ANA CAROLINA DANIEL MORIHAMA

**SÍNTESE DE MEMBRANAS PLANAS COMPOSTAS DE PVDF E
NANOPARTÍCULAS DE ARGILA**

**São Paulo
2016**

ANA CAROLINA DANIEL MORIHAMA

**SÍNTESE DE MEMBRANAS PLANAS COMPOSTAS DE PVDF E
NANOPARTÍCULAS DE ARGILA**

Tese apresentada à Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo para obtenção
de Título de Doutor em Engenharia

São Paulo

2016

ANA CAROLINA DANIEL MORIHAMA

**SÍNTESE DE MEMBRANAS PLANAS COMPOSTAS DE PVDF E
NANOPARTÍCULAS DE ARGILA**

Tese apresentada à Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo para obtenção
de Título de Doutor em Engenharia

Área de Concentração:
Engenharia Civil

Orientador:
Prof. Livre-Docente José Carlos Mierzwa

São Paulo

2016

Este exemplar foi revisado e corrigido em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, _____ de _____ de _____

Assinatura do autor: _____

Assinatura do orientador: _____

Catlogação-na-publicação

Moriham, Ana Carolina Daniel

SÍNTESE DE MEMBRANAS PLANAS COMPOSTAS DE PVDF E
NANOPARTÍCULAS DE ARGILA / A. C. D. Moriham -- versão corr. -- São
Paulo, 2016.
280 p.

Tese (Doutorado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.
Departamento de Engenharia de Hidráulica e Ambiental.

1.Membranas filtrantes 2.Modificação de membranas 3.Fluoreto de
polivinilideno (PVDF) 4.Nanopartículas de argila 5.Tratamento de água e
efluentes I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de
Engenharia de Hidráulica e Ambiental II.t.

*À Eliet, Carlos e Julio
pelo amor, carinho, inspiração e apoio.*

AGRADECIMENTO

Ao Prof. Dr. José Carlos Mierzwa pela orientação, dedicação, incentivo e significativo apoio para realização dessa pesquisa.

Aos amigos do CIRRA, em especial ao Prof. Dr. Ivanildo Hespanhol por compartilhar todo seu conhecimento; aos parceiros de pesquisa Raphael Rodrigues e Izabela Major pela cooperação e infinitas discussões sobre os trabalhos; a Gracyelly Leocadio e Dênis Bergamo de Oliveira pela grande contribuição e dedicação e aos colegas Alexandra Hespanhol, Andrea Afonso, Prof. Dr. Eduardo Lucas Subtil, Luana Di Beo Rodrigues, Marina Victoretti e Maurício Costa Cabral.

À Arkema Química Ltda., em especial ao Fábio Paganini, pelo fornecimento dos polímeros Kynar 761 e Kynar Flex 2821.

À Solvay Química do Brasil Ltda., em especial à Mônica Freire Dias Martins, pelo fornecimento dos polímeros Solef 1015 e Solef 6012.

Ao Prof. Dr. Antonio Carlos Silva Costa Teixeira, do Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da USP pelo empréstimo do Analisador de Carbono Orgânico Total e do Espectrofotômetro UV-visível.

A Prof. Dr. Rosângela Bergamasco, do Departamento de Química da Universidade Estadual de Maringá pelas análises de potencial zeta.

A direção e a equipe da FCTH pelo incentivo, cooperação e paciência, em especial aos professores Dr. Mario Thadeu Leme de Barros e Dra. Monica Ferreira do Amaral Porto, aos colegas Ana Paula Brites, Cristiane Araujo Amaro, Elaine Aparecida Rizzoli, Erika Tominaga, Fabio Ferreira Nogueira, Letícia Simionato, Luiz Orsini, Maria Cristina Santana Pereira, Orlando Natale e Rodrigo Lucci e a equipe de apoio técnico representada pelo Clovis Silva.

Aos professores do Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental da Escola Politécnica da USP e a equipe da PPECG representada pelo Prof. Sidney Seckler e pela Wandréa Dantas.

Aos meus amigos de infância Bruno Saggese, Felipe Teixeira Gonçalves, João Pedro Marcondes Mourão, Julia Maria Olsen, Lia Kanae Okita Buschinelli, Mariana Camiloti, Pedro Almeida e Tatiana Chang Waldman, que desde sempre, cada um a

sua maneira, me acompanham e me incentivam a prosseguir buscando o conhecimento.

A todos os meus familiares e amigos que de alguma maneira contribuíram para o desenvolvimento da minha carreira acadêmica, que me apoiaram e entenderam os diversos momentos de ausência durante o desenvolvimento dessa pesquisa.

RESUMO

Esta pesquisa foi desenvolvida no laboratório do Centro Internacional de Referência em Reúso de Água (CIRRA), vinculado ao Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (USP).

O projeto de pesquisa teve como objetivo principal a síntese de membranas planas compostas, utilizando o polímero fluoreto de polivinilideno (PVDF), nanopartículas de argila (bentonita) e óxido de polietileno (PEO). As membranas foram sintetizadas pelo processo de inversão de fases, utilizando 18% em massa de PVDF, n-metil-pirrolidona como solvente e água como o não solvente. Avaliou-se a influência da introdução de diferentes concentrações de nanopartículas de argila e PEO nas membranas sintetizadas em relação a morfologia, características físicas, avaliação de desempenho (permeabilidade, capacidade de separação, potencial de depósitos) e avaliação para tratamento de água.

Os resultados obtidos indicam que a adição de nanopartículas inorgânicas de argila e o formador de poros PEO melhoraram o desempenho e as características físicas das membranas. As membranas Kynar 761 6% argila 0% PEO (K6-0), Kynar 761 0% argila 4% PEO (K0-4) e Kynar 761 6% argila 4% PEO (K6-4) apresentaram as melhores permeabilidades para água pura com um aumento, respectivamente, de 520%, 1.250% e 1.100%, em relação à membrana de controle (Kynar 761 0% argila 0% PEO). Além disso, observa-se uma melhora de 55%, 60% e 41% na redução do potencial de depósito, respectivamente, para as membranas K6-0, K0-4 e K6-4, quando comparada à membrana de controle.

A membrana Kynar 761 6% argila 4% PEO (K6-4) apresenta grande potencial de aplicação para tratamento de água, com a maior permeabilidade para água de manancial ($56,0 \pm 18,7 \text{ L/m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar}$) se comparada as outras membranas sintetizadas, e sem apresentar diminuição na remoção média de turbidez (99,2%), cor aparente (87%), matéria orgânica (13%) e matéria orgânica dissolvida (53%). Além disso, apresenta um maior percentual de recuperação de permeabilidade após limpeza química (87%).

A melhora da permeabilidade e a redução do potencial de depósito das membranas compostas estão relacionadas à melhoria da hidrofilicidade, da carga superficial e à

alteração na morfologia interna das membranas compostas. O aumento dos poros superficiais conectados aos poros em forma de canais mais longos e uma camada inferior menor proporciona uma redução da resistência interna da membrana, devido à formação de caminhos livres, facilitando a passagem da água.

Dessa forma, os resultados indicam que a introdução de nanopartículas de argila na solução polimérica é uma técnica de modificação da membrana promissora no melhoramento do desempenho da membrana para o tratamento de água e efluentes.

Palavras-chave: Membranas modificadas. Nanopartículas de argila. Fluoreto de polivinilideno (PVDF). Permeabilidade. Morfologia. Tratamento de água.

ABSTRACT

This research was developed in the International Reference Center for Water Reuse (IRCWR) laboratory in the Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (USP).

The main objective of this research was the synthesis of ultrafiltration flat sheet membrane, using polyvinylidene fluoride (PVDF) polymer, clay (bentonite) inorganic nanoparticles and polyethylene oxide (PEO). Membranes were synthesized by phase inversion process, using 18% PVDF, mass based, and using n-methylpyrrolidone as solvent and water as the non-solvent in the coagulation bath.

The influence of different concentrations of clay nanoparticles and PEO was evaluated from different tests, in order to determine membranes morphology, physical characteristics, performance (concerning permeability, separation capability, and fouling potential) and evaluation for possible water treatment use.

Results indicated that clay nanoparticles and PEO addition can improve membrane permeability and morphology. The Kynar 761 6% clay 0% PEO (K6-0), Kynar 761 0% clay 4% PEO (K0-4) and Kynar 761 6% clay 4% PEO (K6-4) membranes showed the best permeability results, with an increase, respectively of 520%, 1,250% and 1,100%, compared to pure membrane. Furthermore, there was an improvement of 55%, 60% and 41% in the fouling potential reduction, respectively, for K6-0, K0-4 and K6-4 membranes, compared to the control membrane.

The results for membrane Kynar 761 6% clay 4% PEO (K6-4) showed that this membrane could have a potential application on water treatment, as it showed the best permeability results for raw water ($56,0 \pm 18,7$ L/m².h.bar) when compared to the other synthesized membranes, and same average results for turbidity (99,2%), apparent color (87%), organic matter (13%) and dissolved organic matter (53%). Moreover, it has presented a better permeability recovery after chemical cleaning (87%).

It was verified that membrane permeability improvement and fouling potential reduction with the addition of clay nanoparticles were related with the improvement of membranes hydrophilicity, surface charge and the change in composite membranes internal morphology. The increasing superficial pores connected to longer finger-like

pores and a thin bottom layer resulted in an internal pore structure with a lower resistance due to free paths formation, facilitating the flow passage.

These results indicate that clay nanoclay addition in polymeric solution is a promising membrane modification technique for improving membrane performance for water and wastewater treatment.

Keywords: Modified membranes. Clay nanoparticles. Poly(vinylidene fluoride) (PVDF). Permeability. Morphology. Water Treatment.

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 – Representação da definição de membrana filtrante.....	32
Figura 3.2 – Princípio do processo de separação de membrana	34
Figura 3.3 – Classificação dos processos de separação por membranas com base no tamanho das partículas e moléculas removidas.....	36
Figura 3.4 – Capacidade de separação dos principais processos de separação por membranas.....	36
Figura 3.5 – Diagrama esquemático das configurações de sistemas de membranas	37
Figura 3.6 – Fenômeno de osmose	39
Figura 3.7 – Fenômeno de osmose reversa	39
Figura 3.8 – MBR com módulo de membrana submerso.....	44
Figura 3.9 – MBR com módulo de membrana externo.....	44
Figura 3.10 – Depósito devido a partículas.....	47
Figura 3.11 – Diagrama esquemático do desenvolvimento do fluxo	50
Figura 3.12 – Mecanismo de incrustação em operação sem cloro (A), com cloração durante a filtração (B), e com cloração durante a contra lavagem (C)	55
Figura 3.13 – Representação do processo de sinterização	57
Figura 3.14 – Representação do processo de irradiação e gravura.....	58
Figura 3.15 – Esquema do procedimento geral de síntese de membranas	59
Figura 3.16 – Aplicador de filme automático	60
Figura 3.17 – Extrusora (<i>spinnaret</i>).....	60
Figura 3.18 – Representação do processo de inversão de fase por imersão-precipitação.....	63
Figura 3.19 – Representação esquemática de um diagrama ternário de fases do sistema polímero / solvente / não solvente	65

Figura 3.20 – Diagrama ternário de fase e mecanismos de difusão do método de precipitação de imersão.....	66
Figura 3.21 – Diagramas ternário de fase dos sistemas PVDF/NMP/Não-Solvente a 25°C.....	68
Figura 3.22 – Imagens de MEV da seção transversal de membranas de PVDF/nanopartículas de argila com diferentes concentrações de PVDF/nanopartículas:Solvente.....	69
Figura 3.23 – Imagens de MEV da seção transversal de membranas de PVDF/nanopartículas de argila com diferentes composições de banho de coagulação	71
Figura 3.24 – Imagens de MEV da seção transversal de membranas de PVDF/nanopartículas de argila com diferentes temperaturas de banho de coagulação	72
Figura 3.25 – Imagens de MEV da seção transversal de membranas de PVDF/nanopartículas de argila com diferentes tempos de exposição ao ar antes do banho de coagulação.....	74
Figura 3.26 – Imagens de MEV da seção transversal de membranas de PVDF/nanopartículas de argila com diferentes exposição de umidade do ar ..	74
Figura 3.27 – Estrutura química do monômero de PVDF	75
Figura 3.28 – Diagrama esquemático do mecanismo de de-hidrofluoração do PVDF (a) formação de ligações duplas na cadeia e (b) reticulação do polímero	78
Figura 3.29 – Esquema da modificação da superfície de membrana de PVDF	82
Figura 3.30 – Esquema da modificação da mistura de membrana de PVDF ...	83
Figura 3.31 – Esquema da estrutura da montmorilonita	91
Figura 3.32 – Tipos de nanocompósitos termodinamicamente aceitáveis	92
Figura 3.33 – Imagens de MEV das membranas de PVDF e PVDF nanocomposta com tempo de retenção de 30s: (a) PVDF; (b) PVDF/Na ⁺ ; (c) PVDF /15A; (d) PVDF /20A; (e) PVDF /30B	104

Figura 3.34 – Imagens de MEV das membranas de PVDF e PVDF nanocomposta com tempo de retenção de 60s: (a) PVDF; (b) PVDF /Na ⁺ ; (c) PVDF /15A; (d) PVDF /20A; (e) PVDF /30B.....	104
Figura 3.35 – Resultados termogravimétricos das membranas de PVDF e PVDF composta com nanopartículas de argila	106
Figura 3.36 – Imagens de MEV da seção transversal das membranas de PVDF e PVDF composta com 1%, 2%, 4% e 6% de nanopartículas de argila.....	108
Figura 3.37 – Imagens de Microscopia de Força Atômica das membranas de PVDF e PVDF composta com 2% e 6% de nanopartículas de argila	109
Figura 4.1 – Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura, <i>backscattered</i> e EDS do polímero Kynar 761	114
Figura 4.2 – Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura, <i>backscattered</i> e EDS do polímero Solef 1015.....	115
Figura 4.3 – Fórmula do NMP	116
Figura 4.4 – Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura, <i>backscattered</i> e EDS da Nanopartículas de argila (bentonita)	117
Figura 4.5 – Fórmula do PEO	118
Figura 4.6 – Esquema simplificado do sistema da célula teste de fluxo tangencial.....	120
Figura 4.7 – Projeto da célula teste.....	121
Figura 4.8 – Fluxograma da metodologia da pesquisa	122
Figura 4.9 – Medição do ângulo de contato	129
Figura 5.1 – Viscosidade solução Kynar 761 0% argila 0% PEO.....	141
Figura 5.2 – Viscosidade solução Solef 1015 0% argila	142
Figura 5.3 – Viscosidade das soluções Kynar 761 com adição de argila e PEO	143
Figura 5.4 – Viscosidade das soluções Solef 1015 com adição de argila.....	143
Figura 5.5 – Imagens de MEV da seção transversal das membranas Kynar 761 e Solef 1015 para diferentes espessuras de espalhamento	147

Figura 5.6 – Resultado de espessura final das membranas Kynar 761	148
Figura 5.7 – Resultado de espessura final das membranas Solef 1015.....	148
Figura 5.8 – Resultado de ângulo de contato das membranas Kynar 761	151
Figura 5.9 – Resultado de ângulo de contato das membranas Solef 1015	152
Figura 5.10 – Resultado de AFM da membrana Kynar 761 (imagem 9 μm^2) .	156
Figura 5.11 – Resultado de AFM da membrana Kynar 761 (imagem 100 μm^2)	157
Figura 5.12 – Resultado de AFM da membrana Solef 1015.....	158
Figura 5.13 – Análise de rugosidade relativa - Histograma de elevação.....	160
Figura 5.14 – Resultado para potencial zeta das membranas Kynar 761	163
Figura 5.15 – Resultado para potencial zeta das membranas Solef 1015	164
Figura 5.16 – Resultado de porosidade das membranas Kynar 761.....	165
Figura 5.17 – Resultado de porosidade das membranas Solef 1015.....	165
Figura 5.18 – Resultado de rejeição para diferentes massas molares de PEG das membranas Kynar 761.....	169
Figura 5.19 – Ajuste polinomial para os resultado de rejeição de diferentes massas molares de PEG das membranas Kynar 761	170
Figura 5.20 – Ajuste sigmoide para rejeição de PEG das membranas Kynar 761	171
Figura 5.21 – Imagens de MEV superficial das membranas Kynar 761 com adição de argila	172
Figura 5.22 – Imagens de MEV superficial das membranas Kynar 761 com adição de argila e PEO.....	174
Figura 5.23 – Imagens de MEV superficial das membranas Solef 1015 com adição de argila	175
Figura 5.24 – Imagens de EDS da superfície das membranas Kynar 761 com adição de argila	177

Figura 5.25 – Imagens de EDS da superfície das membranas Kynar 761 com adição de argila e PEO	178
Figura 5.26 – Imagens de EDS da superfície das membranas Solef 1015 com adição de argila.....	179
Figura 5.27 – Imagens de MEV da seção transversal das membranas Kynar 761 com adição de argila	181
Figura 5.28 – Imagens de MEV da seção transversal das membranas Kynar 761 com adição de argila e PEO.....	183
Figura 5.29 – Imagens de MEV da seção transversal das membranas Solef 1015 com adição de argila	184
Figura 5.30 – Imagens de MEV da seção transversal das membranas K0-0	186
Figura 5.31 – Imagens de MEV da seção transversal das membranas K2-0	187
Figura 5.32 – Imagens de MEV da seção transversal das membranas K4-0	187
Figura 5.33 – Imagens de MEV da seção transversal das membranas K6-0	188
Figura 5.34 – Imagens de MEV da seção transversal das membranas K8-0	188
Figura 5.35 – Imagens de MEV da seção transversal das membranas K10-0	189
Figura 5.36 – Imagens de MEV da seção transversal das membranas K12-0	189
Figura 5.37 – Imagens de MEV da seção transversal das membranas K14-0	190
Figura 5.38 – Imagens de MEV da seção transversal das membranas K0-2	190
Figura 5.39 – Imagens de MEV da seção transversal das membranas K0-4	191
Figura 5.40 – Imagens de MEV da seção transversal das membranas K0-6	191
Figura 5.41 – Imagens de MEV da seção transversal das membranas K6-2	192
Figura 5.42 – Imagens de MEV da seção transversal das membranas K6-4	192
Figura 5.43 – Imagens de MEV da seção transversal das membranas K6-6	193
Figura 5.44 – Imagens de MEV da seção transversal das membranas S0....	193
Figura 5.45 – Imagens de MEV da seção transversal das membranas S2....	194
Figura 5.46 – Imagens de MEV da seção transversal das membranas S4....	194

Figura 5.47 – Imagens de MEV da seção transversal das membranas S6	195
Figura 5.48 – Imagens de MEV da seção transversal das membranas S8	195
Figura 5.49 – Imagens de MEV da seção transversal das membranas S10 ..	196
Figura 5.50 – Imagens de EDS da seção transversal das membranas K0-0 .	197
Figura 5.51 – Imagens de EDS da seção transversal das membranas K2-0 .	198
Figura 5.52 – Imagens de EDS da seção transversal das membranas K4-0 .	199
Figura 5.53 – Imagens de EDS da seção transversal das membranas K6-0 .	200
Figura 5.54 – Imagens de EDS da seção transversal das membranas K8-0 .	201
Figura 5.55 – Imagens de EDS da seção transversal das membranas K10-0	202
Figura 5.56 – Imagens de EDS da seção transversal das membranas K12-0	203
Figura 5.57 – Imagens de EDS da seção transversal das membranas K14-0	204
Figura 5.58 – Imagens de EDS da seção transversal das membranas K0-2 .	205
Figura 5.59 – Imagens de EDS da seção transversal das membranas K0-4 .	206
Figura 5.60 – Imagens de EDS da seção transversal das membranas K0-6 .	207
Figura 5.61 – Imagens de EDS da seção transversal das membranas K6-2 .	208
Figura 5.62 – Imagens de EDS da seção transversal das membranas K6-4 .	209
Figura 5.63 – Imagens de EDS da seção transversal das membranas K6-6 .	210
Figura 5.64 – Imagens de EDS da seção transversal das membranas S0	211
Figura 5.65 – Imagens de EDS da seção transversal das membranas S2	212
Figura 5.66 – Imagens de EDS da seção transversal das membranas S4	213
Figura 5.67 – Imagens de EDS da seção transversal das membranas S6	214
Figura 5.68 – Imagens de EDS da seção transversal das membranas S8	215
Figura 5.69 – Imagens de EDS da seção transversal das membranas S10...	216
Figura 5.70 – Resultado de resistência mecânica para a membrana K0-0	218
Figura 5.71 – Resultado de resistência mecânica para a membrana K6-0	219
Figura 5.72 – Resultado de resistência mecânica para a membrana K0-4	219

Figura 5.73 – Resultado de resistência mecânica para a membrana K6-4....	220
Figura 5.74 – Resultado para termogravimetria para as membranas Kynar 761	221
Figura 5.75 – Detalhe do resultado para termogravimetria para as membranas Kynar 761	221
Figura 5.76 – Resultado para termogravimetria para as membranas Solef 1015	222
Figura 5.77 – Detalhe do resultado para termogravimetria para as membranas Solef 1015	222
Figura 5.78 – Resultado para a derivada da termogravimetria para a membranas Kynar 761	224
Figura 5.79 – Resultado para a derivada da termogravimetria para a membrana Kynar 761 0% argila 0%PEO	224
Figura 5.80 – Resultado para a derivada da termogravimetria para a membrana Kynar 761 2% argila 0%PEO	225
Figura 5.81 – Resultado para a derivada da termogravimetria para a membrana Kynar 761 4% argila 0%PEO	225
Figura 5.82 – Resultado para a derivada da termogravimetria para a membrana Kynar 761 6% argila 0%PEO	226
Figura 5.83 – Resultado para a derivada da termogravimetria para a membrana Kynar 761 8% argila 0%PEO	226
Figura 5.84 – Resultado para a derivada da termogravimetria para a membranas Solef 1015	227
Figura 5.85 – Resultado para a derivada da termogravimetria para a membrana Solef 1015 0% argila	227
Figura 5.86 – Resultado para a derivada da termogravimetria para a membrana Solef 1015 2% argila	228
Figura 5.87 – Resultado para a derivada da termogravimetria para a membrana Solef 1015 4% argila	228

Figura 5.88 – Resultado para a derivada da termogravimetria para a membrana Solef 1015 6% argila	229
Figura 5.89 – Resultado para a derivada da termogravimetria para a membrana Solef 1015 8% argila	229
Figura 5.90 – Resultado de permeabilidade das membranas Kynar 761 com adição de argila	231
Figura 5.91 – Resultado de permeabilidade das membranas Solef 1015 com adição de argila	232
Figura 5.92 – Resultado de permeabilidade das membranas Kynar 761 com adição de PEO	236
Figura 5.93 – Resultado de permeabilidade das membranas Kynar 761 com adição de argila e PEO.....	238
Figura 5.94 – Efeito da compactação nas membranas Kynar 761	241
Figura 5.95 – Fluxo da membrana Kynar 761 0% argila 0% PEO.....	242
Figura 5.96 – Fluxo da membrana Kynar 761 6% argila 0% PEO.....	243
Figura 5.97 – Fluxo da membrana Kynar 761 0% argila 4% PEO.....	243
Figura 5.98 – Fluxo da membrana Kynar 761 6% argila 4% PEO.....	244
Figura 5.99 – Resultado da remoção de alginato de sódio das membranas Kynar 761	245
Figura 5.100 – Resultado de permeabilidade com alginato de sódio das membranas Kynar 761	247
Figura 5.101 – Resultado de permeabilidade com água de manancial para a membrana K0-0.....	250
Figura 5.102 – Resultado de permeabilidade com água de manancial para a membrana K6-0.....	251
Figura 5.103 – Resultado de permeabilidade com água de manancial para a membrana K0-4.....	251
Figura 5.104 – Resultado de permeabilidade com água de manancial para a membrana K6-4.....	252

Figura 5.105 – Membrana K0-4 depois do teste com água desmineralizada e água de manancial..... 254

Figura 5.106 – Membrana K6-4 depois do teste com água desmineralizada e água de manancial..... 255

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 – Início do desenvolvimento (técnico) de processos de membranas	31
Tabela 3.2 – Definições de membrana.....	32
Tabela 3.3 – Classificação de membranas	33
Tabela 3.4 – Principais características dos processos de separação por membranas	35
Tabela 3.5 – Características das membranas de UF testadas por ARNAL <i>et al.</i> (2004).....	42
Tabela 3.6 – Propriedades dos tipos de depósito	46
Tabela 3.7 – Métodos de fabricação de membranas de MF e UF.....	56
Tabela 3.8 – Membranas de MF e UF utilizadas em tratamento de água.....	61
Tabela 3.9 – Classificação dos pares solvente/não solvente	70
Tabela 3.10 – Propriedades do PVDF dos dois principais fabricantes.....	76
Tabela 3.11 – Estabilidade térmica do PVDF comparada aos outros polímeros.....	78
Tabela 3.12 – Parâmetros de solubilidade de Hansen e ponto de ebulição dos solventes utilizados para a síntese de membranas de PVDF solventes	80
Tabela 3.13 – Propriedades e desempenhos de membranas de PVDF modificadas pelo uso de aditivo na solução polimérica	84
Tabela 3.14 – Membranas modificadas com nanopartículas de argila.....	93
Tabela 3.15 – Membranas de PVDF modificadas com nanopartículas de argila	100
Tabela 4.1 – Equipamentos utilizados.....	119
Tabela 4.2 – Membranas que foram sintetizadas.....	126
Tabela 5.1 – Resultado da espessura final das membranas.....	145
Tabela 5.2 – Resultado de permeabilidade das membranas espalhadas com diversas espessuras.....	146
Tabela 5.3 – Resultado de espessura e encolhimento das membranas Kynar 761 e Solef 1015	149

Tabela 5.4 – Resultado de ângulo de Contato das membranas Kynar 761 e Solef 1015.....	153
Tabela 5.5 – Teste estatístico Anova para os resultado de ângulo de contato médio	154
Tabela 5.6 – Análise da rugosidade para as membranas Kynar 761 e Solef 1015	161
Tabela 5.7 – Resultado de porosidade das membranas Kynar 761 e Solef 1015 ..	166
Tabela 5.8 – Teste estatístico Anova para os resultado de porosidade média.....	168
Tabela 5.9 – Resultados de resistência mecânica para as membranas Kynar 761	217
Tabela 5.10 – Temperatura de degradação das membranas Kynar 761 e Solef 1015	230
Tabela 5.11 – Resultado de permeabilidade e resistência hidráulica das membranas com adição de argila.....	233
Tabela 5.12 – Teste estatísticos Anova para os resultado de permeabilidade	234
Tabela 5.13 – Resultado de permeabilidade e resistência hidráulica das membranas com adição de PEO	237
Tabela 5.14 – Resultado de permeabilidade e resistência hidráulica das membranas com adição de argila e PEO	238
Tabela 5.15 – Resultado da permeabilidade relativa para alginato de sódio das membranas Kynar 761.....	247
Tabela 5.16 – Resultado da qualidade da água das membranas Kynar 761	248
Tabela 5.17 – Resultado da permeabilidade e do depósito para água de manancial das membranas Kynar 761	252

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	25
2 OBJETIVO.....	29
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	31
3.1 DEFINIÇÃO E CLASSIFICAÇÃO DAS MEMBRANAS FILTRANTES.....	31
3.2 PROCESSOS DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS	34
3.3 PROCESSOS DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS PARA TRATAMENTO DE ÁGUA E EFLUENTES.....	40
3.3.1 <i>Desempenho dos Sistemas de Separação por Membranas</i>	45
3.4 PROCESSOS DE SÍNTESE DE MEMBRANAS	56
3.4.1 <i>Processo de Inversão de Fases</i>	59
3.4.2 <i>Processo de Inversão de Fases: Precipitação por Imersão (PI)</i>	63
3.4.2.1 Cinética do processo de precipitação por imersão (PI)	63
3.4.2.2 Termodinâmica do processo de precipitação por imersão (PI).....	64
3.4.2.3 Efeito das variáveis do processo de precipitação por imersão (PI)	68
3.5 MEMBRANAS DE FLUORETO DE POLIVINILIDENO (PVDF)	75
3.5.1 <i>Modificação da membrana polimérica de Fluoreto de Polivinilideno (PVDF)</i>	81
3.5.1.1 Uso de Nanopartículas Inorgânicas como aditivo na solução polimérica.....	87
3.5.1.2 Considerações sobre Nanopartículas Inorgânicas de Argila.....	90
3.5.1.3 Uso de Nanopartículas Inorgânicas de Argila como aditivo na solução polimérica.....	92
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	113
4.1 MATERIAIS.....	113
4.1.1 <i>Reagentes</i>	113
4.1.1.1 Polímero.....	113
4.1.1.2 Solvente	115
4.1.1.3 Não solvente	116
4.1.1.4 Nanopartículas inorgânicas	116
4.1.1.5 Formador de poros	117
4.1.1.6 Metabissulfito de Sódio	118
4.1.1.7 Álcool Isopropílico	118
4.1.2 <i>Equipamentos</i>	118
4.2 METODOLOGIA.....	121
4.2.1 <i>Soluções Poliméricas</i>	123
4.2.1.1 Solução Polimérica Base.....	123
4.2.1.2 Introdução de Aditivos na Solução Polimérica	124
4.2.1.3 Preparo das Soluções Poliméricas	124
4.2.1.4 Caracterização das Soluções Poliméricas.....	126
4.2.2 <i>Síntese das Membranas</i>	126
4.2.2.1 Espalhamento da Solução Polimérica	126
4.2.2.2 Banho de Coagulação.....	127
4.2.2.3 Banho de Enxágue	128
4.2.2.4 Armazenamento Molhado das Membranas	128
4.2.2.5 Armazenamento Seco das Membranas.....	128
4.2.3 <i>Caracterização das Membranas</i>	128
4.2.3.1 Espessura	128
4.2.3.2 Hidrofilicidade	128
4.2.3.3 Carga Superficial	129
4.2.3.4 Porosidade.....	130
4.2.3.5 Massa Molar de Corte	131
4.2.3.6 Análise Morfológica	131
4.2.3.7 Resistência Mecânica.....	133
4.2.3.8 Resistência Térmica	134
4.2.4 <i>Avaliação do Desempenho das Membranas</i>	134
4.2.4.1 Permeabilidade e Resistência Hidráulica da Membrana	134
4.2.4.2 Compactação.....	135
4.2.4.3 Fluxo	136
4.2.4.4 Capacidade de Separação e Formação de Depósito	136

4.2.5	<i>Aplicação das Membranas para Tratamento de Água</i>	137
4.2.6	<i>Análise dos Resultados</i>	140

5 RESULTADOS.....141

5.1	CARACTERIZAÇÃO DAS SOLUÇÕES POLIMÉRICAS	141
5.1.1	<i>Viscosidade</i>	141
5.2	AVALIAÇÃO DA ESPESSURA DE ESPALHAMENTO	145
5.3	CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS	148
5.3.1	<i>Espessura</i>	148
5.3.2	<i>Hidrofilicidade</i>	151
5.3.3	<i>Rugosidade - Microscopia de Força Atômica (AFM)</i>	155
5.3.4	<i>Carga Superficial</i>	163
5.3.5	<i>Porosidade</i>	165
5.3.6	<i>Massa Molar de Corte</i>	169
5.3.7	<i>Morfologia das Membranas - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</i>	172
5.3.7.1	<i>Superficial</i>	172
5.3.7.2	<i>Seção transversal</i>	180
5.3.8	<i>Resistência Mecânica</i>	217
5.3.9	<i>Resistência Térmica</i>	220
5.4	AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DAS MEMBRANAS SINTETIZADAS	231
5.4.1	<i>Permeabilidade e Resistência Hidráulica da Membrana</i>	231
5.4.2	<i>Compactação</i>	240
5.4.3	<i>Fluxo</i>	242
5.4.4	<i>Capacidade de Separação e Formação de Depósito</i>	245
5.5	APLICAÇÃO DAS MEMBRANAS PARA TRATAMENTO DE ÁGUA	248

6 CONCLUSÕES257

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS261

APÊNDICE A – PROPRIEDADES DO FLUORETO DE POLIVINILIDENO

(PVDF): KYNAR 761 E SOLEF 1015.....273

APÊNDICE B – PROPRIEDADES DO N-METIL-2 PIRROLIDONA (NMP)...275

APÊNDICE C - PROPRIEDADES DO ÁLCOOL ISOPROPÍLICO.....277

APÊNDICE D – ESTUDO COM O COPOLÍMERO PVDF KYNAR FLEX 2821

1 INTRODUÇÃO

Em 1957, o *U.S. Public Health Service* adotou oficialmente o processo de filtração por membranas para avaliar a potabilidade da água distribuída para abastecimento (CHERYAN, 1998). Desde o desenvolvimento de membranas assimétricas sintéticas em 1960, o interesse em processos de separação por membrana para tratamento de água e efluentes tem crescido constantemente (MALLEVIALLE, ODENDAAL e WIESNER, 1996), devido a três fatores principais: legislações mais restritivas e rigorosas relacionadas à qualidade da água, escassez de água e questões de mercado.

De acordo com os relatórios da *Business Communications Co Inc (BCC Research)*, o mercado mundial de nanotecnologia em tratamento de água (osmose, nanofiltração e ultrafiltração) foi de quase US\$ 1,4 bilhões em 2010 e a previsão para 2015 era de US\$ 2,1 bilhões, com uma taxa de crescimento anual de 9,2% (BCCResearch, 2011a). O mercado americano para tecnologias avançadas (membranas, irradiação ultravioleta, desinfecção por ozônio e processos oxidativos) em tratamento municipal de água foi avaliado em US\$ 2,1 bilhões em 2013 com taxa anual de crescimento prevista de 7,4% entre os anos de 2014 e 2019, devendo alcançar a marca de US\$ 3,2 bilhões em 2019 (BCCResearch, 2014).

A utilização de membranas de UF para a produção de água potável é um mercado potencial, principalmente nos países em desenvolvimento, pois geralmente o abastecimento destas regiões é realizado com fontes de água superficial, as quais contêm uma quantidade significativa de micro-organismos que podem causar diferentes doenças (GUO *et al.*, 2009).

O fluoreto de polivinilideno (PVDF) tornou-se um dos polímeros mais populares para membranas de microfiltração (MF) e ultrafiltração (UF) e tem sido amplamente aplicado nas diversas áreas de utilização de membranas. Isto se deve às suas excelentes propriedades como: alta resistência mecânica, alta resistência química, tolerância ao cloro, estabilidade térmica, biocompatibilidade, resistência à radiação ultravioleta e raios-gama, propriedades piro e piezoelétrica, baixa constante dielétrica e baixa energia de superfície, além da sua competitividade comercial em

comparação com outros materiais poliméricos ((ZHAO *et al.*, 2008), (LIU *et al.*, 2007) e (THÜRMER, 2010)).

Embora a tecnologia de membranas tenha crescido rapidamente durante os últimos 20 anos, o problema do fenômeno de depósito (do inglês *fouling*) é sempre uma questão crítica, a qual inibe a sua aplicação para a produção de água potável. O fenômeno de depósito é o acúmulo físico, químico e/ou biológico de impurezas presentes na fonte de alimentação sobre ou dentro das matrizes da membrana, o que gera uma perda rápida e muitas vezes irreversível do fluxo original de permeado. Esta perda está relacionada ao aumento efetivo da resistência à passagem de água através da membrana e pode ocorrer em qualquer etapa da operação do sistema de membranas. Alguns pesquisadores, contudo, relatam que o depósito é responsável apenas pela diminuição de produção do permeado, não tendo nenhum efeito sobre a qualidade da água ((GHOSH, 2002) e (HOWE e CLARK, 2002)).

De forma a minimizar os efeitos da ocorrência de depósitos sobre o desempenho das membranas, vários pesquisadores têm se dedicado à identificação de estratégias de operação e limpeza (química e mecânica), além de métodos de pré-tratamento que proporcionem uma maior remoção de contaminantes, uma menor taxa de perda de permeabilidade e menores custos de operação. O pré-tratamento pode aumentar a qualidade do permeado e reduzir a geração de depósito. Atualmente, existem várias opções conhecidas: coagulação, adsorção, oxidação, resinas de troca iônica magnética (MIEX), tratamento biológico e alguns pré-tratamentos integrados (HUANG, SCHWAB e JACANGELO, 2009).

Paralelamente, muitos esforços estão sendo dedicados à tecnologia de modificação de membranas para melhorar o seu desempenho em termos de propriedades antidepósito e aumento da resistência mecânica e química. Como a hidrofiliabilidade é um pré-requisito para o desempenho antidepósito, vários métodos de modificação de membranas têm sido explorados nos últimos anos para incorporar propriedades hidrofílicas nas membranas hidrofóbicas convencionais. Estes métodos são, geralmente, classificados em modificação da superfície e modificação pelo uso de aditivo na solução polimérica (ZHAO *et al.*, 2008).

A modificação da superfície geralmente é feita pelo revestimento ou enxerto (do inglês *grafting*) de uma camada funcional na superfície da membrana já sintetizada. Nesse processo a maioria das modificações ocorre na parte superior e/ou inferior da superfície, excluindo-se os poros internos da membrana, devido à limitada capacidade de difusão dos agentes modificadores. A modificação pelo uso de aditivo na solução polimérica consiste na incorporação de aditivos no seu preparo e é, normalmente, utilizada para obter as propriedades funcionais e/ou morfológicas desejadas juntamente com a síntese da membrana. Dessa forma, a síntese e o processo de modificação podem ser realizados em uma única etapa (ZHAO *et al.*, 2008).

Dentre os métodos de modificação pelo uso de aditivo na solução polimérica, a adição de partículas inorgânicas tornou-se um método atraente para a produção de membranas poliméricas nos últimos anos. As pesquisas têm se concentrado na preparação de membranas compostas ou híbridas orgânico-inorgânico pela incorporação de partículas inorgânicas visando modificar as propriedades da membrana para várias finalidades. A incorporação de nanopartículas inorgânicas na modificação da solução de conformação tem melhorado o desempenho das membranas e suas propriedades como, por exemplo, hidrofiliabilidade, resistência ao depósito, propriedades mecânicas, aumento da permeabilidade e melhor controle das propriedades de superfície da membrana, bem como da morfologia dos poros. Esta melhora ocorre, pois as nanopartículas têm propriedades únicas (eletrônicas, magnéticas, ópticas, térmicas e estabilidade mecânica), e em certa medida devido ao seu tamanho pequeno, atividade forte e grande área de superfície (YAN *et al.*, 2006).

No entanto, uma vez que este ainda é um tema relativamente novo, ainda não se sabe como as nanopartículas inorgânicas influenciam a formação da membrana, particularmente durante o processo de inversão de fases (LIU *et al.*, 2011b). Embora muitos artigos científicos sobre modificação de membrana com o uso de nanopartículas inorgânicas já tenham sido publicados, não estão disponíveis ao nosso conhecimento na literatura, estudos com o objetivo de avaliar a eficiência da aplicação de membranas de PVDF modificadas com nanopartículas de argila (bentonita) sintetizadas pelo método de inversão de fase no tratamento de água, o que justifica a necessidade de se desenvolver esta pesquisa.

2 OBJETIVO

Conforme exposto no item anterior, pouco se sabe sobre modificação de membranas utilizando nanopartículas inorgânicas, principalmente com o método de inversão de fase.

Desta forma, este projeto de pesquisa tem como objetivo principal a síntese de membranas planas compostas, utilizando o polímero fluoreto de polivinilideno (PVDF) e nanopartículas de argila (bentonita), através do processo de inversão de fases.

Como objetivos específicos destacam-se:

- Síntese das membranas
 - Definir metodologia de processo para a preparação da solução polimérica para produção de membranas;
 - Definir metodologia de processo da síntese de membranas pelo processo de inversão de fases;
 - Avaliar a influência da adição de nanopartículas de argila nas propriedades da solução polimérica;
- Caracterização das membranas sintetizadas
 - Avaliar a morfologia e características físicas das membranas;
 - Avaliar o efeito da adição das nanopartículas na permeabilidade das membranas;
 - Determinar a capacidade de separação das membranas;
 - Avaliar o potencial da formação de depósitos nas membranas;
- Aplicação das membranas para o tratamento de água
 - Avaliar a permeabilidade, capacidade de separação e formação de depósito da membrana para alimentação com água de manancial.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 DEFINIÇÃO E CLASSIFICAÇÃO DAS MEMBRANAS FILTRANTES

Embora o fenômeno de osmose seja conhecido desde 1748, quando Abble Nollet observou que a água difundia de uma solução diluída para uma mais concentrada quando separadas por uma membrana semipermeável (CHERYAN, 1998) e as primeiras membranas comerciais tenham sido sintetizadas nos anos 1960 (Tabela 3.1), ainda hoje não há um consenso sobre qual é a melhor e mais precisa definição de membrana filtrante (Figura 3.1). As definições utilizadas por especialistas em processos de membranas são apresentadas na Tabela 3.2.

Tabela 3.1 – Início do desenvolvimento (técnico) de processos de membranas

Processo de Membranas	País	Ano	Aplicação
Microfiltração ⁽¹⁾	Alemanha	1920	Uso em laboratório (filtro de bactéria)
Ultrafiltração ⁽¹⁾	Alemanha	1930	Uso em laboratório
Hemodiálise ⁽¹⁾	Holanda	1950	Rim artificial
Eletrodiálise ⁽²⁾	USA	1955	Dessalinização
Osmose Reversa ⁽²⁾	USA	1960	Dessalinização de água do mar
Ultrafiltração ⁽²⁾	USA	1960	Concentração de macro moléculas
Separação de Gás ⁽²⁾	USA	1979	Recuperação do hidrogênio
Membrana para destilação ⁽¹⁾	Alemanha	1981	Concentração de solução aquosa
Pervaporação ⁽²⁾	Alemanha/Holanda	1982	Desidratação de solventes orgânicos
Desenvolvimento de novos materiais de membranas		Meados 1980	Produção em larga escala de água potável
Microfiltração e Ultrafiltração	USA	1993	Planta de Microfiltração e Ultrafiltração com capacidade de produção de água potável de 3,6 milhões de galões por dia (Saratoga, CA)

⁽¹⁾ Escala pequena; ⁽²⁾ Escala Industrial

Fonte: (MULDER, 2003) e (LAI *et al.*, 2014)

Figura 3.1 – Representação da definição de membrana filtrante

Fonte: Adaptado de (APTEL e BUCKLEY, 1996)

Tabela 3.2 – Definições de membrana

Definição de Membrana	Observações	Autor
Uma região de descontinuidade interposta entre duas fases.		Hwang e Kammermeyer
Fase que age como uma barreira para impedir o movimento de massa, mas permite a passagem restrita e/ou regulada de uma ou mais espécies por ela.		Lakshminarayanaiah
Uma barreira seletiva entre duas fases. O termo “seletiva” é inerente à membrana ou processo de membrana.	É uma definição macroscópica enquanto a separação deve ser considerada em uma escala microscópica. A definição não diz nada sobre a morfologia e função da membrana.	Marcel Mulder
Uma película fina que separa duas fases, agindo como uma barreira seletiva para o transporte de matéria.	Esta definição inclui a definição de uma membrana perme-seletiva e sugere a existência de uma diferença de potencial químico entre as duas fases.	Philippe Aptel e Chris A. Buckley

Fontes: Adaptado de (CHERYAN, 1998), (MULDER, 2003), (APTEL e BUCKLEY, 1996)

Conforme Tabela 3.3 as membranas podem ser classificadas de acordo com:

- **Natureza:** refere-se ao material de fabricação da membrana. As membranas naturais são as biológicas e as membranas sintéticas podem ser fabricadas de materiais orgânicos (polímeros) e inorgânicos (metais, cerâmicos, carbono e óxidos metálicos) ((MULDER, 2003) e (CHERYAN, 1998));

- **Morfologia:** refere-se aos aspectos morfológicos das membranas. Nas membranas porosas o transporte ocorre preferencialmente em uma fase fluida contínua. Nas membranas densas o transporte envolve o processo de dissolução e difusão (NOGUEIRA, 2012). As membranas simétricas são homogêneas ao longo da sua seção transversal. Já as membranas assimétricas são não homogêneas, apresentando alteração de tamanho de poro e/ou presença de camada densa e porosa ao longo da seção transversal (PUCCA, 2010);
- **Aplicação:** refere-se ao tipo de uso que se dará às membranas e às fases que estarão envolvidas;
- **Mecanismo:** refere-se ao tipo de separação envolvido na separação por membranas;
- **Transporte:** refere-se à força motriz envolvida na separação por membranas;

Tabela 3.3 – Classificação de membranas

Natureza	Natural Sintética
Morfologia	Porosa Não porosa (densa) Simétricas Assimétricas
Espessura	Grossa Fina
Aplicação	Gás-Gás Gás-Líquido Gás-Sólido Líquido-Líquido Líquido-Sólido
Mecanismo	Adsorção Retenção Difusão Osmose Íon seletiva Não seletiva
Transporte	Ativo Passivo Diferença de pressão Diferença de concentração Diferença de temperatura

Fonte: Adaptado de (LI, 2008)

Para uma descrição mais detalhada sobre os tipos de membranas pode-se consultar (MULDER, 2003), (CHERYAN, 1998), (BAKER, 2004) e (HABERT, BORGES e NOBREGA, 2006).

3.2 PROCESSOS DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS

O processo de separação por membranas pode ser definido como uma operação em que a alimentação, que contém mais de um componente, permeia parcialmente através da membrana formando duas correntes: o permeado, fração da alimentação que passou através da membrana, e o concentrado, fração que contém as espécies não permeadas (Figura 3.2).

Figura 3.2 – Princípio do processo de separação de membrana

As membranas têm capacidade de transportar um componente mais prontamente do que outro devido às diferenças nas propriedades físicas e/ou químicas entre a membrana e os componentes presentes na alimentação (MULDER, 2003). Dessa forma, as membranas podem ser usadas para concentrar ou purificar uma solução ou uma suspensão (solvente-soluto ou a separação de partículas) e para fracionar uma mistura (separação soluto-soluto) (APTEL e BUCKLEY, 1996).

Assim como as membranas, os processos de separação por membranas podem ser classificados utilizando-se vários critérios, como:

- Força motriz;
- Tipos de separação;
- Morfologia das membranas;
- Fases em contato com as membranas;
- Tamanho das partículas ou moléculas que o processo de separação de membranas é capaz de remover.

Na Tabela 3.4 e Figura 3.3 são apresentadas as principais características e a classificação dos processos de separação por membranas.

Tabela 3.4 – Principais características dos processos de separação por membranas

Processo	Força Motriz	Concentrado	Permeado	Tipo de Separação	Morfologia da Membrana
Microfiltração	Pressão	Partículas	Solutos dissolvidos	Retenção	Porosa-Macroporo
Ultrafiltração	Pressão	Molécula de alto massa molar	Molécula de baixo massa molar e sais dissolvidos	Retenção	Porosa-Mesoporo
Nanofiltração	Pressão	Molécula de baixo massa molar e íons bivalentes	Íons monovalentes	Retenção + (solução/difusão + exclusão)	Porosa-Microporo
Osmose Reversa	Pressão	Todos os solutos	Praticamente água	Solução/difusão + exclusão	Densa
Diálise	Concentração	Molécula de alto massa molar	Molécula de baixo massa molar	Difusão	Porosa-Mesoporo
Eletrodíálise	Corrente elétrica	Solutos iônicos	Solutos não iônicos	Troca iônica	Troca iônica
Pervaporação	Pressão	Depende da membrana	Depende da membrana	Adsorção-Difusão	Densa
Osmose	Potencial químico	Solutos	Água	Adsorção - Difusão	Densa

Fonte: Adaptado de (CHERYAN, 1998)

Figura 3.3 – Classificação dos processos de separação por membranas com base no tamanho das partículas e moléculas removidas

Processo de Separação	Osmose Reversa		Ultrafiltração		Filtração de partículas		
	Nanofiltração						
	ED / EDR / EDI		Microfiltração				
Intervalo de Separação	Solução salina		Enzimas		Cabelo humano		
	Pesticida		Bactéria		Troca iônica-Leito de resina		
	Raio atômico		Vírus		Areia de praia		
	Ion metálico						
	Antibióticos						
	Lactose		Albumina de ovo		Pólen		
			Sílica coloidal		Carvão ativado granular		
					Cryp tospo ridium		
					Cisto de giárdia		
Micron (escala log)	0,001		0,01		0,1		
	1,0		10,0		100,0		
	1000,0						
Intervalo	Iônico		Molecular		Macro molecular		
	Micro partículas		Macro partículas				
Visibilidade	Microscópio de corrente de tunelamento		Microscópio eletrônico de varredura		Microscópio ótico		
	Olho nú						
MWCO	100 200		1.000 10.000		20.000 100.000		
	500.000						

Fonte: adaptado de (KENNEDY *et al.*, 2008)

Dentre os processos citados acima, os mais utilizados para tratamento de água são a microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração e osmose reversa, que utilizam a pressão hidráulica para promover a separação. A Figura 3.4 sintetiza as principais características destes processos e ilustra as suas capacidades de separação.

Figura 3.4 – Capacidade de separação dos principais processos de separação por membranas

Fonte: (MIERZWA e HESPANHOL, 2005)

A seguir é feita uma descrição resumida dos principais processos de separação por membranas aplicados para tratamento de água e efluentes.

- Microfiltração (MF)

O processo de microfiltração se caracteriza pelo escoamento, com a utilização de pressão hidráulica, de um fluxo por uma membrana com a finalidade de separar partículas micrométricas (LI, 2008). Este é o processo mais antigo de separação por membranas que utiliza pressão hidráulica. As membranas de microfiltração são porosas, com diâmetro de poro variando de 0,1 a 5 μm . O sistema opera com pressões menores que 2 bar.

Existem dois tipos de configurações de sistemas de microfiltração: filtração perpendicular (*dead-end*) e filtração tangencial (*cross-flow*) (Figura 3.5). A filtração perpendicular só é adequada para suspensões com um teor muito baixo de sólidos. A configuração da filtração tangencial pode ser usada para concentrações muito mais elevadas, pois os sólidos são removidos da superfície da membrana pelo fluxo tangencial (LI, 2008).

Figura 3.5 – Diagrama esquemático das configurações de sistemas de membranas

Fonte: Adaptado de (CHERYAN, 1998)

As principais aplicações de membranas de microfiltração são: clarificação de bebidas, tratamento de água, tratamento de efluentes industriais e domésticos, tratamento de emulsões de óleo e água, processos de concentração e separação na indústria de alimentos.

- Ultrafiltração (UF)

A ultrafiltração é um processo intermediário entre a microfiltração e a nanofiltração. A rejeição é determinada pelo tamanho e forma dos contaminantes em relação ao diâmetro dos poros (0,001 μm até 0,1 μm) da membrana. Com este processo pode-se separar coloides e macromoléculas com massa molar próximo de 1.000 g/mol. Já a permeação do solvente através da membrana é diretamente proporcional à pressão aplicada ao sistema, que pode variar de 1,0 a 10,0 bar (LI, 2008).

As membranas de ultrafiltração, frequentemente, são caracterizadas utilizando o conceito de massa molar de corte nominal em vez de tamanho dos poros. Este é um parâmetro relacionado à capacidade de separação da membrana, que é definido pela massa molar de um soluto (por exemplo, Dextran, que é um polissacarídeo de elevado massa molar) para o qual a retenção pela membrana é superior a 90%. Quanto menor a massa molar de corte nominal, menor o diâmetro dos poros da membrana. Na realidade a massa molar de corte nominal é apenas uma indicação aproximada da capacidade da membrana de remover um dado composto, pois vários fatores (forma molecular, polaridade, interação com a membrana, características de superfície) afetam a rejeição e podem influenciar o tamanho aparente das moléculas retidas (KENNEDY *et al.*, 2008).

Os processos de ultrafiltração podem ser utilizados em uma grande variedade de aplicações, incluindo: indústria de laticínios (tratamento do soro do leite), de alimentos (separação de amido e proteínas), mecânica e metalúrgica (tratamento de emulsões de óleo, água e efluentes) e tratamento de água.

- Nanofiltração (NF)

A nanofiltração é um processo de transição entre a ultrafiltração e osmose reversa. Este se baseia no mesmo princípio da osmose reversa, onde o mecanismo de separação não é apenas o de filtração, mas também estão envolvidos os mecanismos de solubilidade e difusão. Neste processo a pressão osmótica começa a ter influência sobre o fluxo de solvente através da membrana (LI, 2008).

O diâmetro dos poros da membrana é menor que 0,001 μm , com capacidade de separar moléculas orgânicas com até 200 g/mol e íons bivalentes, como cálcio e magnésio. A pressão aplicada ao sistema é de 5 a 35 bar.

O processo de nanofiltração pode ser utilizado nas seguintes aplicações: operações de abrandamento, tratamento de água e operações industriais para concentração de sucos de frutas, açúcares e leite.

- Osmose Reversa (OR)

O processo de osmose reversa baseia-se no fenômeno natural de osmose, isto é, passagem de um solvente, através da membrana, de uma solução diluída (maior atividade química) para uma mais concentrada (menor atividade química) (Figura 3.6). No processo de osmose reversa aplica-se uma pressão hidráulica superior à pressão osmótica de equilíbrio para promover a permeação do solvente de uma solução mais concentrada para uma mais diluída (Figura 3.7). O aumento da pressão hidráulica do lado do concentrado resulta no aumento de sua atividade química, promovendo o fluxo de água pura em sentido contrário ao esperado, de onde decorre o termo osmose reversa.

Fonte: Adaptado de (CHERYAN, 1998)

Esse processo permite a permeação seletiva de uma determinada espécie (solvente), enquanto outras espécies (solutos) são retidas parcialmente ou completamente. A separação de soluto e permeação do solvente é dependente das características do material e da morfologia das camadas da membrana (LI, 2008).

As membranas de osmose reversa são, frequentemente, utilizadas para: dessalinização de água salina e salobra, produção de água ultrapura, concentração de soluções específicas para recuperar elementos de interesse e tratamento de efluentes.

3.3 PROCESSOS DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS PARA TRATAMENTO DE ÁGUA E EFLUENTES

O processo de separação por membrana é comumente utilizado na dessalinização de água do mar e água salobra e tratamento de efluentes industriais. Sistemas de membrana também são utilizados para substituir alguns processos (decantação secundária, floculação, tanques de decantação e filtração granular) normalmente empregados em estações de tratamento de água convencionais. Uma das principais vantagens de se utilizar sistemas de membranas para tratamento de água é a redução do consumo de produtos químicos. Além disso, sistemas de membrana possuem dimensões menores, produzem água de alta qualidade e tem a capacidade de remover rapidamente e continuamente sais, organismos patogênicos e contaminantes (LAI *et al.*, 2014).

A tecnologia de separação por membrana torna-se cada vez mais importante devido às suas vantagens, como: alta produtividade e seletividade, equipamentos compactos e pequenos, menores custo e consumo de energia. Dessa forma, a tecnologia de separação por membranas pode ser aplicada em várias áreas incluindo a proteção ambiental, indústria petroquímica, dessalinização, tratamento de água, biorrefinaria, entre outros (BET-MOUSHOUL *et al.*, 2016).

Muitas instalações de tratamento de água de grande porte estão operando com membranas de microfiltração (MF) e/ou ultrafiltração (UF), pois o processo de separação por membranas é uma alternativa segura e aceita para o tratamento de água (HOWE e CLARK, 2002).

De acordo com o relatório *World Membrane Separation Technologies* a demanda global por membranas é projetada para 26,4 bilhões de dólares em 2019 com um aumento anual de 8,6% (FreedoniaGroupInc, 2015). Os países do BRIC (Brasil, Rússia, Índia, China) terão um crescimento rápido da demanda devido ao contínuo crescimento das empresas produtoras de água, aumento da necessidade de captar água de menor qualidade e aumento de investimento na modernização da infraestrutura de abastecimento água e coleta de esgoto (FreedoniaGroupInc, 2011). Nesses países as normas ambientais estão se tornando cada vez mais rigorosas,

exigindo assim tratamentos mais eficientes dos efluentes contaminados (FreedoniaGroupInc, 2015).

O custo da tecnologia de membranas tem diminuído significativamente nos últimos anos, devido à otimização do próprio processo, padronização dos sistemas de membrana e, portanto, um menor custo de fabricação e um maior volume de produção. Dessa forma, a tecnologia de membranas está tornando-se competitiva comparada aos processos tradicionais de tratamento de água, viabilizando a implantação de projetos com capacidade acima de 100.000 m³ de água tratada por dia (LAÎNÉ, VIAL e MOULA, 2000). Deve-se enfatizar que, devido ao rápido desenvolvimento desta tecnologia relativamente nova, os custos com manutenção e mão de obra estão diminuindo (GUO *et al.*, 2009).

Em comparação com os processos convencionais (coagulação, floculação, sedimentação, flotação, filtração rápida, filtro de areia e desinfecção com cloro) a tecnologia de UF tem muitas vantagens ((ARNAL *et al.*, 2004) e (ARNAL *et al.*, 2010)):

- Qualidade superior da água tratada;
- Qualidade invariável da água produzida, independente da qualidade da água de alimentação;
- Menor quantidade de produtos químicos adicionados (coagulantes, floculantes, etc.);
- Menor produção de lodo;
- Ausência de toxicidade residual;
- Instalações e plantas compactas;
- Fácil controle de operação e manutenção;
- Fácil automação.

O processo de membranas de UF envolve complicadas interações químicas, físicas e biológicas entre as impurezas ou entre as impurezas e a superfície da membrana. Não se sabe, precisamente, a interação dos reagentes uns sobre os outros e com a membrana, pois diversos componentes das várias fontes de água ainda não são claramente identificados e as interações são muitas vezes influenciadas umas pelas

outras. Mas, em princípio, a interação pode ser classificada em três tipos (GAO *et al.*, 2011):

- Rejeição física: contaminantes com tamanho superior ao dos poros da membrana podem ser rejeitados; contudo, algumas substâncias orgânicas, como toxinas extracelulares e substâncias húmicas, podem ser adsorvidas pelas membranas;
- Interação química: contaminantes com tamanho menor do que os poros da membrana podem ser removidos, dependendo das propriedades da membrana (como hidrofiliicidade), características das impurezas (tais como polaridade e grupos funcionais específicos), e características químicas específicas da água;
- Degradação biológica: contaminantes biodegradáveis podem ser eliminados.

Dessa forma, as membranas de UF são barreiras físicas que podem reter eficientemente partículas em suspensão, turbidez, coloides, algas, óleos emulsificados, hidróxidos metálicos, proteínas, bactérias, protozoários, parasitas, vírus, o que permite sua aplicação ao tratamento de água devido aos seus efeitos de clarificação e desinfecção ((ARNAL *et al.*, 2004), (GUO *et al.*, 2009), (ARNAL *et al.*, 2010) e (KANG e CAO, 2014)). As membranas de UF podem reduzir em até 7 log a contagem de coliformes, 4,4 a 7 log a contagem de *Cryptosporidium* e *Giardia Lamblia* e 6 log a contagem de vírus bacteriófago MS2 (ARNAL *et al.*, 2010).

Segundo os testes de desinfecção de água superficial, realizados por ARNAL *et al.* (2004), todas as membranas de UF testadas (Tabela 3.5) apresentaram 100% de rejeição de bactérias, independente do material e capacidade de separação (massa molar de corte) da membrana, pressão de trabalho ou das características da água de alimentação.

Tabela 3.5 – Características das membranas de UF testadas por ARNAL *et al.* (2004)

Membrana	Massa Molar de Corte (kDalton ou kg/mol)	Material
IRIS - Orelis 3028	10	Polietersulfona
IRIS - Orelis 3028	30	Polietersulfona
IRIS - Orelis 3058	50	Copolímeros de acrilonitrila
IRIS - Orelis 3028	100	Polietersulfona

Fonte: Adaptado de (ARNAL *et al.*, 2004)

ARNAL *et al.* (2010) avaliaram um sistema de água potável de UF em Ressano Garcia (Moçambique). Após seis meses de operação da planta, concluíram que a permeabilidade das membranas foi muito satisfatória, pois o fluxo de permeado se manteve bastante estável durante todo o período da operação e muito próximo aos valores originais. Isso foi possível devido a uma boa manutenção de limpeza feita periodicamente nas membranas. Porém, do ponto de vista da qualidade da água tratada, foi necessária a cloração antes do ponto de distribuição para garantir as condições microbiológicas adequadas.

MIERZWA *et al.* (2012a) testaram uma planta piloto de UF para tratamento direto de água potável durante 2 anos no Reservatório Guarapiranga na Região Metropolitana de São Paulo. Os estudos demonstraram que a clarificação do concentrado utilizando cloreto férrico foi bastante eficaz na remoção de matéria orgânica natural (MON) e turbidez, permitindo a sua recirculação para o tanque de alimentação do sistema de ultrafiltração e recuperar quase 99% de água considerando um único ciclo de 54 horas de recirculação. Além disso, o monitoramento da qualidade da água demonstrou que a planta piloto de ultrafiltração foi bastante eficiente. A remoção de organismos patogênicos potenciais (*Escherichia coli* e coliformes totais), turbidez e cor aparente foi respectivamente 100%, 95,1% e 91,5%.

As diferentes combinações do tratamento convencional com membranas de UF podem garantir uma qualidade de água tratada que cumpra os regulamentos atuais e futuros para várias fontes de águas (rios, reservatórios, lagos), inclusive subterrâneas e superficiais com maior teor de matéria orgânica. Por exemplo, carvão ativado em pó juntamente com membranas de UF pode ser usado para o tratamento de águas subterrâneas contaminadas por micro poluentes como pesticidas, ou água de superfície com uma carga de matéria orgânica alta. Além disso, para água superficial com alto teor de matéria orgânica e com qualidade bastante variável, uma etapa de coagulação e sedimentação antes da UF também deve ser considerada (LAÎNÉ, VIAL e MOULA, 2000).

Assim como ocorre no tratamento de água, no tratamento de efluentes a tecnologia de membranas também está sendo muito utilizada. Esta está sendo empregada como tratamento de efluentes provenientes do tratamento secundário convencional (etapa em que ocorre a remoção da matéria orgânica e clarificação do efluente), isto

é, as membranas como uma opção para o tratamento terciário convencional (etapa na qual ocorrem remoções adicionais de poluentes). Além disso, a tecnologia de membranas também está sendo utilizada combinada com o tratamento convencional de lodos ativados. Os biorreatores de membranas (*Membrane bioreactors* - MBR) substituem os decantadores secundários por membranas submersas ou externas (Figura 3.8 e Figura 3.9), combinando assim, o processo biológico e o de separação por membranas.

Figura 3.8 – MBR com módulo de membrana submerso

Figura 3.9 – MBR com módulo de membrana externo

Fonte: Adaptado de (TILL e MALLIA, 2001)

Os MBRs têm sido amplamente utilizados para tratamentos de efluentes municipais e industriais, uma vez que oferecem vantagens sobre o processo de lodo ativado convencional ((WANG *et al.*, 2011) e (MARTINEZ-SOSA *et al.*, 2011)):

- Maior concentração de biomassa no lodo;
- Menor impacto ambiental;
- Melhor qualidade do efluente;
- Rejeição de bactérias, vírus e agentes patogênicos;
- Orgânicos e partículas coloidais são mantidos no interior do reator até que possam ser degradados.

Os MBRs são considerados como uma boa integração do sistema de lodo ativado convencional e separação avançada por membranas, permitindo assim, o controle independentemente da idade do lodo e do tempo de detenção hidráulico, além disso,

mantém uma alta concentração de biomassa no lodo (WANG *et al.*, 2006). Devido às normas mais rigorosas de descarga, diminuição constante do custo da membrana e as necessidades de recuperação de água, processos de MBRs estão sendo utilizados mais frequentemente (WANG *et al.*, 2011).

3.3.1 Desempenho dos Sistemas de Separação por Membranas

A redução de fluxo de permeado é uma questão importante para os processos de separação por membranas. Esta pode ser influenciada pela composição da água (grande concentração de matéria orgânica natural, fração húmica/não-húmica da matéria orgânica natural, distribuição de massa molar, pH, concentração de Ca^{++} , força iônica, etc.); propriedades físicas e químicas da membrana (tamanho e morfologia dos poros, permeabilidade da água, carga da superfície, hidrofobicidade/filicidade); e condições de operação do processo (concentração da matéria orgânica natural na interface da membrana, controlada pela taxa de fluxo e transferência de massa na camada limite do fluido) (CHO, AMY e PELLEGRINO, 2000).

O problema do depósito (do inglês *fouling*) é sempre uma questão crítica e que inibe a maior aplicação da tecnologia de membranas para a produção de água potável. O depósito de coloides e bio coloides na membrana é uma limitação inerente do processo (BET-MOUSHOUL *et al.*, 2016).

Segundo MULDER (2003) pode-se definir o depósito como a deposição de partículas retidas, coloides, emulsões, suspensões, macromoléculas, micro-organismos, sais, entre outros, na superfície da membrana ou dentro de seus poros.

Sistemas típicos de tratamento de água por microfiltração operam com um fluxo de cerca de $100 \text{ L/m}^2.\text{h}^1$, o que representa menos de 5% da permeabilidade observada em laboratório quando se filtra água deionizada, livre de matéria orgânica, em membranas similares. O depósito faz com que a membrana perca o fluxo original de permeado devido ao acúmulo (físico, químico e biológico) de impurezas presentes na água bruta, sobre ou dentro das matrizes de membrana. O depósito gera uma perda rápida e muitas vezes irreversível do fluxo através das membranas, aumento

efetivo da espessura da membrana e pode ocorrer durante todo o processo ((GHOSH, 2002) e (HOWE e CLARK, 2002)).

Alguns pesquisadores têm observado que tanto os compostos inorgânicos como orgânicos podem contribuir para a ocorrência de depósitos (HOWE e CLARK, 2002), dessa forma este fenômeno pode ser categorizado de acordo com o tipo de contaminante (Tabela 3.6).

Tabela 3.6 – Propriedades dos tipos de depósito

Tipos de Depósito	Substâncias geradoras	Mecanismo	Inibição do depósito
<p>Depósito de Partículas</p>	Partículas inorgânicas e coloides de lixiviado de solo (silte e argilas)	Depósito de partículas e coloides formam a torta comprimida na camada superficial da membrana reduzindo o fluxo	Retrolavagem ou aeração
<p>Depósito orgânico</p>	Matéria orgânica natural incluindo ácido húmico, ácido fúlvico, proteínas, monossacarídeos, polissacarídeos, polióxido aromáticos	Substâncias carregadas negativamente têm afinidade pela carga da superfície da membrana, o que forma uma camada que reduz o fluxo e também a rejeição de sais	Limpeza química com soda cáustica ou cloro.
<p>Depósito inorgânico</p>	Precipitação de substâncias inorgânicas como hidróxidos metálicos	Acumulação de substâncias inorgânicas precipitadas, causando incrustação e obstrução na superfície da membrana ou interna dos poros	Limpeza com ácidos e agentes quelantes
<p>Biodepósito</p>	Microrganismos incluindo bactéria, algas e fungos	Atividades microbiais levam à formação de biofilme na membrana	Cloro (incluindo cloraminas) e biocidas.

Fonte: Adaptado de (LAI *et al.*, 2014)

O depósito devido a partículas e compostos inorgânicos (Figura 3.10) pode resultar em dois tipos de bloqueio. O primeiro é o depósito com a formação da torta, com

partículas interagindo e precipitando sobre a camada superficial até a geração de uma alta resistência da membrana ao fluxo. O segundo é a compressão da camada de polarização de concentração. Polarização de concentração é um fenômeno inerente ao processo de separação por membranas, no qual ocorre o acúmulo de partículas maiores na superfície da membrana e menores no interior dos poros da membrana (GAO *et al.*, 2011).

Figura 3.10 – Depósito devido a partículas

Fonte: Adaptado de (BET-MOUSHOUL *et al.*, 2016)

O depósito orgânico é o depósito gerado por matéria orgânica natural (MON), que pode ser classificada pela sua massa molar ou sua hidrofilicidade. Com relação à massa molar (MW), LEE *et al.* (2008) concluíram que a MON com massa molar variando de 300 a 1.000 Daltons (g/mol) é responsável pelo início do processo de depósito e a MON com elevada massa molar, maior que 50.000 Daltons (g/mol), tem o potencial de bloquear a superfície da membrana. ZULARISAM *et al.* (2007) verificaram que a fração hidrofóbica da MON é responsável pelo fenômeno de depósito, enquanto a parte hidrofílica é responsável pela adsorção e a parte anfífilica (hidrofóbica>anfífilica >hidrofílica) pela formação de camada de torta. Dependendo das propriedades da membrana, a fração da MON apresenta influências diferentes.

O biodepósito é o biofilme gerado por organismos ou micro-organismos presentes na água ou efluentes, que formam colônias. O biofilme é a formação de uma camada viscosa sobre a superfície da membrana. Este é resultado dos mecanismos de adesão, fixação e crescimento dos micro-organismos. Primeiramente os micro-organismos aproximam-se e aderem à superfície da membrana por mecanismos físico-químicos. Posteriormente eles se fixam por meio de suas excreções de substância polimérica extracelular (SPE), o que gera a concentração de nutrientes e consequentemente o crescimento do biofilme por reprodução dos micro-organismos em progressão geométrica e adesão de novas bactérias ((LI, BAIC e Junxin, 2008) e (LIU *et al.*, 2010)).

Pode-se, também classificar, o depósito como reversível (retenção de partículas), que pode ser totalmente eliminado com limpeza física; ou irreversível (biofilme), que não pode ser totalmente neutralizada por limpeza física (YAMAMURA, KIMURA e WATANABE, 2007). Sistemas de separação por membranas de grande capacidade, que operam com fluxo perpendicular (*dead-end*) são submetidos a operações periódicas de contra lavagem, a cada 30-90 minutos. Para a operação com fluxo tangencial (*cross-flow*) a recomendação de limpezas químicas são quinzenais. A operação tangencial é, geralmente, eficaz para a remoção de sólidos acumulados na superfície das membranas, mas menos eficaz na remoção do material adsorvido ou alojado nos poros da membrana, o que também vale para os sistemas com fluxo perpendicular.

No caso de sistemas com fluxo perpendicular, o depósito proveniente de material particulado acumulado durante o ciclo de filtração é removido durante os ciclos de contra lavagem, havendo pouca acumulação em longo prazo. Por outro lado, o depósito proveniente de material dissolvido acumula-se ao longo do tempo. Dessa forma, o depósito irreversível pode explicar o aumento gradual da resistência de filtração pelas membranas (R_t , conforme Equação 1) após um longo período de operação (HOWE e CLARK, 2002).

O modelo de resistências em série para previsão de fluxo, Equação 1, é muitas vezes utilizado para descrever os processos de UF e MF e os efeitos do depósito. Este modelo baseia-se na Lei de Darcy, que afirma que o fluxo de água através de

uma membrana é proporcional ao gradiente de pressão entre o meio e a permeabilidade do meio (KENNEDY *et al.*, 2008).

$$J = \frac{dV}{A \cdot dt} = \frac{\Delta P_{tm}}{\mu_A R_t} = \frac{\Delta P_{tm}}{\mu_A (R_m + R_r + R_{irr})} \quad \text{Equação 1}$$

Onde,

J = *fluxo do permeado*

V = *volume*

t = *tempo*

A = *área da membrna*

ΔP_{tm} = *pressão trans membrana*

μ_A = *viscosidade da água*

R_t = *resistência de filtração total*

R_m = *resistência intrínseca da membrana*

R_r = *resistência reversível devida à formação da camada de polarização*

R_{irr} = *resistência irreversível devida à formação de depósito*

Em longos períodos de operação, a resistência de filtração pelas membranas aumenta gradualmente e não é totalmente reduzida com procedimentos de limpeza (KIMURA *et al.*, 2004). Procedimentos de lavagem e variações da pressão transmembrana (PTM) têm que ser mutuamente combinados para manter um alto fluxo de permeado (Figura 3.11) (WEBER e KNAUF, 1998).

Figura 3.11 – Diagrama esquemático do desenvolvimento do fluxo

Fonte: Adaptado de (WEBER e KNAUF, 1998)

Uma vez que o depósito é formado por impurezas rejeitadas ou adsorvidas na superfície da membrana e algumas interações complexas que acontecem entre as impurezas e a superfície da membrana, teoricamente, deveria haver uma forma razoável de ajustar a operação da membrana e os procedimentos de limpeza de forma a inibir estas reações. Desta forma, seus benefícios combinados poderiam ser uma maneira ideal para controlar ou reduzir o depósito. Para isto, é necessária uma melhor compreensão do mecanismo do depósito na membrana de UF, quando utilizada para a produção de água potável. A inibição dos diferentes mecanismos do depósito e incrustantes no processo de ultrafiltração pode precisar de diferentes estratégias de operação e limpeza (GAO *et al.*, 2011), conforme descrito a seguir.

○ Estratégia de operação

Um fluxo relativamente baixo gera uma menor taxa de depósito, mas para isto é necessário um maior número de módulos de membranas, o que aumentaria o custo de implantação e de operação do sistema. LEE *et al.* (2008), GUO *et al.* (2009), entre outros autores, fizeram testes visando identificar a melhor maneira de operação: pressão constante ou fluxo constante, mas não chegaram a conclusões compatíveis. Estudos adicionais são necessários para uma melhor avaliação dos mecanismos particulares dos modos de operação. Deve haver uma configuração principal e otimizada, para cada tipo de operação (pressão constante ou fluxo

constante) e aspectos econômicos, como por exemplo, consumo de energia elétrica, devem ser considerados.

- Estratégia de contra lavagem e limpeza química

A contra lavagem das membranas envolve a inversão de fluxo de permeado e o enxágue (*forward flushing*), que geralmente são aplicados em sequência. Este procedimento pode evitar a agregação ou a fixação das partículas na superfície da membrana, devido à força oposta proveniente da alta pressão da contra lavagem ou do cisalhamento da superfície gerado pela alta velocidade do enxágue, reduzindo a camada de polarização. Uma frequência adequada de contra lavagem e enxágue é importante para o melhor funcionamento da UF (KATSOUFIDOU, YIANTSIOS e KARABELAS, 2008). LIPP *et al.* (2003) testaram por mais de dois anos um sistema de membranas de UF e sugerem que é melhor gerenciar a contra lavagem avaliando a variação do volume de permeado gerado em vez de avaliar o tempo de operação dos sistemas.

As limpezas químicas são uma parte da estratégia da gestão do depósito. A escolha de um agente químico adequado baseia-se no conhecimento sobre o componente principal da fonte de água e o tipo de depósito (GAO *et al.*, 2011):

- Depósito inorgânico: solução ácida;
- Depósito orgânico; solução alcalina;
- Biodepósito: solução biocida.

A lavagem das membranas com ar proporciona uma superfície de cisalhamento ou movimento de transferência de massa suficiente, para evitar a compactação de depósitos na superfície da membrana, especialmente quando uma alta pressão transmembrana é aplicada. O emprego da lavagem com ar comprimido é muitas vezes associado à contra lavagem e utilizado de forma intermitente ou contínua. É um método de limpeza eficaz para o processo de filtração. Deve-se controlar a taxa, ou seja, a velocidade de passagem do ar pela superfície da membrana, o tamanho e a direção das bolhas, para se alcançar resultados adequados (GAO *et al.*, 2011).

Também buscando minimizar os efeitos do depósito, pesquisadores estão se dedicando a estudos que visam encontrar métodos de pré-tratamento que

proporcionem uma maior remoção de contaminantes, menor taxa de perda de permeabilidade e menor custo ao processo.

O pré-tratamento pode aumentar a qualidade do permeado e reduzir a geração de depósito. Atualmente, existem várias opções conhecidas: coagulação, adsorção, oxidação, resinas de troca iônica magnética (MIEX), tratamento biológico e alguns pré-tratamentos integrados. A eficiência do pré-tratamento na redução do depósito está fortemente associada ao tipo de agentes (coagulante, oxidante, adsorvente, etc.), dosagem, modos de dosagem (contínuo ou intermitente), ponto de dosagem, formas de mistura, temperatura, propriedades das impurezas (hidrofobicidade, densidade de carga, massa molar, tamanho molecular, coloidal ou dissolvido, orgânico ou inorgânico), propriedades da solução (pH e força iônica), e as características da membrana (hidrofobicidade e morfologia da superfície) (HUANG, SCHWAB e JACANGELO, 2009).

- Coagulação

A coagulação, com sais de alumínio ou ferro, combinada com a UF é um processo promissor no que diz respeito à remoção de contaminantes, manutenção do alto desempenho da membrana e a redução da formação subsequente de subprodutos da desinfecção. A utilização da coagulação inorgânica tem como objetivo neutralizar a carga e agregar as partículas, mudando o tamanho e estabilizando as impurezas, podendo assim, ser rejeitadas pela membrana minimizando o depósito (FIKSDAL e LEIKNES, 2006).

Uma alternativa aos coagulantes inorgânicos de sais metálicos é a utilização de coagulantes de derivados de vegetais ou animais, que possuem a mesma eficiência com benefícios ambientais adicionais tais como, elevada biodegradabilidade e boa propriedade antimicrobiana (TEH e WU, 2014). Entre os biocoagulantes a Moringa Oleifera vem apresentando excelentes resultados quando utilizada com o sistema combinado de coagulação / floculação / UF. A utilização do coagulante Moringa Oleifera facilita a eliminação de matéria orgânica natural e reduz a formação de trihalometanos. Além disso, minimiza a formação de depósito, pois a torta formada pode ser facilmente dispersa por retro lavagem (BONGIOVANI *et al.*, 2015).

Para aperfeiçoar o sistema coagulação/UF, é necessário determinar para cada tipo de coagulante as condições ótimas em termos de dosagem adequada, pH inicial e

as condições de mistura, que variam de acordo com as propriedades e componentes da água bruta, pois a coagulação produz flocos diferentes, com características distintas, devido às diferentes condições de operação ((HUANG, SCHWAB e JACANGELO, 2009) e (TEH e WU, 2014)).

- Adsorção

O carvão ativado em pó (CAP) possui uma superfície termodinamicamente instável e ampla disponibilidade comercial. O objetivo de utilizar o CAP é fornecer área suficiente de superfície ou interface para adsorver ou acumular as impurezas adsorvíveis. Este pode remover contaminantes orgânicos ou inorgânicos das águas naturais por adsorção através de três etapas de transição das impurezas: a partir de água ao carvão, então para a superfície de carvão e por último, sítios de ligação. Devido à coexistência de fase sólida (adsorvente, superfície da membrana, coloides, etc.) e fase líquida (água e outros solutos dissolvidos), a adsorção envolve um complicado sistema sólido-líquido (CHANG, WAITE e FANE, 2005).

Para a remoção de matéria orgânica e compostos orgânicos, a combinação CAP/UF é uma alternativa viável, se comparada aos métodos convencionais, como filtração com carvão ativado granular (CAG) ou ozonização. A membrana fornece uma barreira física impedindo a passagem do CAP e, portanto, mantendo os compostos orgânicos (matéria orgânica, pesticidas, compostos responsáveis pelo sabor e odor, precursores de subprodutos da desinfecção) adsorvidos sobre o CAP, que de outra forma não seriam totalmente removidos pelas membranas. A recirculação da UF serve como um reator para misturar a água e o CAP. O processo pode ser aplicado diretamente para água bruta, mas também pode ser usada como um tratamento de polimento (LAÎNÉ, VIAL e MOULA, 2000).

Apesar de uma remoção elevada de impurezas não se observa nenhum fenômeno especial sobre redução ou aumento de depósito na membrana, se comparado com o sistema de UF unicamente, nas mesmas condições ((MOZIA e TOMASZEWSKA, 2004) e (XIA *et al.*, 2007)). O CAP pode ser depositado na superfície da membrana para formar uma camada de torta, o que evitaria que alguns incrustantes se aproximem da superfície da membrana, resultando em uma superfície de membrana relativamente inalterada (HUANG, SCHWAB e JACANGELO, 2009).

- Pré-oxidação

Os oxidantes (ozônio, permanganato e cloro) podem inibir o crescimento de micro-organismos ou alterar a estrutura e as propriedades da MON, proporcionando a desinfecção da água. Porém devem-se considerar os efeitos dos seus subprodutos na capacidade de filtração da membrana e nos impactos no depósito (GAO *et al.*, 2011). Além disso, estudos de KIM *et al.* (2008) e MOZIA *et al.* (2006) relataram que a ozonização simultânea ao processo de filtração com membranas poliméricas de UF é limitada, devido à baixa resistência química dos polímeros, comercialmente utilizados, ao ozônio. Dessa forma, os autores sugerem a aplicação do ozônio antes do processo de filtração evitando assim a degradação das membranas.

O impacto da cloração na redução do depósito é controverso. Na literatura alguns autores relatam que o aumento da lavagem com adição de cloro melhora significativamente a produtividade da membrana, principalmente devido à remoção dos incrustantes por oxidação da matéria orgânica e controle do biofilme. Outros verificaram que um aumento acentuado da pressão transmembrana ocorreu quando a água é clorada na presença de ferro e manganês. A deposição do precipitado do manganês oxidado foi responsável pela maior parte do depósito (CHAE *et al.*, 2008).

CHAE *et al.* (2008) fizeram diversos estudos, para avaliar os efeitos da cloração na formação do depósito. Foram estudados três cenários: filtro de areia sem cloração, filtro de areia seguido de cloração e filtro de areia com cloração na contra lavagem (Figura 3.12). Na operação sem cloração (figura A) o depósito aumentou proporcionalmente ao tempo de filtragem, pois o efluente do filtro de areia ainda continha diversas substâncias orgânicas e inorgânicas com diferentes tamanhos de partículas. Na operação com cloração (figura B), a quantidade de matéria orgânica na membrana foi reduzida, mas o depósito na membrana foi acelerado pela oxidação de substâncias inorgânicas (Al, Fe e Mn) dos efluentes provenientes do filtro de areia. Uma vez que estas substâncias inorgânicas oxidadas precipitam sobre a membrana durante a filtração (30 minutos), é difícil removê-las com a limpeza física (contra lavagem e lavagem com ar). O aumento da pressão transmembrana durante a operação com cloração foi relativamente mais rápido do que durante a operação sem cloração. Na operação com cloração durante a contra lavagem (figura C), a quantidade de matéria orgânica na membrana foi reduzida. Mesmo quando o cloro oxidou as substâncias inorgânicas durante a contra lavagem

(60 segundos), a velocidade de acúmulo de matéria inorgânica oxidada foi muito menor do que nas operações anteriores. Sob estas condições, foi possível operar cerca de 200 dias sem limpeza química.

Figura 3.12 – Mecanismo de incrustação em operação sem cloro (A), com cloração durante a filtração (B), e com cloração durante a contra lavagem (C)

Fonte: Adaptado de (CHAE *et al.*, 2008)

○ Biofiltro

Estudos de MOSQUEDA-JIMENEZ *et al.* (2008) e HALLÉ *et al.* (2009) examinaram o efeito de biofiltro (camada superior de antracito e camada inferior de areia), como uma opção de pré-tratamento, sobre o desempenho de ultrafiltração aplicada ao tratamento de água. Conclui-se que a combinação de biofiltro/UF apresenta menores taxas de depósito reversíveis e irreversíveis, do que o tratamento unicamente por UF.

O estudo do mecanismo de depósito na membrana de UF, utilizada para produção de água potável a partir de água natural, é fundamental para melhorar o desempenho e reduzir o depósito nas membranas. Os pesquisadores têm estudado a importância das propriedades das membranas, (hidrofobicidade, carga elétrica superficial e morfologia), das propriedades da solução (pH, força iônica e concentração de cálcio) e das propriedades da matéria orgânica (hidrofobicidade,

massa molar e densidade de carga) em relação ao depósito (HOWE e CLARK, 2002). Atualmente a modificação de membranas, que é considerada o estado da arte dessa tecnologia, também vem sendo considerada para minimizar o problema de depósito. Vários estudos têm sido realizados utilizando diferentes processos para melhorar o desempenho das membranas poliméricas (BET-MOUSHOUL *et al.*, 2016).

3.4 PROCESSOS DE SÍNTESE DE MEMBRANAS

Existem diferentes métodos para a síntese de membranas orgânicas e inorgânicas. A escolha do método a ser empregado depende do material a ser utilizado e da morfologia da membrana que se deseja obter. Os métodos mais importantes são: sinterização, estiramento (do inglês *stretching*), irradiação e gravura (do inglês *track-etching*), inversão de fases, processo sol-gel, deposição por vapor e revestimento de solução (LI, 2008).

Os métodos utilizados para síntese de membranas de MF e UF são apresentados na Tabela 3.7, assim como os materiais mais utilizados e suas respectivas características.

Tabela 3.7 – Métodos de fabricação de membranas de MF e UF

Processos de Síntese		Material	Propriedades
Inversão de Fases	Separação de fases induzida pelo não-solvente	Polisulfona Polietersulfona Poliacrilonitrila Derivados de Celulose Fluoreto de polivinilideno	Morfologia assimétrica, alta permeabilidade, alta porosidade
	Separação de fases termicamente induzida	Polietileno Polipropileno Fluoreto de polivinilideno	Elevada resistência, alta porosidade
Estiramento		Polietileno Polipropileno Politetrafluoretileno	Poros tipo fenda (do inglês <i>Slitlike</i>)
Irradiação e Gravura		Policarbonato Poliéster Fluoreto de polivinilideno	Poros uniformes e retos
Sinterização		Cerâmicas Fluoreto de polivinilideno	

Fonte: Adaptado de (KUBOTA, HASHMOTO e MORI, 2008)

Conforme apresentado na Tabela 3.7, diferentes métodos podem ser empregados na fabricação de membranas de PVDF tais como: sinterização, irradiação e gravura e inversão de fases.

○ Sinterização

A sinterização envolve a compressão de um pó, que contém partículas de um determinado tamanho, e posterior sinterização a elevada temperatura. Durante o processo de sinterização, a interface entre as partículas é eliminada formando os poros (Figura 3.13). A temperatura necessária para a sinterização depende do material que está sendo utilizado. O tamanho dos poros das membranas será determinado pela granulometria das partículas do pó, quanto menor as partículas, menor será o tamanho dos poros ((MULDER, 2003) e (LI, 2008)).

Figura 3.13 – Representação do processo de sinterização

Sinterização é amplamente utilizada na produção comercial de membranas inorgânicas metálicas e cerâmicas e membranas simétricas de politetrafluoretileno (PTFE), polipropileno (PP) e polieteno (PE), devido à baixa solubilidade destes polímeros em solventes. O método de sinterização de membranas porosas de PVDF já é patenteado por *Glasrock Products Inc.* e *Solvay & Cie.* O PVDF em pó é disperso em metil isobutil cetona (MIBK) e a solução de dispersão é dividida em gotículas. A morfologia porosa do PVDF é posteriormente obtida pela sinterização das gotículas em uma determinada temperatura ((DICKY e MCDANEIL, 1975) e (GEORLETTE e LEVA, 1984)).

○ Irradiação e gravura

No método de irradiação e gravura (Figura 3.14), um filme ou folha de polímero é submetido a uma radiação de alta energia aplicada perpendicularmente ao filme. A

radiação penetra na matriz polimérica danificando-a e formando orifícios. Em seguida, o filme polimérico é imerso em um banho ácido ou alcalino para que ocorra a gravura (*etching*) e a formação de poros. Consequentemente, são obtidos poros cilíndricos com uma distribuição uniforme de tamanho. Enquanto a porosidade da membrana é determinada principalmente pela intensidade da irradiação, o tamanho dos poros é determinado pelo tempo e pela temperatura de gravura ((GRASSELLI e BETZ, 2005) e (LI, 2008)).

Figura 3.14 – Representação do processo de irradiação e gravura

Fonte: Adaptado de (LI, 2008)

Até o momento, a maioria das membranas comerciais é sintetizada pelo método de inversão de fases, principalmente devido à sua simplicidade e flexibilidade na escala de fabricação, o que mantém o baixo custo de produção. Considerando-se a sua relevância para a indústria de membranas, o processo de inversão de fases será detalhado, no item a seguir, para possibilitar uma melhor compreensão dos mecanismos envolvidos.

3.4.1 Processo de Inversão de Fases

O processo de síntese das membranas poliméricas por inversão de fases é apresentado esquematicamente na Figura 3.15.

Figura 3.15 – Esquema do procedimento geral de síntese de membranas

Fonte: Adaptado de (CHERYAN, 1998)

No preparo da solução polimérica, o polímero é solubilizado em um solvente adequado para formar a solução a ser modelada. A esta solução podem ser adicionados um não solvente e/ou aditivos (polímeros hidrofílicos, aditivos formadores de poros, copolímeros anfifílicos e partículas inorgânicas). A solução polimérica é então enviada para conformação, a qual é feita por equipamentos específicos, mesa espalhadora ou extrusora, conforme os exemplos apresentados respectivamente na Figura 3.16 e Figura 3.17, de acordo com o tipo de membranas que se pretende obter (CHERYAN, 1998). O aplicador de filme automático é utilizado para a conformação de membranas planas. Já a extrusora (*spinnaret*), é utilizado para a obtenção de membranas de fibra-oça. O equipamento para conformação é um fator crítico para a qualidade da membrana, os quais são projetados, especificamente, para cada tipo de membrana ou de configuração de módulo. Após a conformação, as membranas podem ser submetidas a tratamento como, por exemplo, o recozimento e finalmente são armazenadas (CHERYAN, 1998).

Figura 3.16 – Aplicador de filme automático

Figura 3.17 – Extrusora (*spinnaret*)

Fonte: Acervo fotográfico pessoal do autor

Alguns exemplos de membranas de MF e UF certificadas pelo catálogo de 2001 de módulos de membrana de abastecimento de água, da Associação de Tecnologia de membranas de separação do Japão ((KUBOTA, HASHMOTO e MORI, 2008) *apud* (AMSTJ, 2001)), são apresentados na Tabela 3.8.

Pela análise da Tabela 3.8, verifica-se que o processo de síntese mais utilizado na preparação de membranas é o de inversão de fases. Este processo de síntese tem sido amplamente utilizado devido às seguintes vantagens (KUBOTA, HASHMOTO e MORI, 2008):

- Ampla gama de variação de tamanho dos poros;
- Altas taxas de filtração devido à alta porcentagem de vazios;
- É aplicável a muitos tipos de polímeros.

Tabela 3.8 – Membranas de MF e UF utilizadas em tratamento de água

Tipo	Massa Molar de Corte Nominal (kDalton)	Tamanho Nominal do Poro (μm)	Material	Tipo	Processo de Síntese
UF	13.000	-	Polisulfona	Fibra Oca	Inversão de Fases
UF	80.000	-	Poliacrilonitrila	Fibra Oca	Inversão de Fases
UF	100.000	0,01	Poliacrilonitrila	Fibra Oca	Inversão de Fases
UF	100.000	0,01	Derivados de Celulose	Fibra Oca	Inversão de Fases
UF	150.000	0,01	Acetato de Celulose	Fibra Oca	Inversão de Fases
UF	150.000	-	Fluoreto de polivinilideno	Placa Plana	Inversão de Fases
MF	-	0,1	Fluoreto de polivinilideno	Fibra Oca	Inversão de Fases
MF	-	0,1	Polietileno Hidrofílico	Fibra Oca	Estiramento (<i>Stretched</i>)
MF	-	0,1	Polisulfona Hidrofílica	Fibra Oca	Inversão de Fase
MF	-	0,1	Cerâmica	Tubular	Sinterização
MF	-	0,1	Cerâmica	Monolítica	Sinterização
MF	-	0,2	Polipropileno	Fibra Oca	Inversão de Fase

Fonte: Adaptado de (KUBOTA, HASHMOTO e MORI, 2008)

O método de inversão de fases pode ser descrito como um processo em que a solução polimérica homogênea inicial é transformada do estado líquido ao sólido de maneira controlada. Esta transformação pode ser realizada de várias maneiras: separação de fases termicamente induzida (SFTI), evaporação controlada do solvente através do sistema de três componentes, precipitação a partir da fase vapor e precipitação por imersão (PI). No entanto, entre estas técnicas, SFTI e PI são as mais empregadas na fabricação de membranas poliméricas de PVDF. A principal característica que distingue SFTI do PI é que o primeiro método requer a remoção de energia térmica para converter a solução em uma mistura de duas fases, enquanto o segundo envolve uma troca entre não solvente e solvente para a formação da membrana (LIU *et al.*, 2011b).

O solvente desempenha um papel muito importante na determinação das propriedades da membrana e no seu desempenho. Com a seleção apropriada do solvente, é possível manter uma alta mobilidade da cadeia polimérica, uma vez que esta é diretamente influenciada pela interação polímero-solvente e polímero-

polímero. Quando as moléculas de polímero são dissolvidas em solventes adequados, forma-se uma configuração de polímero uniformemente distribuída. Por outro lado, solventes não adequados resultam na agregação das moléculas de polímero (LIU *et al.*, 2011b).

- Separação de fases termicamente induzida (SFTI)

Na preparação de membranas utilizando o método SFTI, uma solução homogênea é preparada em alta temperatura pela dissolução de um polímero, com um alto ponto de ebulição, em um solvente, com baixa massa molar. A solução é moldada no formato desejado e, em seguida, resfriada para induzir a separação de fases e solidificação do polímero. Depois disto, o solvente é removido, para produzir uma morfologia microporosa na membrana ((GU *et al.*, 2006) e (SU *et al.*, 2007)).

Existem dois tipos de processos de SFTI: separação sólido-líquido (S-L) ou separação líquido-líquido (L-L), com subsequente cristalização. O principal fator que determina o tipo de separação de fases que ocorre no sistema envolvendo um polímero semicristalino é a miscibilidade do sistema, que está associado com a força de interação entre o polímero e o solvente (KIM e LOYD, 1992).

A seleção do solvente é crucial na determinação do processo de cristalização de polímeros e na morfologia da membrana resultante, o que afeta suas propriedades. Os autores atribuem às diferenças morfológicas ao grau de interação do polímero com o solvente, o qual influencia o grau de cristalização do PVDF. A temperatura de cristalização do PVDF durante o processo de SFTI também é alterada quando se utiliza diferentes tipos de solventes. Outro fator que influencia o grau de cristalização das membranas de PVDF durante o processo de SFTI é a taxa de resfriamento e as condições do processo de têmpera (resfriamento brusco). O aumento da taxa de resfriamento diminui a temperatura de cristalização do PVDF. Por outro lado, a diminuição da taxa de resfriamento leva à formação de partículas esféricas maiores e maiores canais de poros abertos entre as partículas. Pela variação das condições de têmpera, o PVDF é cristalizado em extensões diferentes e diferentes fases cristalinas são formadas ((SU *et al.*, 2007) e (CUI *et al.*, 2008)).

3.4.2 Processo de Inversão de Fases: Precipitação por Imersão (PI)

A precipitação por imersão (PI) pode ser considerada, devido à sua simplicidade, como a principal técnica na fabricação de membranas assimétricas industriais. A PI é um processo no qual a solução polimérica é conformada sobre um suporte adequado e então imersa em um banho de coagulação contendo um não solvente. Neste banho a energia de dissolução diminui e a separação de fases é induzida pela difusão do não solvente na solução polimérica e do solvente no banho de coagulação (KUBOTA, HASHMOTO e MORI, 2008). A Figura 3.18 ilustra o processo PI.

A separação de fases ocorre rapidamente na superfície da membrana, onde a penetração do não solvente é rápida e de forma lenta na parte interna, onde a difusão do não-solvente procede relativamente devagar. A membrana resultante possui uma "morfologia assimétrica", com os poros superficiais menores e poros internos maiores. A morfologia assimétrica proporciona uma pequena resistência à permeação, apesar do pequeno tamanho dos poros, e uma alta taxa de filtração (KUBOTA, HASHMOTO e MORI, 2008).

Figura 3.18 – Representação do processo de inversão de fase por imersão-precipitação

Fonte: Adaptado de (WITTE *et al.*, 1996)

3.4.2.1 Cinética do processo de precipitação por imersão (PI)

Durante o processo de PI, existem dois caminhos cinéticos para a separação líquido-líquido: a nucleação por crescimento ou decomposição espinodal (KIM *et al.*, 1999).

- Nucleação por crescimento

Quando o sistema ternário (polímero / solvente / não solvente) atinge a condição de separação metaestável, são formados núcleos na solução polimérica. Estes núcleos irão crescer tornando-se gotículas. O crescimento dos núcleos se dá até que eles se toquem e coalesçam, ou até que o seu crescimento seja interrompido devido à solidificação da solução de polímero em seu entorno. Dependendo da composição da solução polimérica inicial em relação à concentração crítica, a nucleação ocorrerá em diferentes fases do polímero. A nucleação da fase pobre em polímero ocorrerá quando a concentração inicial de polímero for maior e a nucleação da fase rica em polímero ocorrerá quando a concentração inicial de polímero for menor (KIM *et al.*, 1999).

- Decomposição espinodal

A decomposição espinodal ocorre quando o não solvente difunde rapidamente na solução polimérica, atingindo uma condição de separação estável antes de se iniciar a nucleação. A solução se separará espontaneamente (por difusão de moléculas) em regiões interligadas da concentração alta e baixa de polímero com composições de fase rica e pobre de polímero (KIM *et al.*, 1999).

3.4.2.2 *Termodinâmica do processo de precipitação por imersão (PI)*

No processo PI, quando a solução polimérica moldada é imersa no banho de coagulação, o sistema se torna termodinamicamente instável devido à introdução do não-solvente e a solução original sofre separação de fases por se dividir em duas fases líquidas de composições diferentes. O processo de PI pode ser considerado como um processo isotérmico e entendido por meio de um diagrama ternário de fases (polímero/solvente/não-solvente). Esses diagramas (Figura 3.19) descrevem estados de equilíbrio termodinâmico para a temperatura especificada, isto é, temperatura para qual o diagrama foi determinado ((WITTE *et al.*, 1996) e (KIM *et al.*, 1999)).

Figura 3.19 – Representação esquemática de um diagrama ternário de fases do sistema polímero / solvente / não solvente

Fonte: Adaptado de (WANG *et al.*, 2009)

Os vértices do triângulo representam os componentes (polímero, solvente e não-solvente) puros. Os lados do triângulo representam os subsistemas binários (polímero/solvente, polímero/não-solvente e solvente/não-solvente). Os pontos situados dentro do triângulo representam misturas dos três componentes, cujas concentrações são determinadas pelas *tie lines* (NOGUEIRA, 2012).

Como pode ser observado na Figura 3.19, no diagrama ternário de fases existem duas regiões principais, que são delimitadas pela linha binodal. A região que está à esquerda da linha binodal apresenta uma fase homogênea, também chamada de região de uma fase, onde todos os componentes são miscíveis. Na região que está à direita da linha binodal é onde ocorre a separação de fases. Esta é uma região de duas fases líquido-líquido, no qual a solução se separa em uma fase rica em polímero e uma fase pobre em polímero. A linha espinodal subdivide a região onde ocorre a separação de fases em três regiões. A região que está delimitada a direita da linha espinodal é uma região instável, onde a separação de fases acontece espontaneamente. As regiões entre a linha binodal e a linha espinodal são regiões metaestáveis. O ponto de intersecção entre a linha binodal e a linha espinodal é

chamado de ponto crítico, que define a concentração limite para a nucleação e crescimento da fase rica ou pobre em polímero ((WANG *et al.*, 2009) e (NOGUEIRA, 2012)).

Acredita-se que dois tipos de mecanismo típicos existem no processo de formação de membrana através do método de precipitação por imersão, que resultam em dois tipos diferentes de morfologia (Figura 3.20). Uma é difusão líquido-líquido instantânea (linha 2 da Figura 3.20), o que significa que a membrana é formada imediatamente após a imersão no banho de não solvente. No outro a difusão líquido-líquido é retardada (linha 1 da Figura 3.20), levando mais tempo para a membrana se formar. Dependendo do tempo de duração da difusão líquido-líquido após a imersão, o caminho de composição é alterado, como mostra a linha 3 da Figura 3.20 (WANG *et al.*, 2009).

Figura 3.20 – Diagrama ternário de fase e mecanismos de difusão do método de precipitação de imersão

Fonte: Adaptado de (WANG *et al.*, 2009)

Em condições de difusão rápida, a morfologia esperada das membranas é uma camada muito fina no topo e uma camada inferior com uma grande quantidade de macrovazios (*macrovoids*). Para membranas obtidas com difusão atrasada, isto é mais lenta, espera-se que a camada superior seja muito densa e espessa, e a

camada inferior com uma morfologia de célula aberta ou fechada (WANG *et al.*, 2009).

Conforme Figura 3.20 se a concentração de polímero for muito baixa e o caminho da composição ultrapassar a linha binodal sob o ponto crítico, a difusão ocorrerá por nucleação e crescimento da fase rica de polímero e se formará uma morfologia tipo látex (imagem C da Figura 3.20). Se o caminho de composição ultrapassar a linha binodal acima do ponto crítico, a difusão ocorrerá por nucleação e crescimento da fase pobre de polímero e se formará uma morfologia porosa (imagem A da Figura 3.20), e se estas gotículas tiverem a oportunidade de coalescência antes da fase rica de polímero solidificar, se formará um sistema aberto e poroso. Se o caminho de composição passa do ponto crítico, o que significa passar a linha binodal e a linha espinodal ao mesmo tempo, chegando diretamente na região de difusão instável, a difusão líquido-líquido será instantânea, o que consiste em uma pequena região onde a fase pobre de polímero e a fase rica de polímero estão intercaladas. A membrana formada possui uma morfologia bicontínua (imagem B da Figura 3.20) (WANG *et al.*, 2009).

- Termodinâmica do processo de inversão de fase para membranas de PVDF

A Figura 3.21 mostra os diagramas ternários de fase dos sistemas PVDF/NMP/Não-Solvente a 25°C, que são construídos com base nas medidas do ponto de turvação (*cloud-point*).

Figura 3.21 – Diagramas ternário de fase dos sistemas PVDF/NMP/Não-Solvente a 25°C

Fonte: Adaptado de (Sukitpaneenit e Chung, 2009)

O limite para a solidificação do sistema PVDF/NMP/Água está mais perto do eixo polímero-solvente em comparação com os sistemas PVDF/NMP/outros não solventes. Isto é, apenas uma pequena quantidade de água é necessária para perturbar o equilíbrio do sistema da solução polimérica e induzir a precipitação do polímero. Os resultados sugerem que a estabilidade termodinâmica dos sistemas PVDF/NMP/não solvente seguem a sequência: água < metanol < etanol < isopropanol. Portanto, a água é um não solvente forte, enquanto os alcoóis são não solventes fracos para o sistema de PVDF/NMP (Sukitpaneenit e Chung, 2009). Dessa forma, deve-se escolher o não solvente de acordo com a morfologia de membranas que se pretende obter.

3.4.2.3 Efeito das variáveis do processo de precipitação por imersão (PI)

○ Efeito da Concentração de Polímero na Morfologia da Membrana

Segundo os estudos de MAXIMOUS *et al.* (2009) com o aumento da concentração de polímero na solução polimérica há uma diminuição da passagem de água deionizada através da membrana, ou seja, aumento da resistência da membrana.

Isto indica que o aumento da concentração de polímero forma uma camada superficial mais densa e espessa, resultando em uma membrana de ultrafiltração assimétrica menos produtiva para a separação de líquidos. Maiores concentrações de polímero são necessárias para induzir o entrelaçamento da cadeia e, portanto, reduzir a formação de macrovazios na camada superficial. Como resultado a capacidade de separação da membrana irá aumentar, mas a permeabilidade diminuirá.

MAXIMOUS *et al.* (2009) obtiveram membranas com a camada superficial densa e espessa, mas ao mesmo tempo com uma morfologia porosa utilizando uma concentração de 18% em massa de polímero. Soluções poliméricas diluídas (10 e 15% em massa) produziram membranas assimétricas com uma camada superficial fina e porosa, levando a um alto fluxo, mas uma resistência da membrana relativamente baixa. Por outro lado, membranas com concentração de 20% em massa de polímero demonstraram-se impermeáveis à água.

Segundo os resultados obtidos por LAI *et al.* (2015) o aumento da concentração de PVDF/nanopartículas de argila resultou em uma camada superficial mais espessa e o aumento da espessura total da membrana (Figura 3.22). A concentração mais elevada de polímero gera uma maior concentração de polímero na interface da membrana aumentando a fração volumétrica de polímero.

Figura 3.22 – Imagens de MEV da seção transversal de membranas de PVDF/nanopartículas de argila com diferentes concentrações de PVDF/nanopartículas:Solvente

Fonte: Adaptado de (LAI *et al.*, 2015)

○ Efeitos do Solvente na Morfologia da Membrana

Os solventes possuem um papel importante na determinação da morfologia final da membrana e em seu desempenho. Segundo testes realizados os melhores solventes orgânicos para membranas de PVDF são: N,N-dimetilacetamida (DMAc), N,N-dimetilformamida (DMF), N-metil-2-pirrolidona (NMP), dimetilsulfóxido (DMSO),

hexametilfosfórica (HMPA), tetrametilureia (TMU), trietilfosfato (TEP), e trimetilfosfato (TMP). Várias morfologias de membranas de placa plana de PVDF foram obtidas utilizando estes solventes ((BOTTINO *et al.*, 1988) e (BOTTINO *et al.*, 1991)).

Os resultados experimentais demonstraram que o mecanismo de formação de membranas de PVDF é governado pelo fator cinético, ou seja, a difusividade mútua entre solvente e não solvente, e não pelas propriedades termodinâmicas do solvente ((BOTTINO *et al.*, 1988) e (BOTTINO *et al.*, 1991)). Dessa forma, a afinidade mútua (ou miscibilidade) do par solvente/não solvente influencia na morfologia da membrana. Membranas porosas são formadas quando o par solvente/não solvente tem alta afinidade mútua, já membranas não porosas são formadas quando o par solvente/não solvente tem baixa afinidade mútua ((NOGUEIRA, 2012) *apud* (MULDER, 1996)). A Tabela 3.9 apresenta a classificação de alguns pares solvente/não solvente.

Tabela 3.9 – Classificação dos pares solvente/não solvente

Solvente	Não Solvente	Afinidade solvente/não solvente
dimetilsulfóxido (DMSO)	Água	Alta
N,N-dimetilformamida (DMF)	Água	Alta
N,N-dimetilacetamida (DMAc)	Água	Alta
N-metil-2-pirrolidona (NMP)	Água	Alta
N,N-dimetilacetamida (DMAc)	n-propanol	Baixa
N,N-dimetilacetamida (DMAc)	i-propanol	Baixa
N,N-dimetilacetamida (DMAc)	n-butanol	Baixa

Fonte: Adaptado de ((NOGUEIRA, 2012) *apud* (MULDER, 1996))

○ Efeitos do Banho de Coagulação

A formação das membranas de PVDF, pelo processo de inversão de fase é regida por dois mecanismos: separação líquido-líquido e cristalização. No processo de precipitação por imersão, o banho de coagulação é um dos elementos chaves na determinação da sequência de separação líquido-líquido ou cristalização na formação da membrana de PVDF. Sabe-se que a água atua como um não solvente forte, assim, a presença de água no banho de coagulação muitas vezes leva ao rápido processo de separação líquido-líquido e, conseqüentemente, à formação de membranas com morfologia assimétrica composta por vazios. Por outro lado, a utilização de solvente no banho de coagulação ou a adição de solvente em um banho de água pode retardar a separação líquido-líquido e, eventualmente, resultar na formação de membranas com morfologia esponjosa (LIU *et al.*, 2011b).

LAI *et al.* (2015) avaliaram a influência de sais inorgânicos, solvente e não solventes fracos no banho de coagulação na formação morfológica de membranas de PVDF com nanopartículas de argila (Figura 3.23). Com a adição de sais inorgânicos (NaCl), a membrana apresentou poros em forma de canais menores do que a membrana com banho de coagulação composto somente por água. A presença de sais inorgânicos diminui a atividade da água do banho de coagulação, diminuindo o potencial químico da água, reduzindo assim, o fluxo de água para a solução polimérica e a transferência do solvente para o banho de coagulação, inibindo dessa forma, a formação de macroporos. Como a água é um não-solvente forte, adicionando NMP ou glicerina no banho de coagulação o processo de transferência líquido-líquido é retardado. Estes aditivos reduzem a concentração de PVDF na interface da membrana, resultando em uma precipitação lenta e consequentemente menos macroporos foram formados.

Figura 3.23 – Imagens de MEV da seção transversal de membranas de PVDF/nanopartículas de argila com diferentes composições de banho de coagulação

Fonte: Adaptado de (LAI *et al.*, 2015)

○ Efeitos da Temperatura do Banho de Coagulação

A temperatura do banho de coagulação é um dos fatores que determinam a morfologia final e cristalinidade das membranas de PVDF. Uma temperatura elevada, geralmente resulta na formação de uma membrana de PVDF com vazios na morfologia, enquanto a baixa temperatura, leva à formação de morfologias esponjosas e/ou morfologias de partículas (se a cristalização ocorre) (CHENG,

1999). Segundo estudos feitos por CHENG (1999), alterando a temperatura do banho de coagulação de 25°C a 65°C, a morfologia da membrana de PVDF passa de uma estrutura simétrica composta por cristais esféricos, a uma estrutura assimétrica com superfície superior densa acompanhada por uma estrutura celular misturada com partículas esféricas.

LAI *et al.* (2015) avaliaram a influência da temperatura do banho de coagulação na morfologia interna das membranas de PVDF com nanopartículas de argila (Figura 3.24). Observa-se que com o aumento da temperatura houve uma diminuição nos espaços ocos interconectados. Mesmo a membrana sintetizada com banho de coagulação a 20°C apresentou uma morfologia assimétrica característica com uma camada superficial seguida de uma camada esponjosa. LAI *et al.* (2015) justificam a formação desta morfologia pela presença de nanopartículas de argila na solução polimérica, que mantêm a separação líquido-líquido como mecanismo principal durante a inversão de fase em vez da cristalização.

Figura 3.24 – Imagens de MEV da seção transversal de membranas de PVDF/nanopartículas de argila com diferentes temperaturas de banho de coagulação

Fonte: Adaptado de (LAI *et al.*, 2015)

- Efeito do tempo entre a conformação da membrana e a imersão no banho de coagulação

MAXIMOUS *et al.* (2009) avaliaram a permeabilidade da membrana em função do tempo de evaporação do solvente, isto é, o tempo em que a membrana fica exposta ao ar entre a sua conformação e a imersão no banho de coagulação. Segundo seus resultados, as membranas com tempo de evaporação de 15 segundos apresentaram uma permeabilidade de água pura de 850,6 L/m².bar.h e as membranas com 120 segundos de tempo de evaporação tiveram uma permeabilidade de água pura de 10,7 L/m².bar.h. Dessa forma, observa-se uma diminuição da permeabilidade da membrana com o aumento do tempo de evaporação do solvente. Isto se deve à

inversão de fase lenta durante a exposição da membrana ao ar e sua respectiva umidade, resultando na formação de uma camada superficial mais densa.

Segundo os estudos de LAI *et al.* (2015) membranas de PVDF com nanopartículas de argila que foram imersas imediatamente no banho de coagulação ou que tiveram exposição ao ar de 1 minuto apresentaram estruturas morfológicas semelhantes. Com o aumento do tempo de exposição ao ar, formaram-se membranas mais espessas e a profundidade e largura dos poros em forma de canais e os macroporos aumentaram (Figura 3.25). O mesmo ocorreu nos estudos de Hwang *et al.* (2011) em que se verificou que as membranas de PVDF com nanopartículas de argila expostas ao ar durante 60 segundos tinham poros maiores do que aqueles obtidos nas membranas expostas durante 30 segundos. LAI *et al.* (2015) observaram que este fenômeno pode ser influenciado pelo tipo de solvente utilizado. Em seus estudos LAI *et al.* (2015) utilizaram o N-Metil Pirrolidona (NMP) que é um solvente relativamente não volátil. Dessa forma, quando as membranas são expostas ao ar por um curto período de tempo (0 ou 1 minuto) a evaporação do solvente não é significativa, não alterando a morfologia interna da membrana. No caso das membranas que foram expostas ao ar por períodos mais longos, LAI *et al.* (2015) atribuíram as mudanças morfológicas das membranas ao fato que o vapor de água do ar foi absorvido pela solução polimérica, alterando suas características termodinâmicas, ocorrendo inicialmente à inversão de fase por indução de vapor.

Figura 3.25 – Imagens de MEV da seção transversal de membranas de PVDF/nanopartículas de argila com diferentes tempos de exposição ao ar antes do banho de coagulação

Fonte: Adaptado de (LAI *et al.*, 2015)

A umidade do ar durante o espalhamento da membrana influencia na taxa de inversão de fase por indução de vapor. Segundo os estudos de LAI *et al.* (2015), as membranas sintetizadas em ambientes com alta umidade (Figura 3.26) geram membranas mais grossas e com a camada superficial mais densa, pois a alta umidade favorece o processo de inversão de fase por indução de vapor induzindo o início da precipitação antes da imersão no banho de coagulação.

Figura 3.26 – Imagens de MEV da seção transversal de membranas de PVDF/nanopartículas de argila com diferentes exposição de umidade do ar

Fonte: Adaptado de (LAI *et al.*, 2015)

3.5 MEMBRANAS DE FLUORETO DE POLIVINILIDENO (PVDF)

O fluoreto de polivinilideno (PVDF) é um polímero semicristalino, com massa molar da ordem de 10^5 g.mol^{-1} , sua temperatura de transição vítrea é de $-39 \text{ }^\circ\text{C}$, enquanto sua temperatura de fusão é de $160 \text{ }^\circ\text{C}$ e temperatura de decomposição térmica de $316 \text{ }^\circ\text{C}$. A cadeia polimérica é formada por 2000 unidades de repetição do monômero representado na Figura 3.27. As energias de ligação de C–F, C–H e C–C são respectivamente $453,0 \text{ kJ/mol}$; $414,5 \text{ kJ/mol}$ e $347,5 \text{ kJ/mol}$. A disposição da cadeia polimérica principal (–C–C–) cercada simetricamente por átomos de flúor e hidrogênio confere ao PVDF uma excelente estabilidade mecânica, térmica e química (LIU *et al.*, 2011b).

Figura 3.27 – Estrutura química do monômero de PVDF

Um resumo das propriedades do PVDF, comercializado para fabricação de membranas, dos dois principais fabricantes mundiais (Solvay e Arkema Inc., que anteriormente era conhecida como Atofina Chemicals Inc. ou Atochem Elf) é apresentado na Tabela 3.10.

Tabela 3.10 – Propriedades do PVDF dos dois principais fabricantes

	Kynar 760/761	Kynar 740	Kynar 461/301F	Kynar HSV900	Kynar flex 2801	Solef 1015	Solef 6010	Hylar 460/461
Fornecedor	Atofina Chemicals	Elf Atochem	Arkema Inc.	Arkema Inc.	Arkema Inc.	Solvay	Solvay	Solvay
Tipo de Polímero	Homopolímero	Homopolímero	Homopolímero	Homopolímero	Copolímero	Homopolímero	Homopolímero	Homopolímero
Propriedades Físicas								
Mn/Mw	440.000	254.000	-	-	-	573.000	322.000	540.000
Densidade (g/mL)	1,77-1,79	1,77-1,79	1,75-1,77	1,77-1,79	1,76-1,79	-	1,78	1,76
Viscosidade de Derretimento (KPS) @ 100 s ⁻¹ e 232°C	23-29	15-23	23-30	32-54	23-27	-	-	26
Absorção de Água	0,01-0,03	0,01-0,03	0,02-0,04	0,01-0,03	0,03-0,05	<0,04	<0,04	0,02
Ensaio mecânico @ 23°C, 50mm/min								
Tensão de Tração no Escoamento (MPa)	45-55	45-55	34-52	45-55	20-34	53-57	53-57	48
Tensão de Tração de Ruptura (MPa)	34-55	34-5	31-48	34-55	17-34	35-50	35-50	41
Alongamento no Escoamento (%)	5-10	5-10	10-15	5-10	10-20	5-10	5-10	10
Alongamento de Ruptura (%)	50-200	50-200	50-250	50-200	200-400	20-50	20-50	100
Módulo de elasticidade (MPa)	1379-2310	1379-2310	1034-1379	1379-2310	551-896	2200	2400	1310
Estabilidade Térmica								
Ponto de fusão (°C)	165-172	165-172	155-160	162-172	140-145	173	173	160
Ponto de solidificação (°C)	-	-	-	-	-	140	138	132
Temperatura de transição vítrea, T _g (°C)	-40/-38	-40/-38	-40/-38	-40/-38	-41/-39	-30	-32	-39
Estabilidade térmica, perda de massa 1 wt%/no ar (°C)	375	375	375	375	375	375-400	400	375
Coeficiente linear de expansão térmica 10-6/°C	66-80	66-80	50-70	66-80	70-103	120-140	120-140	126

Fonte: Adaptado de (LIU *et al.*, 2011b)

- Estabilidade mecânica

O grau de cristalinidade do PVDF pode variar entre 35% e 70%. O PVDF comercial geralmente contém 59,4% em massa de flúor e 3% em massa de hidrogênio e é produzido por polimerização em emulsão ou suspensão, usando iniciadores de radicais livres, formando uma unidade de repetição de $-\text{CH}_2\text{-CF}_2-$. O arranjo espacial dos grupos CH_2 e CF_2 ao longo da cadeia polimérica influenciam a sua estrutura cristalina e pode contribuir para as propriedades do PVDF ligadas a estas. Geralmente, a cristalinidade do polímero e a morfologia da membrana são fatores importantes para determinar as propriedades de resistência mecânica e resistência ao impacto das membranas (LIU *et al.*, 2011b).

Comparando o PVDF com outros polímeros cristalinos como polietileno, polipropileno, nylons, politetrafluoretileno, o PVDF possui a maior resistência à tração, flexão, compressão, rigidez, dureza e resistência ao impacto (THÜRMER, 2010).

- Estabilidade térmica

Fluoropolímeros são, geralmente, mais estáveis do que polímeros constituídos apenas por hidrocarbonetos. A alta eletronegatividade dos átomos de flúor da cadeia polimérica e a alta energia de dissociação da ligação C–F proporcionam uma alta estabilidade térmica aos fluoropolímeros. A degradação térmica do PVDF se dá em duas etapas. Primeiro ocorre a de-hidrofluoração, isto é, perda do fluoreto de hidrogênio (HF), seguida pela formação das ligações duplas carbono-carbono ($-\text{C}=\text{C}-$) ou reticulação do polímero (Figura 3.28). A Tabela 3.11 compara a estabilidade térmica do PVDF com a de outros polímeros frequentemente utilizados na síntese de membranas (LOVINGER e REED, 1980).

Figura 3.28 – Diagrama esquemático do mecanismo de de-hidrofluoração do PVDF (a) formação de ligações duplas na cadeia e (b) reticulação do polímero

Fonte: (LIU *et al.*, 2011b)

Tabela 3.11 – Estabilidade térmica do PVDF comparada aos outros polímeros

Estabilidade Térmica	Poli(fluoreto de vinilideno) PVDF	Polipropileno PP	Polietileno o PE	Politetrafluoretileno PTFE	Polisulfona a PS	Poliéter sulfona PES	Poli-imida PI
Ponto de Fusão (°C)	140-170	130-170	118-146	310-385		340-390	350-390
Temperatura de transição vítrea (°C)	-41/-38	2,0/10	-118/-127		185	225	120/370
Estabilidade Térmica, perde de massa de 1% em ar (°C)	375					400	
Coefficiente de dilatação térmica linear (10 ⁻⁶ /°C)	50-130 ou 120-140	140-180		14-250	28,8-103	55	55

Fonte: Adaptado de (LIU *et al.*, 2011b)

○ Resistência química

O PVDF, geralmente, possui excelente estabilidade química para uma ampla gama de produtos, tais como halogênicos, oxidantes e ácidos inorgânicos, bem como para solventes aromáticos, alifáticos e clorados. Porém, a excelente estabilidade química não é válida para soluções de base forte, ésteres e cetonas. Há muitos fatores que podem afetar a resistência química do PVDF, incluindo o tempo de exposição, as concentrações químicas, temperatura, pressão, frequência dos ciclos de contato e tipo de estresse mecânico imposto (HASHIM, LIU e LI, 2011).

O PVDF pode ser considerado como um polímero puro, o que o torna um candidato biocompatível. Ao contrário de outros polímeros cristalinos, o PVDF apresenta compatibilidade termodinâmica com outros polímeros, tais como polimetacrilato de metila (PMMA) em uma ampla faixa de composições de mistura, o que pode ser útil

para a fabricação de membrana com determinadas propriedades desejadas (MIJOVIC, LUO e HAN, 1982). Além disso, o PVDF pode ser quimicamente modificado para obter algumas funções específicas, e pode ser reticulado quando submetido à radiação de elétrons ou radiação gama ((STENGAARD, 1988), (LIU, ZHU e XU, 2006) e (DARGAVILLE *et al.*, 2003)).

O PVDF tornou-se um dos polímeros mais populares para fabricação de membranas de microfiltração (MF) e ultrafiltração (UF), devido as suas excelentes propriedades como alta resistência mecânica, alta resistência química, tolerância ao cloro, estabilidade térmica, biocompatibilidade, resistência ao ataque ultravioleta e raio-gama, propriedades piro e piezoelétrica, baixa constante dielétrica, baixa energia de superfície, além da sua competitividade comercial em comparação com outros materiais poliméricos. Dessa forma, o PVDF tem sido amplamente aplicado em muitas áreas de membranas, como a destilação, absorção, célula de combustível, separação de gás, pervaporação, purificação de água, tratamento de efluentes e na indústria petroquímica ((ZHAO *et al.*, 2008), (LIU *et al.*, 2007) e (THÜRMER, 2010)).

A utilização do processo de inversão de fases, para a síntese de membranas de PVDF, é limitada devido às características de simetria da cadeia polimérica do PVDF, este possui uma polaridade que influencia na sua solubilidade, devido a sua propriedade polar, no qual os grupos $-CF_2-$ e $-CH_2-$ se arranjam alternativamente formando dipolos. O PVDF pode ser dissolvido em alguns solventes polares conforme apresentado na Tabela 3.12 ((BOTTINO *et al.*, 1988), (BOTTINO, CAPANNELLI e COMITE, 2005) e (THÜRMER, 2010)).

Comparando com outros polímeros, como a polisulfona (PSU), a polietersulfona (PES) e a poliimida (PI), o PVDF é relativamente mais hidrofóbico, embora sua hidrofobicidade não seja tão alta como a do polipropileno (PP) e do politetrafluoretileno (PTFE). Desta forma, as membranas de PVDF têm algumas limitações relacionadas ao fluxo de permeado e o fenômeno de depósito interno e externo quando aplicadas para tratamento de água, esgoto e misturas aquosas. Isto ocorre, pois membranas hidrofóbicas têm baixa energia de superfície e grandes ângulos de contato com a água, de modo que o fluxo de permeado é menor em comparação com aqueles de membranas hidrofílicas ((ZHAO *et al.*, 2008) e (LIU *et al.*, 2007)).

Tabela 3.12 – Parâmetros de solubilidade de Hansen e ponto de ebulição dos solventes utilizados para a síntese de membranas de PVDF solventes

Solventes	Parâmetro de Dispersão δ_{dP} (MPa^{1/2})	Parâmetro de Polaridade δ_{pP} (MPa^{1/2})	Parâmetro de Pontes de Hidrogênio δ_{hP} (MPa^{1/2})	Parâmetro de Solubilidade Total δ_{tP} (MPa^{1/2})	Ponto de Ebulição (°C)
N, N-dimetilacetamida (DMAc)	16,8	11,5	10,2	22,7	165
N, N-Dimetilformamida (DMF)	17,4	13,7	11,3	24,8	153
Dimetilsulfóxido (DMSO)	18,4	16,4	10,3	26,7	189
Hexamethyl Fosforamida (HMPA)	18,4	8,6	11,3	23,2	232,5
N-Metil-2-pirrolidona (NMP)	18	12,3	7,2	22,9	202
Tetrametilureia (TMU)	16,8	8,2	11,1	21,7	176,5
Trietila fosfato (TEP)	16,8	11,5	9,2	22,3	215,5
Fosfato de trimetila (TMP)	16,8	16	10,2	22,3	197,2
Acetona (Ac)	-	-	-	-	56,1
Tetrahydrofurano (THF)	-	-	-	-	65

Fonte: Adaptado de (LIU *et al.*, 2011b)

3.5.1 Modificação da membrana polimérica de Fluoreto de Polivinilideno (PVDF)

Apesar das vantagens apresentadas anteriormente, ainda existem algumas limitações relacionadas à utilização do PVDF para a fabricação de membranas, o que restringe novos desenvolvimentos e aplicações destas, especialmente nas áreas de purificação e separação de sistemas de solução aquosa, como a produção de água potável, tratamento de efluentes e bioseparação. Destaca-se a baixa molhabilidade da membrana e consequentemente um baixo fluxo de água permeada, devido à energia de superfície do PVDF, $-\text{CF}_2-$ e $-\text{CH}_2-$, respectivamente 25 mN/m, 18 mN/m, que é muito baixa, e a tensão superficial crítica ($\gamma_c=31\text{mN/m}$). Além disso, devido à forte natureza hidrofóbica do PVDF as membranas são mais suscetíveis à perda de desempenho por depósitos durante o tratamento de soluções aquosas contendo MON (LIU *et al.*, 2011b).

Uma das principais razões para a fixação da MON na membrana hidrofóbica de PVDF é que quase não há interações de ponte de hidrogênio na camada limite entre a interface da membrana e a água. A repulsão das moléculas de água pela superfície hidrofóbica é um processo espontâneo com uma entropia crescente e, portanto, as moléculas da MON têm uma tendência a adsorver na superfície da membrana e dominar a camada limite. Em contraste, a membrana hidrofílica possui uma tensão superficial alta e é capaz de formar pontes de hidrogênio com as moléculas de água para reconstruir um fino contorno de água entre a membrana e a solução, o que impede a adsorção e a deposição de contaminantes hidrofóbicos sobre a sua superfície, reduzindo assim o depósito ((BRANT e CHILDRESS, 2004), (DU *et al.*, 2009) e (KANG e CAO, 2014)).

Com base no princípio de que a hidrofilicidade é um pré-requisito para minimizar a ocorrência de depósitos, vários métodos de modificação de membrana têm sido explorados nos últimos anos, para adaptar a engenharia da superfície da membrana de PVDF, ou seja, incorporar nas membranas hidrofóbicas convencionais, propriedades hidrofílicas (ZHAO *et al.*, 2008). Estes métodos são geralmente classificados em modificação da superfície (enxerto, tratamento de plasma,

revestimento, adsorção, modificação por reação química e física) e modificação pelo uso de aditivo na solução polimérica (BET-MOUSHOUL *et al.*, 2016).

○ Modificação da superfície

A modificação da superfície é feita pelo revestimento ou enxerto (do inglês *grafting*) de uma camada funcional na superfície da membrana já sintetizada, onde a maioria das modificações ocorre na parte superior e/ou inferior da superfície, excluindo os poros do interior da membrana, devido à limitada capacidade de difusão dos agentes modificadores (ZHAO *et al.*, 2008). A Figura 3.29 apresenta o esquema da modificação de superfície.

Figura 3.29 – Esquema da modificação da superfície de membrana de PVDF

Fonte: Adaptado de (LIU *et al.*, 2011b) e (BHATTACHARYA e MISRA, 2004)

A técnica de revestimento da superfície consiste no revestimento ou na deposição, através de adsorção física, reticulação ou sulfonação, de uma fina camada funcional na superfície da membrana. A camada funcional pode ter propriedades hidrofílica e/ou ser negativamente carregada. O revestimento da superfície é a técnica mais simples utilizada para melhorar a hidrofiliabilidade da superfície das membranas de PVDF. O principal problema da cobertura da superfície é a instabilidade da camada de revestimento, que pode ser danificada ao longo do processo de limpeza, devido à interação física de adsorção, entre a membrana e a camada de revestimento, relativamente fraca. Em alguns estudos, tratamentos químicos, como sulfonação, foram utilizados para fixar a camada de revestimento ((KUO *et al.*, 2003) e (DU *et al.*, 2009)).

Na técnica de enxerto de superfície as cadeias ou camadas enxertadas são imobilizadas sobre a superfície da membrana através de interações das ligações covalentes, o que evita a degradação das cadeias enxertadas e proporciona uma estabilidade química de longo prazo. Dessa forma, o enxerto de superfície pode resolver completamente o problema de instabilidade da camada depositada através do revestimento da superfície. O enxerto de superfície pode ser ativado através de descarga de plasma, irradiação com ultravioleta (UV), ozônio, feixe de elétrons e polimerização controlada ((BHATTACHARYA e MISRA, 2004) e (KATO *et al.*, 2003)).

○ Modificação pelo uso de aditivo na solução polimérica

Modificação pelo uso de aditivo na solução polimérica é a técnica mais prática e aplicável na produção em escala industrial. A membrana de PVDF hidrofílica com outras propriedades desejáveis pode ser obtida em uma única etapa e simultaneamente durante o processo de síntese da membrana, sem qualquer procedimento de pré-tratamento ou pós-tratamento, que normalmente é necessário nas técnicas de modificação de superfície. Como a modificação ocorre na preparação da solução polimérica, onde os aditivos são introduzidos (Figura 3.30), tanto a superfície como os poros internos da membrana podem ser modificados sincronizadamente por meio do efeito de sinergia entre o PVDF e os aditivos compatíveis (ZHAO *et al.*, 2008).

Figura 3.30 – Esquema da modificação da mistura de membrana de PVDF

Fonte: Adaptado de(BHATTACHARYA e MISRA, 2004)

Os aditivos hidrofílicos podem ser classificados em duas categorias: material polimérico e nanopartículas inorgânicas (KANG e CAO, 2014). Três principais tipos de aditivos foram introduzidos para modificar a membrana porosa de PVDF (Tabela 3.13):

Tabela 3.13 – Propriedades e desempenhos de membranas de PVDF modificadas pelo uso de aditivo na solução polimérica

Mistura	Membranas de PVDF	Fluxo de água pura (L/m ² h)	Rejeição	Recuperação do fluxo de água	Ângulo de contato (°)	Aditivos	Tipo de membrana
Original	PVDF Kynar-460, 20%	0,35 Lcm ⁻² min ⁻¹	0,106 μm ^a		80		
Modificado	PVP 7,5%	0,68 Lcm ⁻² min ⁻¹	0,22 μm ^a		78	PVP	plana
Original	PVDF 12,8%	9,25 (0,1 MPa)	83,34%				
Modificado	PVP 3%	440 (0,1 MPa)	77,24%			PVP	fibra oca
Original	PVDF 10%						
Modificado	PEG 2,5%	4x10 ³ mL/cm ² s	75~80% ^b			PEG	plana
Original	PVDF 19%	1,3 (1 bar)	55 ^c		80		
Modificado	PMMA 5%	209±120 (1 bar)	38±19 ^c		68	PMMA	plana
Original	PVDF 18%	31,8 (276 kPa)	~20% ^d				
Modificado	P(MMA-r-POEM) 2%	48,2-166,2	~20% ^d			P(MMA-r-POEM)	plana
Original	PVDF 16%	106,3					
Modificado	P(MMA-r-POEM) 3,2%	693,0	128 nm ^e	86,60%	15s ^f	P(MMA-r-POEM)	fibra oca
Original	PVDF 18%				89,9		
Modificado	PVDF-g-POEM 2%				53,5	PVDF-g-POEM (via ATRP)	plana
Original	PVDF 18%						
Modificado	PVDF-g-PMMA 2%	507-29,0				PVDF-g-PMMA (via ATRP)	plana
Original	PVDF	10 (0,1 bar)	63-97 nm				
Modificado	PVDF-g-PTMSPMA	80-100 (0,1 bar)	130-175 nm			PVDF-g-PTMSPMA (via ATRP)	plana
Original	PVDF	~160 ^g			124		
Modificado	PVDF-g-PEGMA	360 ^g	0,5 μm ^h		34	PVDF-g-PEGMA (via RAFT e pós tratamento térmico)	plana
Original	PVDF 10%	~50 (0,1 MPa)	99% ^d	22%	92		
Modificado	HPE-g-MPEG 3%	~600 (0,1 MPa)	92% ^d	89%	49	HPE-g-MPEG	plana
Original	PVDF 12%, PT12-0-FW	310	0,2 μm ⁱ		72,5		
Modificado	TiO ₂ 2%, PT12-0-FW	300	0,125 μm ⁱ		68	TiO ₂	plana
Original	PVDF 15%	303	93% ^j		86,7		
Modificado	TiO ₂ /PVDF=0,3	331	95% ^j		81,1	TiO ₂	plana
Original	PVDF M3	~750	94,4% ^d	28,20%	85		
Modificado	PVDF-TiO ₂ M3 (Ti)	~750	88,8% ^d	80,50%	54,1	TiO ₂	plana
Original	PVDF 18%	~80	0,074 μm ^k		82,9		
Modificado	SiO ₂ sol 3%	301	0,099 μm ^k		53,4	SiO ₂	fibra oca
Original	PVDF 19%	52,0	95,50%	88,50%	83,6		
Modificado	Al ₂ O ₃ 2%	74,3	96,50%	91,50%	57,4	Al ₂ O ₃	plana

^a raio médio de poros da membrana medido pelo método de permeação de gás.

^b rejeição de 1% da solução aquosa de PVA 205 para membranas tratadas em água quente.

^c rejeição de 5% da solução aquosa de PGE 35.000.

^d rejeição da solução de BSA com o peso molecular 67.000.

^e partículas de carbono acima de 128nm que podem ser rejeitadas pela membrana.

^f o ângulo de contato da superfície interna da fibra oca #7 gotas de 82° a 0° em 15 s.

^g permeação de 1 g/L de solução de γ-globulina após 600s.

^h a média de tamanho de poro medido em Coulter Porometer II.

ⁱ a média de tamanho de poro medido por um fluxo de micro porometer.

^j rejeição de PEO MW 100.000.

^k raio médio de poros determinado pelo método de velocidade de filtração.

Fonte: Adaptado de (LIU *et al.*, 2011b)

- Polímeros hidrofílicos ou aditivos formadores de poros

Neste método o polímero hidrofílico é dissolvido na solução de PVDF. Os polímeros usados são polivinilpirrolidona – PVP; o polimetacrilato de metilo - PMMA, o álcool polivinílico – PVA, o polietileno glicol – PEG. Nota-se que estes polímeros são solúveis em água, dessa forma, eles serão lavados da matriz polimérica durante o processo de síntese da membrana ou operações subsequentes. A dificuldade deste método é a baixa compatibilidade entre os polímeros hidrofílicos e a matriz hidrofóbica criada pelo PVDF ((LIU *et al.*, 2009) e (KANG e CAO, 2014)).

- Copolímeros anfifílicos

Os aditivos anfifílicos possuem grupos hidrofílicos e grupos hidrofóbicos totalmente solúveis em água, capaz de interagir com o polímero de membrana hidrofóbica. As cadeias hidrofóbicas garantem a compatibilidade com o PVDF. Por outro lado, as cadeias hidrofílicas irão melhorar as características dos poros superficiais durante o processo de separação de fase, devido ao efeito de segregação, proporcionando uma superfície com cadeias hidrofílicas suportadas por uma estrutura hidrofóbica. Os polímeros anfifílicos mais utilizados são ((LIU *et al.*, 2009) e (KANG e CAO, 2014)):

- ✓ P(MMA-r-POEM) ou P(MMA-r-PEGMA): copolimerização radical (do inglês *radical polymerisation*) do polimetacrilato de metila - PMMA e polietilenoglicol-metacrilato de metil éter - POEM ou PEGMA;
- ✓ PVDF-g-POEM: copolimerização por enxerto (do inglês *grafting copolymerisation*) do POEM utilizando o próprio PVDF como inicializador. Os átomos de flúor da cadeia principal do PVDF são utilizados para iniciar a polimerização de monômeros hidrofílicos via polimerização radical por transferência de átomo (*atom transfer radical polymerisation* - ATRP);
- ✓ PVDF-g-PMAA: copolimerização por enxerto de polimetacrilato de tercbutila utilizando o próprio PVDF como inicializador via polimerização radical por transferência de átomo (ATRP), seguida de hidrólise;
- ✓ PVDF-g-PEGMA: PVDF é pré-ativado por ozônio para gerar peróxidos ou hidróxidos e, em seguida, PEGMA é enxertado via polimerização de transferência de cadeia por adição-fragmentação reversível (*reversible addition-fragmentation chain transfer polymerisation* - RAFT) utilizando 1-feniletil ditiobenzoato como o agente de transferência de cadeia.
- ✓ PVDF-g-PAAc: PVDF é pré-ativado por ozônio para gerar peróxidos ou hidróxidos e, em seguida, ácido poliacrílico (PAAc) é enxertado via polimerização de transferência de cadeia por adição-fragmentação reversível (RAFT) utilizando 1-feniletil ditiobenzoato como o agente de transferência de cadeia.

- ✓ PVDF-g-PAAc-b-PNIPAAM: PVDF-g-PAAc é funcionalizada por meio de polimerização de superfície em bloco iniciado com N-isopropilacrilamida (NIPAAM)
- ✓ PVDF-g-PTMASPMA: copolimerização por enxerto do 3-trimetoxissilil metacrilato de propilo (TMSPMA) utilizando o próprio PVDF como inicializador. Os átomos de flúor da cadeia secundária do PVDF são utilizados para iniciar a polimerização via polimerização radical por transferência de átomo (ATRP);
- ✓ HPE-g-MPEG: copolimerização por enxerto do metoxi-polietilenoglicol (MPEG) com poliéster hiper-ramificado (HPE). Posteriormente, o copolímero anfifílico (HPE-g-MPEG) é misturado com PVDF.

- Partículas inorgânicas:

Membranas compostas com nanopartículas inorgânicas apresentam uma abordagem interessante para melhorar a capacidade de separação, propriedades físico-químicas e antidepósito das membranas poliméricas. A introdução de nanopartículas inorgânicas em membranas de PVDF vem demonstrando ser uma forma eficaz de melhorar sua hidrofilicidade. Existem duas maneiras de introduzir as nanopartículas inorgânicas nas membranas de PVDF durante o processo de síntese: misturá-las no banho de coagulação ou na solução polimérica. As nanopartículas comumente incorporada nas membranas de PVDF são principalmente: Dióxido de titânio - TiO_2 ; Dióxido de silício ou sílica - SiO_2 ; Óxido de Alumínio - Al_2O_3 ; Dióxido de Zircônio - ZrO_2 ; Hidróxido de Magnésio – MgOH_2 ((LIU *et al.*, 2009) e (KANG e CAO, 2014)).

Analisando-se os dados da Tabela 3.13, de forma geral, verifica-se que a introdução de aditivos na solução polimérica melhora o fluxo de água pura, aumenta a porcentagem de recuperação do fluxo de água e diminui o ângulo de contato da membrana modificada. Na maioria dos casos, com exceção do P(MMA-POEM), HPE-g-MPEG e TiO_2 , a porcentagem de rejeição também melhora com a introdução dos aditivos.

A influência das nanopartículas inorgânicas (TiO_2 , SiO_2 e Al_2O_3) será melhor discutida no item 3.5.1.1.

3.5.1.1 *Uso de Nanopartículas Inorgânicas como aditivo na solução polimérica*

Atualmente a tendência é desenvolver novas membranas poliméricas modificadas incorporando nanopartículas durante o processo de síntese. Existem dois métodos principais utilizados: modificação pelo uso de nanopartículas na solução polimérica e a imersão da membrana porosa em uma suspensão aquosa de nanopartículas (BET-MOUSHOUL *et al.*, 2016)

Nos últimos anos, a adição de partículas inorgânicas nas soluções poliméricas, tornou-se um método atraente para a fabricação de membranas poliméricas. As pesquisas têm se concentrado na preparação de membranas compostas ou híbridas orgânico-inorgânico pela incorporação de partículas inorgânicas visando modificar as propriedades da membrana para várias finalidades. A incorporação de nanopartículas inorgânicas na modificação da solução polimérica tem melhorado o desempenho das membranas e suas propriedades, como por exemplo, hidrofiliabilidade, resistência ao depósito, propriedades mecânicas, aumento da permeabilidade e melhor controle das propriedades de superfície da membrana. Isto ocorre, porque as nanopartículas têm propriedades únicas (eletrônicas, magnéticas, ópticas, térmicas e estabilidade mecânica), e em certa medida devido ao seu tamanho pequeno, atividade forte e grande área de superfície. Em comparação com revestimento e enxerto de superfície e mistura de polímeros na solução polimérica, a mistura de nanopartículas inorgânicas aumenta mais a resistência mecânica das membranas de PVDF. A dispersão uniforme das nanopartículas na matriz é a etapa crucial para a preparação de membranas híbridas orgânico-inorgânico (YAN *et al.*, 2006).

Um dos maiores problemas da técnica de adição de partículas inorgânicas nas soluções poliméricas é o fenômeno de aglomeração. A aglomeração causa a instabilidade da solução polimérica no espalhamento e uma distribuição não uniforme das partículas nas membranas. Este fenômeno causa alteração da topografia da membrana, da microestrutura, do desempenho, do potencial de redução da capacidade de antedepósito. O fenômeno de aglomeração é devido às características das nanopartículas (como tamanho pequeno e elevada energia superficial), além da incompatibilidade com o polímero hidrofóbico. Para minimizar este problema, a dispersão das nanopartículas é normalmente obtida por forte

agitação mecânica ou sonificação das nanopartículas. Porém, o efeito pode ser limitado para altas concentrações de nanopartículas (KANG e CAO, 2014).

Os materiais inorgânicos que podem ser misturados com PVDF incluem sílica (SiO_2), óxido de zinco (ZnO), dióxido de zircônio (ZrO_2), óxido de ferro magnetita (Fe_3O_4), dióxido de titânio (TiO_2), óxido de alumínio (Al_2O_3), sulfeto de cádmio (CdS), nanopartículas poliméricas e alguns sais inorgânicos, como sais de lítio ((YAN *et al.*, 2006) e (CAO *et al.*, 2006)).

Estudos de BOTTINO *et al.* (2001), BOTTINO *et al.* (2002) e LIN *et al.* (2003) tem mostrado que a proporção ótima de partículas inorgânicas nas membranas de SiO_2 -PVDF, ZrO_2 -PVDF, e LiClO_4 -PVDF é de 0,2, 1,0 e 0,128, respectivamente. A morfologia e elasticidade destas membranas são significativamente afetadas pela massa de materiais inorgânicos adicionados (YAN *et al.*, 2006).

A presença de partículas de TiO_2 nas membranas de PVDF resulta na melhoria da resistência mecânica com uma pressão e temperatura elevada, comparadas às membranas puras de PVDF (EBERT *et al.*, 2004). Nos estudos de CAO *et al.* (2006), membranas de PVDF e TiO_2 /PVDF foram sintetizadas utilizando o método de inversão de fase. A permeabilidade da membrana composta TiO_2 /PVDF melhorou 26,6% comparada à membrana simples de PVDF e de acordo com as análises de microscopia de força atômica (*Atomic Force Microscopy* - AFM) e microscopia eletrônica de varredura (MEV do inglês *Scanning Electron Microscopy* – SEM) o tamanho médio dos poros diminuiu, assim como a rugosidade na superfície. A análise de difração de raios X (XRD) sugeriu que as nanopartículas de TiO_2 tiveram forte efeito sobre a cristalização das moléculas de PVDF. Conclui-se também que quando nanopartículas de TiO_2 são dispersas em membranas de PVDF, a hidrofiliabilidade melhora, melhorando consequentemente o fluxo e mitigando o problema de depósito das membranas.

Partículas de Al_2O_3 têm recebido muita atenção devido a sua estabilidade, disponibilidade, resistência mecânica, atividade de superfície, elevada capacidade de adsorção e enriquecimento da superfície da membrana devido ao grupo funcional hidróxido de alumínio, que pode melhorar a hidrofiliabilidade e resistência ao depósito da membrana. No entanto, a maior parte dos trabalhos concentrou-se na mistura física de Al_2O_3 , como aditivo, que mostra um problema potencial na dispersão das

partículas na solução polimérica, mesmo em baixas concentrações. A segregação das partículas de Al_2O_3 , que pode ocorrer durante a preparação, resulta em um baixo desempenho das membranas (LIU, ABED e LI, 2011a). YAN *et al.* (2006) sintetizaram membranas compostas Al_2O_3 -PVDF utilizando o processo de inversão de fases. Segundo seus estudos, a adição de nanopartículas de Al_2O_3 não afetou o tamanho dos poros, o número de poros, ou a formação de cristais das membranas de PVDF. Embora a morfologia da superfície da membrana tenha sido alterada pelo aumento da rugosidade da superfície, isto não teve efeitos negativos sobre o desempenho da permeabilidade e antidepósito. O aumento do fluxo de permeado da membrana modificada foi atribuído a um aumento na hidrofiliabilidade da superfície e da área de filtração efetiva, resultando em um melhor desempenho antidepósito. Os resultados de YAN *et al.* (2006) apresentaram uma diminuição do ângulo de contato quando nanopartículas de Al_2O_3 foram adicionadas. A membrana PVDF, com 0% de Al_2O_3 teve um ângulo de contato de 84° , este diminuiu para 68° , 57° e 59° respectivamente para as membranas com 1%, 2% e 4% (em relação à massa de polímero) de Al_2O_3 . A melhora na resistência à tração e ruptura por alongamento foi de mais de 50% nas membranas com 2% de partículas de Al_2O_3 . Além disso, a taxa de declínio de fluxo (definido como o fluxo da membrana no momento de fluxo constante no tempo dividido pelo fluxo inicial da membrana) foi de apenas 18,2% com uma pressão transmembrana de 0,1 MPa.

Recentemente, muitas pesquisas são dedicadas à investigação do efeito das partículas de SiO_2 no desempenho das membranas de ultrafiltração de PVDF, pois o SiO_2 possui boa resistência química e compatibilidade com solventes orgânicos. A viscosidade da solução polimérica PVDF/NMP aumenta com o aumento da concentração de partículas de SiO_2 adicionadas na solução, o que pode ser atribuído à forte interação entre o solvente e os grupos silanol. As propriedades hidrofílicas das membranas de ultrafiltração de PVDF e resistência mecânica também foram melhoradas pela incorporação de partículas de SiO_2 na membrana (BOTTINO *et al.*, 2001).

EFOME *et al.* (2015) sintetizaram membranas planas de PVDF- SiO_2 pelo método de inversão de fase, avaliando as seguintes concentrações de SiO_2 : 1%, 2 %, 4 %, 6 % , 7 %, 8 %, 10 % em relação à massa da solução polimérica. Seus resultados demonstram que o fluxo máximo foi observado nas membranas com 7% em massa

de nanopartículas, com um fluxo médio de cerca de 3 kg/m²h, que representa 4 vezes mais do que o obtido para a membrana de PVDF pura. A rejeição de sais foi de mais de 99,98%, demonstrando-se adequada para membranas de dessalinização. Todas as membranas modificadas apresentaram um aumento no tamanho do poro em comparação com a membrana pura de PVDF. A morfologia da membrana composta mostrou uma morfologia assimétrica com uma camada com macrovazios e poros em formado de canais e a outra camada esponjosa.

No entanto, uma vez que este ainda é um tema relativamente novo, os mecanismos detalhados de como nanopartículas inorgânicas influenciam na formação da membrana, particularmente durante o processo de inversão de fase, permanecem obscuros (LIU *et al.*, 2011b).

3.5.1.2 *Considerações sobre Nanopartículas Inorgânicas de Argila*

A bentonita é um material constituído essencialmente por argilominerais do grupo das esmectítas (montmorilonita, saponita e hectorita), que são os tipos mais comuns de argila utilizados para a formação de nanocompósito ((PRICI *et al.*, 2010) e (DNPM, 2011)). As bentonitas caracterizam-se por apresentar (DNPM, 2011):

- Partículas muito finas;
- Elevada carga superficial;
- Alta capacidade de troca catiônica;
- Elevada área superficial;
- Inchamento quando em presença de água.

A montmorilonita (MMT) possui camadas compostas por SiO₂ (30% a 70%), Al₂O₃ (10% a 40%), e H₂O (5% a 10%). A estrutura da MMT se caracteriza por uma camada central octaédrica de alumínio-hidroxila entre duas camadas tetraédricas de silicato, que são unidas por grupos -OH (Figura 3.31). O cristal da MMT forma-se alternando cátions e cargas negativas em camadas de silicato na proporção de 2:1 (PRICI *et al.*, 2010). Sua espessura é de cerca de 1 nm e sua largura e comprimento é da ordem de 100, 200 nm ((LAI *et al.*, 2014) e (PRASANTH *et al.*, 2013)).

Figura 3.31 – Esquema da estrutura da montmorilonita

Fonte: Adaptado de (LAI *et al.*, 2014)

As principais propriedades que motivam o uso de argila na tecnologia de nanocompósitos polímero-argila são (PRICI *et al.*, 2010):

- Sua capacidade de expansão, com o consequente potencial de receber grandes moléculas, como polímeros, entre suas camadas (intercalação química).
- Equilíbrio entre a força, rigidez e flexibilidade. A este respeito, cada plaqueta de argila pode ser considerada como um polímero inorgânico rígido, com uma massa molar ($1,3 \times 10^8$) maior do que a dos polímeros comerciais típicos. Assim, a tecnologia de nanocompósitos polímero-argila com baixas concentrações de argila (por exemplo, 5% em massa), pode atingir as mesmas propriedades finais dos compósitos convencionais.
- Abundância natural elevada e, portanto, um baixo custo. As argilas estão presentes na natureza, e constituem matérias-primas relativamente baratas com pouca limitação de oferta.

O uso de argila na tecnologia de nanocompósitos polímero-argila pode ser considerado uma técnica importante para produzir materiais nanocompósitos de polímeros inorgânicos, uma vez que através da adição de concentrações menores que 10%, em massa de polímero, as propriedades mecânica, térmica, óptica e elétrica do polímero podem ser melhoradas (MA *et al.*, 2012).

Dependendo das forças das interações interfaciais entre a matriz polimérica e o silicato, três diferentes tipos de nanocompósitos são termodinamicamente aceitáveis (Figura 3.32) (ANADÃO, WIEBECK e VALENZUELA-DÍAZ, 2011):

- nanocompósitos intercalados: alternam-se camadas entre argila e polímero, onde a inserção da matriz polimérica na estrutura do silicato ocorre de forma regular cristalograficamente;
- nanocompósitos intercalados e floculados: é igual aos nanocompósitos intercalados, porém, as camadas de silicato estão floculadas devido à interação entre os grupos hidroxilas do silicato;
- nanocompósitos esfoliados (delaminados): as camadas individuais da argila são randomicamente separadas em uma matriz polimérica contínua.

Figura 3.32 – Tipos de nanocompósitos termodinamicamente aceitáveis

Fonte: Adaptado de (ANADÃO, WIEBECK e VALENZUELA-DÍAZ, 2011)

3.5.1.3 *Uso de Nanopartículas Inorgânicas de Argila como aditivo na solução polimérica*

A Tabela 3.14 apresenta um resumo de algumas pesquisas de modificação de membrana com adição de nanopartículas de argila.

Tabela 3.14 – Membranas modificadas com nanopartículas de argila

	ANADÃO <i>et al.</i> (2010)	MONTICELLI <i>et al.</i> (2006)	MA <i>et al.</i> (2012)	GHAEMI <i>et al.</i> (2011)	MIERZWA <i>et al.</i> (2013)
Polímero	PSU	PSU	PSU	PES	PES
Concentração de polímero	25%	25%	13,50%	20%	18%
Solvente	NMP	NMP	DMAc	DMF	NMP
Concentração de argila	0,5% e 3% (solução)	2% e 5% (solução)	1% a 6% (polímero)	0,5% a 10% (solução)	1% a 5% (polímero)
Formador de Poros			6g de PEG400	2% de PVP (solução)	
Espessura		350 µm	200 µm	250 µm	60 µm
Fluxo de Permeado		aumentou	aumentou	aumentou	aumentou
Rejeição		aumentou	diminuiu	aumentou	pouca diferença
Hidrofilicidade	aumentou	pouca diferença	pouca diferença	aumentou	diminuiu
Porosidade			aumentou		não teve efeito
Resistência Mecânica	aumentou	diminuiu	diminuiu	pouca diferença	
Estabilidade Térmica	aumentou			aumentou	

MA *et al.* (2012), ANADÃO *et al.* (2010) e MONTICELLI *et al.* (2006) estudaram os efeitos da adição de nanopartículas de argila em membranas de polisulfona (PSU) aplicadas a tratamento de água.

ANADÃO *et al.* (2010) estudaram os efeitos da adição de montmorilonita de sódio em relação à morfologia, hidrofilicidade e propriedades térmicas e mecânicas das membranas de PSU, não realizando estudos de fluxo de permeado de água. A concentração de argila variou de 0,5% e 3% (em relação à massa da solução) de montmorilonita de sódio na solução polimérica de PSU (25% em relação à massa da solução) e N-metil-pirrolidona (NMP) e as membranas foram sintetizadas pelo processo de inversão de fases.

Os resultados de raios X, microscopia eletrônica de transmissão (MET do inglês *Transmission Electron Microscopy* - TEM) e de microscopia eletrônica de varredura (MEV) de ANADÃO *et al.* (2010) demonstraram que a membrana possui boa dispersão das partículas de minerais de argila na matriz de PSU e formou-se uma estrutura complexa parcialmente intercalada/esfoliada.

Segundo ANADÃO *et al.* (2010), a estabilidade térmica das membranas compostas melhorou, uma vez que as temperaturas iniciais e finais de degradação aumentaram. As membranas puras de PSU apresentaram temperaturas de 449°C e 538°C respectivamente para início e fim da deformação. Já as membranas com 3% (em massa) de montmorilonita de sódio, por exemplo, apresentaram temperaturas de 478°C para início e 658°C para fim da deformação. Os autores atribuíram este aumento da estabilidade térmica às camadas de argila mineral, que criam barreiras, dificultando a difusão do oxigênio para os nanocompósitos e também pelo efeito de labirinto destas camadas dispersas na matriz de PSU que atrasa a volatilização.

Os ensaios de tração de ANADÃO *et al.* (2010) mostraram que tanto o alongamento de ruptura e a resistência à tração das membranas compostas melhoraram. A membrana com 3% (em massa) de montmorilonita de sódio, por exemplo, teve uma melhora em torno de 15% no alongamento de ruptura e 25% a resistência à tração.

ANADÃO *et al.* (2010) avaliaram a hidrofiliicidade das membranas através de análises de ângulo de contato. Os resultados mostraram que o ângulo de contato diminuiu com o aumento da concentração de montmorilonita de sódio. Desta forma, concluiu-se que a adição de nanopartículas de montmorilonita de sódio contribui para a formação de membranas mais hidrofílicas.

MONTICELLI *et al.* (2006) estudaram membranas polimérica de PSU modificadas por três tipos de nanopartículas de argila (Cloisite Na⁺, Cloisite 30B e Cloisite 93A). Foram adicionados 2% e 5% (em massa de solução) de nanopartículas de argila na solução polimérica de PSU (25% em peso de solução) e N-metil-pirrolidona (NMP) e as membranas foram sintetizadas pelo processo de inversão de fases.

Os resultados de MEV, de MET e raios X de MONTICELLI *et al.* (2006) revelaram que Cloisite 30B teve uma dispersão nanoscópica na estrutura polimérica da membrana, enquanto Cloisite Na⁺ e Cloisite 93A tenderam a aglomerar-se na matriz polimérica da membrana, o que foi agravado com o aumento da concentração de argila. Esta diferença na incorporação da argila na estrutura da membrana afeta profundamente o seu fluxo e suas propriedades de retenção. As membranas com Cloisite 30B apresentam morfologia muito porosa, o que proporciona maior fluxo de permeado de água pura, porém menor rejeição. O fluxo de permeado de água pura das membranas com 2% e 5% de Cloisite 30B foi respectivamente de 192,02 L m⁻²

h^{-1} e $226,71 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$. Porém a capacidade de rejeição a Dextran foi de 20,6% e 0% respectivamente para 2% e 5% de Cloisite 30B. Por outro lado, às membranas com Cloisite Na^+ tiveram comportamento inverso. O fluxo de permeado de água pura e a capacidade de rejeição a Dextran foram, respectivamente, de $1,07 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ e 92,2% para 2% de Cloisite Na^+ e $0,49 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ e 76,7% para 5% de Cloisite Na^+ . Porém, comparado com a membrana pura de PSU (capacidade de rejeição de 2% e fluxo de permeado de água pura de $0,58 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$), com exceção à membrana com 5% de Cloisite Na^+ , todas as membranas apresentaram um melhor desempenho.

Analisando os resultados de ângulo de contato MONTICELLI *et al.* (2006) verificaram que apenas a membrana com Cloisite 30B teve uma variação significativa de ângulo de contato (70° e 64° respectivamente 2% e 5% de Cloisite 30B) comparada à membrana pura de PSU (80°). Os autores acreditam que a adição de Cloisite Na^+ e Cloisite 93A não melhorou a hidrofiliabilidade das membranas devido à dispersão ruim destes tipos de argila na estrutura polimérica da membrana.

MONTICELLI *et al.* (2006) também estudaram as propriedades mecânicas das membranas compostas. Observaram um aumento no módulo de Young para todas as membranas compostas quando comparadas à membrana pura de PSU e este aumento no módulo de elasticidade foi proporcional ao aumento da concentração de argila. Por outro lado, todas as membranas compostas apresentaram menor resistência à tração e a tensão de ruptura quando comparada à membrana pura de PSU. Esta piora nas propriedades mecânicas foi inversamente proporcional à concentração de argila.

MA *et al.* (2012) estudaram o efeito de seis concentrações (1% a 6% em massa de polímero) de argila na membrana polimérica de PSU. As membranas foram sintetizadas pelo processo de inversão de fases e a solução polimérica foi preparada com 13,5% (em massa de solução) de PSU, Dimetil acetamida (DMAc) foi utilizado como solvente e 6g de PEG400 foram adicionados a todas as soluções como formador de poro.

Os resultados de MEV de MA *et al.* (2012) mostraram que as membranas possuem morfologia assimétrica com uma camada superficial densa e uma camada inferior porosa. A camada superior atua como camada de separação e a camada inferior como suporte fornecendo resistência mecânica à membrana. Logo após a camada

da superfície de topo a membrana possui uma subcamada com cavidades em forma de canais (*finger-like*) que é seguida por uma camada inferior com macrovazios (*voids*). Observa-se que ao aumentar a concentração de argila, os poros em forma de canais aumentam, assim como os macrovazios, mas ao mesmo tempo o comprimento do poro em forma de canal diminui. Segundo os autores essa morfologia da membrana se deve à elevada afinidade mútua do solvente (DMAc) e da água, resultando na difusão (*demixing*) instantânea e na formação da morfologia em forma de canais. Já a presença da argila na solução polimérica tem dois efeitos: o primeiro é que as membranas compostas com argila se tornaram termodinamicamente menos estáveis, o que resulta em uma difusão rápida e instantânea, quando as membranas compostas são imersas no banho de coagulação. O segundo é que a argila atua como um agente surfactante, diminuindo a tensão na interface entre a água e a membrana composta interferindo na transferência do solvente no não solvente durante o processo de inversão de fase e, consequentemente, na cinética de precipitação.

Segundo os resultados de MET e raios X de MA *et al.* (2012), as membranas compostas possuem boa dispersão das partículas de argila na matriz de PSU, formando uma estrutura completamente esfoliada.

MA *et al.* (2012) também avaliaram o ângulo de contato, porosidade e propriedades mecânicas das membranas. Observou-se que os resultados de ângulo de contato não tiveram alterações significativas com a variação de concentração de argila, variando entre 79,5° a 80,5°. O aumento da porosidade foi proporcional ao aumento da concentração de argila, aumentando de 45,2% da membrana pura de PSU até 48,1% para membrana com 6% de argila. Segundo os autores esse aumento na porosidade pode ter enfraquecido a resistência da membrana, uma vez que se observou que com o aumento da concentração de argila as resistências à tração e ao alongamento de ruptura diminuíram respectivamente de 5,06 MPa para 4,01 MPa e de 20,2% para 12,2% respectivamente para membranas puras de PSU e membranas com 6% de argila.

Segundo MA *et al.* (2012), o fluxo de água pura aumentou com o aumento da concentração de argila de 342 L m⁻² h⁻¹ para membrana pura de PSU a 382 L.m⁻².h⁻¹ para a membrana com 6% de argila. A rejeição de pepsina diminuiu com o aumento

da concentração de argila, de 72,1% para membrana de PSU, para 66,3% para a membrana com 6% de argila. Segundo os autores, esse aumento do fluxo de permeado de água pura se deve ao aumento na porosidade da membrana e ao aumento da proporção de poros grandes na superfície da membrana, conforme resultados de distribuição de poros obtidos, com o aumento da concentração de argila.

Os resultados dos estudos de ANADÃO *et al.* (2010), MA *et al.* (2012) e MONTICELLI *et al.* (2006) possuem algumas divergências em relação à melhora no desempenho, na morfologia e propriedades mecânicas das membranas com a adição de nanopartículas de argila. Estas divergências podem estar associadas às diferentes composições das membranas. ANADÃO *et al.* (2010) e MONTICELLI *et al.* (2006) utilizaram NMP como solvente e uma concentração de 25% de polímero. Já MA *et al.* (2012) utilizaram o DMAc como solvente e 13,5% de PSU e PEG400 como formador de poro. Além disso, diferentes tipos de nanopartículas de argila e concentrações foram utilizados, o que pode influir na sua dispersão na solução polimérica e consequentemente nos demais resultados do estudo. Apesar de todos os autores terem sintetizado as membranas pelo processo de inversão de fase, as condições de síntese e espessura de espalhamento não foram, necessariamente, as mesmas. MIERZWA *et al.* (2012) verificaram que a espessura da membrana é um fator crítico a ser considerado no desempenho das membranas, uma vez que as membranas mais espessas apresentam alterações na morfologia interna dos poros, como aumento das paredes dos poros e aumento da camada esponjosa com macrovazios na parte inferior da membrana, o que diminui a permeabilidade da membrana devido ao aumento da resistência para o fluxo.

GHAEMI *et al.* (2011) estudaram membranas compostas de polietersulfona (PES) e montmorilonita organicamente modificada (OMMT). Foram sintetizadas pelo método de inversão de fase membranas com 20% (em massa da solução) de PES, N, N-Dimetilformamida (DMF) como solvente e 2% (em massa da solução) de polivinilpirrolidona (PVP) como formador de poro. Avaliaram-se doze concentrações de OMMT variando de 0,5% a 10% (em massa da solução).

Os resultados de MEV, de MET, raios-X e microscopia de força atômica de GHAEMI *et al.* (2011) mostraram que a adição de OMMT resultou em uma membrana com

uma fina camada superficial com poros pequenos e a formação de uma estrutura intercalada/esfoliada de argilas na matriz polimérica da PES.

GHAEMI *et. al.* (2011) também avaliaram as propriedades térmicas e mecânicas das membranas. Verificaram que, com a adição de argila, as temperaturas de degradação inicial e final aumentaram se comparadas com a da membrana pura de PES. As propriedades mecânicas (resistência à tração e tensão à ruptura) não tiveram alterações significativas com a adição de 0,5% a 2% de argila, pioraram para concentrações de 2% a 5% e melhoraram para concentrações maiores que 6%. Por exemplo, a tensão à ruptura e resistência à tração aumentou respectivamente em 22% e 44% para a membrana com 5% de argila e diminuiu respectivamente, 72% e 58% para a membrana com 10% de argila comparada a membrana pura de PES.

Segundo os estudos de GHAEMI *et. al.* (2011) o ângulo de contato das membranas diminuiu com o aumento da concentração de argila, variando de 56° para membrana pura de PES a 34° para membrana com 10% de argila. Apesar desta melhora na hidrofiliabilidade o fluxo de permeado de água pura não apresentou o mesmo comportamento. Todos os fluxos de permeado de água pura melhoraram com a adição de argila se comparados à membrana pura de PES. Porém, o fluxo de permeado de água pura aumentou de 5,2 a 21,5 kg m⁻² h⁻¹ respectivamente para a membrana pura de PES e com 4% de argila, mas diminuiu para 10,2 kg m⁻² h⁻¹ para a membrana com 10% de argila. Segundo os autores esta variação no fluxo de permeado de água pura se deve à morfologia mais densa e a camada superficial mais espessa das membranas com concentrações de argila maiores que 4%. GHAEMI *et. al.* (2011) realizaram testes de rejeição com o ácido 3,5-dinitrossalicílico (DNSA) e 2,4-dinitrofenol (DNP). Em ambos os casos a taxa de rejeição aumentou com o aumento da concentração de argila.

MIERZWA *et. al.* (2013) estudaram a influência de nanopartículas de argila sobre a morfologia e o desempenho das membranas de PES. As membranas foram sintetizadas pelo método de inversão de fase, utilizando 18% de PES e 82% de NMP na solução polimérica. As membranas compostas foram sintetizadas com 1% de hexametáfosfato de sódio (em massa de polímero) e variou de 1%, 2,5%, e 5% (em massa de polímero) a concentração de argila. Além disso, também foram

avaliadas membranas apenas com 1%, 2%, 3% e 5% (em massa) de nanopartículas de argila.

Os resultados de permeabilidade de MIERZWA *et. al.* (2013) indicaram que as membranas com 1% de argila + 1% SHMP ($312 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}^{-1}$) e 2% de argila ($389 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}^{-1}$) apresentam um aumento na permeabilidade quando comparadas a membrana de controle ($176 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}^{-1}$).

Segundo os autores a adição de argila não teve efeito na porosidade e espessura da membrana e resultou em um aumento no ângulo de contacto e uma redução da densidade de carga negativa superficial. Porém, as imagens transversais de MEV mostraram que a adição de argila influencia significativamente na morfologia interna dos poros e da superfície da membrana. Para as membranas com 2% de argila, o diâmetro dos poros em forma de canais aumentou e os bloqueios horizontais diminuíram. Além disso, houve um aumento no tamanho dos poros e de sua distribuição na superfície da membrana.

MIERZWA *et. al.* (2013) obtiveram 97% de rejeição de alginato de sódio para todas as membranas e observaram que o potencial de depósito foi maior para as membranas com argila e aumentou com a redução da densidade de carga negativa superficial. Resultados semelhantes foram obtidos para os testes com água de manancial, mas identificou-se que o depósito era completamente reversível.

A Tabela 3.15 apresenta um resumo das últimas pesquisas de modificação de membrana de PVDF com adição de nanopartículas de argila.

Tabela 3.15 – Membranas de PVDF modificadas com nanopartículas de argila

Aplicação	Tipo de Membranas	Nanopartículas de argila adicionada	Condições de Síntese	Mudanças Observadas	Referencia
Destilação por contato direto (DCMD)	Fibra oca com duas camadas (Hidrofóbica /Hidrofílica)	Hidrofóbica: Cloisite 15A Hidrofílica: Cloisite NA ⁺	Inversão de Fase por imersão e precipitação Camada externa: PVDF/Cloisite 15A/NMP (12.1/3.6/84.3, w/w/w) Camada interna: PVDF /PAN/ Cloisite NA+/NMP (8.24/3.53/5.88/82.35, w/w/w/w) Não solvente: água deionizada/metanol (20/80, w/w)	Obtenção da camada externa hidrofóbica e camada interna hidrofílica Obtenção de morfologia esponjosa Aumento da porosidade Melhorara no fluxo no processo de destilação.	(BONYADI e CHUNG, 2007)
Destilação por contato direto (DCMD)	Nanofibras	Cloisite 20A	Inversão de Fase por imersão e precipitação PVDF: 12% em massa de solução Solvente: Dimetilacetamida (DMCA) e Acetona (2:3) Argila: 2%, 4% e 8% em massa de solução Não solvente: água	Aumento da hidrofobicidade Aumento do ponto de fusão, que influencia na cristalização Aumento da rejeição de sais Melhorara no fluxo no processo de destilação	(PRINCE <i>et al.</i> , 2012)
Estudo das propriedades térmicas	Placa Plana	Cloisite Na ⁺ (Montmorillonite de Sódio)	Inversão de Fase por imersão e precipitação Solvente: Dimetilformamida (DMF)	Propriedades térmicas inferiores a membrana de PVDF pura Menor energia de ativação e estabilidade térmica	(LI e KIM, 2008)

Aplicação	Tipo de Membranas	Nanopartículas de argila adicionada	Condições de Síntese	Mudanças Observadas	Referencia
Bateria de lítio	Placa Plana	Cloisite 15A	Inversão de Fase por imersão e precipitação	Maior porosidade Propriedades mecânicas não melhoraram	(KOH <i>et al.</i> , 2010)
		Cloisite 20A	PVDF: 20% em massa de solução		
		Cloisite 30B	Solvente: Dimetilformamida (DMF)		
		Cloisite Na+	Argila: 1% em massa de polímero Tempo de exposição ao ar antes do banho de coagulação: 30 e 60 segundos		
Bateria de lítio	Placa plana	Cloisite Na ⁺	Inversão de Fase por imersão e precipitação	Morfologia esponjosa com microporos e em forma de canais com macroporos Maior resistência a tração Maior porosidade	(HWANG <i>et al.</i> , 2011)
		Cloisite 15A	PVDF: 25% em massa de solução		
		Cloisite 20A	Solvente: Dimetilformamida (DMF)		
		Cloisite 30B	Argila: 1% em massa de polímero Não solvente: água Tempo de exposição ao ar antes do banho de coagulação: 30 e 60 segundos Espessura final: 20 -30 µm		

Aplicação	Tipo de Membranas	Nanopartículas de argila adicionada	Condições de Síntese	Mudanças Observadas	Referencia
Bateria de lítio	Placa plana	Argila modificada	<p>Inversão de Fase por imersão e precipitação</p> <p>PVDF: 16% em massa de solução</p> <p>Solvente: Acetona/ Dimetilacetamida (DMAc) (7:3 w/w)</p> <p>Argila: 1%, 2%, 4% e 6% em massa de polímero</p> <p>Não solvente: água deionizada</p> <p>Tempo de exposição ao ar antes do banho de coagulação: 2 minutos</p> <p>Espessura final: 100µm</p>	<p>Morfologia inferior esponjosa com microporos e morfologia da superfície em forma de canais com macroporos</p> <p>Maior resistência a tração</p> <p>Maior porosidade</p>	(PRASANTH <i>et al.</i> , 2013)
Avaliação da formação de biodepósito	Placa Plana	Cloisite 15A	<p>Inversão de Fase por imersão e precipitação</p> <p>PVDF: 18% em massa de solução</p> <p>Solvente: Dimetilformamida (DMF)</p> <p>Argila: 1%, 2%, 4% e 6% em massa de solução</p> <p>Formado de poro: 1% (em massa de solução) de polivinilpirrolidona</p> <p>PVP 25.000g/mol</p> <p>Não solvente: água destilada</p> <p>Espessura final: 250 µm</p>	<p>Aumento da hidrofiliabilidade</p> <p>Aumento da porosidade</p> <p>Aumento do tamanho médio do poro e do poro superficial</p> <p>Diminuição da camada superior da membrana e aumento dos macroporos</p> <p>Aumento da rugosidade</p> <p>Aumento do fluxo de água</p> <p>Diminuição da formação de depósito</p> <p>Aumento na taxa de recuperação de fluxo após limpeza</p>	(RAJABI <i>et al.</i> , 2014)

HWANG *et al.* (2011) estudaram o efeito da nanopartículas de argila nas propriedades das membranas de PVDF aplicadas a bateria recarregável de lítio. Em seus estudos adicionou 1% (em massa de polímero) de nanopartículas de argila na solução polimérica de PVDF (25% em massa de solução) e N,N-dimetil-formamida (DMP) e as membranas foram sintetizadas pelo processo de inversão de fase. Foram analisados os efeitos nas propriedades mecânicas e térmicas de quatro tipos de nanopartículas de argila (Cloisite Na⁺, Cloisite 15A, Cloisite 20A, e Cloisite 30B) e dois tempos de exposição (30 e 60 segundos) da membrana ao ar após espalhamento.

Os estudos de HWANG *et al.* (2011) indicaram que todas as membranas apresentaram porosidade maior com tempo de exposição ao ar de 60 segundos comparadas às membranas com tempo de exposição de 30 segundos. A porosidade da membrana pura de PVDF foi aproximadamente de 84%. A adição de nanopartículas de argila no caso da Cloisite 15A e Cloisite 30B aumentou a porosidade para aproximadamente 85%, mas no caso da Cloisite Na e Cloisite 20A reduziu a porosidade para 80%.

Resultados de difração de raios X obtidos por HWANG *et al.* (2011) mostraram que as partículas de argila foram bem dispersas na matriz de PVDF resultando em melhores propriedades mecânicas e estabilidade térmica. Os resultados de resistência à tração mostraram que todas as membranas compostas apresentaram maior resistência do que a membrana de PVDF pura (15 MPa). A resistência à tração máxima de 54 MPa foi observada para a membrana com nanopartículas de argila Cloisite 15A com tempo exposição ao ar de 30 segundos. Para avaliar a estabilidade térmica das membranas foi medida a retração da membrana quando expostas ao calor. As membranas compostas apresentaram melhores propriedades térmicas que a membrana pura de PVDF. Houve uma melhora de 0,7% de retração quando expostas ao calor transversal e apresentaram a mesma retração de 2% quando expostas ao calor na direção da máquina.

Segundo HWANG *et al.* (2011) pode-se concluir pelas imagens de MEV (Figura 3.33 e Figura 3.34) da seção transversal das membranas obtidas que a morfologia das membranas no lado inferior é esponjosa com microporos e no lado superior é em forma de canais com macroporos. O aumento dos canais e macroporos foi

observado nas membranas preparadas com o tempo de retenção mais longo, o que está relacionado ao maior tempo de retenção do solvente que evaporou no lado superior da membrana.

Figura 3.33 – Imagens de MEV das membranas de PVDF e PVDF nanocomposta com tempo de retenção de 30s: (a) PVDF; (b) PVDF/Na⁺; (c) PVDF /15A; (d) PVDF /20A; (e) PVDF /30B

Figura 3.34 – Imagens de MEV das membranas de PVDF e PVDF nanocomposta com tempo de retenção de 60s: (a) PVDF; (b) PVDF /Na⁺; (c) PVDF /15A; (d) PVDF /20A; (e) PVDF /30B

Fonte: (HWANG *et al.*, 2011)

Como o objetivo do estudo de HWANG *et al.* (2011) foi a aplicação de membranas compostas PVDF/nanopartículas de argila para bateria recarregáveis de lítio, não foram realizados testes de fluxo de permeado de água.

PRASANTH *et al.* (2013) estudaram o efeito da introdução de nanopartículas de argila nas membranas de PVDF aplicadas a bateria recarregável de lítio. Em seus estudos as membranas foram sintetizadas pelo processo de inversão de fase com 2 minutos de tempo de exposição ao ar antes da imersão no banho de coagulação. Adicionou-se 1%, 2%, 4% e 6% (em massa de polímero) de nanopartículas de argila na solução polimérica de PVDF (16% em massa de solução) e Acetona/Dimetilacetamida (DMAc) (7:3 w/w). Foram analisados os efeitos das nanopartículas de argila na morfologia interna das membranas e na termogravimétrica.

De acordo com os resultados das imagens de MEV superficial de PRASANTH *et al.* (2013) as membranas exibem uma morfologia altamente heterogênea devido à presença de uma densa camada superficial e macroporos de diferentes tamanhos e formatos sob essa camada. Pelas imagens de seção transversal é possível observar que as membranas compostas com argila apresentam um grande número de pequenos poros e uma fina camada superficial comparativamente com as membranas sem argila. Os poros no topo da superfície são mais uniformes e não se observou morfologia nodular. É possível ver que a morfologia dos poros, sua distribuição e a natureza da camada superficial são bastante influenciadas pela presença de argila. As membranas compostas apresentam um grande número de poros pequenos e uma distribuição uniforme deles na fina camada superficial.

Os resultados das análises termogravimétricas de PRASANTH *et al.* (2013) mostram que a taxa de degradação das membranas com argila é mais lenta em comparação a membrana pura de PVDF (Figura 3.35). Não foi observada perda de massa nas membranas composta até 400 °C, indicando a ausência de umidade ou água nas membranas. A temperatura de decomposição inicial para membrana pura foi de 430 °C enquanto que para as membranas composta foi de 437-442 °C. A alteração na temperatura de decomposição térmica para um intervalo maior confirma a melhoria na estabilidade térmica das membranas compostas. O rendimento da queima a 800 °C, que é uma medida direta da estabilidade térmica da membrana, é maior para as membranas compostas. Segundo os autores, a maior temperatura de

decomposição e o maior rendimento são devido à habilidade de materiais inorgânicos de agir como isolantes, expandindo-se rapidamente. Isso, por sua vez, reduz a degradação do material interno e a taxa de perda de massa dos produtos da decomposição.

Figura 3.35 – Resultados termogravimétricos das membranas de PVDF e PVDF composta com nanopartículas de argila

Fonte: Adaptado de (PRASANTH *et al.*, 2013)

RAJABI *et al.* (2014) estudaram o efeito da introdução de nanopartículas de argila nas membranas de PVDF na formação de biodepósito. Em seus estudos as membranas foram sintetizadas pelo processo de inversão de fase. Adicionou-se 1%, 2%, 4% e 6% (em massa de solução) de nanopartículas de argila e 1% (em massa de solução) de polivinilpirrolidona (PVP) na solução polimérica de PVDF (18% em massa de solução) e dimetilformamida (DMF). Foram analisados os efeitos das nanopartículas de argila na morfologia interna das membranas, na hidrofiliabilidade, na permeabilidade de água e na formação de biodepósito.

Pelos resultados obtidos por RAJABI *et al.* (2014) o ângulo de contato da membrana pura de PVDF é 81°. A adição de nanopartículas de argila resultou na redução do ângulo de contato e, conseqüentemente, no aumento da hidrofiliabilidade. A hidrofiliabilidade das membranas compostas aumentou com o aumento da concentração de nanopartículas de argila. As membranas com adição de 2%, 4% e 6% de argila apresentaram ângulos de contato de 71°, 69°, 66°, respectivamente. O

aumento da hidrofiliicidade nas membranas compostas relaciona-se com a presença de frações de amônia polarizadas hidrofílicamente presentes na argila.

RAJABI *et al.* (2014) constataram que o fluxo de água pura em membranas PVDF aumenta consideravelmente com a adição de nanopartículas de argila e também aumenta com o aumento da concentração de argila na solução polimérica, especialmente para as membranas com concentração de 4% (149,2 kg/m².h) e 6% (198,2 kg/m².h) de argila, que teve um aumento do fluxo de sete a oito vezes em relação à membrana pura de PVDF (27,2 kg/m².h). Os testes de rejeição de proteínas do soro de leite indicaram que para as membranas compostas a rejeição foi entre 86% e 88%, maior do que aquela encontrada para a membrana pura de PVDF (80%). Desta forma, o aumento do fluxo de água não foi originário de defeitos na membrana, uma vez que não foram observadas reduções na rejeição de proteínas.

Os resultados das imagens de MEV da seção transversal de RAJABI *et al.* (2014) indicam que a adição de nanopartículas de argila melhorou o tamanho dos macroporos na camada suporte (Figura 3.36). Além disso, os resultados confirmam o aumento da porosidade e do diâmetro dos macroporos nas membranas compostas. Adicionalmente, a espessura da camada superficial diminuiu nas membranas compostas quando comparadas com as PVDF.

Figura 3.36 – Imagens de MEV da seção transversal das membranas de PVDF e PVDF composta com 1%, 2%, 4% e 6% de nanopartículas de argila

Fonte: (RAJABI *et al.*, 2014)

Segundo RAJABI *et al.* (2014) a adição de nanopartículas de argila na solução polimérica aumenta a afinidade entre a água e a solução polimérica modificada, resultando em uma maior velocidade de penetração da água (não solvente) no filme polimérico que está sendo sintetizado. Por outro lado, a interação entre o polímero e

moléculas do solvente reduz devido à obstrução causada pelas nanopartículas. A cadeia polimérica difunde entre as camadas de argila e essas estruturas reduzem a interação entre a cadeia polimérica e o solvente, aumentando o fluxo de solvente para o banho de coagulação. Ambos os fenômenos geram um menor gradiente de concentração de polímero na superfície, uma diminuição no crescimento da camada superficial e uma melhoria na formação dos macroporos na camada de suporte.

Segundo os resultados de RAJABI *et al.* (2014) a porosidade e espessura da camada superficial da membrana composta tornaram-se respectivamente maior e menor, comparadas a membrana pura de PVDF.

Os resultados de Microscopia de Força Atômica (Figura 3.37) de RAJABI *et al.* (2014) indicam um aumento no número e no tamanho dos poros de superfície da membrana nanocomposta. Além disso, observa-se que a rugosidade das membranas aumenta com a adição de nanopartículas de argila.

Figura 3.37 – Imagens de Microscopia de Força Atômica das membranas de PVDF e PVDF composta com 2% e 6% de nanopartículas de argila

Fonte: (RAJABI *et al.*, 2014)

Segundo RAJABI *et al.* (2014) a porosidade, espessura da camada superficial, diâmetro médio dos poros e hidrofiliicidade são geralmente os fatores que influenciam no fluxo permeado das membranas. Dessa forma, a redução da espessura da camada superficial, o aumento na porosidade e nos poros superficiais gera um aumento no fluxo de água pura nas membranas compostas em relação à membrana pura de PVDF. A adição de nanopartículas de argila levou a um declino no ângulo de contato e na melhora da hidrofiliicidade. O aumento da hidrofiliicidade

leva a uma melhora na penetração das moléculas de água através das membranas, aumentando o fluxo de permeado.

Segundo RAJABI *et al.* (2014), o biodepósito nas membranas é devido à adsorção de proteínas de soro na superfície da membrana ou dentro dos poros, e pode ser reversível ou irreversível. O depósito reversível resulta da reversão da adsorção da proteína por simples limpeza hidráulica. O depósito irreversível origina-se de forte adsorção de proteínas na superfície e dentro dos poros, que se mantém mesmo após a limpeza da membrana.

De acordo com os resultados de RAJABI *et al.* (2014), as membranas compostas preparadas com 1%, 2% e 4% de nanopartículas de argila apresentaram maiores recuperações de fluxo (respectivamente 63%, 72% e 64%) comparadas à membrana pura de PVDF (51%). As taxas de depósito total entre as membranas compostas e a membrana pura de PVDF foram semelhantes (0%: 88%, 2%: 82%, 4%: 87%, 6%: 93%). O depósito reversível das membranas compostas (2%: 52%, 4%: 54%, 6%: 38%) foram maiores que a da membrana pura de PVDF (40%). Assim como as taxas de depósito irreversível (0%: 49%, 2%: 31%, 4%: 28%, 6%: 55%). A rugosidade superficial e a hidrofiliabilidade das membranas são os fatores de maior influência na formação do depósito, e observou-se que um aumento na hidrofiliabilidade e uma redução na rugosidade causam uma redução no depósito.

Segundo RAJABI *et al.* (2014), a membrana com 6% de argila apresentou a maior taxa de depósito total e irreversível, assim como a menor taxa de recuperação de fluxo. Segundo os autores, isto se deve à morfologia da membrana que apresenta a maior rugosidade superficial e o maior tamanho médio dos poros comparada às outras membranas. Mesmo que a hidrofiliabilidade desta membrana seja a maior, outros fatores como rugosidade e tamanho dos poros foram provavelmente mais determinantes no depósito. Devido ao aumento do tamanho médio dos poros e da rugosidade da membrana, as substâncias responsáveis pelo depósito podem facilmente entrar na membrana e ser mais fortemente adsorvidas na superfície mais rugosa e no interior dos poros comparativamente com uma membrana menos rugosa. Além disso, esse fato torna a limpeza da membrana difícil o que faz aumentar o depósito irreversível.

Embora alguns artigos científicos sobre modificação de membrana com adição de nanopartículas de argila já tenham sido publicados, não estão disponíveis, a nosso conhecimento, na literatura estudos de modificação de membranas de PVDF utilizando nanopartículas inorgânicas de argila sintetizadas pelo método de inversão de fase com o objetivo de avaliar a sua eficiência na aplicação de tratamento de água.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATERIAIS

4.1.1 Reagentes

4.1.1.1 Polímero

O fluoreto de polivinilideno (PVDF) foi utilizado como polímero na solução polimérica. Os homopolímeros PVDF Kynar 761 e PVDF Solef 1015 foram utilizados, ambos, na forma de pó. As Figura 4.1 e Figura 4.2 apresentam as imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura, *backscattered* e EDS, dos polímeros PVDF Kynar 761 e PVDF Solef 1015, respectivamente.

O polímero PVDF Kynar 761 foi disponibilizado pela Arkema Química Ltda., filial brasileira da Arkema France e o polímero PVDF Solef 1015 foi disponibilizado pela Solvay Specialty Polymers.

O Apêndice A apresenta algumas propriedades do PVDF Kynar 761 e PVDF Solef 1015.

Figura 4.1 – Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura, *backscattered* e EDS do polímero Kynar 761

Fonte: Imagens do autor

Figura 4.2 – Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura, *backscattered* e EDS do polímero Solef 1015

Fonte: Imagens do autor

4.1.1.2 Solvente

O N-metil-2 pirrolidona (NMP) com teor de 99,5%, fornecido e fabricado pela Labsynth Produtos para Laboratórios Ltda., foi utilizado como solvente da solução polimérica. Adotou-se o NMP como solvente, pois este é um solvente ativo para o

PVDF e o par NMP/Água (solvente/não solvente) possui uma afinidade (miscibilidade) alta.

O NMP possui a fórmula C_5H_9NO , conforme Figura 4.3. O NMP é um líquido incolor ou ligeiramente amarelado, com odor fraco de amina e massa molar de 99,1 g/mol. O NMP é miscível com água e solventes orgânicos convencionais. É o resultado da ciclização do 4-metil-aminobutírico (BASF Corporation, 1999).

Figura 4.3 – Fórmula do NMP

Fonte: Adaptado de (BASF Corporation, 1999)

O Apêndice B apresenta algumas das propriedades físico-químicas e informações toxicológicas sobre o NMP.

4.1.1.3 Não solvente

Água desmineralizada com condutividade inferior a $1,0 \pm 0,5 \mu S/cm$ foi utilizada como não solvente nos banhos de coagulação e de enxágue. A água desmineralizada foi produzida em uma unidade de osmose reversa de duplo passo Invict RO-DP 50, disponível no Centro Internacional de Referência em Reúso de Água (CIRRA) do Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

4.1.1.4 Nanopartículas inorgânicas

Nanopartículas de argila (bentonita) fornecido pela Sigma-Aldrich, também chamadas de montmorilonita argila-bentonite, foram utilizadas como aditivo na solução polimérica. A Figura 4.4 apresenta as imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura, *backscattered* e EDS das nanopartículas de argila.

A argila é formada por grânulos de cor cinzenta/bege, sua massa molar é de 180,1 g/mol, seu pH varia de 6 a 9 e sua densidade relativa é de 2.400 g/cm³ (SIGMA-ALDRICH, 2011).

Figura 4.4 – Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura, *backscattered* e EDS da Nanopartículas de argila (bentonita)

Fonte: Imagens do autor

4.1.1.5 Formador de poros

O óxido de polietileno (PEO), fornecido e fabricado pela Sigma-Aldrich, foi utilizado na solução polimérica como formador de poros. O PEO possui fórmula (CH₂ CH₂O)_n,

conforme apresentado na Figura 4.5, e é um pó de cor branca e massa molar de 100.000 g/mol (SIGMA-ALDRICH, 2015).

Figura 4.5 – Fórmula do PEO

Fonte: Adaptado de (SIGMA-ALDRICH, 2015)

4.1.1.6 *Metabissulfito de Sódio*

O Metabissulfito de Sódio com teor de 97,0%, fornecido e fabricado pela Labsynth Produtos para Laboratórios Ltda., foi utilizado no armazenamento das membranas em solução aquosa, para evitar a contaminação bacteriológica.

O Metabissulfito de Sódio possui fórmula $\text{Na}_2\text{O}_5\text{S}_2$, é um pó fino de cor branca, com massa molar de 190,10 g/mol, seu pH varia de 3,5 a 5 e sua solubilidade é de 1 g em 3,5 mL de água fria (LABSYNTH, 2012b).

4.1.1.7 *Álcool Isopropílico*

O Álcool Isopropílico com teor de 99,5%, fornecido e fabricado pela Labsynth Produtos para Laboratórios Ltda., foi utilizado na secagem das membranas, para que a água interna aos poros fosse eliminada através da evaporação do álcool.

O Álcool Isopropílico possui fórmula $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$, é um líquido com aspecto límpido e incolor, com massa molar de 60,10 g/mol (LABSINTH, 2010).

O Apêndice C apresenta algumas características físico-químicas do álcool isopropílico.

4.1.2 **Equipamentos**

A Tabela 4.1 apresenta a descrição dos equipamentos que foram utilizados em cada uma das etapas da fabricação das membranas.

Tabela 4.1 – Equipamentos utilizados

Etapas	Equipamento	Marca	Modelo
Preparo da solução polimérica	Balança semi-analítica	Shimadzu	UX6204
	Balança analítica	Shimadzu	AUX220
	Estufa	BrasDonto	Mod1
	Capela para exaustão de gases	ProjLab	
	Dessecadores		
	Ultrassom	Elmasonic	S30H
	Agitador mecânico	Ika	RW20
	Banho Maria	Químis	Q218-2
Preparo da solução polimérica e caracterização das membranas	Indicadores de temperatura e de pressão		
Preparo da solução polimérica e síntese das membranas	Vidraria para laboratório (provetas, balões de três bocas, beakers, funis)		
Síntese das membranas	Aplicador ajustável de filme	Elcometer	3700
	Banho maria para coagulação	Precitherm	C10BE
	Banho para enxágue		
	Equipamento de osmose reversa duplo passo	Invict	RO-DP 50
	Máquina aplicadora de filme	Elcometer	K4340M10
	Placas de vidro		
Caracterização das membranas	Viscosímetro rotativo microprocessado	Químis	Q860M21
	Célula de teste de fluxo tangencial (Figura 4.6)	CIRRA	
	Analizador de Carbono Orgânico Total	Shimadzu	TOC-L
	Turbidímetro	HACH	2100Q
	Espectrofotômetro UV-visível	Varian	Cary 50 Probe
	pHmetro	Gehaka	PG1810
	Condutivímetro	Gehaka	CG-220
	Colorímetro	HACH	CO-2 Kit Cor CO-1
	Micrometro digital	Digimess	IP54
	Goniômetro	Ramé-Hart Instrument Co	190 CA
	Microscópio de força atômica (Scanning Probe Microscope - SPM)	Digital Instruments	Nanoscope IIIa
	Potencial Zeta	Beckman Coulter	Delsa Nano C
	Microscópio eletrônico de varredura	FEI	QUANTA 600
	Máquina universal de ensaios, capacidade máxima 5kN	Shimadzu	EZ-LX
	Aparelho para análise termogravimétrica	TA Instruments	TA 2950 TGA

O sistema da célula teste com fluxo tangencial, projetado e construído no laboratório do Centro Internacional de Referência em Reúso de Água (CIRRA), vinculado ao Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (USP), é apresentado na Figura 4.6.

Figura 4.6 – Esquema simplificado do sistema da célula teste de fluxo tangencial

Fonte: Adaptado de (PUCCA, 2010)

O projeto da célula teste é apresentado na Figura 4.7. Para a sua utilização é necessário amostras retangulares de membranas com dimensões aproximadas de 0,095 x 0,135 m, o que proporcionará uma área útil de permeação de 0,0077 m². As membranas devem ser inseridas entre dois espaçadores, sendo o superior, o espaçador de alimentação, e o inferior, o espaçador de permeado.

Figura 4.7 – Projeto da célula teste

Parte superior – Câmara de alimentação

Parte inferior – Câmara de permeado

Fonte: Adaptado de (PUCCA, 2010)

4.2 METODOLOGIA

A metodologia desta pesquisa é apresentada no fluxograma da Figura 4.8.

Figura 4.8 – Fluxograma da metodologia da pesquisa

4.2.1 Soluções Poliméricas

Foram desenvolvidos as seguintes soluções poliméricas:

- Solução base (controle) com polímero/solvente, no qual foi utilizado o fluoreto de polivinilideno (PVDF) como polímero e o N-metil-pirrolidona (NMP) como solvente.
- Solução com aditivo
 - ✓ introdução das nanopartículas de argila (bentonita) como aditivo.
 - ✓ introdução do óxido de polietileno (PEO) como formador de poros.
 - ✓ introdução das nanopartículas de argila (bentonita) como aditivo e do óxido de polietileno (PEO) como formador de poros.

4.2.1.1 Solução Polimérica Base

Foram preparadas e avaliadas soluções poliméricas com concentrações de 82% de solvente NMP e 18% de polímero PVDF.

Adotou-se a concentração de 18% de polímero em relação à massa da solução polimérica, pois segundo os estudos de MAXIMOUS *et al.* (2009), discutidos anteriormente (item 3.4.2.3), adotando-se essa concentração de polímero a membrana deverá apresentar uma morfologia porosa e uma camada superficial densa e espessa com maior resistência hidráulica, que pode ser amenizada com a adição de nanopartículas de natureza hidrofílica.

4.2.1.2 *Introdução de Aditivos na Solução Polimérica*

Foram incorporados dois aditivos na solução polimérica:

- Nanopartículas de Argila

Quando aplicável foram incorporadas nanopartículas de argila, como aditivo, na solução polimérica. As nanopartículas de argila foram adicionadas e dispersas diretamente na solução polimérica base previamente preparada. Visando determinar a composição de membrana com menor concentração de argila e máxima permeabilidade (ponto ótimo/máximo da curva Permeabilidade x Concentração de argila) foram avaliadas sete concentrações de nanopartículas de argila: 2%, 4%, 6%, 8%, 10%, 12% e 14% em relação à massa de PVDF.

- Formador de Poros

Quando aplicável o óxido de polietileno (PEO) foi adicionado e dissolvido diretamente na solução polimérica base previamente preparada. Visando determinar a composição de membrana com menor concentração de PEO e máxima permeabilidade (ponto ótimo/máximo da curva Permeabilidade x Concentração de PEO) foram avaliadas três concentrações de PEO: 2%, 4% e 6% em relação à massa de PVDF.

- Nanopartículas Inorgânicas e Formador de Poros

Quando aplicável foram incorporadas nanopartículas de argila e óxido de polietileno (PEO) diretamente na solução polimérica base previamente preparada. Para a concentração de argila que apresentou o melhor resultado de permeabilidade, avaliou-se as concentrações de PEO de 2%, 4% e 6% em relação à massa de PVDF.

4.2.1.3 *Preparo das Soluções Poliméricas*

A preparação da solução polimérica é efetuada seguindo as seguintes etapas:

- 1) Pesagem dos reagentes: os reagentes sólidos foram pesados em balança analítica Shimadzu AUX220 e semi-analítica Shimadzu UX6204. Os reagentes líquidos foram medidos em provetas graduadas.

- 2) Secagem dos reagentes: o polímero e os aditivos (quando aplicável) foram secos a 100 °C durante 2 horas utilizando a estufa BrasDonto mod 1.
- 3) Mistura do polímero no solvente: o polímero foi dissolvido no solvente a 50 °C, utilizando o agitador mecânico Ika RW20 e banho termostatizado Químis Q218-2, em agitação de 210 rpm. O polímero foi introduzido em 3 partes com intervalo de 40 minutos. A solução foi mantida em agitação por 24 horas ou até que todo o polímero estivesse dissolvido. Esta etapa foi realizada dentro da capela ProjLab.
- 4) Introdução de aditivo (quando aplicável): os aditivos foram dissolvidos e/ou dispersos na solução polimérica base a 50 °C, utilizando o agitador mecânico Ika RW20 e banho termostatizado Químis Q218-2, com agitação de 210 rpm. Os aditivos foram introduzidos após um intervalo de 40 minutos da dissolução de todo o polímero. A solução ficou em agitação por 24 horas ou até que todo o polímero estivesse dissolvido e os aditivos dissolvidos e/ou dispersos. Esta etapa foi realizada dentro da capela ProjLab.
- 5) Desgaseificação: a solução pronta foi desgaseificada em banho de ultrassom Elmasonic S30, por 2 horas ou até que não se visse mais bolhas de ar.

As soluções prontas foram colocadas em recipientes lacrados e armazenadas em dessecadores por no máximo 48 horas para posterior espalhamento.

A Tabela 4.2 resume todas as composições das membranas que foram sintetizadas.

Tabela 4.2 – Membranas que foram sintetizadas

Nome da Membrana	Polímero (18%) ¹	Aditivo ¹	
		Nanopartículas de argila	PEO
Membranas Base (Controle)			
K 0-0	Kynar 761	-	-
S 0	Solef 1015	-	-
Avaliação da adição de argila			
K 2-0	Kynar 761	2%	-
K 4-0	Kynar 761	4%	-
K 6-0	Kynar 761	6%	-
K 8-0	Kynar 761	8%	-
K 10-0	Kynar 761	10%	-
K 12-0	Kynar 761	12%	-
K 14-0	Kynar 761	14%	-
S 2	Solef 1015	2%	-
S 4	Solef 1015	4%	-
S 6	Solef 1015	6%	-
S 8	Solef 1015	8%	-
S 10	Solef 1015	10%	-
Avaliação da adição de PEO			
K 0-2	Kynar 761	-	2%
K 0-4	Kynar 761	-	4%
K 0-6	Kynar 761	-	6%
Avaliação da adição de argila e PEO			
K 6-2	Kynar 761	6%	2%
K 6-4	Kynar 761	6%	4%
K 6-6	Kynar 761	6%	6%

¹ porcentagem em relação à massa da solução polimérica

4.2.1.4 Caracterização das Soluções Poliméricas

As soluções poliméricas foram caracterizadas através da viscosidade utilizando-se um viscosímetro rotativo microprocessado Q860M da Químis, com rotor número 3 e rotação média de 30 rpm.

4.2.2 Síntese das Membranas

4.2.2.1 Espalhamento da Solução Polimérica

A solução polimérica foi espalhada sobre uma placa de vidro em um ambiente controlado com 25 ± 1 °C de temperatura e $58 \pm 7\%$ de umidade. O espalhamento propriamente dito foi feito utilizando-se a mesa automática aplicadora de filme Elcomerter modelo K4340M10 com o aplicador ajustável de filme (Elcomerter

modelo 3700) acoplado. Ambos os equipamentos foram adquiridos da Panambra representante brasileira da Elcomerter Instrumentos Ltda.

A espessura do filme polimérico influencia na resistência mecânica da membrana e na morfologia e, conseqüentemente, na sua capacidade de permeação. Segundo MULDER (2003), a espessura da membrana pode variar de 5 μm a 500 μm . Foram avaliadas três espessuras de espalhamento: 110 μm , 120 μm e 130 μm , que dependendo dos resultados obtidos em relação à permeabilidade foi adotado.

A velocidade de espalhamento influência na morfologia da membrana. Adotou-se a velocidade de espalhamento de 4 cm/s, pois verificou-se, em ensaios preliminares, que membranas espalhadas com essa velocidade não apresentaram defeitos estruturais como furos e rasgos e o processo de inversão de fase não se iniciava durante o processo de espalhamento.

As membranas foram sintetizadas em duplicata. Com os resultados dos testes de caracterização e avaliação de desempenho foi possível avaliar e confirmar a reprodutibilidade do processo de síntese.

4.2.2.2 *Banho de Coagulação*

O banho de coagulação, banho termostatizado Precitherm C10BE, foi composto por água desmineralizada. Introduziu-se rapidamente o filme polimérico, espalhado na placa de vidro, no banho de coagulação evitando-se assim, diferenças morfológicas ao longo da membrana. O filme polimérico permaneceu no banho de coagulação por 2 minutos ou até toda a solidificação da fase rica de polímero.

Como citado anteriormente, segundo estudos feitos por CHENG (1999), alterando a temperatura do banho de coagulação de 25 °C a 65 °C, a morfologia da membrana de PVDF passa de uma estrutura simétrica composta por cristais esféricos, a uma estrutura assimétrica com superfície superior densa acompanhada por uma estrutura celular misturada com partículas esféricas. Dessa forma, adotou-se a temperatura de $26 \pm 2^\circ\text{C}$ para o banho de coagulação.

4.2.2.3 *Banho de Enxágue*

Após o banho de coagulação, as membranas foram imersas em um banho de enxágue, por um período de 24 horas, para que o solvente remanescente do banho de coagulação fosse removido. O banho de enxágue é composto por água desmineralizada à temperatura ambiente.

4.2.2.4 *Armazenamento Molhado das Membranas*

No armazenamento molhado, as membranas foram conservadas em uma solução de água desmineralizada e 1 % de metabissulfito de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$).

4.2.2.5 *Armazenamento Seco das Membranas*

No armazenamento seco, primeiramente as membranas foram mantidas imersas 24 horas em álcool isopropílico e posteriormente secas entre papéis absorventes por 24 horas, ou até a evaporação total do álcool e água em temperatura ambiente.

4.2.3 **Caracterização das Membranas**

4.2.3.1 *Espessura*

A espessura das membranas foi medida com a utilização de um micrometro digital Digimess IP54 (0-25mm; 0,001mm). Para cada tipo de membrana sintetizada avaliou-se seis amostras diferentes de membranas molhadas e foram realizados pelo menos 30 medidas em cada uma das amostras.

4.2.3.2 *Hidrofilicidade*

A hidrofilicidade das membranas foi estimada pelo método da gota séssil através do goniômetro Ramé-Hart Instrument Co, Modelo 190 CA. O goniômetro mede o ângulo de contato de uma gota de água pura em uma superfície de membrana, conforme

ilustrado na Figura 4.9. Quanto menor o ângulo de contato (θ), maior afinidade da membrana com a água.

Figura 4.9 – Medição do ângulo de contato

Fonte: Adaptado de (KENNEDY *et al.*, 2008)

Os ensaios foram realizados no Vecitis Lab of Environmental Engineering da Harvard School of Engineering and Applied Sciences (SEAS), de acordo com a metodologia estabelecida pela ISO-15989 (INTERNATIONALSTANDARD, 2004). Para cada tipo de membrana sintetizada avaliou-se duas amostras diferentes de membranas secas e foram realizados pelo menos 20 medidas em cada uma das amostras.

4.2.3.3 Carga Superficial

A carga superficial da membrana é uma importante propriedade para se avaliar a interação dos contaminantes com a membrana e consequentemente o potencial de depósito. Quando a superfície da membrana e o contaminante possuem a mesma carga, existe força de repulsão electrostática entre eles minimizando o efeito de depósito. No caso da membrana e do contaminante possuírem cargas opostas, existirá uma força de atração entre eles favorecendo o efeito de depósito.

A carga superficial da membrana pode ser inferida pelo potencial zeta, que pode ser observado através da medição do potencial de corrente através de um plano de cisalhamento do fluido para a superfície. Gera-se um potencial de fluxo forçando uma solução iônica a fluir entre duas membranas paralelas com eletrodos de detecção da diferença de potencial de corrente. Dessa forma, o potencial zeta pode ser obtido pela Equação 2 de Helmholtz-Smoluchowski:

$$\frac{\Delta\phi}{\Delta P} = \frac{\varepsilon\xi}{\mu k}$$

Equação 2

onde,

$\Delta\phi$ = *fluxo de corrente (mV)*

ΔP = *pressão (Pa)*

ε = *permissividade da solução (s/m)*

ξ = *potencial zeta*

μ = *viscosidade (Pa.s)*

k = *condutividade elétrica da solução (mS/m)*

Os ensaios foram realizados com o equipamento Delsa Nano C da Beckman Coulter no Departamento de Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá. Avaliou-se o potencial zeta com as membranas secas para diferentes condições de pH variando de 2 a 12.

4.2.3.4 Porosidade

A porosidade foi medida pela diferença de massa seca e massa úmida da membrana utilizando-se a balança analítica Shimadzu AUX220. A porosidade (ε) foi determinada pela Equação 3. Para cada tipo de membrana sintetizada foram realizados testes com pelo menos três amostras diferentes de membranas molhadas, com tamanho aproximado 0,0028 m².

$$\varepsilon(\%) = \left(\frac{\frac{m_{úmida} - m_{seca}}{\rho}}{V_m} \right) \times 100 = \left(\frac{\frac{m_{úmida} - m_{seca}}{\rho}}{lA} \right) \times 100 \quad \text{Equação 3}$$

onde,

$m_{úmida}$ = massa da membrana úmida

m_{seca} = massa da membrana seca

ρ = densidade específica da água

V_m = volume da membrana

l = espessura da membrana

A = área da membrana

4.2.3.5 Massa Molar de Corte

O teste de massa molar de corte nominal foi realizado com a célula teste com fluxo tangencial (Figura 4.6 e Figura 4.7). Para cada tipo de membrana sintetizada foram realizados testes com pelo menos três amostras diferentes de membranas molhadas. A alimentação era composta por uma solução aquosa de 8,33 mg/L de polietileno glicol (PEG). Foram avaliadas quatro massas molares de PEG: 10.000, 30.000, 90.000 e 150.000 g/mol.

A massa molar de corte foi determinada pela eficiência de 90% de rejeição da membrana às soluções aquosas de PEG, isto é, comparando as concentrações de carbono orgânico total da alimentação e do permeado. Para isto, amostras da alimentação e do permeado foram analisadas com o analisador de carbono orgânico total da SHIMADZU, modelo TOC-L no Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

4.2.3.6 Análise Morfológica

Para a análise morfológica das membranas sintetizadas foi utilizada a microscopia de força atômica (AFM) e a microscopia eletrônica de varredura (MEV).

- As análises de microscopia de força atômica (AFM) permitiram avaliar:
 - Características topográficas da superfície.
 - Rugosidade.

As análises de AFM foram realizadas com um Scanning Probe Microscope (SPM) modelo Nanoscope IIIa da Digital Instruments no Laboratório de Filmes Finos do Instituto de Física da Universidade de São Paulo.

A rotina de trabalho estipulada compreendeu a utilização da modalidade de microscopia de força atômica com o modo ScanAsyst. Todas as amostras de membrana secas foram fixadas em suporte próprio para AFM, de acordo com o procedimento desenvolvido no Laboratório de Filmes Finos.

As imagens da superfície das membranas obtidas com microscopia de força atômica, foram analisadas utilizando o software NanoScope Analysis1.50 da Bruker, determinando-se assim (BRUKER, s.d):

- Rugosidade Relativa: A análise da rugosidade relativa fornece a distribuição da superfície em cada elevação de uma dada amostra, revelando o quanto de superfície se localiza acima ou abaixo de uma dada elevação. Essa medida gera uma informação adicional à medição de rugosidade. Pela análise da rugosidade relativa é possível determinar a porcentagem de superfície que ocorre em uma elevação escolhida. Além disso, pode-se determinar a elevação de referencia, a partir da entrada da porcentagem de área (por exemplo, caso 50% seja o dado de entrada, apresentará o resultado à elevação na qual 50% dos pontos estão abaixo deste ponto).
- Densidade Espectral de Potência: A função Densidade Espectral da Potência é útil para analisar a rugosidade da superfície. Ela fornece a representação da amplitude da rugosidade superficial como função da frequência espacial da rugosidade. A frequência espacial é o inverso do comprimento da onda da rugosidade. Essa função revela os aspectos periódicos da superfície, que de outro modo, poderiam parecer randômicas.
- Rugosidade: Quando a análise de rugosidade é aplicada os dados são automaticamente ajustados em uma regressão de primeira ordem sobre um plano. Isto é feito de acordo com os padrões metodológicos ISSO e ASME

B46.12 (Textura Superficial: Rugosidade superficial, ondulações e padrões). Pode-se calcular: R_a – média aritmética dos valores absolutos de desvio das alturas medidas sobre o plano; R_{max} – máxima distância vertical entre o ponto mais alto e mais baixo na imagem após o ajuste sobre o plano.

- As análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) permitiram avaliar:
 - Características da superfície.
 - Seção transversal.
 - Composição e distribuição química.

As análises de MEV foram realizadas com um microscópio eletrônico de varredura ambiental (ESEM), Quanta 600FEG, marca FEI, equipado com espectrômetro de raios X por dispersão de energia (EDS) Quantax 400 (tecnologia SDD – Silicon Drift Detector) e software Sprit, marca Bruker no Laboratório de Caracterização Tecnológica (LCT) do Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

A rotina de trabalho estipulada compreendeu a coleta de imagens de elétrons secundários para a caracterização morfológica. E a utilização do sistema de microanálise por EDS para a realização de análises qualitativas da composição química das membranas.

Todas as amostras de membrana secas foram metalizadas com uma camada de platina e fixadas em suporte próprio para MEV, de acordo com o procedimento desenvolvido no LCT. Para a análise da seção transversal antes do recobrimento com platina as membranas sofreram quebra criogênica. Para isto, as membranas foram imersas em banho de isopropanol e nitrogênio líquido sucessivamente, até que a quebra ocorresse.

4.2.3.7 *Resistência Mecânica*

A resistência mecânica das membranas foi avaliada pelo ensaio de tração. Os ensaios foram realizados de acordo com a norma ASTM D 882-02 Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting (ASTM International, 2012). Foi utilizado a máquina universal de ensaios Shimadzu Universal Testing Machine

EZ-LX, capacidade máxima 5kN no Laboratório Centro Internacional de Referência em Reúso de Água (CIRRA), vinculado ao Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (USP).

Nesse ensaio a membrana é submetida a uma força de tração, até que ocorra sua ruptura. Com os dados obtidos durante o ensaio foi possível obter a curva Tensão x Deformação, da qual foram extraídas as seguintes características da membrana: módulo de elasticidade (módulo de Young), tensão de ruptura e alongamento na ruptura. Para cada tipo de membrana sintetizada foram realizados testes com pelo menos três amostras diferentes de membranas secas.

4.2.3.8 *Resistência Térmica*

A resistência térmica das membranas foi avaliada pelas análises de termogravimetria (TGA), que foram realizadas com o equipamento TA Instruments Model TA 2950 TGA, com atmosfera controlada com fluxo de 10 mL/min de nitrogênio e fluxo de 10 mL/min oxigênio. As amostras de membranas secas foram colocadas sobre um tabuleiro de platina e aumentou-se a temperatura de 25°C até 750°C com uma taxa de 10 °C/min.

Os ensaios foram realizados no Vecitis Lab of Environmental Engineering da Harvard School of Engineering and Applied Sciences (SEAS).

4.2.4 *Avaliação do Desempenho das Membranas*

4.2.4.1 *Permeabilidade e Resistência Hidráulica da Membrana*

A avaliação da permeabilidade e da resistência hidráulica da membrana limpa foi realizada com água desmineralizada com condutividade inferior a $1 \pm 0,5 \mu\text{S/cm}$ na alimentação, utilizando o sistema com uma célula teste com fluxo tangencial (Figura 4.6 e Figura 4.7). Para cada tipo de membrana sintetizada foram realizados testes com pelo menos sete amostras diferentes de membranas molhadas.

Inicialmente as membranas foram compactadas por cerca de 30 minutos com a recirculação de permeado e concentrado. Em seguida, os testes foram realizados

durante uma hora e o volume de permeado produzido foi medido a cada 5 minutos. Com base no modelo das resistências previamente apresentado na Equação 1, tem-se:

- Cálculo do fluxo (J ; [L/m^2h]):

$$J = \frac{V_p}{A_{ef} \cdot t_p} \quad \text{Equação 4}$$

onde,

V_p = volume de água permeada pela membrana (L)

A_{ef} = área da superfície efetiva da membrana (m^2)

t_p = tempo de permeação (h)

- Cálculo da permeabilidade (*Permeabilidade*; [$L/m^2h\ bar$]):

$$\text{Permeabilidade} = \frac{J}{\Delta P_{tm}} \quad \text{Equação 5}$$

J = fluxo (L/m^2h)

ΔP_{tm} = pressão transmembrana (bar)

- Cálculo da resistência hidráulica da membrana limpa (R_M [m^{-1}]):

$$R_M = \frac{\Delta P_{tm}}{J \times \mu_A} \quad \text{Equação 6}$$

onde,

ΔP_{tm} = pressão transmembrana (N/m^2)

J = fluxo (m^3/m^2s)

μ_A = viscosidade da água (Ns/m^2)

4.2.4.2 Compactação

O teste de compactação foi realizado utilizando o sistema com célula teste com fluxo tangencial (Figura 4.6 e Figura 4.7). Para cada tipo de membrana sintetizada foram

realizados testes com pelo menos quatro amostras diferentes de membranas molhadas. A alimentação era composta por água desmineralizada com condutividade inferior a $1 \pm 0,5 \mu\text{S/cm}$. Os testes foram realizados a pressão constante de 2,5 bar, que demonstrou-se ser a menor pressão com produção de permeado. O volume de permeado produzido foi medido a cada 5 minutos até que se tornasse constante. O fluxo de permeado foi calculado pela Equação 4.

4.2.4.3 *Fluxo*

O teste de fluxo foi realizado utilizando o sistema com célula teste com fluxo tangencial (Figura 4.6 e Figura 4.7). Para cada tipo de membrana sintetizada foram realizados testes com pelo menos duas amostras diferentes de membranas molhadas. A alimentação era composta por água desmineralizada com condutividade inferior a $1 \pm 0,5 \mu\text{S/cm}$. Inicialmente as membranas foram compactadas por cerca de 30 minutos com a recirculação de permeado e concentrado. Em seguida, os testes foram realizados variando a pressão entre 1 bar e 6 bar, com intervalos de 1 bar. A cada pressão o volume de permeado produzido foi medido a cada 5 minutos durante 20 minutos. O fluxo de permeado foi calculado pela Equação 4.

4.2.4.4 *Capacidade de Separação e Formação de Depósito*

Para verificar a suscetibilidade da membrana em formar depósito avaliou-se seu desempenho com alimentação de alginato de sódio. Segundo MIERZWA *et al.* (2012), o alginato de sódio simula uma situação de concentração de matéria orgânica natural.

O teste foi realizado utilizando o sistema com célula teste com fluxo tangencial (Figura 4.6 e Figura 4.7). Para cada tipo de membrana sintetizada foram realizados testes com pelo menos sete amostras diferentes de membranas molhadas. A alimentação era composta por uma solução aquosa de 7 mg/L de alginato de sódio e os testes foram realizados durante 1 hora contínua com recirculação do permeado e concentrado.

A remoção de alginato de sódio foi determinada pela comparação das concentrações de carbono orgânico total da alimentação e do permeado. As amostras do permeado foram coletadas no tempo 30 minutos, 45 minutos e 60 minutos. As amostras da alimentação e do permeado foram analisadas com o analisador de carbono orgânico total da SHIMADZU, modelo TOC-L no Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

A formação de depósito foi determinada pela comparação da permeabilidade da membrana com água desmineralizada e com solução de alginato de sódio, isto é, a permeabilidade relativa (MIERZWA *et al.*, 2013), conforme Equação 7.

$$\text{Permeabilidade Relativa} = \frac{\text{Permeabilidade}_{\text{alginato}}}{\text{Permeabilidade}_{\text{água desmineralizada}}} \quad \text{Equação 7}$$

onde,

Permeabilidade ($L/m^2 h \text{ bar}$)

4.2.5 Aplicação das Membranas para Tratamento de Água

A avaliação das membranas para o tratamento de água foi realizado com água de manancial utilizando o sistema com uma célula teste com fluxo tangencial (Figura 4.6 e Figura 4.7). Para cada tipo de membrana sintetizada foram realizados testes com pelo menos duas amostras diferentes de membranas molhadas. A alimentação era composta por água do Manancial do Sistema Guarapiranga, pertencente ao sistema de abastecimento da cidade de São Paulo, que é tratada na Estação de Tratamento de Água do Alto da Boa Vista (ETA ABV).

Os testes foram realizados nas seguintes etapas:

- Teste de permeabilidade com água desmineralizada ($\text{Permeabilidade}_{\text{ad1}}$), com compactação prévia da membrana, realizado durante 40 minutos e o volume de permeado produzido foi medido a cada 5 minutos.
- Teste de permeabilidade com água de manancial ($\text{Permeabilidade}_{\text{am}}$) com duração de 2 horas, com recirculação do permeado e concentrado. Amostras

do permeado foram coletadas no tempo 60 minutos, 90 minutos e 120 minutos.

- Teste de permeabilidade com água desmineralizada ($\text{Permeabilidade}_{ad2}$) realizado durante 40 minutos e o volume de permeado produzido foi medido a cada 5 minutos.
- Limpeza química da membrana com solução aquosa de hidróxido de sódio (pH 12). Primeiro a solução de hidróxido de sódio foi recirculada por 20 minutos, posteriormente a membrana foi deixada de molho na solução de hidróxido de sódio por 15 minutos e, finalmente, a solução de hidróxido de sódio foi mantida em recirculação por 20 minutos.
- Teste de permeabilidade com água desmineralizada ($\text{Permeabilidade}_{ad3}$) realizado durante 40 minutos e o volume de permeado produzido foi medido a cada 5 minutos.

Amostras da alimentação e do permeado foram analisadas em relação aos seguintes parâmetros de qualidade:

- Carbono orgânico total com o analisador de carbono orgânico total da SHIMADZU, modelo TOC-L no Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo
- Turbidez com o turbidímetro HACH 2100Q no laboratório do Centro Internacional de Referência em Reúso de Água
- Condutividade com o condutivímetro Gehaka CG-220 no laboratório do Centro Internacional de Referência em Reúso de Água
- Absorção de radiação UV em 254nm com o equipamento Varian Cary 50 Probe no Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo
- Cor com o colorímetro HACH CO-2 e Kit de cor CO-1 no laboratório do Centro Internacional de Referência em Reúso de Água
- pH com o pHmetro Gehaka PG1800 no laboratório do Centro Internacional de Referência em Reúso de Água

A formação de depósito foi analisada pela perda de permeabilidade, conforme Equação 8, e pela taxa de recuperação de permeabilidade, conforme Equação 9.

$$\text{Perda de permeabilidade} = \frac{\text{Permeabilidade}_{ad2}}{\text{Permeabilidade}_{ad1}} \times 100 \quad \text{Equação 8}$$

$$\text{Recuperação} = \frac{\text{Permeabilidade}_{ad3}}{\text{Permeabilidade}_{ad1}} \times 100 \quad \text{Equação 9}$$

onde,

Permeabilidade ($L/m^2 h \text{ bar}$)

Perda de permeabilidade (%)

Recuperação (%)

Segundo RAJABI *et al.* (2014), o depósito pode ser expresso pela resistência formada durante o processo de filtração e a taxa de depósito total, conforme Equação 10, que é a parcela de perda de fluxo total causada pelo depósito total. Os depósitos reversível e irreversível podem ser determinadas pela Equação 11 e Equação 12, respectivamente.

$$\text{Depósito total} = \frac{\text{Permeabilidade}_{ad1} - \text{Permeabilidade}_{am}}{\text{Permeabilidade}_{ad1}} \times 100 \quad \text{Equação 10}$$

$$\text{Depósito reversível} = \frac{\text{Permeabilidade}_{ad3} - \text{Permeabilidade}_{am}}{\text{Permeabilidade}_{ad1}} \times 100 \quad \text{Equação 11}$$

$$\text{Depósito irreversível} = \frac{\text{Permeabilidade}_{ad1} - \text{Permeabilidade}_{ad3}}{\text{Permeabilidade}_{ad1}} \times 100 \quad \text{Equação 12}$$

onde,

Depósito (%)

Permeabilidade ($L/m^2 h \text{ bar}$)

4.2.6 *Analise dos Resultados*

Os resultados obtidos foram analisados com testes estatísticos utilizando-se o software Microsoft Excel e IGOR Pro.

5 RESULTADOS

5.1 CARACTERIZAÇÃO DAS SOLUÇÕES POLIMÉRICAS

5.1.1 Viscosidade

A Figura 5.1 e a Figura 5.2 apresentam a variação de viscosidade com a temperatura respectivamente para a solução polimérica Kynar 761 0% argila 0% PEO e Solef 1015 0% argila.

Figura 5.1 – Viscosidade solução Kynar 761 0% argila 0% PEO

Figura 5.2 – Viscosidade solução Solef 1015 0% argila

Observa-se que as duas soluções poliméricas apresentam um comportamento semelhante. As viscosidades das soluções variaram exponencialmente com a diminuição da temperatura com coeficientes semelhantes, $e^{-0,032}$ para a solução polimérica Kynar 761 0% argila 0% PEO e $e^{-0,054}$ para a solução Solef 1015 0% argila.

Apesar de um comportamento similar entre as soluções poliméricas, a solução polimérica Kynar 761 0% argila e 0% PEO possui uma viscosidade maior que a solução Solef 1015 0% argila. A viscosidade da solução polimérica Kynar 761 0% argila 0% PEO a 25°C é de 3.676 mPa.s, já a viscosidade da solução Solef 1015 0% argila a 25°C é de 2.090 mPa.s.

A Figura 5.3 apresenta as viscosidades, normalizada para temperatura de 25°C, da solução polimérica Kynar 761 com adição de argila e/ou PEO. A Figura 5.4 apresenta as viscosidades, normalizada para temperatura de 25°C, da solução poliméricas Solef 1015 com adição de argila.

Figura 5.3 – Viscosidade das soluções Kynar 761 com adição de argila e PEO **Figura 5.4 – Viscosidade das soluções Solef 1015 com adição de argila**

Analisando os resultados da Figura 5.3 observa-se que no caso da solução polimérica Kynar 761 para concentrações de argila de até 10% a viscosidade diminui e para concentrações maiores que 12% de argila, a viscosidade da solução

polimérica aumenta. Nota-se que as viscosidades das soluções poliméricas com argila variaram entre uma diminuição de 9% (Kynar 6% argila) e um aumento de 15% (Kynar 12% argila) quando comparadas à solução polimérica base.

Analisando os resultados da Figura 5.4 observa-se que para a solução polimérica Solef 1015 as viscosidades das soluções poliméricas com argila variaram entre uma diminuição de 13% (Solef 2% argila) e um aumento de 19% (Solef 10% argila) em comparação à solução polimérica base.

Segundo BOTTINO *et al.* (2001) o aumento da viscosidade da solução polimérica de PVDF/NMP com a adição de partículas de SiO_2 está associado à forte interação das partículas com o solvente. Desta forma, como não houve um aumento significativo na viscosidade das soluções poliméricas de PVDF/NMP com a adição de nanopartículas de argila, pode-se inferir que as nanopartículas de argila não interagem fortemente com o solvente NMP.

A solução polimérica Kynar 761 com adição de 2% do polímero formador de poro PEO apresentou uma diminuição de 11% na viscosidade. Porém, com a adição de 4% e 6% de PEO a viscosidade da solução polimérica aumentou respectivamente 12% e 16%. Assim como no caso da adição de argila, a adição do polímero formador de poros influencia entre 10% a 15% na viscosidade da solução polimérica.

As soluções poliméricas Kynar 761 com adição de 6% de argila e do polímero formador de poro PEO também não tiveram grandes variações na viscosidade, com exceção da solução polimérica Kynar 6% argila 6% PEO que teve um aumento de 25% na viscosidade, comparado à solução polimérica pura.

Segundo os estudos de RAJABI *et al.* (2014) a viscosidade da solução polimérica tem influência nos mecanismos de formação da membrana no banho de coagulação e, conseqüentemente, na espessura da camada superficial. Como a adição de argila e do formador de poros PEO não influenciou entre 10% a 15% na viscosidade da solução polimérica pode-se concluir que a modificação da morfologia das membranas com aditivos não será devida à viscosidade da solução polimérica.

5.2 AVALIAÇÃO DA ESPESSURA DE ESPALHAMENTO

A Tabela 5.1 apresenta os resultados para as membranas sintetizadas com os polímeros Kynar 761 e Solef 1015 com diferentes espessuras de espalhamento: 110µm, 120 µm, 130 µm.

Tabela 5.1 – Resultado da espessura final das membranas

Membrana	Espessura de Espalhamento (µm)	Espessura final (µm)	Redução da espessura (%)
Kynar 761 - 110 µm	110	49,6 ± 1,7	54,9
Kynar 761 - 120 µm	120	46,9 ± 10,0	60,9
Kynar 761 - 130 µm	130	47,5 ± 2,3	63,5
Solef 1015 -110 µm	110	52,3 ± 3,3	52,5
Solef 1015 - 120 µm	120	51,6 ± 4,9	57,0
Solef 1015 - 130 µm	130	51,2 ± 9,3	60,6

Nota-se que as espessuras finais obtidas são próximas, dessa forma, o teste de Anova foi realizado para melhor avaliar os resultados. Para as membranas Kynar 761 ($F=1,16$ e $F_{crit}=3,10$) e para as membranas Solef 1015 ($F=0,17$ e $F_{crit}=3,13$) os resultados do teste estatístico indicam que a hipótese de que espessura média é igual não pode ser rejeitada com 95% de nível de confiança. Dessa forma, independentemente da espessura de espalhamento (110µm, 120 µm, 130 µm) as espessuras finais das membranas serão estatisticamente iguais.

Pode-se observar que as espessuras obtidas das membranas comparadas com as espessuras de espalhamento reduziram entorno de 60%.

A Tabela 5.2 apresenta os resultados de permeabilidade, resistência hidráulica e porosidade para as membranas Kynar 761 e Solef 1015 sintetizadas com diferentes espessuras de espalhamento.

Observa-se que as membranas Kynar 761 e Solef 1015 espalhadas com 120µm apresentam o melhor fluxo de permeado e menor resistência hidráulica, comparada às outras espessuras de espalhamento.

O teste de Anova foi realizado para melhor avaliar os resultados de permeabilidade. Para as membranas Kynar 761-110 µm e Kynar 761-120 µm ($F=8,60$ e $F_{crit}=6,61$) e para Kynar 761-120 µm e Kynar 761-130 µm ($F=34,49$ e $F_{crit}=5,32$) os resultados do

teste estatístico indicam que a hipótese de que a permeabilidade média é igual, pode ser rejeitada com 95% de nível de confiança. Dessa forma, estatisticamente a membrana Kynar 761 espalhada com 120 μm apresenta a melhor permeabilidade se comparada às outras espessuras de espalhamento.

Tabela 5.2 – Resultado de permeabilidade das membranas espalhadas com diversas espessuras

Membrana	Média da Permeabilidade_{25°C} (L.h⁻¹.m⁻².bar⁻¹)	Resistência Hidráulica (E⁺¹⁴m⁻¹)	Porosidade (%)
Kynar 761 - 110 μm	3,1 $\pm$ 2,2	1,6 $\pm$ 2,3	66,4 $\pm$ 7,0
Kynar 761 - 120 μm	9,9 $\pm$ 4,0	0,45 $\pm$ 0,18	69,2 $\pm$ 12,0
Kynar 761 - 130 μm	1,5 $\pm$ 0,6	3,2 $\pm$ 1,4	63,7 $\pm$ 4,2
Solef 1015 -110 μm	1,9 $\pm$ 1,1	2,8 $\pm$ 1,5	62,4 $\pm$ 1,5
Solef 1015 - 120 μm	5,8 $\pm$ 3,9	0,94 $\pm$ 0,48	51,2 $\pm$ 8,5
Solef 1015 - 130 μm	2,0 $\pm$ 1,2	3,3 $\pm$ 3,3	44,7 $\pm$ 2,6

Para as membranas Solef 1015-110 μm e Solef 1015-120 μm ($F=2,61$ e $F_{\text{crit}}=6,61$) e para Solef 1015-120 μm e Solef 1015-130 μm ($F=2,13$ e $F_{\text{crit}}=5,59$) os resultados do teste estatístico indicam que a hipótese de que a permeabilidade média é igual, não pode ser rejeitada com 95% de nível de confiança. Dessa forma, independentemente da espessura de espalhamento (110 μm , 120 μm , 130 μm) a permeabilidade final das membranas será estatisticamente igual.

As membranas Solef 1015 apresentaram porosidades menores, variando de 44% a 62%, se comparadas às membranas Kynar 761 que apresentaram porosidades superiores a 63%.

A Figura 5.5 apresenta as imagens de MEV para as membranas sintetizadas com as diferentes espessuras. Nota-se que as membranas espalhadas com 120 μm apresentam uma morfologia definida por uma estrutura não densa, com uma camada inferior mais fina e com uma estrutura tipo esponja e uma camada intermédia com poros em forma de canais. Esta morfologia está associada aos melhores resultados de permeabilidade observados nas membranas Kynar 761-120 μm (9,9 $\pm$ 4,0 L/h.m².bar) e Solef 1015-120 μm (5,8 $\pm$ 3,9 L/h.m².bar). Dessa forma, adotou-se 120 μm como espessura de espalhamento para as demais membranas sintetizadas.

Figura 5.5 – Imagens de MEV da seção transversal das membranas Kynar 761 e Solef 1015 para diferentes espessuras de espalhamento

Kynar 761 - 110 μm

Solef 1015- 110 μm

Kynar 761 - 120 μm

Solef 1015- 120 μm

Kynar 761 - 130 μm

Solef 1015- 130 μm

5.3 CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS

5.3.1 Espessura

A Figura 5.6 e a Figura 5.7 apresentam os resultados de espessura final para as membranas Kynar 761 e Solef 1015 com e sem aditivo.

Figura 5.6 – Resultado de espessura final das membranas Kynar 761

Figura 5.7 – Resultado de espessura final das membranas Solef 1015

Para as membranas Kynar 761, observa-se que, com exceção da membrana K12-0, as membranas com aditivos em sua composição apresentam uma espessura maior se comparada à membrana K0-0. Destaca-se que as membranas com PEO em sua composição, apresentam espessuras maiores se comparadas as membranas com argila. Além disso, verifica-se que as membranas com aditivos apresentam maior variabilidade nos resultados.

No caso das membranas Solef 1015, os resultados de espessura são mais homogêneos, não resultando em grandes variações de espessura devido à adição de argila na solução polimérica. Além disso, também não se verificou maior variabilidade nos resultados das membranas com adição de argila se comparada à membrana pura (S0).

A Tabela 5.3 apresenta para as membranas Kynar 761 e Solef 1015 os resultados de espessura média obtida e o encolhimento médio em relação à espessura de espalhamento.

Tabela 5.3 – Resultado de espessura e encolhimento das membranas Kynar 761 e Solef 1015

Membrana	Espessura Média (μm)	Encolhimento Médio (%)
K0-0	$32,0 \pm 2,2$	73 ± 2
K2-0	$34,0 \pm 4,9$	72 ± 4
K4-0	$35,1 \pm 5,2$	71 ± 4
K6-0	$36,3 \pm 2,6$	70 ± 2
K8-0	$43,3 \pm 8,8$	64 ± 7
K10-0	$45,0 \pm 9,7$	63 ± 8
K12-0	$32,5 \pm 2,4$	73 ± 2
K14-0	$37,7 \pm 3,5$	69 ± 3
K0-2	$55,6 \pm 7,0$	54 ± 6
K0-4	$51,3 \pm 9,5$	57 ± 8
K0-6	$45,4 \pm 6,9$	62 ± 6
K6-2	$58,8 \pm 8,8$	51 ± 7
K6-4	$53,3 \pm 7,6$	56 ± 6
K6-6	$54,8 \pm 5,3$	54 ± 4
S0	$41,2 \pm 5,3$	66 ± 4
S2	$43,6 \pm 8,2$	64 ± 7
S4	$33,4 \pm 1,8$	72 ± 2
S6	$39,0 \pm 5,2$	68 ± 4
S8	$32,5 \pm 2,8$	73 ± 2
S10	$44,5 \pm 7,1$	63 ± 6

De acordo com estudos preliminares realizados (5.2 Avaliação da Espessura de Espalhamento), esperava-se uma redução de 60% na espessura final da membrana, e uma espessura final para a membrana K0-0 de $46,9 \pm 10,0 \mu\text{m}$. Contudo, observa-se que a redução da espessura das membranas variou entre 60% e 70% de acordo com a sua composição.

Para as membranas Kynar 761, observa-se que para as membranas com argila na composição o encolhimento médio foi de 70%, assim como para a membrana pura K0-0. Dessa forma, pode-se concluir que a adição de argila na solução polimérica não influencia o encolhimento da membrana final. Para as membranas com PEO, com ou sem argila, o encolhimento médio foi de 55%. Sendo assim, a adição de PEO faz com que o encolhimento das membranas seja menor, quando comparada à membrana pura e com adição de argila. Esta diferença no comportamento do encolhimento da membrana está associada às variações na cinética e termodinâmica do processo de inversão de fases, provocados pelos aditivos da solução polimérica.

As membranas Kynar 761 com argila (K2-0, K4-0, K6-0, K8-0, K10-0, K12-0, K14-0) e a membranas pura (K0-0) apresentaram uma espessura média de $37 \pm 4,8 \mu\text{m}$, as membranas apenas com PEO como aditivo (K0-2, K0-4 e K0-6) apresentaram uma espessura média de $50,8 \pm 5,1 \mu\text{m}$ e as membranas com argila e PEO como aditivo (K6-2, K6-4 e K6-6) apresentaram uma espessura média de $55,6 \pm 2,9 \mu\text{m}$.

Comparando todas as membrana Kynar 761 o teste estatístico Anova ($F=62,21$ e $F_{\text{crit}}=1,74$) indica que a hipótese de que a espessura média é igual, pode ser rejeitada com 95% de nível de confiança. Comparando a membrana K0-0 com as membranas com argila em sua composição, o teste estatístico Anova ($F=21,97$ e $F_{\text{crit}}=2,05$) também indica que a hipótese de que a espessura média é igual, pode ser rejeitada com 95% de nível de confiança. O mesmo ocorre para o teste estatístico Anova ($F=11,69$ e $F_{\text{crit}}=2,26$) quando se compara as membranas com PEO em sua composição (K0-2, K0-4, K0-6, K6-2, K6-4 e K6-6).

Para as membranas Solef 1015, observa-se que o encolhimento médio foi de 67%. Assim como para as membranas Kynar 761, pode-se concluir que a adição de argila na solução polimérica não influencia no encolhimento da membrana final. As membranas Solef 1015 apresentaram uma espessura média de $39 \pm 5,1 \mu\text{m}$,

resultado compatível com o obtido para as membranas Kynar 761 com adição de argila.

Assim como ocorre para as membranas Kynar 761, comparando a membrana S0 com as membranas com argila em sua composição, o teste estatístico Anova ($F=16,02$ e $F_{crit}=2,30$) indica que a hipótese de que a espessura média é igual pode ser rejeitada com 95% de nível de confiança.

5.3.2 Hidrofilicidade

A Figura 5.8 e a Figura 5.9 apresentam os resultados de ângulo de contato para as membranas Kynar 761 e Solef 1015 com e sem aditivo.

Figura 5.8 – Resultado de ângulo de contato das membranas Kynar 761

Figura 5.9 – Resultado de ângulo de contato das membranas Solef 1015

Para as membranas Kynar 761, observa-se que as membranas com aditivos em sua composição apresentam um ângulo de contato menor se comparada à membrana K0-0. O mesmo ocorre para as membranas Solef 1015. Dessa forma, pode-se inferir que as membranas modificadas apresentam uma maior hidrofiliabilidade se comparadas à membrana pura (K0-0 e S0).

Além disso, verifica-se que as membranas Kynar 761 com aditivos apresentam menor variabilidade nos resultados se comparada à membrana K0-0. Para as membranas Solef 1015, a variabilidade dos resultados não é influenciada pela adição de argila.

A Tabela 5.4 apresenta os resultados de ângulo de contato médio e variação do ângulo de contato médio das membranas Kynar 761 e Solef 1015.

Tabela 5.4 – Resultado de ângulo de Contato das membranas Kynar 761 e Solef 1015

Membrana	Ângulo de Contato Médio (°)	Variação do Ângulo de Contato Médio (%)
K0-0	91,2 ± 3,1	
K2-0	77,1 ± 1,1	15,5 ± 1,2
K4-0	90,3 ± 0,3	1,0 ± 0,3
K6-0	89,4 ± 0,5	2,0 ± 0,5
K8-0	88,3 ± 1,2	3,2 ± 1,3
K10-0	89,3 ± 0,3	2,1 ± 0,3
K12-0	89,2 ± 0,2	2,2 ± 0,3
K14-0	89,4 ± 0,2	2,0 ± 0,3
K0-2	88,1 ± 0,5	3,4 ± 0,5
K0-4	89,4 ± 0,1	2,0 ± 0,1
K0-6	89,0 ± 0,1	2,4 ± 0,1
K6-2	88,9 ± 0,1	2,6 ± 0,1
K6-4	88,8 ± 0,1	2,6 ± 0,1
K6-6	89,4 ± 0,1	2,0 ± 0,2
S0	89,6 ± 0,4	
S2	89,1 ± 0,4	0,55 ± 0,40
S4	89,7 ± 0,2	-0,13 ± 0,25
S6	89,2 ± 0,3	0,39 ± 0,32
S8	89,3 ± 0,3	0,32 ± 0,32
S10	89,6 ± 0,2	-0,02 ± 0,27

Observa-se que a variação do ângulo de contato médio para as membranas Kynar 761 variou em torno de 2,3%. Para as membranas Solef 1015 a variação do ângulo de contato médio foi de 0,42% e no caso das membranas S2 e S10 houve um aumento no ângulo de contato médio.

Esta pequena variação do ângulo de contato médio também foi observada por MA *et al.* (2012) que demonstraram que a adição de nanopartículas possui apenas um pequeno efeito no aumento da hidrofiliabilidade das membranas.

Para melhor entender os resultados de ângulo de contato médio obtidos foi realizado o teste estatístico Anova, apresentado na Tabela 5.5.

De acordo com os resultados do teste estatístico de Anova, na maioria dos casos, exceto os pares K0-0/K0-4, S0/S4 e S0/S10, pode-se dizer que a hipótese de que o ângulo de contato médio é igual, pode ser rejeitada com 95% de nível de confiança. Dessa forma, apesar da proximidade dos resultados de ângulo de contato médio (Tabela 5.4) e da pequena variação do ângulo de contato médio (Kynar 761: 2,3%;

Solef 1015: 0,42%), estatisticamente estes resultados podem ser considerados como diferentes.

Tabela 5.5 – Teste estatístico Anova para os resultado de ângulo de contato médio

Membranas		F	F _{crit}	Resultado do Teste
K0-0	K2-0	303,00	4,13	hipótese de que a ângulo de contato médio é igual pode ser rejeitada com 95% de nível de confiança
K0-0	K4-0	1,99	4,08	hipótese de que a ângulo de contato médio é igual não pode ser rejeitada com 95% de nível de confiança
K0-0	K6-0	9,53	4,05	hipótese de que a ângulo de contato médio é igual pode ser rejeitada com 95% de nível de confiança
K0-0	K8-0	19,45	4,07	hipótese de que a ângulo de contato médio é igual pode ser rejeitada com 95% de nível de confiança
K0-0	K10-0	8,76	4,08	hipótese de que a ângulo de contato médio é igual pode ser rejeitada com 95% de nível de confiança
K0-0	K12-0	11,89	4,05	hipótese de que a ângulo de contato médio é igual pode ser rejeitada com 95% de nível de confiança
K0-0	K14-0	8,18	4,07	hipótese de que a ângulo de contato médio é igual pode ser rejeitada com 95% de nível de confiança
K0-0	K0-2	15,00	4,14	hipótese de que a ângulo de contato médio é igual pode ser rejeitada com 95% de nível de confiança
K0-0	K0-4	4,82	4,15	hipótese de que a ângulo de contato médio é igual pode ser rejeitada com 95% de nível de confiança
K0-0	K0-6	7,64	4,14	hipótese de que a ângulo de contato médio é igual pode ser rejeitada com 95% de nível de confiança
K0-0	K6-2	12,22	4,09	hipótese de que a ângulo de contato médio é igual pode ser rejeitada com 95% de nível de confiança
K0-0	K6-4	8,16	4,15	hipótese de que a ângulo de contato médio é igual pode ser rejeitada com 95% de nível de confiança
K0-0	K6-6	9,19	4,06	hipótese de que a ângulo de contato médio é igual pode ser rejeitada com 95% de nível de confiança
S0	S2	25,83	4,02	hipótese de que a ângulo de contato médio é igual pode ser rejeitada com 95% de nível de confiança
S0	S4	2,11	4,01	hipótese de que a ângulo de contato médio é igual não pode ser rejeitada com 95% de nível de confiança
S0	S6	16,19	4,01	hipótese de que a ângulo de contato médio é igual pode ser rejeitada com 95% de nível de confiança
S0	S8	10,40	4,01	hipótese de que a ângulo de contato médio é igual pode ser rejeitada com 95% de nível de confiança
S0	S10	0,05	4,01	hipótese de que a ângulo de contato médio é igual não pode ser rejeitada com 95% de nível de confiança

Analisando os resultados da Figura 5.8 e a Figura 5.9 e da Tabela 5.4, observa-se que a adição de nanopartículas de argila e PEO melhora a hidrofiliabilidade das membranas. Os resultados obtidos estão de acordo com estudos anteriores de GHAEMI *et al.* (2011), ANADÃO *et al.* (2010) e MONTICELLI *et al.* (2007). Os

resultados observados também estão de acordo com os estudos de RAJABI *et al.* (2014), que verificaram que a adição de nanopartículas de argila resulta na redução do ângulo de contato e consequentemente no aumento da hidrofiliicidade.

Segundo RAJABI *et al.* (2014) o aumento da hidrofiliicidade observado nas membranas compostas com argila está relacionado com a presença de frações de amônia polarizadas hidrofiliicamente presentes na argila.

Nos estudos de RAJABI *et al.* (2014) as membranas com adição de 0%, 2%, 4% e 6% de argila apresentaram respectivamente um ângulo de contato de 81°, 71°, 69° e 66°. Os resultados de ângulo de contato obtidos por RAJABI *et al.* (2014) divergem dos resultados apresentados na Tabela 5.4. Esta divergência na medida do ângulo de contato pode estar relacionada à rugosidade das membranas avaliadas. Segundo estudos de KHULBE *et al.* (2003) o ângulo de contato está diretamente relacionado com a rugosidade da superfície da membrana, que quanto menos rugosa a superfície da membrana, menor é o ângulo de contato.

Devido à influência da rugosidade na medida do ângulo de contato e de acordo com os estudos de Mierzwa *et al.* (2012a), o ângulo de contato não é uma medida adequada para prever a permeabilidade das membranas. Além disso, o estudo de Mierzwa *et al.* (2012a) sugere que a análise da morfologia da membrana e do tamanho dos poros proporcionam melhores resultados para entender os efeitos dos aditivos no desempenho das membranas se comparado à análise dos resultados de ângulo de contato.

5.3.3 Rugosidade - Microscopia de Força Atômica (AFM)

Realizou-se o teste de microscopia de força atômica apenas para as membranas de controle (K0-0 e S0) e para as membranas K6-0, K0-4, K6-4 e S6, que como será discutido no item 5.4.1 Permeabilidade e Resistência Hidráulica da Membrana, apresentaram os melhores desempenhos de permeabilidade.

Da Figura 5.10 a Figura 5.12 apresenta-se as imagens bidimensionais e tridimensionais de microscopia de força atômica para dois tamanhos de amostras analisadas: 9 μm^2 e 100 μm^2 .

Figura 5.10 – Resultado de AFM da membrana Kynar 761 (imagem $9\ \mu\text{m}^2$)

K0-0

K6-0

K0-4

K6-4

Figura 5.11 – Resultado de AFM da membrana Kynar 761 (imagem 100 μm^2)

K0-0

K6-0

K0-4

K6-4

Figura 5.12 – Resultado de AFM da membrana Solef 1015

S0
9 μm^2 47.1 nm
-61.6 nm 47.1 nm
-61.6 nm

600.0 nm

S0
100
 μm^2 132.0 nm
-139.5 nm 132.0 nm
-139.5 nm2.0 μm S6
9 μm^2 40.9 nm
-54.2 nm 40.9 nm
-54.2 nm

600.0 nm

S6
100
 μm^2 169.7 nm
-176.2 nm 169.7 nm
-176.2 nm2.0 μm

Analisando os resultados de microscopia de força atômica observa-se um aumento na quantidade e tamanho dos poros na superfície da membrana com argila e com PEO se comparada à membrana sem aditivos.

Nota-se que a adição apenas de argila (K0-6 e S6) ou apenas de PEO (K0-4) diminuiu ligeiramente a rugosidade da membrana. Porém a adição de argila e PEO simultaneamente (K6-4) aumentou muito a rugosidade da membrana.

Para melhor entender o efeito dos aditivos na superfície das membranas foram analisados a Rugosidade Relativa, Densidade Espectral de Potência e Rugosidade.

A Figura 5.13 apresenta os resultados de rugosidade relativa para as membranas Kynar 761 e Solef 1015.

Observa-se que os histogramas das membranas apenas com argila, tanto para membrana Kynar 761 como para membrana Solef 1015, apresentam uma distribuição mais estreita se comparada à membrana pura, isto é, diminuiu a variabilidade de alturas da superfície e consequentemente a rugosidade da membrana. Para as membranas com apenas PEO adicionado (K0-4) o mesmo ocorre, mas com uma intensidade menor. As membranas com argila e PEO (K6-4) apresentam o efeito oposto, um histograma com distribuição mais larga, o que indica que existe uma maior variabilidade de alturas na superfície e consequentemente uma maior rugosidade.

Figura 5.13 – Análise de rugosidade relativa - Histograma de elevação

Membrana

Histograma de elevação

A Tabela 5.6 apresenta os resultados de rugosidade obtidos pela análise das imagens de microscopia de força atômica com a utilização do software NanoScope Analysis1.50 da Bruker.

Tabela 5.6 – Análise da rugosidade para as membranas Kynar 761 e Solef 1015

	K0-0	K6-0	K0-4	K6-4	S0	S6
Rugosidade Relativa						
elevação na qual 10% dos pontos estão abaixo deste ponto (nm)	44,7	51,9	42,9	234,4	57,8	66,9
elevação na qual 25% dos pontos estão abaixo deste ponto (nm)	56,1	60,8	53,2	299,3	70,5	84,9
elevação na qual 50% dos pontos estão abaixo deste ponto (nm)	68,8	70,4	63,7	386,5	85,2	100,4
elevação na qual 75% dos pontos estão abaixo deste ponto (nm)	81,0	80,2	75,3	472,0	101,7	116,1
elevação na qual 80% dos pontos estão abaixo deste ponto (nm)	84,4	82,9	78,0	492,9	106,2	120,9
elevação na qual 90% dos pontos estão abaixo deste ponto (nm)	94,2	91,8	85,1	546,8	118,6	137,1
Densidade Espectral de Potência						
Rugosidade Equivalente (nm)	19,3	19,7	16,7	122,8	25,0	28,6
Rugosidade						
Ra (nm)	15,3	13,6	13,3	99,2	19,4	21,3
Rmax (nm)	142,5	214,5	146,5	951,0	205,5	216,5

Nota-se que os resultados de rugosidade relativa para 10%, 25%, 50%, 75%, 80% e 90% estão de acordo com o observado na análise do histograma, assim como os resultados de Rmax. A membrana com adição de argila e PEO apresentou a maior variação de altura (K6-4: 951,0 nm) se comparada às demais membranas. A adição apenas de PEO não influenciou na variação de alturas (K0-4: 146,5 nm) quando comparada a membrana pura (K0-0: 142,5 nm). A adição apenas de argila também não interfere no aumento ou diminuição da variação de alturas da superfície (S0: 205,5 nm e S6: 216,5 nm). A membrana K6-0 apresentou um Rmax de 214,5 nm, o que representa um valor 50% maior que o obtido para a membrana pura. Este resultado é justificado pela deformação morfológica existente na amostra de membrana analisada (Figura 5.11). Analisando os outros resultados obtidos, porém, observa-se que a adição apenas de argila não influencia significativamente a rugosidade superficial da membrana.

Analisando os resultados de rugosidade equivalente, nota-se que a adição de argila aumenta de 2% a 15% a rugosidade das membranas (K0-0: 19,3 nm e K6-0: 19,7 nm; S0: 25,0 nm e S6: 28,6 nm) e a adição de PEO (K0-4: 16,7 nm) diminui em torno de 15% a rugosidade da membrana. Porém a adição de argila e PEO (K6-4: 122,8 nm) aumenta a rugosidade em aproximadamente 550% quando comparada com a membrana pura.

Os resultados de R_a apresentam o mesmo comportamento que os resultados de rugosidade equivalente, com exceção do resultado da membrana K6-0, o qual assim como no resultado de R_{max} , teve seu resultado influenciado pelo defeito morfológico na amostra de membrana em análise. Nota-se que a adição de argila interfere cerca de 10% na rugosidade das membranas (K0-0: 15,3 nm e K6-0: 13,6 nm e S0: 19,4 nm e S6: 21,3 nm), assim como a adição de PEO (K0-4: 13,3 nm). A adição de argila e PEO (K6-4: 99,2 nm), porém, assim como na rugosidade equivalente aumenta a R_a em aproximadamente 550% quando comparada com a membrana pura.

Dessa forma, pode-se concluir que a incorporação de aditivos isolados não influencia no aumento da rugosidade da membrana, porém a incorporação de aditivos combinados aumenta a rugosidade. Estes resultados estão coerentes com os obtidos por RAJABI *et al.* (2014), que sintetizaram membranas de PVDF com 1% de PVP e observaram que a rugosidade das membranas aumenta com a adição de nanopartículas de argila.

Como não foram observadas grandes variações de rugosidade, admite-se que a rugosidade influenciou igualmente o teste de ângulo de contato das diversas membranas, não prejudicando a análise comparativa de hidrofobicidade entre elas. Além disso, conclui-se que a rugosidade não é um fator determinante para o aumento ou diminuição da formação de depósito das membranas.

5.3.4 Carga Superficial

O teste de carga superficial foi realizado apenas para as membranas K0-0, K2-0, K4-0, K6-0, K8-0, S0, S2, S4, S6 e S8 devido à disponibilidade do equipamento para realizar o teste de potencial zeta.

A Figura 5.14 e a Figura 5.15 apresentam os resultados de potencial zeta para as membranas Kynar 761 e Solef 1015 com e sem aditivo.

Figura 5.14 – Resultado para potencial zeta das membranas Kynar 761

Figura 5.15 – Resultado para potencial zeta das membranas Solef 1015

Observa-se que para ambos os polímeros a adição de nanopartículas de argila acarreta em uma diminuição da carga superficial da membrana, com exceção da membrana com 4% de argila em sua composição, para a faixa de pH de 2 a 12. Nota-se também que a diminuição da carga superficial é proporcional à concentração de argila, com exceção das membranas com 8% de argila que apresentaram um potencial zeta maior que as membranas com concentração de 6% de argila.

Assim como ocorre para os resultados de ângulo de contato, analisando os resultados de carga superficial, pode-se concluir que as membranas com adição de argila apresentam uma maior hidrofilicidade se comparadas à membrana pura (K0-0 e S0).

Nota-se também, que a avaliação da carga superficial é um método mais eficaz para avaliação da hidrofilicidade se comparado ao método de ângulo de contato, uma vez que neste método a rugosidade da membrana não influencia no resultado obtido. Além disso, os resultados de carga superficial possuem uma maior correlação com os resultados de permeabilidade se comparado à correlação entre os resultados de permeabilidade e ângulo de contato.

5.3.5 Porosidade

A Figura 5.16 e a Figura 5.17 apresentam os resultados de porosidade das membranas para as membranas Kynar 761 e Solef 1015 com e sem aditivo.

Figura 5.16 – Resultado de porosidade das membranas Kynar 761

Figura 5.17 – Resultado de porosidade das membranas Solef 1015

Para as membranas Kynar 761, observa-se que aquelas sintetizadas com aditivos na sua composição apresentam uma porosidade menor se comparada à membrana K0-0, com exceção da membrana K6-0 e K12-0. Além disso, verifica-se que de maneira geral as membranas Kynar 761 com aditivos apresentam maior variabilidade nos resultados se comparadas à membrana K0-0.

No caso das membranas Solef 1015, com exceção da membrana S2, os resultados de porosidade são mais homogêneos, não resultando em grandes variações de porosidade devido à adição de argila na solução polimérica. Além disso, também não se verificou maior variabilidade nos resultados das membranas com adição de argila se comparada à membrana pura (S0).

A Tabela 5.7 apresenta os resultados de porosidade média e a variação da porosidade média das membranas Kynar 761 e Solef 1015.

Tabela 5.7 – Resultado de porosidade das membranas Kynar 761 e Solef 1015

Membrana	Porosidade Média (%)	Variação da Porosidade Média (%)
K0-0	81,4 ± 1,8	
K2-0	80,0 ± 4,0	-1,7 ± 5,0
K4-0	81,5 ± 2,8	0,1 ± 3,4
K6-0	84,0 ± 1,3	3,2 ± 1,6
K8-0	79,0 ± 7,6	-2,9 ± 9,3
K10-0	78,8 ± 1,2	-3,1 ± 1,5
K12-0	87,8 ± 7,1	7,9 ± 8,7
K14-0	73,4 ± 8,9	-9,9 ± 10,9
K0-2	72,3 ± 1,9	-11,2 ± 2,4
K0-4	70,8 ± 1,1	-12,9 ± 1,4
K0-6	64,6 ± 2,0	-20,6 ± 2,4
K6-2	73,4 ± 2,3	-9,9 ± 2,
K6-4	75,6 ± 0,5	-7,1 ± 0,6
K6-6	79,8 ± 0,3	-1,9 ± 0,4
S0	74,6 ± 1,6	
S2	89,6 ± 8,7	20,1 ± 11,7
S4	75,3 ± 1,6	1,0 ± 2,1
S6	76,8 ± 0,7	3,0 ± 0,9
S8	72,8 ± 3,9	-2,3 ± 5,2
S10	75,6 ± 1,0	1,4 ± 1,4

Observa-se que a porosidade média para as membranas Kynar 761 com argila diminui 0,9%, para as membranas Kynar 761 com PEO a porosidade média diminui 15% e para as membranas Kynar 761 com argila e PEO a porosidade diminuiu 6%.

Para as membranas Solef 1015 a variação da porosidade média aumenta 2%, com exceção das membranas S2 e S8, quando é adicionado argila na solução polimérica.

Os resultados de porosidade obtidos, estão de acordo com os estudos de HWANG *et al.* (2011), que indicaram que a porosidade da membrana pura de PVDF foi aproximadamente de 84%. A adição de nanopartículas de argila no caso da Cloisite 15A e Cloisite 30B aumentou a porosidade para aproximadamente 85%, mas no caso da Cloisite Na⁺ e Cloisite 20A reduziu a porosidade para 80%. Assim como os resultados da Tabela 5.7, os resultados obtidos por HWANG *et al.* (2011) indicam que a adição de argila na solução polimérica não influencia significativamente na porosidade da membrana.

Para melhor entender os resultados de porosidade média foi realizado o teste estatístico Anova, apresentado na Tabela 5.8.

De acordo com os resultados do teste estatístico de Anova para as membranas Kynar 761 e Solef 1015 com adição de argila, exceto o par S0/S2, pode-se dizer que a hipótese de que a porosidade média é igual, não pode ser rejeitada com 95% de nível de confiança. Dessa forma, pode-se concluir que estatisticamente a porosidade média não é influenciada pela adição de argila na solução polimérica.

Por outro lado, para as membranas com adição de PEO, com exceção da K6-6, a hipótese de que a porosidade média é igual, pode ser rejeitada com 95% de nível de confiança. Sendo assim, conclui-se que a adição do formador de poro PEO influencia com a diminuição da porosidade das membranas. Este fato pode ser justificado pelo aumento da espessura das membranas com PEO em sua composição, conforme discutido no item 5.3.1 Espessura. Como descrito anteriormente, a porosidade foi calculada pela Equação 3, o que indica que a diferença da massa seca para a massa úmida das membranas com PEO não aumentou proporcionalmente ao aumento da espessura destas.

Tabela 5.8 – Teste estatístico Anova para os resultado de porosidade média

Membranas		F	F_{crit}	Resultado do Teste
K0-0	K2-0	0,31	6,61	hipótese de que a porosidade média é igual não pode ser rejeitada com 95% de nível de confiança
K0-0	K4-0	0,01	7,71	hipótese de que a porosidade média é igual não pode ser rejeitada com 95% de nível de confiança
K0-0	K6-0	4,31	7,71	hipótese de que a porosidade média é igual não pode ser rejeitada com 95% de nível de confiança
K0-0	K8-0	0,27	6,61	hipótese de que a porosidade média é igual não pode ser rejeitada com 95% de nível de confiança
K0-0	K10-0	4,31	7,71	hipótese de que a porosidade média é igual não pode ser rejeitada com 95% de nível de confiança
K0-0	K12-0	2,30	6,61	hipótese de que a porosidade média é igual não pode ser rejeitada com 95% de nível de confiança
K0-0	K14-0	2,28	6,61	hipótese de que a porosidade média é igual não pode ser rejeitada com 95% de nível de confiança
K0-0	K0-2	36,93	7,71	hipótese de que a porosidade média é igual pode ser rejeitada com 95% de nível de confiança
K0-0	K0-4	75,89	7,71	hipótese de que a porosidade média é igual pode ser rejeitada com 95% de nível de confiança
K0-0	K0-6	121,75	7,71	hipótese de que a porosidade média é igual pode ser rejeitada com 95% de nível de confiança
K0-0	K6-2	22,73	7,71	hipótese de que a porosidade média é igual pode ser rejeitada com 95% de nível de confiança
K0-0	K6-4	30,13	7,71	hipótese de que a porosidade média é igual pode ser rejeitada com 95% de nível de confiança
K0-0	K6-6	2,31	7,71	hipótese de que a porosidade média é igual não pode ser rejeitada com 95% de nível de confiança
S0	S2	8,21	5,31	hipótese de que a porosidade média é igual pode ser rejeitada com 95% de nível de confiança
S0	S4	0,34	7,71	hipótese de que a porosidade média é igual não pode ser rejeitada com 95% de nível de confiança
S0	S6	5,15	7,71	hipótese de que a porosidade média é igual não pode ser rejeitada com 95% de nível de confiança
S0	S8	0,52	6,61	hipótese de que a porosidade média é igual não pode ser rejeitada com 95% de nível de confiança
S0	S10	0,95	7,71	hipótese de que a porosidade média é igual não pode ser rejeitada com 95% de nível de confiança

5.3.6 Massa Molar de Corte

Realizou-se o teste de massa molar de corte apenas para a membrana de controle (K0-0) e para as membranas K6-0, K0-4 e K6-4, que como será discutido no item 5.4.1 Permeabilidade e Resistência Hidráulica da Membrana, apresentaram os melhores desempenhos de permeabilidade.

A Figura 5.18 apresenta os resultados de rejeição do teste de massa molar de corte.

Figura 5.18 – Resultado de rejeição para diferentes massas molares de PEG das membranas Kynar 761

Observa-se que para todas as massas molares testadas nenhuma membrana apresenta rejeição maior que 90%. Até a massa molar de 90.000 g/mol a rejeição não ultrapassa 30%. Para a massa molar de 150.000 g/mol as membranas K0-0, K6-0, K0-4 e K6-4 apresentam as respectivas rejeições 70%, 61%, 15% e 28%. Além disso, nota-se que para todas as membranas, não é possível ajustar os dados experimentais obtidos por uma curva tendencial sigmoide, pois os resultados apresentam uma tendência crescente.

Dessa forma, decidiu-se ajustar os dados obtidos por uma curva tendencial polinomial e extrapolá-los para inferir a rejeição de 90%, e consequentemente a massa molar de corte.

A Figura 5.19 apresenta o ajuste polinomial para os resultados de rejeição obtidos para as diferentes massas molares de PEG.

Figura 5.19 – Ajuste polinomial para os resultado de rejeição de diferentes massas molares de PEG das membranas Kynar 761

Observa-se que para todas as membranas é possível ajustar os dados de rejeição por uma curva tendencial polinomial de terceiro grau com um R quadrático satisfatório.

Pelo cálculo da rejeição pela equação polinomial a membrana K0-0 terá uma rejeição de 90%, 95% e 100% respectivas para as massas molares de 178.200 g/mol, 180.700 g/mol e 183.200 g/mol. Para a membrana K6-0 a rejeição de 90%, 95% e 100% será para as massas molares de 222.100 g/mol, 223.400 g/mol e 224.600 g/mol respectivamente. Para as membranas K0-4 e K6-4 a rejeição de 90%, 95% e 100% será para as massas molares de 223.700 g/mol, 226.900 g/mol e 230.000 g/mol respectivamente.

A Figura 5.20 apresenta os dados de rejeição de 90%, 95% e 100% calculados pela equação polinomial e os dados experimentais obtidos.

Figura 5.20 – Ajuste sigmoide para rejeição de PEG das membranas Kynar 761

Observa-se que com os dados experimentais e os obtidos pelas equações polinomiais para massas molares maiores que 150.000 g/mol, é possível ajustar os dados por uma linha de tendência sigmoide.

Pode-se inferir que a massa molar de corte (rejeição de 90%) para as membranas K0-0, K6-0, K0-4 e K6-4 será de aproximadamente 180.000 g/mol, 200.000 g/mol, 220.000 g/mol e 220.000 g/mol. Dessa forma, podem-se classificar as membranas sintetizadas como de ultrafiltração.

5.3.7 Morfologia das Membranas - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

5.3.7.1 Superficial

Os resultados de MEV superficial para as membranas Kynar 761 e Solef 1015 com e sem aditivo são apresentados na Figura 5.21 a Figura 5.23.

Para as membranas apenas com adição de argila observa-se que, com o aumento de 100.000 vezes (500 nm), não é possível identificar os poros superficiais em relação ao seu tamanho e distribuição para as membranas Kynar 761 e Solef 1015. Nota-se a formação de algumas anomalias na superfície das membranas com mais de 4% de concentração de argila em sua composição. Estas aumentam de intensidade e tamanho proporcionalmente ao aumento da concentração de argila.

Para as membranas com argila e PEO observa-se que, com o aumento de 100.000 vezes (500 nm), pode-se observar poros superficiais para as membranas com a adição de mais de 4% de PEO. A intensidade e o tamanho dos poros observados aumentam com o aumento da concentração de PEO. Além disso, nota-se que as membranas apenas com PEO em sua composição (K0-4 e K0-6) apresentam poros maiores e em maior quantidade se comparada às membranas com PEO e argila (K6-4 e K6-6).

Figura 5.21 – Imagens de MEV superficial das membranas Kynar 761 com adição de argila

Kynar 761 4% argila 0% PEO **Kynar 761 6% argila 0% PEO** **Kynar 761 8% argila 0% PEO** **Kynar 761 10% argila 0% PEO** **Kynar 761 12% argila 0% PEO** **Kynar 761 14% argila 0% PEO**

Figura 5.22 – Imagens de MEV superficial das membranas Kynar 761 com adição de argila e PEO

Kynar 761 0% argila 2%PEO

Kynar 761 6% argila 2%PEO

Kynar 761 0% argila 4%PEO

Kynar 761 6% argila 4%PEO

Kynar 761 0% argila 6%PEO

Kynar 761 6% argila 6%PEO

Figura 5.23 – Imagens de MEV superficial das membranas Solef 1015 com adição de argila

Solef 1015 0% argila

Solef 1015 2% argila

Solef 1015 4% argila

Solef 1015 6% argila

Solef 1015 8% argila

Solef 1015 10% argila

A Figura 5.24 a Figura 5.26 apresentam os resultados de EDS da superfície das membranas Kynar 761 e Solef 1015 com e sem aditivo.

Observa-se que para as membranas K0-0, K0-2, S0 e S2 identificam-se no EDS superficial apenas os picos de carbono (C) e flúor (F), componentes do polímero PVDF, como apresentado nas Figura 4.1 e Figura 4.2. Ressalta-se que a platina (Pt) identificada refere-se ao recobrimento feito na amostra.

Para as membranas com mais que 4% de concentração de argila na sua composição (K4-0, K6-0, K8-0, K12-0, K14-0, S4, S6, S8, S10, S12) identificam-se além dos picos de carbono (C) e flúor (F) indícios de sílica (Si), que é um dos elementos encontrados na argila (bentonita), conforme apresentado na Figura 4.4. Além disso, com o aumento da concentração de argila outros elementos identificados na argila (bentonita) como alumínio (Al), magnésio (Mg), sódio (Na), cálcio (Ca) e ferro (Fe), são observados. Dessa forma, pode-se inferir a presença de nanopartículas de argila na superfície das membranas com mais de 4% de concentração de argila em sua composição.

Identifica-se no EDS da membrana com PEO (K0-4) apenas carbono (C) e flúor (F). Na membrana com PEO e argila (K6-4) identifica-se os componentes do polímero PVDF e da argila (bentonita).

Figura 5.24 – Imagens de EDS da superfície das membranas Kynar 761 com adição de argila

Kynar 761 0% argila 0% PEO

Kynar 761 2% argila 0% PEO

Kynar 761 4% argila 0% PEO

Kynar 761 6% argila 0% PEO

Kynar 761 8% argila 0% PEO

Kynar 761 10% argila 0% PEO

Kynar 761 12% argila 0% PEO **Kynar 761 14% argila 0% PEO** **Figura 5.25 – Imagens de EDS da superfície das membranas Kynar 761 com adição de argila e PEO****Kynar 761 0% argila 4%PEO** **Kynar 761 6% argila 4%PEO**

Figura 5.26 – Imagens de EDS da superfície das membranas Solef 1015 com adição de argila

Solef 1015 0% argila

Solef 1015 2% argila

Solef 1015 4% argila

Solef 1015 6% argila

Solef 1015 8% argila

Solef 1015 10% argila

5.3.7.2 *Seção transversal*

A Figura 5.27 a Figura 5.29 apresentam os resultados da seção transversal do MEV para as membranas Kynar 761 e Solef 1015 com e sem aditivo.

Observa-se que a espessura total das membranas com argila e a sem aditivos varia entre 30 μm e 40 μm , com exceção da membrana S2. Os resultados obtidos estão de acordo com os resultados do item 5.3.1 Espessura, no qual se obteve para essas membranas uma espessura média de $37 \pm 4,8 \mu\text{m}$. Diferentemente dos resultados discutidos anteriormente, não se nota que a adição de argila tenha aumentado a espessura da membrana se comparada à membrana pura. Pode-se inferir que esta divergência se deve a imprecisão contida no método utilizado para estimar as dimensões através das imagens de MEV, uma vez que o aumento observado anteriormente é da ordem de 7 μm .

Verifica-se que as membranas com PEO apresentam espessuras maiores (entre 40 μm e 50 μm) se comparadas à membrana pura (40 μm), o que está de acordo com os resultados obtidos no item 5.3.1 Espessura (K0-2, K0-4 e K0-6: $50,8 \pm 5,1 \mu\text{m}$ e K6-2, K6-4 e K6-6: $55,6 \pm 2,9 \mu\text{m}$).

Para as membranas Kynar 761, observa-se que a adição de argila diminui a camada superficial da membrana (K2-0: 4 μm ; K4-0: 4 μm ; K6-0: 4 μm ; K8-0: 6 μm ; K10-0: 5 μm ; K12-0: 4 μm ; K14-0: 3 μm) se comparada à membrana pura (K0-0: 6 μm). Para as membranas Solef 1015, o mesmo é observado (S0: 4 μm ; S4: 4 μm ; S8: 3 μm ; S10: 4 μm) com exceção das membranas S2 (5 μm) e S6 (7 μm). Porém, no caso da membrana S6 nota-se que a quebra criogênica da membrana não foi perfeitamente executada, o que pode interferir nos resultados. Verifica-se também, que para as membranas com PEO há uma diminuição da camada superficial (K0-2: 3 μm ; K0-4: 3 μm ; K0-6: 5 μm ; K6-2: 4 μm ; K6-4: 3 μm ; K6-6: 4 μm) se comparada à membrana pura.

Observa-se que, assim como ocorre com a espessura da superfície, a adição de aditivos diminui a espessura da camada inferior (base) das membranas se comparadas a membranas puras (K0-0: 9 μm ; K2-0: 7 μm ; K4-0: 4 μm ; K6-0: 5 μm ; K8-0: 4 μm ; K10-0: 3 μm ; K12-0: 3 μm ; K14-0: 5 μm ; K0-4: 4 μm ; K0-6: 3 μm ; K6-2:

3 μm ; K6-4: 3 μm ; K6-6: 5 μm ; S0: 9 μm ; S2: 10 μm ; S4:6 μm ; S6: 9 μm ; S8: 3 μm ; S10: 3 μm).

Dessa forma, nota-se que a adição de argila e PEO provoca a diminuição da espessura da camada superficial e inferior da membrana, aumentando a camada intermediária em espessura e aumentando o comprimento dos poros em forma de canais. Além disso, observa-se que a adição de argila também aumenta o diâmetro dos poros em forma de canais em torno de 50%. A adição de PEO aumenta o diâmetro dos poros em torno de 150% a 200% se comparada à membrana pura.

Os resultados obtidos estão de acordo com os resultados de RAJABI *et al.* (2014). As imagens de MEV da seção transversal de RAJABI *et al.* (2014) indicam que a adição de nanopartículas aumenta a porosidade e o diâmetro dos poros em forma de canais das membranas. Além disso, a espessura da camada superficial diminui nas membranas compostas quando comparadas com as de PVDF pura.

Figura 5.27 – Imagens de MEV da seção transversal das membranas Kynar 761 com adição de argila

Kynar 761 4% argila 0% PEO

Kynar 761 6% argila 0% PEO

Kynar 761 8% argila 0% PEO

Kynar 761 10% argila 0% PEO

Kynar 761 12% argila 0% PEO

Kynar 761 14% argila 0% PEO

Figura 5.28 – Imagens de MEV da seção transversal das membranas Kynar 761 com adição de argila e PEO

Figura 5.29 – Imagens de MEV da seção transversal das membranas Solef 1015 com adição de argila

Solef 1015 0% argila

Solef 1015 2% argila

Solef 1015 4% argila

Solef 1015 6% argila

Solef 1015 8% argila

Solef 1015 10% argila

A Figura 5.30 a Figura 5.49 apresentam os resultados detalhados da seção transversal do MEV (superfície, meio e parte inferior) para as membranas Kynar 761 e Solef 1015 com e sem aditivo.

As membranas com adição de argila apresentam uma camada superficial com poros conectados verticalmente aos poros da camada intermediária das membranas. A camada intermediária apresenta uma morfologia com poros em forma de canais e a camada inferior possui uma morfologia esponjosa com microporos. Esta morfologia era esperada, uma vez que estudos anteriores de HWANG *et al.* (2011) apresentaram morfologias semelhantes para membranas compostas de PVDF e nanopartículas de argila, assim como os estudos de MIERZWA *et al.* (2013).

Observa-se que o aumento da quantidade e tamanho dos poros superficiais é proporcional ao aumento da concentração de argila, assim como, a sua interligação vertical com a camada intermediária, isto é, a diminuição de bloqueios horizontais entre os poros da camada superficial e os poros em formas de canais da camada intermediária.

As membranas com adição de PEO apresentam uma morfologia mais densa quando comparadas com as membranas com apenas adição de argila ou com a membrana pura. Nota-se uma camada superficial densa com poros e uma camada inferior com uma morfologia esponjosa densa com microporos. A camada intermediária tem uma morfologia densa com poros em forma de canais. Porém, como discutido anteriormente o diâmetro dos poros em forma de canais é maior se comparado às membranas sem adição de PEO. Além disso, observa-se que a adição de PEO diminui o tamanho médio dos microporos, se comparado com as membranas onde apenas argila é adicionada.

As membranas com adição de argila e PEO apresentam a mesma característica densa das membranas com apenas PEO adicionado, porém a adição de argila aumenta a quantidade e tamanho dos poros superficiais, assim como sua interligação com os poros em formas de canais da camada intermediária.

Segundo RAJABI *et al.* (2014), essas alterações na morfologia das membranas com adição de argila ocorre, pois a adição de argila na solução polimérica aumenta a afinidade entre a água e a solução polimérica modificada, resultando em uma maior

velocidade de penetração do não solvente no filme polimérico. Por outro lado, a interação entre o polímero e as moléculas do solvente reduz devido à obstrução causada pela argila. A cadeia polimérica difunde entre as camadas de argila e essas estruturas reduzem a interação entre a cadeia polimérica e o solvente, aumentando o fluxo de solvente para o banho de coagulação. Ambos os fenômenos geram um menor gradiente de concentração de polímero na superfície, uma diminuição no crescimento da camada superficial e uma melhoria na formação dos poros na camada de suporte.

Figura 5.30 – Imagens de MEV da seção transversal das membranas K0-0

Figura 5.31 – Imagens de MEV da seção transversal das membranas K2-0

Figura 5.32 – Imagens de MEV da seção transversal das membranas K4-0

Figura 5.33 – Imagens de MEV da seção transversal das membranas K6-0

Figura 5.34 – Imagens de MEV da seção transversal das membranas K8-0

Figura 5.35 – Imagens de MEV da seção transversal das membranas K10-0

Figura 5.36 – Imagens de MEV da seção transversal das membranas K12-0

Figura 5.37 – Imagens de MEV da seção transversal das membranas K14-0

Figura 5.38 – Imagens de MEV da seção transversal das membranas K0-2

Figura 5.39 – Imagens de MEV da seção transversal das membranas K0-4

Figura 5.40 – Imagens de MEV da seção transversal das membranas K0-6

Figura 5.41 – Imagens de MEV da seção transversal das membranas K6-2

Figura 5.42 – Imagens de MEV da seção transversal das membranas K6-4

Figura 5.43 – Imagens de MEV da seção transversal das membranas K6-6

Figura 5.44 – Imagens de MEV da seção transversal das membranas S0

Figura 5.45 – Imagens de MEV da seção transversal das membranas S2

Figura 5.46 – Imagens de MEV da seção transversal das membranas S4

Figura 5.47 – Imagens de MEV da seção transversal das membranas S6

Figura 5.48 – Imagens de MEV da seção transversal das membranas S8

Figura 5.49 – Imagens de MEV da seção transversal das membranas S10

A Figura 5.50 a Figura 5.69 apresentam os resultados de EDS para a seção transversal das membranas Kynar 761 e Solef 1015 com e sem aditivo.

Assim como foi observado no EDS superficial das membranas, para as membranas sem argila observa-se apenas a presença de carbono (C) e flúor (F). Pode-se considerar que a sílica (Si), alumínio (Al), magnésio (Mg), sódio (Na), observado nas imagens de EDS são apenas ruídos.

Observa-se que para as membranas com adição de argila, identificam-se pontos com sílica (Si), alumínio (Al), magnésio (Mg), sódio (Na), o que indica a presença de argila na matriz da membrana. Nota-se que os pontos de argila são dispersos por toda a seção transversal, não havendo uma camada preferencial em que se observa uma tendência à deposição de argila. Além disso, nota-se que a quantidade dos pontos de argila aumentam com o aumento da concentração de argila. Para as membranas com adição apenas de PEO observa-se apenas carbono (C) e flúor (F). Para as membranas com PEO e argila identifica-se os componentes do polímero PVDF e pontos dispersos de argila.

Figura 5.50 – Imagens de EDS da seção transversal das membranas K0-0

Figura 5.51 – Imagens de EDS da seção transversal das membranas K2-0

Figura 5.52 – Imagens de EDS da seção transversal das membranas K4-0

Figura 5.53 – Imagens de EDS da seção transversal das membranas K6-0

Figura 5.54 – Imagens de EDS da seção transversal das membranas K8-0

Figura 5.55 – Imagens de EDS da seção transversal das membranas K10-0

Figura 5.56 – Imagens de EDS da seção transversal das membranas K12-0

Figura 5.57 – Imagens de EDS da seção transversal das membranas K14-0

Figura 5.58 – Imagens de EDS da seção transversal das membranas K0-2

Figura 5.59 – Imagens de EDS da seção transversal das membranas K0-4

Figura 5.60 – Imagens de EDS da seção transversal das membranas K0-6

Figura 5.61 – Imagens de EDS da seção transversal das membranas K6-2

Figura 5.62 – Imagens de EDS da seção transversal das membranas K6-4

Figura 5.63 – Imagens de EDS da seção transversal das membranas K6-6

Figura 5.64 – Imagens de EDS da seção transversal das membranas S0

Figura 5.65 – Imagens de EDS da seção transversal das membranas S2

Figura 5.66 – Imagens de EDS da seção transversal das membranas S4

Figura 5.67 – Imagens de EDS da seção transversal das membranas S6

Figura 5.68 – Imagens de EDS da seção transversal das membranas S8

Figura 5.69 – Imagens de EDS da seção transversal das membranas S10

5.3.8 Resistência Mecânica

Realizou-se o teste de resistência mecânica apenas para a membrana de controle (K0-0) e para as membranas K6-0, K0-4 e K6-4, que como será discutido no item 5.4.1 Permeabilidade e Resistência Hidráulica da Membrana, apresentaram os melhores desempenhos de permeabilidade.

A Tabela 5.9 apresenta os resultados de resistência mecânica das membranas Kynar 761 com e sem aditivos.

Tabela 5.9 – Resultados de resistência mecânica para as membranas Kynar 761

	Módulo de Young médio (MPa)	Tensão de Ruptura média (MPa)	Deformação de Ruptura média (%)
K0-0	47,1 ± 1,3	2,0 ± 0,15	157 ± 4,6
K6-0	50,4 ± 13,5	1,6 ± 0,24	118 ± 4,0
K0-4	13,4 ± 3,3	0,66 ± 0,23	62 ± 14,5
K6-4	12,5 ± 1,3	1,04 ± 0,06	77 ± 10,7

Observa-se que a adição de argila (K6-0) não influencia o módulo de Young e a tensão de ruptura, mas influencia a deformação de ruptura se comparada à membrana pura (K0-0). Analisando os resultados de módulo de Young das membranas K0-0 e K6-0 pelo teste estatístico Anova ($F=0,12$ e $F_{crit}=7,71$), observa-se que a hipótese de que o módulo de Young é igual não pode ser rejeitada com 95% de nível de confiança. O mesmo ocorre para tensão de ruptura ($F=4,59$ e $F_{crit}=7,71$), isto é, a hipótese de que a tensão de ruptura é igual não pode ser rejeitada com 95% de nível de confiança. Para a deformação de ruptura ($F=13,56$ e $F_{crit}=7,71$) pode-se dizer que a hipótese de que a deformação de ruptura é igual, pode ser rejeitada com 95% de nível de confiança. Dessa forma, pode-se inferir que a adição de argila não influencia no módulo de Young e na rigidez da membrana, porém a membrana com argila apresenta uma menor elasticidade quando comparada a membrana pura.

Nota-se que a adição de PEO (K0-4 e K6-4) influencia a resistência mecânica das membranas quando comparada à membrana pura. Analisando os resultados dos testes estatísticos por Anova para o módulo de Young (K0-0/K0-4: $F=176,0$ e $F_{crit}=7,71$; K0-0/K6-4: $F=513,1$ e $F_{crit}=10,13$), tensão de ruptura (K0-0/K0-4: $F=51,3$ e $F_{crit}=7,71$; K0-0/K6-4: $F=49,1$ e $F_{crit}=10,13$) e deformação de ruptura (K0-0/K0-4:

$F=45,3$ e $F_{crit}=7,71$; K0-0/K6-4: $F=29,9$ e $F_{crit}=10,13$), pode-se dizer que a hipótese de que as respectivas variáveis são iguais, pode ser rejeitada com 95% de nível de confiança. Sendo assim, conclui-se que a adição de PEO diminui a rigidez e a elasticidade da membrana, assim como o módulo de Young.

Comparando as membranas K0-4 com a K6-4, observa-se que os efeitos causados na resistência mecânica pelo PEO são predominantes, uma vez que os testes estatísticos por Anova para o módulo de Young ($F=0,34$ e $F_{crit}=10,12$), tensão de ruptura ($F=3,19$ e $F_{crit}=10,12$) e deformação de ruptura ($F=0,96$ e $F_{crit}=10,12$) indicam que a hipótese de que as respectivas variáveis são iguais, não pode ser rejeitada com 95% de nível de confiança.

A Figura 5.70 a Figura 5.73 apresenta a evolução do ensaio de tração para as membranas Kynar 761 com e sem aditivos.

Figura 5.70 – Resultado de resistência mecânica para a membrana K0-0

Figura 5.71 – Resultado de resistência mecânica para a membrana K6-0

Figura 5.72 – Resultado de resistência mecânica para a membrana K0-4

Figura 5.73 – Resultado de resistência mecânica para a membrana K6-4

5.3.9 Resistência Térmica

O teste de termogravimetria foi realizado apenas para as membranas K0-0, K2-0, K4-0, K6-0, K8-0, S0, S2, S4, S6 e S8, devido à disponibilidade do equipamento para realizar os testes.

A Figura 5.74 e a Figura 5.75 apresentam os resultados de termogravimetria para as membranas Kynar 761 com e sem argila. A Figura 5.76 e a Figura 5.77 apresentam os resultados de termogravimetria para as membranas Solef 1015 com e sem argila.

Figura 5.74 – Resultado para termogravimetria para as membranas Kynar 761

Figura 5.75 – Detalhe do resultado para termogravimetria para as membranas Kynar 761

Figura 5.76 – Resultado para termogravimetria para as membranas Solef 1015

Figura 5.77 – Detalhe do resultado para termogravimetria para as membranas Solef 1015

Observa-se que para a membrana K0-0 a massa residual é de 0,5% e para a membrana S0 é de 0%. Segundo Thurmer (2010), para as membranas de PVDF a decomposição térmica ocorre com a quebra aleatória da cadeia polimérica, com uma diminuição rápida da massa molar, formando-se material carbonáceo, que em atmosfera oxidante é convertido em dióxido de carbono. Dessa forma, os 0,5% de massa residual da membrana K0-0 são provenientes de impurezas ou resíduos contidos na matriz ou na superfície da membrana.

As membranas com adição de argila, para ambos os polímeros, apresentam uma massa residual que variou entre 0,5% e 2%. Além disso, a massa residual aumenta com o aumento da concentração de argila, com exceção da membrana K4-0.

Devido à composição das membranas, esperava-se uma massa residual de 0,4%, 0,7%, 1,1% e 1,4% respectivamente para as membranas com concentrações de 2%, 4%, 6% e 8% de nanopartículas de argila. Com exceção da membrana K4-0, nota-se que as massas residuais obtidas apresentam valores mais elevados que o esperado: K2-0: 0,6%; K6-0: 1,4%; K8-0: 2,2%; S2: 2,2%; S4: 1,5%; S6: 1,0%; S8: 1,2%. Assim como no caso da membrana K0-0, provavelmente esses valores mais elevados da massa residual são devidos às impurezas e resíduos.

Os resultados obtidos de massa residual não estão de acordo com os resultados de PRASANTH *et al.* (2013) que obtiveram massas residuais em torno de 20% a 30%. Porém, PRASANTH *et al.* (2013) utilizaram atmosfera inerte (N_2) durante o teste termogravimétrico. Segundo Thurmer (2010), quando o teste termogravimétrico de membranas de PVDF é realizado em atmosfera inerte, o material carbonáceo formado não é oxidado e conseqüentemente não é convertido em dióxido de carbono, gerando assim, uma elevada massa residual.

A Figura 5.78 a Figura 5.89 apresentam os resultados da derivada da termogravimetria para as membranas Kynar 761 e Solef 1015 com e sem argila.

Figura 5.78 – Resultado para a derivada da termogravimetria para a membranas Kynar 761 **Figura 5.79 – Resultado para a derivada da termogravimetria para a membrana Kynar 761 0% argila 0%PEO**

Figura 5.80 – Resultado para a derivada da termogravimetria para a membrana Kynar 761 2% argila 0%PEO

Figura 5.81 – Resultado para a derivada da termogravimetria para a membrana Kynar 761 4% argila 0%PEO

Figura 5.82 – Resultado para a derivada da termogravimetria para a membrana Kynar 761 6% argila 0%PEO

Figura 5.83 – Resultado para a derivada da termogravimetria para a membrana Kynar 761 8% argila 0%PEO

Figura 5.84 – Resultado para a derivada da termogravimetria para a membranas Solef 1015 **Figura 5.85 – Resultado para a derivada da termogravimetria para a membrana Solef 1015 0% argila**

Figura 5.86 – Resultado para a derivada da termogravimetria para a membrana Solef 1015 2% argila

Figura 5.87 – Resultado para a derivada da termogravimetria para a membrana Solef 1015 4% argila

Figura 5.88 – Resultado para a derivada da termogravimetria para a membrana Solef 1015 6% argila

Figura 5.89 – Resultado para a derivada da termogravimetria para a membrana Solef 1015 8% argila

Observa-se que a degradação térmica das membranas ocorre em dois eventos e que até 400°C não há perda de massa para nenhuma das membranas, o que indica que a membrana estava completamente seca.

Para as membranas Kynar 761, observa-se que a degradação, perda de massa por intervalo de tempo, ocorre com maior intensidade para as membranas K8-0 > K6-0 > K2-0 > K0-0 > K4-0. Dessa forma, infere-se que a adição de argila piora a resistência térmica da membrana, e esta piora é proporcional à concentração de argila.

Para as membranas Solef 1015, nota-se que a degradação ocorre com maior intensidade para as membranas S0 > S2 > S6 > S8 > S4. Sendo assim, conclui-se que com exceção da membrana S4, a adição de argila melhora a resistência térmica da membrana proporcionalmente a concentração utilizada.

A Tabela 5.10 apresenta a temperatura em que ocorrem os eventos de degradação.

Tabela 5.10 – Temperatura de degradação das membranas Kynar 761 e Solef 1015

Membrana	Primeiro Evento		Segundo Evento	
	Temperatura inicial de degradação (°C)	Temperatura de pico de degradação (°C)	Temperatura inicial de degradação (°C)	Temperatura de pico de degradação (°C)
K0-0	428	475	508	532
K2-0	428	480	500	530
K4-0	421	454	502	547
K6-0	416	461	489	527
K8-0	424	459	488	538
S0	424	477	506	554
S2	415	473	500	545
S4	414	469	498	549
S6	409	458	489	543
S8	419	451	490	543

Nota-se que a temperatura inicial de degradação diminui com a adição de argila, assim como a temperatura de pico, com exceção da membrana K2-0. Estes resultados confirmam a piora da estabilidade térmica das membranas com adição de argila.

Esses resultados divergem dos resultados de PRASANTH *et al.* (2013), que obtiveram degradações para as membranas com argila mais lentas se comparada com a membrana pura e temperaturas de decomposição mais elevadas para as

membranas compostas. Segundo PRASANTH *et al.* (2013), a melhora na estabilidade térmica da membrana se deve à habilidade de materiais inorgânicos de agir como isolantes prevenindo calor e expandindo-se rapidamente.

A divergência nos resultados pode ser justificada, pois PRASANTH *et al.* (2013) realizou os testes em atmosfera inerte. Segundo Thurmer (2010) testes termogravimétricos realizados em atmosfera oxidante reduzem a temperatura inicial de degradação e a temperatura de pico de degradação. Além disso, as nanopartículas de argila podem estar dispersas desuniformemente na matriz da membrana e como as amostras utilizadas para o teste são pequenas, podem ter influenciado nos resultados.

5.4 AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DAS MEMBRANAS SINTETIZADAS

5.4.1 Permeabilidade e Resistência Hidráulica da Membrana

A Figura 5.90 e a Figura 5.91 apresentam os resultados de permeabilidade para as membranas Kynar 761 e Solef 1015 com adição de argila.

Figura 5.90 – Resultado de permeabilidade das membranas Kynar 761 com adição de argila

Figura 5.91 – Resultado de permeabilidade das membranas Solef 1015 com adição de argila

Destaca-se que os resultados de permeabilidade apresentados foram normalizados para uma temperatura da água de alimentação de 25°C, para que a variação da viscosidade da água, devido à temperatura de operação, não influencie os resultados de permeabilidade, podendo-se assim compará-los.

Observa-se que para ambos os polímeros todas as membranas com adição de nanopartículas de argila apresentam uma permeabilidade maior se comparada à membrana pura. Para as membranas Kynar 761, nota-se que o aumento da permeabilidade é proporcional ao aumento da concentração de argila até a concentração de 10%. Para concentrações acima de 10% a permeabilidade diminui. Para as membranas Solef 1015 a permeabilidade aumenta com a adição de argila até a concentração de 8%. Para a concentração de 10% de argila a permeabilidade decresce.

Os resultados obtidos estão coerentes com os encontrados na literatura, pois segundo RAJABI *et al.* (2014), o fluxo de água pura em membranas PVDF aumenta consideravelmente com a adição de nanopartículas de argila e também aumenta com o aumento da concentração de argila na solução polimérica.

Nota-se também, que as membranas com mais de 6% de concentração de argila apresentam uma maior variabilidade nos resultados de permeabilidade. Pode-se justificar este fato devido à possibilidade da saturação da solução polimérica e,

portanto, da não completa dispersão das nanopartículas de argila, para concentrações maiores que 6%, formando-se assim aglomerados na solução polimérica e conseqüentemente na membrana sintetizada. Dessa forma, a dispersão de nanopartículas de argila na membrana não é uniforme, influenciando as amostras utilizadas nos testes de permeabilidade e, gerando assim, uma maior variabilidade nos resultados, pois amostras que possuem mais nanopartículas de argila em sua matriz apresentam maior permeabilidade, já as amostras com menor concentração de argila apresentam menor permeabilidade.

Além disso, verifica-se que as membranas Solef 1015 apresentam maior variabilidade dos resultados de permeabilidade comparadas as membranas Kynar 761.

A Tabela 5.11 apresenta os resultados de permeabilidade média e resistência hidráulica média das membranas Kynar 761 e Solef 1015 com adição de argila.

Tabela 5.11 – Resultado de permeabilidade e resistência hidráulica das membranas com adição de argila

Membrana	Permeabilidade Média_{25°C} (L.m⁻².h⁻¹.bar⁻¹)	Resistência Hidráulica Média (E⁺¹² m⁻¹)
K0-0	13,27 ± 1,2	30 ± 2,91
K2-0	39,85 ± 9,39	11 ± 2,4
K4-0	5316 ± 1,43	7,8 ± 2,0
K6-0	68,44 ± 6,40	6,1 ± 0,68
K8-0	69,00 ± 33,69	8,1 ± 5,1
K10-0	104,06 ± 45,41	4,6 ± 1,6
K12-0	86,78 ± 22,96	5,3 ± 1,6
K14-0	79,07 ± 12,15	5,7 ± 0,97
S0	40,81 ± 6,89	10 ± 1,7
S2	43,78 ± 12,88	10 ± 3,3
S4	60,51 ± 15,55	7,3 ± 2,2
S6	63,59 ± 6,32	6,9 ± 0,97
S8	104,69 ± 43,41	4,9 ± 3,1
S10	76,02 ± 20,15	5,2 ± 2,3

Observa-se que a adição de argila diminui a resistência hidráulica intrínseca das membranas, o que está coerente com os resultados de permeabilidade e com a morfologia da seção transversal observada (item 5.3.7 Morfologia das Membranas - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)).

Para melhor entender os resultados obtidos de permeabilidade média, foi realizado o teste estatístico Anova, apresentado na Tabela 5.12.

Tabela 5.12 – Teste estatísticos Anova para os resultado de permeabilidade

Membranas		F	F _{crit}	Resultado do Teste
K0-0	K2-0	71,92	4,60	hipótese de que a permeabilidade média é igual pode ser rejeitada com 95% de nível de confiança
K2-0	K4-0	7,58	5,12	hipótese de que a permeabilidade média é igual pode ser rejeitada com 95% de nível de confiança
K4-0	K6-0	21,24	5,12	hipótese de que a permeabilidade média é igual pode ser rejeitada com 95% de nível de confiança
K6-0	K8-0	0,002	4,24	hipótese de que a permeabilidade média é igual não pode ser rejeitada com 95% de nível de confiança
K6-0	K10-0	4,16	4,49	hipótese de que a permeabilidade média é igual não pode ser rejeitada com 95% de nível de confiança
K6-0	K12-0	4,14	4,75	hipótese de que a permeabilidade média é igual não pode ser rejeitada com 95% de nível de confiança
K6-0	K14-0	4,19	4,75	hipótese de que a permeabilidade média é igual não pode ser rejeitada com 95% de nível de confiança
S0	S2	0,18	4,96	hipótese de que a permeabilidade média é igual não pode ser rejeitada com 95% de nível de confiança
S2	S4	4,45	4,87	hipótese de que a permeabilidade média é igual não pode ser rejeitada com 95% de nível de confiança
S4	S6	0,16	5,32	hipótese de que a permeabilidade média é igual não pode ser rejeitada com 95% de nível de confiança
S6	S8	4,28	4,75	hipótese de que a permeabilidade média é igual não pode ser rejeitada com 95% de nível de confiança
S8	S10	2,25	4,67	hipótese de que a permeabilidade média é igual não pode ser rejeitada com 95% de nível de confiança

Analisando os resultados de Anova, observa-se que para as membranas Kynar 761 a adição de mais de 6% de nanopartículas de argila não melhora estatisticamente a permeabilidade das membranas. Dessa forma, conclui-se que a membrana K6-0 apresenta a melhor permeabilidade ($68,44 \pm 6,40 \text{ L/m}^2\cdot\text{h}\cdot\text{bar}$) com um aumento de aproximadamente 520% em relação à membrana pura ($13,27 \pm 1,2 \text{ L/m}^2\cdot\text{h}\cdot\text{bar}$). A membrana K4-0 apresenta a segunda melhor permeabilidade

($53,16 \pm 1,43 \text{ L/m}^2 \cdot \text{h}^1 \cdot \text{bar}^1$) com aumento de aproximadamente 515% em relação à membrana K0-0.

Os resultados obtidos estão coerentes com os estudos de permeabilidade de RAJABI *et al.* (2014), que para as membranas com concentração de 4% ($37,3 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar}$) e 6% ($49,55 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar}$) de argila, obtiveram um aumento na permeabilidade de cerca de sete vezes em relação à membrana pura de PVDF ($6,8 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar}$). O que pode ter proporcionado um aumento um pouco maior na permeabilidade das membranas de RAJABI *et al.* (2014) é a adição de 1% de formador de poro PVP. Além disso, os testes de permeabilidade com água pura de RAJABI *et al.* (2014) foram realizados em célula fluxo perpendicular, que conforme observado por Mierzwa *et al.* (2013) resultados de permeabilidade em célula com fluxo perpendicular, para alimentação de água pura, são superiores aos obtidos em célula de fluxo tangencial.

Analisando os resultados de Anova, observa-se que para as membranas Solef 1015 a adição de nanopartículas de argila na solução polimérica não aumenta estatisticamente a permeabilidade das membranas, uma vez que para nenhum caso pode-se dizer que a hipótese de que a permeabilidade média é igual não pode ser rejeitada com 95% de nível de confiança. Este resultado estatístico se deve à variabilidade obtida nos resultados de permeabilidade das membranas Solef 1015, conforme discutido anteriormente. Dessa forma, estatisticamente não se pode identificar qual a composição de membrana Solef 1015 que apresentou a melhor permeabilidade.

Fazendo outros testes estatísticos nas membranas Solef 1015, observa-se que para as membranas S0 e S4 ($F=5,43$ e $F_{\text{crit}}=5,59$) a hipótese de que a permeabilidade média é igual também não pode ser rejeitada com 95% de nível de confiança. Porém, para as membranas S0 e S6 ($F=26,7$ e $F_{\text{crit}}=5,59$), S0 e S8 ($F=8,17$ e $F_{\text{crit}}=4,84$) e S0 e S10 ($F=10,96$ e $F_{\text{crit}}=5,32$), a hipótese de que a permeabilidade média é igual, pode ser rejeitada com 95% de nível de confiança. Dessa forma, conclui-se que estatisticamente a adição de mais de 4% de argila aumenta a permeabilidade da membrana se comparada à membrana pura. Para a membrana S6, S8 e S10 obtiveram-se um aumento na permeabilidade de 156%, 257% e 186% respectivamente.

Dessa forma, pode-se concluir que para as membranas Kynar 761 e Solef 1015 a adição de nanopartículas de argila melhora a permeabilidade da membrana comparada com a membrana pura de PVDF.

Esses resultados já eram esperados uma vez que em estudos anteriores de RAJABI *et al.* (2014), MIERZWA *et al.* (2013), MA *et al.* (2012), GHAEMI *et al.* (2011) e MONTICELLI *et al.* (2007) uma melhora na permeabilidade de água pura foi observada quando se adicionam nanopartículas de argila na composição da membrana.

Devido à inconsistência estatística dos resultados das membranas Solef 1015, decidiu-se que o formador de poros PEO não seria avaliado para este polímero, assim como os demais ensaios de Avaliação de Desempenho.

A Figura 5.92 apresenta os resultados de permeabilidade para as membranas Kynar 761 com adição de PEO.

Figura 5.92 – Resultado de permeabilidade das membranas Kynar 761 com adição de PEO

Observa-se que com exceção da membrana com 2% de PEO, as membranas com PEO em sua composição apresentam uma permeabilidade maior se comparada à membrana pura e a membrana K6-0. Além disso, verifica-se que as membranas K0-4 e K0-6 apresentam maior variabilidade dos resultados de permeabilidade.

A Tabela 5.13 apresenta os resultados de permeabilidade média e resistência hidráulica média das membranas Kynar 761 com adição de PEO.

Tabela 5.13 – Resultado de permeabilidade e resistência hidráulica das membranas com adição de PEO

Membrana	Permeabilidade Média_{25°C} (L.m⁻².h⁻¹.bar⁻¹)	Resistência Hidráulica Média (E⁺¹² m⁻¹)
K0-0	13,27 ± 1,2	30 ± 2,91
K6-0	68,44 ± 6,40	6,1 ± 0,68
K0-2	47,28 ± 3,11	7,83 ± 0,63
K0-4	166,65 ± 32,68	2,42 ± 0,50
K0-6	168,63 ± 42,10	2,40 ± 0,32

Observa-se que a adição de PEO, com exceção da membrana K0-2, diminui a resistência hidráulica das membranas limpas, o que está coerente com os resultados de permeabilidade e com a morfologia da seção transversal observada (item 5.3.7 Morfologia das Membranas - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)).

Analisando os resultados de permeabilidade com o teste estatístico Anova, observa-se que para as membranas K0-4 e K0-6 ($F=0,009$ e $F_{crit}=4,747$) a hipótese de que a permeabilidade média é igual, não pode ser rejeitada com 95% de nível de confiança. Dessa forma, a adição de mais de 4% de PEO, não melhora estatisticamente a permeabilidade das membranas. Conclui-se assim, que a membrana K0-4 apresenta a melhor permeabilidade ($166,65 \pm 32,68$ L/m².h.bar) com um aumento de aproximadamente 1.250% e 250% em relação à membrana K0-0 e K6-0 respectivamente.

A Figura 5.93 apresenta os resultados de permeabilidade para as membranas Kynar 761 com adição de 6% de argila e PEO.

Observa-se que com exceção da membrana K6-2, as membranas com argila e PEO em sua composição apresentam uma permeabilidade maior se comparada à membrana K0-0 e a membrana K6-0. Além disso, verifica-se que as membranas K6-4 e K6-6 apresentam permeabilidade semelhante à membrana K0-4, porém apresentam menor variabilidade nos resultados de permeabilidade.

Figura 5.93 – Resultado de permeabilidade das membranas Kynar 761 com adição de argila e PEO

A Tabela 5.14 apresenta os resultados de permeabilidade média e resistência hidráulica média das membranas Kynar 761 com adição de 6% de argila e PEO.

Tabela 5.14 – Resultado de permeabilidade e resistência hidráulica das membranas com adição de argila e PEO

Membrana	Permeabilidade Média _{25°C} (L.m ⁻² .h ⁻¹ .bar ⁻¹)	Resistência Hidráulica Média (E ⁺¹² m ⁻¹)
K0-0	13,27 ± 1,2	30 ± 2,91
K6-0	68,44 ± 6,40	6,1 ± 0,68
K0-4	166,65 ± 32,68	2,42 ± 0,50
K6-2	62,23 ± 1,31	6,43 ± 0,10
K6-4	146,56 ± 13,89	2,81 ± 0,27
K6-6	148,22 ± 2,63	2,65 ± 0,12

Observa-se que a adição de 6% de argila e PEO, com exceção da membrana K6-2, diminui a resistência hidráulica das membranas com água limpa, o que está coerente com os resultados de permeabilidade e com a morfologia da seção transversal observada (item 5.3.7 Morfologia das Membranas - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)).

Analisando os resultados de permeabilidade com o teste estatístico Anova, observa-se que para as membranas K6-4 e K6-6 ($F=0,040$ e $F_{crit}=5,32$) a hipótese de que a permeabilidade média é igual, não pode ser rejeitada com 95% de nível de

confiança. Dessa forma, a adição de mais de 4% de PEO nas membranas com 6% de argila não melhora estatisticamente a permeabilidade das membranas. Conclui-se assim, que a membrana K6-4 apresenta a melhor permeabilidade ($146,56 \pm 13,89 \text{ L/m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar}$) com um aumento de aproximadamente 1.100% e 215% em relação à membrana K0-0 e K6-0 respectivamente.

Na comparação entre a membrana K6-4 com a membrana K0-4, porém, o teste estatístico Anova ($F=2,31$ e $F_{\text{crit}}=4,53$) indica que a hipótese de que a permeabilidade média seja igual, não pode ser rejeitada com 95% de nível de confiança. Dessa forma, não se pode concluir que a permeabilidade da membrana K0-4 é maior que a permeabilidade da membrana K6-4.

Dessa forma, analisando todos os resultados de permeabilidade e resistência hidráulica obtidos pode-se inferir que a modificação observada na morfologia interna das membranas modificadas (discutido anteriormente no item 5.3.7 Morfologia das Membranas - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)), está associada à melhora na permeabilidade e na diminuição da resistência hidráulica. O aumento dos poros superficiais conectados aos poros em forma de canais mais longos e uma camada inferior menor proporciona uma redução da resistência interna da membrana, devido à formação de caminhos livres, facilitando a passagem do fluxo.

Os resultados obtidos estão de acordo com os resultados de MIERZWA *et al.* (2013), que observaram que as mudanças na morfologia de poros internos das membranas com adição de argila, como o maior diâmetro dos poros em formas de canais na camada intermediária e os poros superficiais e internos desbloqueados, pode ser responsável pela melhoria na permeabilidade das membranas.

Além disso, analisando conjuntamente os resultados de hidrofiliicidade (item 5.3.2 Hidrofiliicidade) observa-se que a adição de nanopartículas de argila e PEO melhora a hidrofiliicidade das membranas, o que está associado à melhoria da permeabilidade das membranas modificadas.

Verifica-se também que os resultados de carga superficial (item 5.3.4 Carga Superficial) reforçam a conclusão anterior, uma vez que, também foi verificado nessa análise, que as membranas com adição de argila apresentam uma maior

hidrofilicidade se comparadas às membranas pura, o que proporciona a melhoria da permeabilidade.

No entanto, não se pode correlacionar o aumento de permeabilidade com a porosidade, uma vez que as membranas com aditivos apresentam uma maior permeabilidade de água desmineralizada, quando comparadas com a membrana pura, e, no entanto, as membranas com adição de argila apresentam a mesma porosidade da membrana de controle e as membranas com PEO uma menor porosidade.

Decidiu-se que apenas as membranas Kynar 0% argila 0% PEO (membrana de controle), Kynar 6% argila 0% PEO, Kynar 0% argila 4% PEO e Kynar 6% argila 4% PEO seriam avaliadas mais detalhadamente com os demais testes de Avaliação de Desempenho, pois, conforme discutido anteriormente, essas foram as membranas que apresentaram os melhores desempenhos de permeabilidade.

5.4.2 Compactação

A Figura 5.94 apresenta os resultados de compactação para as membranas Kynar 0% argila 0% PEO, Kynar 6% argila 0% PEO, Kynar 0% argila 4% PEO e Kynar 6% argila 4% PEO.

Figura 5.94 – Efeito da compactação nas membranas Kynar 761

Observa-se na Figura 5.94 que a membrana K0-0 atinge um fluxo constante em torno dos 30 minutos, enquanto as demais membranas só atingem um fluxo estável depois de 60 minutos. Isto demonstra que as membranas com aditivo sofrem deformações estruturais mais lentamente, precisando ser expostas à pressão por um tempo mais prolongado, se comparada à membrana sem aditivos, para atingir a estabilidade.

As membranas K0-0, K6-0, K0-4 e K6-4 apresentam os respectivos fatores de compactação (permeabilidade inicial / permeabilidade constante) de 1,37, 1,56, 1,43 e 1,29.

Nota-se que a membrana K6-0 apresentou o maior fator de compactação devido à maior deformação mecânica. Pode-se deduzir que este fato ocorre devido à redução do tamanho dos poros internos com a aproximação das paredes dos poros, e consequentemente apresentando uma maior perda da permeabilidade (36%). Por outro lado, a membrana K6-4 apresentou a maior estabilidade à compactação e consequentemente a menor perda de permeabilidade (23%). Assim como o fator de compactação as membranas K0-0 e K0-4 apresentaram perda de fluxo intermediária com 30% e 27% respectivamente.

5.4.3 Fluxo

A Figura 5.95, Figura 5.96, Figura 5.97 e Figura 5.98 apresentam os resultados de fluxo respectivamente para as membranas Kynar 0% argila 0% PEO, Kynar 6% argila 0% PEO, Kynar 0% argila 4% PEO e Kynar 6% argila 4% PEO em relação a variação de pressão.

Figura 5.95 – Fluxo da membrana Kynar 761 0% argila 0% PEO

Figura 5.96 – Fluxo da membrana Kynar 761 6% argila 0% PEO **Figura 5.97 – Fluxo da membrana Kynar 761 0% argila 4% PEO**

Figura 5.98 – Fluxo da membrana Kynar 761 6% argila 4% PEO

Destaca-se que os resultados apresentados foram previamente normalizados para uma temperatura da água de alimentação de 25°C, para que o fluxo não sofra influência da viscosidade da água devido à temperatura de operação.

Ajustou-se com regressão linear os resultados de fluxo, obtendo-se os seguintes R^2 0,9667, 0,9786, 0,9845 e 0,997 respectivamente para as membranas K0-0, K6-0, K0-4 e K6-4. Dessa forma, pode-se concluir que o comportamento do fluxo é linear com o aumento da pressão para todas as membranas avaliadas.

Obtiveram-se, respectivamente, para as membranas K0-0, K6-0, K0-4 e K6-4 os seguintes coeficientes angulares das regressões lineares: 16,4, 95,7, 56,9 e 140,1 $L/m^2.h.bar$. Observa-se que a membrana K0-0 apresenta o menor coeficiente angular, indicando assim, que esta membrana possui uma maior resistência ao fluxo, sendo necessárias pressões maiores para que se obtenham maiores fluxos. Nota-se também que as membranas K6-0 e K6-4 apresentaram os maiores coeficientes angulares. Desse modo, os resultados estão coerentes com a morfologia da seção transversal observada (item 5.3.7 Morfologia das Membranas - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)). Isto é, a adição de nanopartículas de

argila diminui a resistência ao fluxo da membrana, sendo necessário menores variações de pressão para se obter um aumento de fluxo.

5.4.4 Capacidade de Separação e Formação de Depósito

A Figura 5.99 apresenta os resultados de remoção de alginato de sódio para as membranas Kynar 761 com e sem aditivo.

Figura 5.99 – Resultado da remoção de alginato de sódio das membranas Kynar 761

Observa-se que, as membranas K0-0, K6-0 apresentam a maior remoção média do alginato de sódio seguido da membrana K6-4 e a membrana K0-4 foi a que apresentou a menor remoção. Além disso, verifica-se que as membranas com PEO apresentam maior variabilidade nos resultados.

Comparando a remoção média das membranas K0-0/K6-0, o teste estatístico Anova ($F=5,40$ e $F_{crit}=5,59$) indica que a hipótese de que a remoção média é igual, não pode ser rejeitada com 95% de nível de confiança. Dessa forma, pode-se concluir que a adição de 6% de argila na solução polimérica aumenta a permeabilidade média (K0-0: $13,27 \pm 1,2$ L/m².h.bar; K6-0: $68,44 \pm 6,40$ L/m².h.bar) da membrana, sem prejudicar a remoção média (K0-0: $68,6 \pm 0,2\%$; K6-0: $66,2 \pm 2,0\%$).

De acordo com os resultados do teste estatístico de Anova para os pares K0-0/K0-4 ($F=494,0$ e $F_{crit}=6,6$) e K0-0/K6-4 ($F=495,4$ e $F_{crit}=5,6$), pode-se dizer que a hipótese

de que a remoção média é igual, pode ser rejeitada com 95% de nível de confiança. Dessa forma, a adição de PEO melhora a permeabilidade média da membrana, porém diminui a capacidade de remoção da mesma (K0-4: $42,5 \pm 2,3\%$; K6-4: $29,1 \pm 3,7\%$).

Os resultados de capacidade de remoção estão coerentes com a modificação observada na morfologia interna das membranas modificadas (item 5.3.7 Morfologia das Membranas - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)). O aumento dos poros superficiais conectados aos poros em forma de canais mais longos e uma camada inferior menor proporciona uma redução da resistência interna da membrana, facilitando a passagem do fluxo, mas diminuindo, consequentemente, a rejeição das membranas.

A estimativa de massa molar de corte inferida está coerente com os resultados de permeabilidade e capacidade de remoção obtidos. A membrana K0-0 apresenta a menor massa molar de corte (180.00 g/mol), a menor permeabilidade ($13,27 \pm 1,2 \text{ L/m}^2\cdot\text{h}\cdot\text{bar}$) e a maior remoção de alginato de sódio ($68,6 \pm 0,2\%$). A membrana K6-0 apresenta massa molar intermediária (200.00 g/mol), permeabilidade ($68,44 \pm 6,40 \text{ L/m}^2\cdot\text{h}\cdot\text{bar}$) maior que a membrana K0-0, mas menor que as membranas K0-4 e K6-4 e remoção ($66,2 \pm 2,0\%$) maior que as membranas K0-4 e K6-4. As membranas K0-4 e K6-4 que apresentam a maior massa molar de corte (220.00 g/mol) apresentam as maiores permeabilidades (K0-4: $166,65 \pm 32,68 \text{ L/m}^2\cdot\text{h}\cdot\text{bar}$ e K6-4: $146,56 \pm 13,89 \text{ L/m}^2\cdot\text{h}\cdot\text{bar}$) e as menores remoções para alginato de sódio (K0-4: $42,5 \pm 2,3\%$ e K6-4: $29,1 \pm 3,7\%$).

A Figura 5.100 apresenta os resultados de permeabilidade para o teste de alginato de sódio para as membranas Kynar 761 com e sem aditivo.

Figura 5.100 – Resultado de permeabilidade com alginato de sódio das membranas Kynar 761

A membrana K0-0 apresenta a maior perda de permeabilidade com aproximadamente 28%, seguida da membrana K0-4 com 10%, K6-4 com 8% e a membrana que apresenta a menor perda de permeabilidade é a membrana K6-0 com 1%. Observa-se que a adição de argila na solução polimérica aumenta a permeabilidade de água desmineralizada e ao mesmo tempo reduz a perda de permeabilidade para a solução de alginato de sódio.

A Tabela 5.15 apresenta o resultado de permeabilidade relativa para as membranas Kynar 761 com e sem aditivo.

Tabela 5.15 – Resultado da permeabilidade relativa para alginato de sódio das membranas Kynar 761

	Permeabilidade _{25°C} água desmi (L.m ⁻² . h ⁻¹ .bar ⁻¹)	Permeabilidade _{25°C} alginato (L.m ⁻² . h ⁻¹ .bar ⁻¹)	Permeabilidade Relativa (alginato/água desmi)
K0-0	13,7 ± 1,5	9,9 ± 2,7	0,72
K6-0	48,1 ± 14,6	47,5 ± 18,4	0,99
K0-4	169,2 ± 40,4	151,7 ± 30,2	0,90
K6-4	134,7 ± 55,6	140,6 ± 56,7	1,04

Nota-se que a membrana K6-4 apresenta o menor potencial de depósito com uma permeabilidade relativa de 1,04, seguida das membranas K6-0 (0,99) e K0-4 (0,90) e a membrana K0-0 apresenta o maior potencial de depósito com uma permeabilidade relativa de 0,72.

Os resultados de potencial de depósito estão coerentes com os resultados de hidrofiliicidade (item 5.3.2 Hidrofiliicidade), uma vez que a adição de nanopartículas de argila e PEO melhora a hidrofiliicidade das membranas, o que está associado à melhoria da permeabilidade das membranas modificadas e da redução do potencial de depósito.

Além disso, também verifica-se que os resultados de carga superficial (item 5.3.4 Carga Superficial) estão de acordo com a melhoria da permeabilidade e com os resultados de potencial de depósito. Isto é, as membranas com carga superficial menor (cargas negativas) estabelecem uma força de repulsão eletrostática com os coloides (carga negativa) de contaminantes e conseqüentemente minimizam o depósito.

5.5 APLICAÇÃO DAS MEMBRANAS PARA TRATAMENTO DE ÁGUA

A Tabela 5.16 apresenta os resultados comparativos dos parâmetros de qualidade da água entre a água de manancial bruta e o permeado das membranas Kynar 761 com e sem aditivos. Além disso, apresenta-se os limites dos parâmetros de qualidade estabelecidos pela Portaria MS Nº 2914 de 12/12/2011, que dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade.

Tabela 5.16 – Resultado da qualidade da água das membranas Kynar 761

	Portaria 2914/11	Água de Manancial	Permeado K0-0	Permeado K6-0	Permeado K0-4	Permeado K6-4
pH (a 25°C)	6,0 - 9,5	7,25	7,56 ± 0,12	7,23 ± 0,13	7,68 ± 0,06	8,19 ± 0,01
Condutividade (µs)		133,1	128,8 ± 1,2	123,0 ± 5,0	119,4 ± 5,4	129,8 ± 4,0
Turbidez (NTU)	5	13,3	0,14 ± 0,01	0,08 ± 0,01	0,11 ± 0,01	0,11 ± 0,29
Cor Aparente (uH)	15	7,5	1,0 ± 0,4	1,0 ± 0,0	1,0 ± 0,5	1,0 ± 0,6
ABS UV -254nm (cm ⁻¹)		0,1026	0,055 ± 0,009	0,041 ± 0,031	0,057 ± 0,019	0,048 ± 0,210
Carbono Orgânico Total (mg/L)		13,6	11,28 ± 1,12	11,48 ± 0,92	13,22 ± 2,87	11,83 ± 0,70

Os resultados de condutividade obtidos apresentam uma diminuição de 2%, 3%, 8% e 10% respectivamente para as membranas K6-4, K0-0, K6-0 e K0-4, quando

comparadas com a água bruta do manancial. Estes resultados podem indicar que para as membranas K6-0 e K0-4 há uma pequena remoção de sais (íons) dissolvidos pelas membranas, diminuindo assim a condutividade do permeado. Porém, uma remoção pequena já era esperada uma vez que para a remoção de sais dissolvidos é necessário à utilização de membranas de osmose reversa.

Observa-se que todas as membranas removem mais que 99% de turbidez. A membrana K6-0 apresenta a maior remoção (99,4%) seguida das membranas K0-4 e K6-4 com 99,2% de remoção e da membrana K0-0 com 99,0% de remoção. Além disso, nota-se que a turbidez obtida para todas as membranas está abaixo do valor permitido pelo padrão de portabilidade estipulado pela Portaria 2914/11.

Assim como para turbidez, todas as membranas apresentam um bom desempenho para remoção de cor aparente com 87%. Além, disso, a cor final obtida está 93% abaixo do determinado pela Portaria 2914/11.

A remoção de matéria orgânica dissolvida foi medida indiretamente pela absorbância de radiação UV-254 nm. Nota-se que a membrana K6-0 apresenta a maior remoção com 60%, seguida das membranas K6-4, K0-0 e K0-4 com remoções respectivamente de 53%, 46% e 44%.

Nota-se que as membranas K0-0, K6-0, K6-4 e K0-4 apresentam respectivamente 17%, 16%, 13% e 3% de remoção de matéria orgânica medida pelo carbono orgânico total.

Os resultados obtidos estão de acordo com os estudos de (MIERZWA *et al.*, 2012a), que obtiveram um alto desempenho da unidade piloto de ultrafiltração para tratamento de água do Manancial da Represa Guarapiranga. MIERZWA *et al.* (2012a) obtiveram uma remoção de 95,1% para turbidez (0,2 NTU), 91,5% para a cor aparente (5 uH), 28,7% para Carbono Orgânico Dissolvido e 41,7% para absorbância de radiação UV-254nm.

Dessa forma, conclui-se que para a membrana com adição de 6% de argila (K6-0) a remoção de turbidez (K0-0: 99,0%; K6-0: 99,4%), cor aparente (K0-0: 87%; K6-0: 87%) e matéria orgânica dissolvida (K0-0: 46%; K6-0: 60%) não piora quando comparada a membrana pura (K0-0). Para as membranas com adição de PEO, também se verifica que a remoção de turbidez (K0-4 e K6-4: 99,2%) e cor aparente

(K0-4 e K6-4: 87%) não reduziu se comparada as membranas K0-0 e K6-0. Em relação a remoção de matéria orgânica dissolvida para a membrana com PEO e argila adicionado não há uma diminuição na remoção (K6-4: 53%), porém a membrana apenas com PEO adicionado (K0-4: 44%) teve sua remoção prejudicada se comparada a membrana K0-0.

A Figura 5.101 à Figura 5.104 apresentam a evolução da permeabilidade ($Permeabilidade_{ad1}$, $Permeabilidade_{am}$, $Permeabilidade_{ad2}$, $Permeabilidade_{ad3}$) das membranas para o teste com água de manancial.

Figura 5.101 – Resultado de permeabilidade com água de manancial para a membrana K0-0

Figura 5.102 – Resultado de permeabilidade com água de manancial para a membrana K6-0

Figura 5.103 – Resultado de permeabilidade com água de manancial para a membrana K0-4

Figura 5.104 – Resultado de permeabilidade com água de manancial para a membrana K6-4

A Tabela 5.17 apresenta a perda de permeabilidade e o depósito das membranas Kynar 761 com e sem aditivos.

Tabela 5.17 – Resultado da permeabilidade e do depósito para água de manancial das membranas Kynar 761

	K0-0	K6-0	K0-4	K6-4
Permeabilidade _{25°C} 1 (L.m ⁻² .h ⁻¹ .bar ⁻¹)	60,4 ± 42,4	75,6	84,8 ± 3,6	95,4 ± 14,2
Permeabilidade manancial (L.m ⁻² .h ⁻¹ .bar ⁻¹)	23,4 ± 10,8	34,0	33,8 ± 2,7	56,0 ± 18,7
Permeabilidade _{25°C} 2 (L.m ⁻² .h ⁻¹ .bar ⁻¹)	34,6 ± 22,4	37,5	55,0 ± 4,2	59,0 ± 9,3
Permeabilidade _{25°C} 3 (L.m ⁻² .h ⁻¹ .bar ⁻¹)	46,2 ± 29,5	55,9	74,4 ± 2,1	82,9 ± 2,6
Perda de permeabilidade (%)	57	50	65	62
Recuperação (%)	76	74	88	87
Depósito total (%)	61	55	60	41
Depósito reversível (%)	38	29	48	28
Depósito irreversível (%)	24	26	12	13

Nota-se que a membrana K6-4 apresenta a maior permeabilidade para água de manancial ($56,0 \pm 18,7 \text{ L/m}^2\cdot\text{h}\cdot\text{bar}$), seguida das membranas K6-0 ($34,0 \text{ L/m}^2\cdot\text{h}\cdot\text{bar}$), K0-4 ($33,8 \pm 2,7 \text{ L/m}^2\cdot\text{h}\cdot\text{bar}$) e K0-0 ($23,4 \pm 10,8 \text{ L/m}^2\cdot\text{h}\cdot\text{bar}$).

Observa-se que a membrana K6-0 apresenta a menor perda de permeabilidade (50%) para o teste com água de manancial e as membranas com PEO adicionado apresentam as maiores perdas de permeabilidade (K0-4: 65% e K6-4: 62%). Após a limpeza química, porém, as membranas com PEO apresentam a maior recuperação de permeabilidade (K0-4: 88% e K6-4: 87%) e a membrana K6-0 apresenta a menor recuperação com 74%. Os resultados obtidos estão coerentes com os resultados de RAJABI *et al.* (2014), que para as membranas compostas com argila obteve uma recuperação de fluxo médio de 66%.

Nota-se que as membranas K0-0 (61%) e K0-4 (60%) apresentam os maiores depósitos total. E as membranas com argila adicionada na solução polimérica apresentam uma redução no depósito (K6-0: 55% e K6-4: 41%) se comparada à membrana pura. Para todas as membranas, com exceção da K6-0, o depósito reversível é maior que o depósito irreversível. Verifica-se que o comportamento do depósito para a membrana K6-0 é diferente se comparada às demais membranas. No caso da membrana K6-0 o depósito reversível e o depósito irreversível são em torno de 50%, entretanto para as demais membranas o depósito reversível varia de 62% (K0-0) a 80% (K0-4) e o depósito irreversível varia de 20% (K0-4) a 38% (K0-0).

Segundo RAJABI *et al.* (2014) a rugosidade superficial e a hidrofiliicidade das membranas são os fatores de maior influência na formação do depósito. Conforme discutido no item 5.3.3 Rugosidade - Microscopia de Força Atômica (AFM), não observou-se grandes variações de rugosidade nas membranas com e sem aditivos. Dessa forma, conclui-se que, neste caso, a formação de depósito está associada a hidrofiliicidade das membranas. Os resultados de depósito para água de manancial estão coerentes com os resultados de hidrofiliicidade (item 5.3.2 Hidrofiliicidade) e com os resultados de carga superficial (item 5.3.4 Carga Superficial), assim como com os resultados de potencial de depósito para alginato de sódio discutidos no item 5.4.4 Capacidade de Separação e Formação de Depósito.

Conclui-se então, que as membranas com adição de 6% de argila não apresentam uma diminuição da remoção média de turbidez, cor aparente, matéria orgânica e

matéria orgânica dissolvida, quando comparadas a membrana pura (K0-0). As membranas com adição de 6% de argila apresentam também uma melhora em relação à redução do potencial de depósito, quando comparadas à membrana pura e com a membrana com apenas PEO adicionado. Conclui-se também que a membrana K6-4 apresenta a maior permeabilidade para água de manancial se comparadas as demais membranas. Além disso, apesar da membrana K6-4 apresentar uma maior perda de permeabilidade, quando comparada a membrana K6-0, apresenta um percentual maior de recuperação de permeabilidade após limpeza química e um depósito irreversível menor.

A Figura 5.105 e Figura 5.106 apresentam respectivamente as fotos das membranas K0-4 e K6-4, antes e depois do teste de manancial e limpeza química. É possível observar a formação do depósito na membrana.

Figura 5.105 – Membrana K0-4 depois do teste com água desmineralizada e água de manancial

Figura 5.106 – Membrana K6-4 depois do teste com água desmineralizada e água de manancial

Água desmineralizada

Água de manancial

6 CONCLUSÕES

Avaliou-se nesta pesquisa a influência da adição de nanopartículas de argila (bentonita) e o formador de poros óxido de polietileno (PEO) na síntese de membranas planas compostas, utilizando o polímero fluoreto de polivinilideno (PVDF), em relação as características morfológicas e físicas, ao desempenho de permeabilidade, da capacidade de separação, do potencial da formação de depósitos e da aplicação das membranas para tratamento de água.

Definiram-se as metodologias de processo para a preparação da solução polimérica e para a síntese de membranas pelo processo de inversão de fases.

Pela análise e discussões apresentadas acerca dos resultados obtidos, pode-se concluir que a adição de nanopartículas inorgânicas de argila e o formador de poros PEO influenciam no desempenho e nas características físicas e morfológicas das membranas.

Para as membranas Solef 1015 a adição de nanopartículas de argila na solução polimérica não aumenta estatisticamente a permeabilidade das membranas. Este resultado estatístico se deve à variabilidade obtida nos resultados de permeabilidade das membranas Solef 1015. Dessa forma, devido à inconsistência estatística dos resultados das membranas Solef 1015, decidiu-se não aprofundar os estudos para esse polímero.

A adição de argila na solução polimérica não influencia significativamente no encolhimento da membrana final. Porém, a adição de PEO faz com que o encolhimento das membranas seja menor, quando comparada a membrana pura e com adição de argila. Dessa forma, as membranas com argila e/ou PEO em sua composição apresentam uma espessura maior se comparada à membrana K0-0, destacando-se as membranas apenas com PEO que apresentam as maiores espessuras.

A adição de argila não influencia as características mecânicas (módulo de Young e na rigidez) das membranas, porém a membrana com argila apresenta uma menor elasticidade quando comparada a membrana pura. A adição de PEO diminui a rigidez e a elasticidade da membrana, assim como o módulo de Young. Em relação

às características térmicas, a adição de argila piora a resistência e estabilidade térmica da membrana, e esta piora é proporcional à concentração de argila.

Entre as membranas com argila em sua composição, a membrana Kynar 761 6% argila 0% PEO (K6-0) apresenta a melhor permeabilidade ($68,44 \pm 6,40 \text{ L/m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar}$), com um aumento de aproximadamente 520% em relação a membrana pura (K0-0: $13,27 \pm 1,2 \text{ L/m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar}$), e apresenta uma maior remoção de alginato de sódio (K0-0: $68,6 \pm 0,2\%$; K6-0: $66,2 \pm 2,0\%$). Conclui-se também, que a membrana K6-0 apresenta menor perda de permeabilidade para a solução de alginato de sódio (K0-0: 28% e K6-0: 1%).

Para as membranas sintetizadas com PEO, a membrana Kynar 761 0% argila 4% PEO (K0-4) apresenta a melhor permeabilidade ($166,65 \pm 32,68 \text{ L/m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar}$), com um aumento respectivamente de aproximadamente 1.250% e 250% em relação a membrana K0-0 e K6-0. Porém, apresenta uma menor remoção de alginato de sódio ($42,5 \pm 2,3\%$) quando comparada a membrana pura de PVDF. A membrana K0-4 apresenta redução na perda de permeabilidade para a solução de alginato de sódio (10%) quando comparada com a membrana K0-0.

Entre as membranas sintetizadas com 6% de argila e PEO, a membrana Kynar 761 6% argila 4% PEO (K6-4) apresenta a melhor permeabilidade ($146,56 \pm 13,89 \text{ L/m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar}$) com um aumento de aproximadamente 1.100% e 215% em relação a membrana K0-0 e K6-0 respectivamente, e uma permeabilidade estatisticamente igual a membrana K0-4. A membrana K6-4 apresenta uma diminuição na remoção de alginato de sódio ($29,1 \pm 3,7\%$). Assim como para membrana K0-4, a membrana K6-4 apresenta redução na perda de permeabilidade para a solução de alginato de sódio (8%) quando comparada à membrana K0-0.

A melhora da permeabilidade e a redução no potencial de depósito das membranas compostas estão relacionadas à melhoria da hidrofiliabilidade, a qual se observou nas membranas com adição de nanopartículas de argila e PEO. Destaca-se que o teste de ângulo de contato não foi influenciado pela rugosidade das membranas, uma vez que se pode concluir que a incorporação de aditivos isolados não influencia o aumento da rugosidade da membrana. A incorporação de aditivos combinados, porém, aumenta a rugosidade da membrana. Além disso, conclui-se que a rugosidade não é um fator determinante para o aumento ou diminuição da formação

de depósito das membranas sintetizadas. Conclui-se também, que a hidrofilicidade e o potencial de depósito estão diretamente relacionados à carga superficial da membrana, uma vez que a adição de nanopartículas de argila acarreta em uma diminuição da carga superficial.

Conclui-se também, que a modificação na morfologia interna das membranas modificadas está associada à melhoria na permeabilidade. O aumento de poros superficiais, conectados aos poros em forma de canais mais longos, além de uma camada inferior menor, proporcionou uma redução da resistência interna da membrana, devido à formação de caminhos livres, facilitando a passagem do fluxo, mas consequentemente diminuindo a rejeição das membranas.

Pode-se inferir, pelas imagens de EDS, que há nanopartículas de argila na superfície das membranas, assim como estas estão dispersas na matriz da membrana, não havendo uma camada da seção transversal preferencial em que se observa uma tendência à concentração de argila.

As membranas sintetizadas podem ser classificadas como membranas de ultrafiltração, uma vez que as massas molares de corte para as membranas K0-0, K6-0, K0-4 e K6-4 estão próximos 180.000 g/mol, 200.000 g/mol, 220.000 g/mol e 220.000 g/mol, respectivamente. Ressaltando-se que estes dados foram obtidos por inferência.

Em relação a aplicação das membranas para tratamento de água, conclui-se que a membrana que apresenta o maior potencial é a membrana Kynar 761 6% argila 4% PEO (K6-4). Observa-se que a membrana K6-4 apresenta a maior permeabilidade para água de manancial ($56,0 \pm 18,7 \text{ L/m}^2\text{.h.bar}$) se comparadas as demais membranas, sem apresentar uma diminuição na remoção média de turbidez (99,2%), cor aparente (87%), matéria orgânica (13%) e matéria orgânica dissolvida (53%). Além disso, a membrana K6-4 apresenta também uma melhora em relação à redução do potencial de depósito (41%), quando comparadas as demais membranas. Apesar da membrana K6-4 apresentar uma maior perda de permeabilidade (62%) quando comparada as demais membranas, com exceção da membrana K0-4, apresenta um maior percentual de recuperação de permeabilidade após limpeza química (87%) e um menor depósito irreversível (13%).

Como recomendações sugere-se que sejam feitos:

- Ensaios de rejeição de PEG com massa molar maior que 150.00 g/mol, para que se confirme a massa molar de corte das membranas sintetizadas.
- Avaliação da remoção de E coli e bactérias heterotróficas para a água de manancial.
- Repetição dos testes de potencial zeta e termogravimétricos para as membranas com argila, para confirmação do resultado, e a realização dos testes para as membranas com PEO.
- Ensaios de raio X e microscopia de transmissão para a identificação e quantificação de nanopartículas de argila nas membranas sintetizadas.
- Ensaios de porosimetria de mercúrio para uma melhor determinação da porosidade.
- Testes em escala piloto para tratamento de água e efluentes.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMSTJ, A. O. M. S. T. O. J. **Certified membrane modules for water supply catalogue book 2001**. Tokyo: AMSTJ, 2001.

ANADÃO, P. et al. Montmorillonite as a component of polysulfone nanocomposite membranes. **Applied Clay Science**, v. 48, p. 127–132, 2010.

ANADÃO, P.; WIEBECK, H.; VALENZUELA-DÍAZ, F. R. Panorama da Pesquisa Acadêmica Brasileira em Nanocompósitos. **Polímeros**, v. 21, n. 5, p. 443-452, 2011.

APTEL, P.; BUCKLEY, C. A. Categories of membrane Operations. In: MALLEVIALLE, J.; ODENDAAL, P. E.; WIESNER, M. R. **Water Treatment Membrane Processes**. First. ed. USA: McGraw-Hill, 1996. Cap. 2, p. 2.1-2.24.

ARKEMA INC. **KYNAR® & KYNAR FLEX® PVDF**. [S.l.]: [s.n.], 2009.

ARNAL, J. M. et al. Selection of the most suitable ultrafiltration membrane for water disinfection in developing countries. **Desalination**, v. 168, p. 265-270, August 2004.

ARNAL, J. M. et al. Design and installation of a decentralized drinking water system based on ultrafiltration in Mozambique. **Desalination**, v. 250, n. 2, p. 613–617, January 2010.

ASTM INTERNATIONAL. **ASTM D882 - 12 - Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting**. [S.l.]. 2012.

BAKER, R. W. **Membrane Thechnology and Applications**. New York: J. Willey & Sons, 2004.

BARBOSA, I. M. **Avaliação de membranas modificadas de ultrafiltração em biorreatores de membranas submersas. Tese de Qualificação (Doutorado)**. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental. São Paulo. 2015.

BASFCORPORATION. **Technical Data Sheet: N-Methyl-2-pyrrolidone Ultra Pure Grade**. [S.l.]: [s.n.], 1999.

BCCRESEARCH. BCC Research Report NAN051A. **BCC Research**, January 2011a. Disponível em: <<http://www.bccresearch.com/report/nanotechnology-water-treatment-nan051a.html?tab=highlight&highlightKeyword=membrane>>. Acesso em: 02 nov. 2012.

BCCRESEARCH. BCC Research Report MST036D. **BCC Research**, 2014. Disponível em: <<http://www.bccresearch.com/market-research/membrane-and-separation-technology/advanced-technologies-municipal-water-treatment-report-mst036d.html>>. Acesso em: 26 out. 2015.

BET-MOUSHOUL, E. et al. TiO₂ nanocomposite based polymeric membranes: A review on performance improvement for various applications in chemical engineering processes. **Chemical Engineering Journal**, v. 238, p. 29-46, 2016.

BHATTACHARYA, A.; MISRA, B. N. Grafting: a versatile means to modify polymers: Techniques, factors and applications. **Progress in Polymer Science**, v. 29, n. 8, p. 767–814, 2004.

BONGIOVANI, M. C. et al. Evaluation of Trihalomethanes Formation Using Combined Process Coagulation/flocculation/membranes in Water Treatment. **CHEMICAL ENGINEERING TRANSACTIONS**, v. 43, p. 2323 - 2328, 2015.

BONYADI, S.; CHUNG, T. S. Flux enhancement in membrane distillation by fabrication of dual layer hydrophilic–hydrophobic hollow fiber membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 306, p. 134–146, 2007.

BOTTINO, A. et al. Solubility parameters of poly(vinylidene fluoride). **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, v. 26, n. 4, p. 785-794, April 1988.

BOTTINO, A. et al. The formation of microporous polyvinylidene difluoride membranes by phase separation. **Journal of Membrane Science**, v. 57, n. 1, p. 1-20, April 1991.

BOTTINO, A. et al. Preparation and properties of novel organic–inorganic porous membranes. **Separation and Purification Technology**, v. 22-23, p. 269–275, March 2001.

BOTTINO, A.; CAPANNELLI, G.; COMITE, A. Preparation and characterization of novel porous PVDF–ZrO₂ composite membranes. **Desalination**, v. 146, n. 1-3, p. 35-40, September 2002.

BOTTINO, A.; CAPANNELLI, G.; COMITE, A. Novel porous poly(vinylidene fluoride) membranes for membrane distillation, 183, n. 1-3, November 2005. 375–382.

BRANT, J. A.; CHILDRESS, A. E. Colloidal adhesion to hydrophilic membrane surfaces. **Journal of membrane Science**, v. 241, n. 2, p. 235-248, October 2004.

BRUKER. **NanoScope Analysis 1.50 User Manual**. [S.l.]. s.d.

CAO, X. et al. Effect of TiO₂ nanoparticle size on the performance of PVDF membrane. **Applied Surface Science**, v. 253, n. 4, p. 2003–2010, December 2006.

CHAE, S.-R. et al. Comparison of fouling characteristics of two different poly-vinylidene fluoride microfiltration membranes in a pilot-scale drinking water treatment system using pre-coagulation/sedimentation, sand filtration, and chlorination. **Water Research**, v. 42, n. 8-9, p. 2029 – 2042, April 2008.

CHAN, R.; CHEN, V. Characterization of protein fouling on membranes: opportunities and challenges. **Journal of Membrane Science**, v. 242, n. 1-2, p. 169–188, October 2004.

CHANG, S.; WAITE, T. D.; FANE, A. G. A simplified model for trace organics removal by continuous flow PAC adsorption/submerged membrane processes. **Journal of Membrane Science**, v. 253, n. 1-2, p. 81-87, May 2005.

CHENG, L.-P. Effect of Temperature on the Formation of Microporous PVDF Membranes by Precipitation from 1-Octanol/DMF/PVDF and Water/DMF/PVDF Systems. **Macromolecules**, v. 32, n. 20, p. 6668–6674, September 1999.

CHERYAN, M. **Ultrafiltration and Microfiltration Handbook**. Second. ed. USA: CRC Press, 1998.

CHO, J.; AMY, G.; PELLEGRINO, J. Membrane filtration of natural organic matter: factors and mechanisms affecting rejection and flux decline with charged ultrafiltration (UF) membrane. **Journal of Membrane Science**, v. 164, n. 1-2, p. 89–110, January 2000.

CUI, Z.-Y. et al. Preparation of porous PVDF membrane via thermally induced phase separation using sulfolane. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 108, n. 1, p. 272–280, April 2008.

DARGAVILLE, T. R. et al. High energy radiation grafting of fluoropolymers. **Progress in Polymer Science**, v. 28, n. 9, p. 1355–1376, September 2003.

DICKEY, C. A.; MCDANEIL, J. E. **Method of producing spherical thermoplastic particles**. U.S. Pat. 3.896.196, 22 July 1975.

DNPM, D. N. D. P. M. Sumário Mineral 2011 do Departamento Nacional de Produção Mineral DNPM. **Departamento Nacional de Produção Mineral DNPM**, 2011. Disponível em:

<https://sistemas.dnpm.gov.br/publicacao/mostra_imagem.asp?IDBancoArquivoArquivo=6358>. Acesso em: 24 Novembro 2012.

DU, J. R. et al. Modification of poly(vinylidene fluoride) ultrafiltration membranes with poly(vinyl alcohol) for fouling control in drinking water treatment. **Water Research**, v. 43, n. 18, p. 4559-4568, October 2009.

EBERT, K. et al. Influence of inorganic fillers on the compaction behaviour of porous polymer based membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 233, n. 1-2, p. 71-78, April 2004.

EFOME, J. E. et al. Effects of superhydrophobic SiO₂ nanoparticles on the performance of PVDF flat sheet membranes for vacuum membrane distillation. **Desalination**, v. 273, p. 47-57, 2015.

EPA, U. S. E. P. A. **Membrane filtration guidance manual. Office of Water**. USA: EPA, v. EPA 815-D-03-008 (Proposal Draft), 2003.

FIKSDAL, L.; LEIKNES, T. The effect of coagulation with MF/UF membrane filtration for the removal of virus in drinking water. **Journal of Membrane Science**, v. 279, n. 1-2, p. 364-371, August 2006.

FREEDONIAGROUPINC. Market Research - Knowledge, Identified & Delivered. **Market Research**, 2011. Disponível em: <<http://www.marketresearch.com/Freedonia-Group-Inc-v1247/Membrane-Separation-Technologies-7036907/>>. Acesso em: 28 Março 2012.

FREEDONIAGROUPINC. Market Research - Knowledge, Identified & Delivered. **Market Research**, 2015. Disponível em: <<http://www.marketresearch.com/product/print/default.asp?productid=9315233>>. Acesso em: 13 Novembro 2015.

FUSP, F. D. A. A. U. D. S. P. **Plano da Bacia Hidrográfica do Alto Tietê**. Comitê da Bacia Hidrográfica do Alto Tietê. São Paulo. 2009.

GAO, W. et al. Membrane fouling control in ultrafiltration technology for drinking water production: A review. **Desalination**, v. 272, n. 1-3, p. 1-8, 2011.

GEORLETTE, P.; LEVA, J. **Composition comprising a vinylidene fluoride polymer and a blowing agent**. U.S. Pat. 4.425.443, 10 January 1984.

GHAEMI, N. et al. Preparation, characterization and performance of polyethersulfone/organically modified montmorillonite nanocomposite membranes in removal of pesticides. **Journal of Membrane Science**, v. 382, n. 1-2, p. 135– 147, October 2011.

GHOSH, R. Study of membrane fouling by BSA using pulsed injection technique. **Journal of Membrane Science**, v. 195, n. 1, p. 115–123, January 2002.

GRASSELLI, M.; BETZ, N. Making porous membranes by chemical etching of heavy-ion tracks in b-PVDF films. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms**, v. 236, n. 1-4, p. 501-507, July 2005.

GU, M. et al. Formation of poly(vinylidene fluoride) (PVDF) membranes via thermally induced phase separation. **Desalination**, v. 192, n. 1-3, p. 160-167, MAY 2006.

GUO, X. et al. Study on ultrafiltration for surface water by a polyvinylchloride hollow fiber membrane. **Desalination**, v. 238, n. 1-3, p. 183–191, March 2009.

HABERT, A. C.; BORGES, C. P.; NOBREGA, R. **Processos de Separação por Membranas**. Rio de Janeiro: E-papers Serviços Editoriais Ltda, 2006.

HALLÉ, C. et al. Assessing the performance of biological filtration as pretreatment to low pressure membranes for drinking water. **Environmental Science & Technology**, v. 43, n. 10, p. 3878–3884, 2009.

HALPERN, D. F.; MCARDLE, J.; ANTRIM, B. UF Pretreatment for SWRO: Pilot Studies. **Desalination**, v. 182, n. 1-3, p. 323-332, November 2005.

HASHIM, N. A.; LIU, F.; LI, K. A simplified method for preparation of hydrophilic PVDF membranes from an amphiphilic graft copolymer. **Journal of Membrane Science**, v. 345, n. 1-2, p. 134-141, December 2009.

HASHIM, N. A.; LIU, Y.; LI, K. Stability of PVDF hollow fibre membranes in sodium hydroxide aqueous solution. **Chemical Engineering Science**, v. 66, n. 8, p. 1565-1575, April 2011.

HONG, H.-J. et al. Removal of anionic contaminants by surfactant modified powdered activated carbon (SM-PAC) combined with ultrafiltration. **Journal of Hazardous Materials**, v. 170, n. 2-3, p. 1242-1246, October 2009.

HOWE, K. J.; CLARK, M. M. Fouling of Microfiltration and Ultrafiltration Membranes by Natural Waters. **Environmental Science & Technology**, v. 36, n. 16, p. 3571-3576, July 2002.

HUANG, H.; SCHWAB, K.; JACANGELO, J. G. Pretreatment for low pressure membranes in water treatment: a review. **Environmental Science & Technology**, v. 43, n. 9, p. 3011–3019, 2009.

HWANG, H.-Y. et al. Effect of nanoclay on properties of porous PVdF membranes. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, v. 21, p. s141-s147, 2011.

INTERNATIONALSTANDARD. Plastics – Film and sheeting – Measurement of water contact angle of corona-treated films. In: _____ **ISO 15989**. [S.l.]: [s.n.], 2004. p. 1-12.

JUNGA, B. J. et al. Effect of crystallization and annealing on polyacrylonitrile membranes for ultrafiltration. **Journal of Membrane Science**, v. 246, n. 1, p. 67–76, January 2005.

KANG, G.-D.; CAO, Y.-M. Application and modification of poly(vinylidene fluoride) (PVDF) membranes – A review. **Journal of Membrane Science**, v. 463, p. 145–165, Agosto 2014.

KATO, K. et al. Polymer surface with graft chains. **Progress in Polymer Science**, v. 28, n. 2, p. 209–259, 2003.

KATSOUFIDOU, K.; YIANTSIOS, S. G.; KARABELAS, A. J. An experimental study of UF membrane fouling by humic acid and sodium alginate solutions: the effect of backwashing on flux recovery. **Desalination**, v. 220, n. 1-3, p. 214-227, March 2008.

KENNEDY, M. D. et al. Water Treatment by Microfiltration and Ultrafiltration. In: LI, N. N. et al. **Advanced Membrane Technology and Applications**. USA: Wiley, 2008. Cap. 6, p. 131-170.

KHULBE, K. C. et al. Characterization of polyethersulfone-polyimide hollow fiber membranes by atomic force microscopy and contact angle goniometry. **Journal of Membrane Science**, v. 226, p. 63–73, 2003.

KIM, J. et al. Effect of ozone dosage and hydrodynamic conditions on the permeate flux in a hybrid ozonation–ceramic ultrafiltration system treating natural waters. **Journal of Membrane Science**, v. 311, n. 1-2, p. 165-172, March 2008.

KIM, J. Y. et al. Vitrification Phenomena in Polysulfone/NMP/Water System. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 71, p. 431–438, 1999.

KIM, S. S.; LOYD, D. R. Thermodynamics of polymer/diluent systems for thermally induced phase separation: 3. Liquid–liquid phase separation systems. **Polymer**, v. 33, n. 5, p. 1047-1057, 1992.

KIMURA, K. et al. Irreversible membrane fouling during ultrafiltration of surface water. **Water Research**, v. 38, n. 14-15, p. 3431–3441, August-September 2004.

KOH, M. J. et al. Preparation and Characterization of Porous PVdF-HFP/clay Nanocomposite Membranes. **Journal of Materials Science and Technology**, p. 633-63, 2010.

KUBOTA, N.; HASHMOTO, T.; MORI, Y. Microfiltration and Ultrafiltration. In: LI, N. N. et al. **Advanced Membrane Technology and Applications**. USA: Wiley, 2008. Cap. 5, p. 101-129.

KUO, R.-Q. et al. Surface modification of microporous polypropylene membranes by plasma-induced graft polymerization of α -Allyl Glucoside. **Langmuir**, v. 19, n. 17, p. 6869-6875, July 2003.

LABSINTH. **Ficha de Informação de Segurança so Álcool Isopropílico**. [S.l.]: [s.n.], 2010.

LABSYNTH. **Ficha de Informação de Segurança do 1-metil-2-pirrolodona**. [S.l.]: [s.n.], 2012a.

LABSYNTH. **Ficha de Informação de Segurança do Metabissulfito de Sódio**. [S.l.]: [s.n.], 2012b.

LAI, C. Y. et al. Nanocomposites for Improved Physical Durability of Porous PVDF Membranes. **Membranes**, v. 4, p. 55-78, 2014.

LAI, C. Y. et al. Impact of casting conditions on PVDF/nanoclay nanocomposite membrane properties. **Chemical Engineering Journal**, v. 267, p. 73–85, 2015.

LAÎNÉ, J.-M.; VIAL, D.; MOULA, P. Status after 10 years of operation - overview of UF technology today. **Desalination**, v. 131, n. 1-3, p. 17-25, December 2000.

LEE, E. K.; CHEN, V.; FANE, A. G. Natural organic matter (NOM) fouling in low pressure membrane filtration - effect of membranes and operation modes. **Desalination**, v. 218, p. 257–270, 2008.

LI, H.; KIM, H. Thermal degradation and kinetic analysis of PVDF/modified MMT nanocomposite membranes. **Desalination**, v. 234, p. 9–15, 2008.

LI, K. **Membrane Science and Membrane Separation Processes**. Department of Chemical Engineering & Chemical Technology, Imperial College. London. 2008.

LI, T.; BAIC, R.; JUNXIN, L. Distribution and composition of extracellular polymeric substances in membrane-aerated biofilm. **Journal of Biotechnology**, v. 135, p. 52-57, 2008.

LIN, D.-J. et al. Effect of salt a on the formation of microporous poly(vinylidene fluoride) membranes by phase inversion from LiClO₄/water/DMF/PVDF system. **Polymer**, v. 44, n. 2, p. 413-422, January 2003.

LIPP, P. et al. Long-term behaviour of UF membranes treating surface water. **Water Science and Technology: Water Supply**, v. 3, n. 5, p. 31-37, 2003.

LIU, C. X. et al. Modification of membrane surface for anti-biofouling performance: Effect of anti-adhesion and anti-bacteria approaches. **Journal of Membrane Science**, v. 346, p. 121–130, 2010.

LIU, F. et al. Surface immobilization of polymer brushes onto porous poly(vinylidene fluoride) membrane by electron beam to improve the hydrophilicity and fouling resistance. **Polymer**, v. 48, n. 10, p. 2910-2918, May 2007.

LIU, F. et al. Preparation of hydrophilic and fouling resistant poly(vinylidene fluoride) hollow fiber membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 345, n. 1-2, p. 331-339, December 2009.

LIU, F. et al. Progress in the production and modification of PVDF membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 375, n. 1-2, p. 1-27, June 2011b.

LIU, F.; ABED, M. R. M.; LI, K. Preparation and characterization of poly(vinylidene fluoride) (PVDF) based ultrafiltration membranes using nano gamma-Al₂O₃. **Journal of Membrane Science**, v. 366, n. 1-2, p. 97-103, January 2011a.

LIU, F.; ZHU, B.-K.; XU, Y.-Y. Improving the hydrophilicity of poly(vinylidene fluoride) porous membranes by electron beam initiated surface grafting of AA/SSS binary monomers. **Applied Surface Science**, v. 253, n. 4, p. 2096–2101, December 2006.

LOVINGER, A. J.; REED, D. J. Inhomogeneous thermal degradation of poly(vinylidene fluoride) crystallized from the melt. **Macromolecules**, v. 13, n. 4, p. 989-994, July 1980.

MA, Y. et al. Preparation and characterization of PSf/clay nanocomposite membranes with PEG 400 as a pore forming additive. **Desalination**, v. 286, p. 131–137, 2012.

MALLEVIALLE, J.; ODENDAAL, P. E.; WIESNER, M. R. The Emergence of Membranes in Water and Wastewater Treatment. In: MALLEVIALLE, J.; ODENDAAL, P. E.; WIESNER, M. R. **Water Treatment Membrane Processes**. First. ed. USA: McGraw-Hill, 1996. Cap. 1, p. 1.1-1.10.

MARTINEZ-SOSA, D. et al. Anaerobic submerged membrane bioreactor (AnSMBR) for municipal wastewater treatment under mesophilic and psychrophilic temperature conditions. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 22, p. 10377–10385, November 2011.

MAXIMOUS, N. et al. Preparation, characterization and performance of Al₂O₃/PES membrane for wastewater filtration. **Journal of Membrane Science**, v. 341, n. 1-2, p. 67-75, September 2009.

MIERZWA, J. C. et al. Enhancing sipiral-wound ultrafiltration performance for direct drinking water treatment through operational procedures improvement: A feasible option for the Sao Paulo Metropolitan Region. **Desalination**, v. 307, p. 68-75, September 2012a.

MIERZWA, J. C. et al. Effect of clay nanoparticles on the structure and performance of polyethersulfone ultrafiltration membranes. **Desalination**, v. 314, p. 147–158, 2013.

MIERZWA, J. C.; HESPANHOL, I. **Água na Indústria - uso racional e reúso**. [S.l.]: Oficinas de Textos, 2005.

MIJOVIC, J.; LUO, H.-L.; HAN, C. D. Property-morphology relationships of polymethylmethacrylate/polyvinylidene fluoride blends. **Polymer Engineering & Science**, v. 22, n. 4, p. 234–240, March 1982.

MONTICELLI, O. et al. Preparation and Properties of Polysulfone–Clay Composite Membranes. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 103, p. 3637–3644, 2007.

MOSQUEDA-JIMENEZ, D. B.; HUCK, P. M.; BASU, O. D. Fouling characteristics of an ultrafiltration membrane used in drinking water treatment. **Desalination**, v. 230, n. 1-3, p. 79-91, September 2008.

MOZIA, S.; TOMASZEWSKA, M. Treatment of surface water using hybrid processes—adsorption on PAC and ultrafiltration. **Desalination**, v. 162, p. 23-31, March 2004.

MOZIA, S.; TOMASZEWSKA, M.; MORAWSKI, A. W. Application of an ozonation–adsorption–ultrafiltration system for surface water treatment. **Desalination**, v. 190, n. 1-3, p. 308–314, April 2006.

MULDER, M. **Basic Principles of Membrane Technology**. Second. ed. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 2003.

MUNARI, S.; BOTTINO, A.; CAPANNELLI, G. Casting and performance of polyvinylidene fluoride based membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 16, p. 181-193, 1983.

NOGUEIRA, F. T. **Síntese e caracterização de membranas de filme fino composto de polissulfona/quitosana reticulada com glutaraldeído. Tese (Doutorado).** Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental. [S.l.]. 2012.

PORTER, M. C. Ultrafiltration. In: _____ **Handbook of Industrial Membrane Technology.** [S.l.]: Noyes Publications, 1990.

PRASANTH, R. et al. Effect of nano-clay on ionic conductivity and electrochemical properties of poly(vinylidene fluoride) based nanocomposite porous polymer membranes and their application as polymer electrolyte in lithium ion batteries. **European Polymer Journal**, v. 49, p. 307–318, 2013.

PRICI, S. et al. Polymer–Clay Nanocomposites. In: SATTLER, K. D. **Handbook of Nanophysics: Functional Nanomaterials.** [S.l.]: CRC Press, 2010. Cap. 3, p. 3-1 a 3-14.

PRINCE, J. A. et al. Preparation and characterization of highly hydrophobic poly(vinylidene fluoride) – Clay nanocomposite nanofiber membranes (PVDF–clay NNMs) for desalination using direct contact membrane distillation. **Journal of Membrane Science**, v. 397, p. 80-86, 2012.

PUCCA, P. T. P. **Produção e caracterização de membranas de microfiltração pelo método de inversão de fases, utilizando polisulfona como matéria prima. Dissertação (Mestrado).** Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Hidráulica e Sanitária. São Paulo. 2010.

RAJABI, H. et al. Nanoclay embedded mixed matrix PVDF nanocomposite membrane: Preparation, characterization and biofouling resistance. **Applied Surface Science**, v. 313, p. 207–214, 2014.

SABESP, C. D. S. B. D. E. D. S. P. SABESP. **Volume de água e esgoto.** Disponível em: <<http://www.sabesp.com.br/CalandraWeb/CalandraRedirect/?temp=2&proj=investidoresnovo&pub=T&nome=Volume+de+agua+e+esgoto&db=&docidPai=AB82F8DBCD12AE488325768C0052105E>>. Acesso em: 18 Abril 2001.

SCHNEIDER, R. P.; TSUTIYA, M. T. **Membranas Filtrantes para o Tratamento de Água, Esgoto e Água de Reúso.** 1ª. ed. São Paulo: Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2001.

SIGMA-ALDRICH. **Ficha de Informação de Segurança de Produtos Químicos:** Argila, Nanômetro PGV (Bentonita Hidrofílica). [S.l.]: [s.n.], 2011.

SIGMA-ALDRICH. **Ficha de Informação de Segurança de Produtos Químicos:** Polietilenoglicol peso molecular médio 100.000. [S.l.]: [s.n.], 2015. Disponível em: <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/ProductDetail.do?D7=0&N5=SEARCH_CONCAT_PNO%7CBRAND_KEY&N4=PVP10%7CSIAL&N25=0&QS=ON&F=SPEC>. Acesso em: 9 Dezembro 2011.

STENGAARD, F. F. Preparation of asymmetric microfiltration membranes and modification of their properties by chemical treatment. **Journal of Membrane Science**, v. 36, p. 257–275, 1988.

SU, Y. et al. PVDF membrane formation via thermally induced phase separation. **Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry**, v. 44, n. 1, p. 99–104, February 2007.

SUKITPANEENIT, P.; CHUNG, T.-S. Molecular elucidation of morphology and mechanical properties of PVDF hollow fiber membranes from aspects of phase inversion, crystallization and rheology. **Journal of Membrane Science**, v. 340, p. 192–205, May 2009.

TEH, C. Y.; WU, T. Y. The Potential Use of Natural Coagulants and Flocculants in the Treatment of Urban Waters. **Chemical Engineering Transactions**, v. 39, p. 1603–1608, 2014.

THÜRMER, M. B. **Preparação e Caracterização de Membranas Poliméricas de poli(fluoreto de vinilideno) para uso em nanofiltração.** Caxias do Sul. 2010.

TILL, S.; MALLIA, H. **Membrane Bioreactors:** Wastewater Treatment Applications to Achieve High Quality Effluent. 64th Annual Water Industry Engineers and Operators' Conference. Bendigo: Water Industry Group - Fisher Stewart. 2001. p. 58–65.

WANG, P. et al. Fouling behaviours of two membranes in a submerged membrane bioreactor for municipal wastewater treatment. **Journal of Membrane Science**, v. 382, n. 1–2, p. 60–69, October 2011.

WANG, X. et al. Formation mechanism and crystallization of poly(vinylidene fluoride) membrane via immersion precipitation method. **Desalination**, v. 236, p. 170–178, 2009.

WANG, Z. et al. Relationship between sludge characteristics and membrane flux determination in submerged membrane bioreactors. **Journal of Membrane Science**, v. 284, n. 1–2, p. 87–94, November 2006.

WEBER, P.; KNAUF, R. Ultrafiltration of surface water with MIOLPURE FW50 hollow fibre module. **Desalination**, v. 119, n. 1–3, p. 335–339, September 1998.

WITTE, P. V. D. et al. Phase separation processes in polymer solutions in relation to membrane formation - Review. **Journal of Membrane Science**, v. 117, p. 1-31, 1996.

XIA, S.-J. et al. Drinking water production by ultrafiltration of Songhuajiang River with PAC adsorption. **Journal of Environmental Sciences**, v. 19, n. 5, p. 536-539, 2007.

XIANGLI, Q. et al. Coagulation pretreatment for a large-scale ultrafiltration process treating water from the Taihu River. **Desalination**, v. 230, n. 1-3, p. 305-313, 2008.

YAMAMURA, H.; KIMURA, K.; WATANABE, Y. Mechanism involved in the evolution of physically irreversible fouling in microfiltration and ultrafiltration membranes used for drinking water treatment. **Environmental Science Technology**, v. 41, n. 19, p. 6789-6794, August 2007.

YAN, L. et al. Effect of nano-sized Al_2O_3 -particle addition on PVDF ultrafiltration membrane performance. **Journal of Membrane Science**, v. 276, p. 162-167, 2006.

ZHAO, Y.-H. et al. Modification of porous poly(vinylidene fluoride) membrane using amphiphilic polymers with different structures in phase inversion process. **Journal of Membrane Science**, v. 310, n. 1-2, p. 567-576, March 2008.

ZULARISAM, A. W. et al. The effects of natural organic matter (NOM) fractions on fouling characteristics and flux recovery of ultrafiltration membranes. **Desalination**, v. 212, n. 1-3, p. 191-208, June 2007.

ZULARISAM, A. W.; ISMAIL, A. F.; SALIN, R. Behaviours of natural organic matter in membrane filtration for surface water treatment - a review. **Desalination**, v. 194, n. 1-3, p. 211-231, June 2006.

APÊNDICE A – PROPRIEDADES DO FLUORETO DE POLIVINILIDENO (PVDF): KYNAR 761 E SOLEF 1015

A Tabela 1 e Tabela 2 apresentam algumas propriedades do polímero KYNAR 761.

Tabela 1 – Propriedades do KYNAR 761 em pó

Tipo PVDF	Kynar 761
Fabricação	aglutinantes, aditivos
Método de viscosidade de fusão (ASTM D3835) 450°F K Poise @100 seg ⁻¹	23,0 – 29,0
Taxa de fluxo de fusão (ASTM D1238; 450°F g/10min)	2,0 – 6,0
Carga de taxa de fluxo de fusão lb (kg)	27,5 (12,5)
Ponto de fusão	165 – 172°C

Fonte: Adaptado de (ARKEMAInc, 2009)

Tabela 2 – Propriedades da série KYNAR 700

Propriedades	Condições Padrão	Unidades	Kynar Série 700
Físicas			
Índice de Refração	D542/na linha de sódio D 77°F (25°C)		1,42
Peso específico	D792/73°F (23°C)		1,77-1,79
Absorção de Água	D570/68°F (20°C) Imersão/24Horas	%	0,01-0,03
Mecânicas			
Resistência à flexão @5% tensão	D790/73°F (23°C)	psi (Mpa)	8.500-11.000 (58-76)
Módulo de flexão	D790/73°F (23°C)	psi (Mpa)	200.000-335.000 (1655-2310)
Rendimento à tração por alongamento	D638/73°F (23°C)	%	05/out
Rendimento à tração por força	D638/73°F (23°C)	psi (Mpa)	6.500-8.000 (45-55)
Ruptura à tração por alongamento	D638/73°F (23°C)	%	20-100
Ruptura à tração por força	D638/73°F (23°C)	psi (Mpa)	5.000-8.000 (34-55)
Módulo de elasticidade	D638/73°F (23°C)	psi (Mpa)	200.000-335.000 (1379-2310)
Resistência à compressão	D695/73°F (23°C)	psi (Mpa)	10.000-15.000 (69-103)
Temperatura de deflexão	D648/ em 264 psi (1.82MPa)	°F (°C)	221-239 (105-115)
Temperatura de deflexão	D648/ em 264 psi (1.82MPa)	°F (°C)	257-284 (125-140)
Resistência ao impacto Izod com entalhe	D256/73°F (23°C)	Ft-Lb/In	ago/25
Resistência ao impacto Izod sem entalhe	D256/73°F (23°C)	Ft-Lb/In	20-80
Dureza	D2240/73°F (23°C)	Shore D	75-80
Abrasão Tabor	CS-17 1000g:pad	mg/1000 ciclos	5-9
Coefficiente de fricção - Static vs. Steel	ASTM D 1894 73°F (23°C)		0,2
Coefficiente de fricção - Dynamic vs. Steel	ASTM D 1894 73°F (23°C)		0,14
Térmicas			
Temperatura de fusão	D3418	°F (°C)	329-342 (165-172)
Tg (DMA)	@ 1 Hz	°F (°C)	-41- -37 (-40- -38)
Coefficiente de dilatação térmica linear	D696	10E-5/°F	6,6-8,0
Condutividade Térmica	ASTM D433	BTU-in/hr.ft ² .°F	1,18-1,32
Calor específico	DSC	BTU/Lb.°F	0,28-0,36
Decomposição térmica TGA	1% em peso perda/no ar	°F (°C)	707 (375)
Decomposição térmica TGA	1% em peso perda/em nitrogênio	°F (°C)	770 (410)
Elétricas			
Força dielétrica 73°F	D149/73°F (23°C)	KV/Mil	1,7
Constante dielétrica 73°F	D150/100MHz - 100 Hz		4,5-9,5
Fator de dissipação 73°C	D150/100 Hz		0,01-0,21
Volume de resistividade	D257/DC 68F (20°C)/65% R.H.	ohm-cm	2x10 ¹⁴

Fonte: Adaptado de (ARKEMAInc, 2009)

A Tabela 3 apresenta algumas propriedades do polímero SOLEF 1015.

Tabela 3 – Propriedades do SOLEF 1015 em pó

Propriedades	Valores Típicos	Método do Teste
Físicas		
Peso Específico	1,75 a 1,8	ASTM D792
Taxa de fluxo de fusão (230º/21,6kg)	2,8 a 4,6 g/10min	ASTM D1238
Absorção da água (23°C, 24 h)	<0,040 %	ASTM D570
Mecânicas		
Módulo de Elasticidade	2100 a 2300 MPa	ASTM D638
Tração por Força		
Rendimento, 23°C, 2,00mm	53,0 a 57,0 MPa	ASTM D638
Ruptura, 23°C, 2,00mm	35,0 a 50,0 MPa	
Tração por Alongamento		
Rendimento, 23°C, 2,00mm	5,0 a 10%	ASTM D638
Ruptura, 23°C, 2,00mm	20 a 50%	
Térmicas		
Temperatura de Transição Vítrea	-40,0 °C	ASTM D4065
Temperatura de Fusão	171 a 175°C	ASTM D3418
Temperatura de Pico de Cristalização	137 a 144°C	ASTM D3418
Calor de Cristalização	50,0 a 56,0 J/g	ASTM D3417
Calor de Fusão	57,0 a 66,0 J/g	ASTM D3417

APÊNDICE B – PROPRIEDADES DO N-METIL-2 PIRROLIDONA (NMP)

A Tabela 1 apresenta algumas das propriedades físico-químicas do NMP, a Tabela 2 informações toxicológicas sobre o NMP e a Figura 1 o Diagrama de Hommel do NMP.

Tabela 1 – Propriedades físico-químicas do NMP

Propriedades Físico-Químicas	
Ponto de Fusão (°C)	-24
Ponto de Ebulição inicial (°C)	202
Limite inferior/superior de explosividade (vol %)	1,3 – 9,5
Pressão de Vapor (hPa)	0,32
Densidade de Vapor	3,42
Densidade	1,028 – 1,032
Solubilidade em Água (g/L)	1000

Fonte: Adaptado de (LABSYNTH, 2012a)

Tabela 2 – Informações toxicológicas sobre o NMP

Informações toxicológicas	
Toxicidade Aguda	LD50 (oral, rato): 3598 mg/kg
	LDL0 (cutânea, coelho): 8000 mg/kg
	LC50 (inalação, rato): 3,1 – 8,8 mg / L / 4h
Toxicidade Crônica	Não Disponível
Principais Sintomas	Irritação
Ecotoxicidade	Não existem dados quantitativos sobre os efeitos ecológicos
Persistência e Degradabilidade	Biodegradação: 73% / 28 d. Facilmente biodegradável. Facilmente Eliminável
Potencial bio acumulativo	Não se prevê qualquer bio acumulação

Fonte: Adaptado de (LABSYNTH, 2012a)

Figura 1 – Diagrama de Hommel do NMP

APÊNDICE C - PROPRIEDADES DO ÁLCOOL ISOPROPÍLICO

As características físico-químicas do Álcool Isopropílico são apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 – Propriedades físico-químicas do álcool isopropílico

Propriedades Físico-Químicas	
Ponto de Fusão (°C)	-89
Ponto de Ebulição (°C)	82,4
Ponto de Fulgor – copo aberto (°C)	17
Limite inferior/superior de inflamabilidade ou explosividade (vol %)	2 – 12
Pressão de Vapor (mm Hg à 20°C)	33
Densidade de Vapor à 20°C	2,1
Densidade à 20°C	0,786
Solubilidade em Água (g/L)	solúvel

Fonte: Adaptado de (LABSINTH, 2010)

APÊNDICE D – ESTUDO COM O COPOLÍMERO PVDF KYNAR FLEX 2821

Iniciou-se o processo de pesquisa avaliando o copolímero KYNAR Flex 2821 (PVDF e hexafluoropropileno), que foi disponibilizado pela ARKEAMA QUÍMICA LTDA, filial brasileira da ARKEMA FRANCE. Após alguns resultados conclui-se que seria mais adequado prosseguir a pesquisa com a avaliação de polímeros de PVDF puros e não copolímeros. Isto se deve, pois o objetivo principal da pesquisa era avaliar a influencia da adição das nanopartículas de argila (bentonita) nas membranas de PVDF. Dessa forma, os resultados obtidos teriam a influencia da interação das nanopartículas de argila com os polímeros formadores do copolímero, dificultando a análise dos resultados e desviando-se do objetivo principal da pesquisa.

Os resultados dos estudos com o copolímero KYNAR Flex 2821 foram publicados em:

Moriham, Ana Carolina Daniel; Mierzwa, José Carlos. Clay nanoparticles effects on performance and morphology of poly(vinylidene fluoride) membranes. Brazilian Journal of Chemical Engineering (Impresso), v. 31, p. 79-93, 2014. doi: <http://dx.doi.org/10.1590/S0104-66322014000100009>