78

De maneira geral, o rendimento das membranas submetidas ao fluxo de emulsão água-óleo, independente da pressão utilizada e da concentração específica da alíquota coletada, obtiveram reduções significativas de óleo no permeado coletado. De acordo com a Resolução 430 do Conselho Nacional do Meio Ambiente, que determina que as taxas de óleos e graxas de origem mineral só poderão ser descartados no meio ambiente quando apresentarem uma concentração máxima de até 20 mg.L⁻¹ (CONAMA, 2011). Com isso, apenas as membranas contendo 5% de MMT e CLNa a pressão de 1,5 bar, obtiveram valores que estão na faixa de adequação para descarte do fluido no meio ambiente.

Foi notório que a adição de argila na obtenção das membranas favoreceu a uma maior redução da concentração de óleo no permeado, para quase todas as composições, exceto para a composição com 3% MMT. Esta composição apresenta um baixo rendimento devido ao seu maior tamanho dos *'fingers'* e macroporos, facilitando a passagem do óleo para o permeado. Para as demais membranas contendo argila, os resultados foram favoráveis para a concentração final de mg.L⁻¹ no permeado.

Com o aumento da pressão para 2,0 bar houve também um aumento da concentração de óleo no permeado. Isto pode ser atribuído a uma pressão mais elevada, fazendo com que as gotículas de óleo que estavam retidas no suporte poroso da membrana fossem arrastadas e assim a concentração de óleo no permeado tende a aumentar.

Os resultados obtidos evidenciam que as membranas contendo 5% de MMT e CLNa podem ser aplicadas para purificação de emulsões oleosas. Como reportado por Chakrabarty, Ghoshal & Purkait (2008), os PSM representam uma solução potencial para o problema do efluente oleoso com gotas de óleo em micro dimensões. O óleo emulsionado pode ser retido pela membrana por exclusão de tamanho, aumentando sua concentração na corrente de alimentação e facilitando a coalescência de gotas de óleo de dimensões micron e submicrons em gotas maiores a fim de que essas possam ser facilmente separadas por gravidade.

5 CONCLUSÕES

As membranas de fibra oca com a PES pura e com 3 e 5% das argilas (MMT e CLNa) foram produzidas a partir de dois métodos distintos: água destilada no líquido interno e a presença de solvente no líquido interno. A partir da produção das membranas planas e também as fibras ocas foi possível concluir:

- Por DRX, verificou-se que a membrana plana de PES pura não apresenta um padrão cristalino bem definido. As membranas planas com argila apresentaram uma estrutura esfoliada e/ou parcialmente esfoliada.
- Por meio das medidas de ângulo de contato das membranas planas, percebeu-se que a argila aumentou a hidrofiliabilidade das mesmas. Observou-se também que houve uma diminuição no tamanho do ângulo de contato no decorrer do ensaio.
- O MEV das fibras ocas ilustrou que a argila e a DMF alteraram a morfologia e também o tamanho e uniformidade dos macroporos no suporte poroso da membrana. Foi possível observar uma maior uniformidade dos “*fingers*” e também a diminuição da camada densa no centro do suporte poroso da membrana.
- Nas medidas de fluxo com água destilada, observou-se que as membranas produzidas com presença do solvente no líquido interno obtiveram os maiores fluxos de permeado e as melhores características de fluxo.
- Para as medidas de fluxo com as emulsões água-óleo foram utilizadas as membranas produzidas com o solvente no líquido interno. Estas apresentaram um fluxo satisfatório, com os maiores fluxos de 25 L/h.m² (1,0 bar), 36 L/h.m² (1,5 bar) e 45 L/h.m² (2,0 bar).
- Por meio das medidas de TOG, uma redução significativa do permeado foi verificada independente da pressão aplicada, obtendo bons rendimentos acima de 64% para todas as membranas estudadas. A membrana com 5% CLNa obedeceu às regras de descarte do CONAMA.

A partir dos resultados, pôde-se concluir que foi essencial a adição do solvente (DMF) no líquido interno para a produção das membranas de PES e PES com argila. As membranas apresentaram uma melhor característica morfológica,

bem como, maiores fluxos, tanto para água destilada como para a emulsão oleosa, além de serem eficientes para a separação água-óleo.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Realizar a simulação das membranas com os fluidos utilizados.
- Avaliar um método mais eficaz para a produção dos módulos onde as membranas são depositadas para análise de fluxo.
- Fazer um estudo mais aprofundado da relação da quantidade de solvente no líquido interno.
- Estudar a permeabilidade das membranas para outros fluidos.
- Fazer uma coextrusão com outros polímeros, para que se tenha melhores características para a membrana produzida.
- Realizar algum tipo de tratamento superficial nas membranas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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

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

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

AMARAL, R. A. **Remoção de CO₂ e H₂S do gás natural por contactores com membranas**. 2009. 104f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais). Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ, Rio de Janeiro.

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

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

BAKER, R. W. **Membrane Technology and Applications**. 2ª edição. John Wiley & Sons Ltd, California, 2004.

BAKERI, G. H.; ISMAIL, A. F.; DASHTARZHANDI, M. R.; MATSUURA, T. Porous PES and PEI hollow fiber membranes in a gas–liquid contacting Process - A comparative study. **Journal of Membrane Science**, v. 475, p. 57-6, 2015.

CANEVAROLO JR, S. V. **Ciência dos polímeros**. Artiber editora, São Paulo, 2002.

CARVALHO, R. B. **Fibras ocas compostas para nanofiltração e osmose inversa preparadas pela técnica de precipitação por imersão de duas soluções poliméricas extrusadas simultaneamente**. 2005. 272f. Tese (Doutorado em Engenharia Química). COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, Rio de Janeiro.

CARVALHO, T. C. **Desenvolvimento e caracterização de membranas planas de nanocompósitos de polietersulfona para aplicação no setor petrolífero**. 2016. 56f. Monografia ANP/PRH-25 apresentada ao Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande - UFCG, Campina Grande.

CAVALHO, T. C., MEDEIROS, V. N., LEITE, A. M. D., ARAÚJO, E. M. D., & LIRA, H. L. Polyethersulfone/clay membranes and its water permeability. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 22, n. 2, 2017.

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

CONAMA, Conselho Nacional do Meio Ambiente, Resolução N° 430, de 13 de Maio de 2011. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>. Acesso em: 02/06/2017.

COUTINHO, C. M.; CHIU, M. C.; BASSO, R. C.; RIBEIRO, A. P. B.; GONÇALVES, L. A. G.; VIOTTO, L. A. State of art of the application of membrane technology to vegetable oils: A review. **Food Research International**, v.42, p.536-550, 2009.

CHUNG, T. S.; TEOH, S. K.; HU, X. Formation of ultrathin high-performance polyethersulfone hollow-fiber membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 133, n. 2, p. 161-175, 1997.

CUNHA, F. C. **Preparo de membranas compostas na forma de fibra oca por precipitação simultânea de soluções poliméricas**. 2013. 121f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, Rio de Janeiro.

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

GIWA, A., CHAKRABORTY, S., MAVUKKANDY, M. O., ARAFAT, H. A., & HASAN, S. W. Nanoporous hollow fiber polyethersulfone membranes for the removal of residual contaminants from treated wastewater effluent: Functional and molecular implications. **Separation and Purification Technology**, 2017.

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

HABERT, A. C.; BORGES, C. P.; NOBREGA, R. **Processos de separação por membranas**. Editora E-papers, 2006.

HAMZA, A.; PHAM, V. A.; MATSUURA, T.; SANTERRE, J. P. Development of membranes with low surface energy to reduce the fouling in ultrafiltration applications. **Journal of Membrane Science**, v. 131, n. 1, p. 217-227, 1997.

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

KHULBE, K. C.; FENG, C. Y.; MATSUURA, T. **Synthetic Polimeric Membranes: Characterization by Atomic Force Microscopy**. Springer, Germany, 2008.

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

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

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

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

MADEJOVÁ, J.; JANEK, M.; KOMADEL, P.; HERBERT, H.-J.; MOOG, H.C. FTIR analyses of water in MX-80 bentonite compacted from high salinary salt solution systems. **Applied Clay Science**, v. 20, n. 6, p. 255-271, 2002.

MANSOURPANAH, Y.; MADAENI, S.S.; RAHIMPOUR, A.; ADELI, M.; HASHEMI, M. Y.; MORADIAN, M. R. Fabrication new PES-based mixed matrix nanocomposite membranes using polycaprolactone modified carbon nanotubes as the additive: property changes and morphological studies. **Desalination**, v. 277, n. 1, p. 171-177, 2011.

MANUAL PETROBRAS. Manual do sistema de gestão da qualidade e SMS do GLAF. Determinação do teor de óleo e graxa por espectrofotometria de absorção molecular, 2000.

MEDEIROS, V. N. **Desenvolvimento de membranas de poliétersulfona por inversão de fases**. 2016. 102f. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais). Universidade Federal de Campina Grande – UFCG, Campina Grande – PB.

MELLO, B. C. B. S.; PETRUS, J. C. C.; HUBINGER, M. D. Desempenho do processo de concentração de extratos de própolis por nanofiltração. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 30, n. 1, p. 166-172, 2010.

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

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

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

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

PENG, N.; WIDJOJO, N.; SUKITPANEENIT, P.; TEOH, M. M.; LIPSCOMB, G. G.; CHUNG, T. S.; LAI, J. Y. Evolution of polymeric hollow fibers as sustainable

technologies: Past, present, and future. **Progress in Polymer Science**, v. 37, p. 1401-1424, 2012.

PEREIRA, C. C.; NOBREGA, R.; BORGES, C. P. Membranes obtained by simultaneous casting of two polymer solutions. **Journal of Membrane Science**, v. 192, n. 1, p. 11-26, 2001.

PETRUS, J. C. C.; MENEZES, H. C. Preparação e caracterização de membranas microporosas obtidas a partir de blendas de PVDF/PMMA. **Polímeros**, v. 8, n. 1, p. 67-74, 1998.

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

SALAH, A.; MOHAMMADI, T.; BEHBAHANI, R. M.; HEMMATI, M. Asymmetric polyethersulfone ultrafiltration membranes for oily wastewater treatment: synthesis, characterization, ANFIS modeling, and performance. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 3, n. 1, p. 170-178, 2015.

SALIMI, E.; GHAEI, A.; ISMAIL, A. F. Improving Blood Compatibility of Polyethersulfone Hollow Fiber Membranes via Blending with Sulfonated Polyether Ether Ketone. **Macromolecular Materials and Engineering**, 2016a.

SALIMI, E.; GHAEI, A.; ISMAIL, A. F. Performance and antifouling enhancement of polyethersulfone hollow fiber membranes incorporated with highly hydrophilic hydroxyapatite nanoparticles. **Royal Society of Chemistry Advances**, v. 6, n. 50, p. 44480-44488, 2016b.

SENGUR, R.; LANNON, C. F.; TURKEN, T.; WIESNER, M.; KOYUNCU, I. Fabrication and characterization of hydroxylated and carboxylated multiwalled carbon nanotube/polyethersulfone (PES) nanocomposite hollow fiber membranes. **Desalination**, v. 359, p. 123-140, 2015.

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

SUN, D.; YANG, Q. C.; SUN, H. L.; LIU, J. M.; XING, Z. L.; LI, B. B. Effects of PES support layer structure on pervaporation performances of PDMS/PES hollow fiber

composite membranes. **Desalination and Water Treatment**, v. 57, n. 20, p. 9123-9135, 2016.

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

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

WANG, D.; LI, K.; TEO, W. K. Highly permeable polyethersulfone hollow fiber gas separation membranes prepared using water as non-solvent additive. **Journal of Membrane Science**, v. 176, n. 2, p. 147-158, 2000.

WANG, D.; LI, K.; TEO, W. K. Polyethersulfone hollow fiber gas separation membranes prepared from NMP/alcohol solvent systems. **Journal of Membrane Science**, v. 115, n. 1, p. 85-108, 1996.

WANG, X. L.; QIAN, H. J.; CHEN, L. J.; LU, Z. Y.; LI, Z. S. Dissipative particle dynamics simulation on the polymer membrane formation by immersion precipitation. **Journal of Membrane Science**, v. 311, n. 1, p. 251-258, 2008.

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

XIANG, T.; TANG, M.; LIU, Y.; LI, H.; LI, L.; CAO, W.; SUN, S.; ZHAO, C. Preparation and characterization of modified polyethersulfone hollow fiber membranes by blending poly (styrene-alt-maleic anhydride). **Desalination**, v. 295, p. 26-34, 2012.

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

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

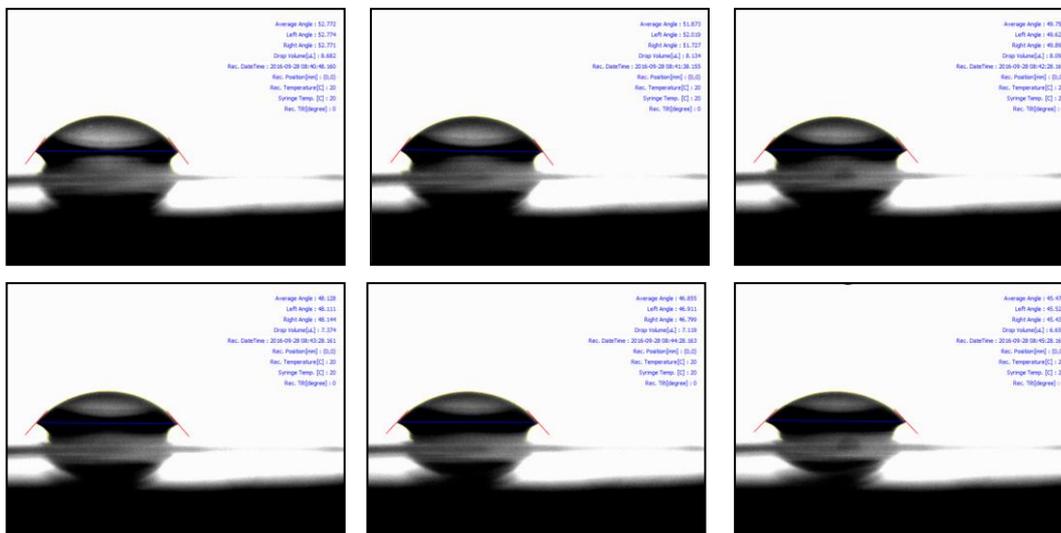
ZHA, S.; GUSNAWAN, P.; ZHANG, G.; LIU, N.; LEE, R.; YU, J. Experimental study of PES/SiO₂ based TFC hollow fiber membrane modules for oilfield produced water desalination with low-pressure nanofiltration process. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 44, p. 118-125, 2016.

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

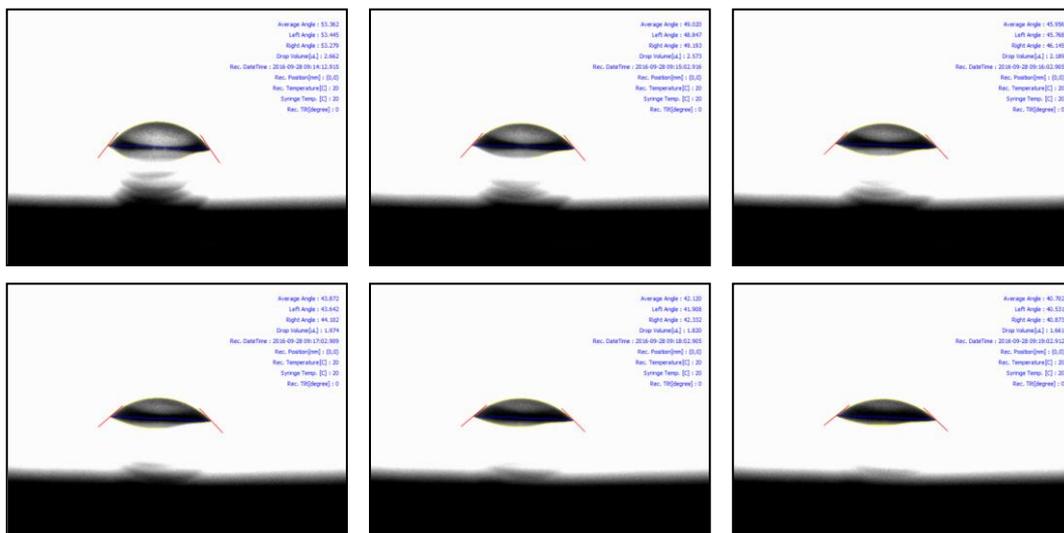
APÊNDICE

Imagens dos ângulos de contato para água destilada.

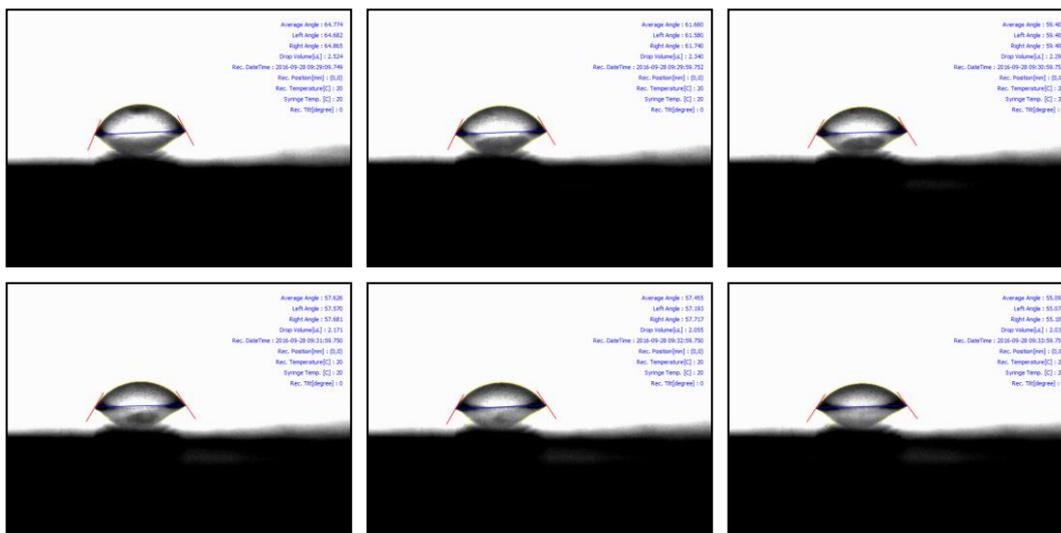
Membrana – PES Pura



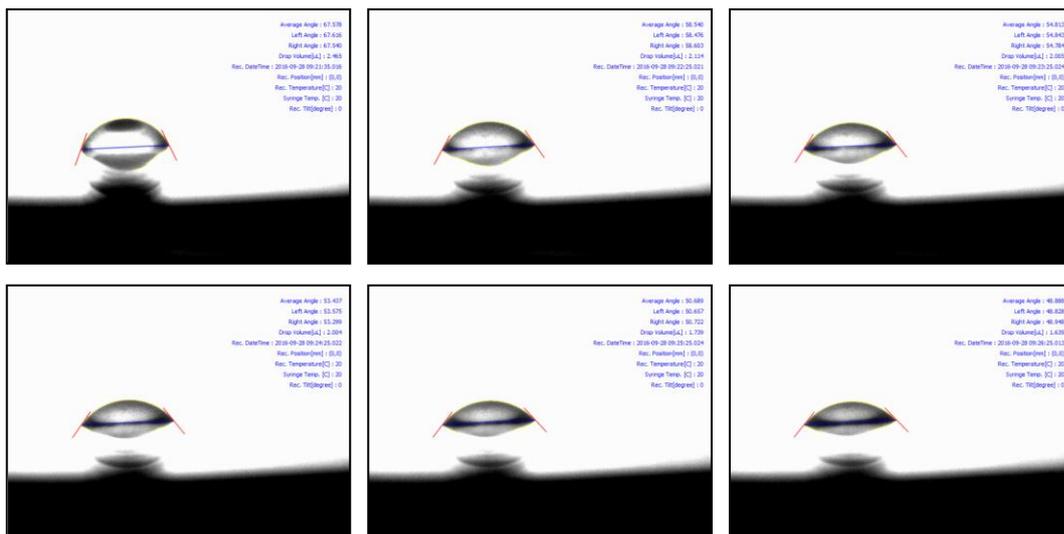
Membrana – PES com 3%MMT



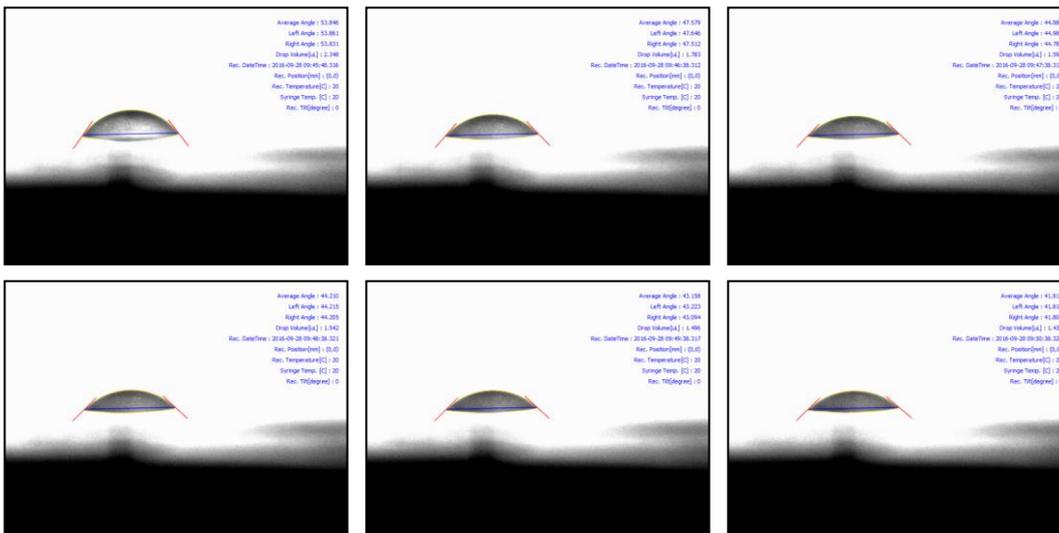
Membrana – PES com 5%MMT



Membrana – PES com 3%CLNa



Membrana – PES com 5%CLNa



ANEXO

Anexo A - Ficha técnica da polietersulfona (Veradel ® 3000P).

Technical Data

SOLVAY SPECIALTY POLYMERS
More Products with More Performance™

Veradel® 3000P

polyethersulfone

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

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

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

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

This grade was formerly marketed as Gafone™ PESU

General

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

Physical	Typical Value	Unit	Test Method
Specific Gravity	1.37	g/cm ³	ASTM D792
Water Absorption (24 hr)	0.60	%	ASTM D570
Solution Viscosity ²	1450	mPa·s	Internal Method
Residual Solvent	0.50	%	Internal Method
Thermal	Typical Value	Unit	Test Method
Glass Transition Temperature	220	°C	ASTM E1356
CLTE - Flow	0.000049	cm/cm/°C	ASTM D696

Notes

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

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

² 25% in dimethylacetamide at 40°C

www.SolvaySpecialtyPolymers.com

Contact Solvay Specialty Polymers

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

Americas SpecialtyPolymers.Americas@solvay.com

Asia and Australia SpecialtyPolymers.Asia@solvay.com

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

Emergency Health Information

USA +1.800.621.4590

International +1.770.772.8577

Emergency Spill Information

USA +1.800.424.9300

+1.703.527.3887 (CHEMTREC)

Europe +44.208.762.8322 (CARECHEM)

China +86.10.5100.3039

All other Asian countries +65.633.44.177

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

USA +1.800.621.4557 / +1.770.772.8760

Europe +39.02.3835.1

Japan +81.3.5425.4300

China & Southeast Asia +86.21.5080.5080

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

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

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



a Passion for Progress™

Anexo B - Boletim técnico do solvente DMF.

  		DEPARTAMENTO DE CONTROLE DE QUALIDADE	
		REAGENTE ANALÍTICO	
BOLETIM TÉCNICO		FAB.: 30/10/2012	
PRODUTO		VAL.: 30/10/2014	
N,N-DIMETILFORMAMIDA P.A. / A.C.S. 10ª ed.		Origem : -----	
LOTE		Lote Fabricante : -----	
160523	FÓRMULA	P.M.	CHAVE AUTENTICIDADE
	C ₃ H ₇ ON	73,09	VCTUE-XFVLF-RZIZQ-LGMWL

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

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

CERTIFICADO EMITIDO VIA SISTEMA INTEGRADO COM APROVAÇÃO ELETRÔNICA

Página 01 de 01

Labsynth Produtos para Laboratórios Ltda.

Av. Dr. Hysseus Guimarães, 3857 - Vila Mary - Dardena - SP - CEP 09594-060 - Tel: (11) 4072-6100 Fax: (11) 4072-6122 - C.N.P.J. 51.482.471/0001-52 - I.E. 288.056.465/111

www.synth.com.br

E-mail: synth@synth.com.br

Anexo C - Boletim técnico do PVP.

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

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

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

CERTIFICADO EMITIDO VIA SISTEMA INTEGRADO COM APROVAÇÃO ELETRÔNICA

Página 01 de 01

Labsynth Produtos para Laboratórios Ltda.

Av. Dr. Casses Cuiabá 3857 - Vila Mary - Diadema - SP - CEP 09180-006 - Tel: (11) 4672-6100 - Fax: (11) 4272-6177 - C. B. P. J. 61.462.451/0001-52 - I.E. 266.656.386-111
 W: synth.com.br

E-mail: synth@synth.com.br