

Henrique Souza De Santis

Estudo da resistência química após envelhecimento e das
propriedades de filtração de membranas nanocompósitas
com adição de argila

São Paulo

2014

Departamento de Engenharia
Metalúrgica e de Materiais da
Escola Politécnica da USP

Henrique Souza De Santis

Estudo da resistência química após envelhecimento e das
propriedades de filtração de membranas nanocompósitas
com adição de argila

Trabalho de Formatura apresentado à
Escola Politécnica da Universidade de
São Paulo.

Departamento de Engenharia
Metalúrgica e de Materiais

Orientador: Prof. Hélio Wiebeck

São Paulo
2014

DEDALUS - Acervo - EPMT



31800008745

TF-2014
Sa 59 e

H 2014 D

2486008 *ficha cl título em ad*

Santis, Henrique Souza De

~~Avaliação das propriedades de filtração e de resistência~~
~~química de membranas nanocompósitas~~ / H.S. De Santi. -- São
Paulo, 2014.

44 p.

Trabalho de Formatura - Escola Politécnica da Universidade
de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de
Materiais.

1.Membranas (Resistência) 2.Nanocompósitos

I.Universidade

de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia
Metalúrgica e de Materiais II.t.

Lista de Figuras

Figura 1 - Membrana com microestrutura em forma tubular	5
Figura 2 - Membrana com microestrutura esponjosa	6
Figura 3 - Diagramas de fase ternário (polímero –solvente – não-solvente)	7
Figura 4 - Diagrama de fases quaternário (aditivo)	8
Figura 5 - Processo de separação por membrana	10
Figura 6 - Fluxo do processo de separação por membranas	10
Figura 7 - Quadro de processos de separação por membranas	13
Figura 8 - Esquema dos efeitos das condições químicas de matéria orgânica no <i>fouling</i>	15
Figura 9 - Microestrutura de membrana com matriz de polissulfona	21
Figura 10 - Microestrutura da mesma membrana da Figura 8 após imersão em solução 100 ppm HClO 25°C por 16 dias	22
Figura 11 - MEV das membranas de PSf P-1700 e P-3500 com: (a) 0,0% (b) 2,0% e (c) 5,0% em fração mássica de argila montmorilonita (MMT)	27
Figura 12 - Espectro de infravermelho (FTIR) para PSf P-1700 2,0% MMT: (a) antes e (b) depois do envelhecimento	30
Figura 13 - Alongamento na ruptura para membranas de PSf P - 1700 antes e após envelhecimento	32
Figura 14 - Alongamento na ruptura para membranas de PSf P - 3500 antes e após envelhecimento	32

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Efeitos das estratégias de operação sobre o <i>fouling</i>	18
Tabela 2 - Polidispersidade das membranas após envelhecimento em comparação com o polímero puro	28
Tabela 3 - Valores de rejeição (%) para as soluções de PEG, PVA e NaCl em relação ao teor de argila das membranas de PSf P-1700	34
Tabela 4 - Valores de rejeição (%) para as soluções de PEG, PVA e NaCl em relação ao teor de argila das membranas de PSf P - 3500	34

Lista de abreviaturas e siglas

MWCO	Molecular Weight Cut-Off
PSf	Polissulfona
MMT	Argila Montmorilonita
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
FTIR	Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier
GPC	Cromatografia de permeação em gel
PEG	Polietilenoglicol
PVA	Poliacetato de vinila

Sumário

1	Introdução	1
2	Objetivos	3
3	Revisão bibliográfica	4
3.1	Método da inversão de fases por precipitação por imersão.....	4
3.2	Ultra e nanofiltração	9
3.3	Limpeza química e envelhecimento	16
4	Materiais e métodos	22
4.1	Materiais	22
4.2	Preparação da membrana	23
4.3	Condições de envelhecimento	23
4.4	Ensaio de caracterização	23
4.4.1	Microscopia eletrônica de varredura	23
4.4.2	Cromatografia de permeação em gel	24
4.4.3	Espectroscopia infravermelho por transformada de Fourier	24
4.4.4	Ensaio de tração	25
4.5	Ensaio de filtração	25
5	Resultados e Discussões	26
5.1	Microscopia eletrônica de varredura	26
5.2	Cromatografia de permeação em gel	28
5.3	Espectroscopia infravermelho por transformada de Fourier	29
5.4	Ensaio de tração	31
5.5	Ensaio de filtração	33
6	Conclusões	35
7	Referências	37

1. Introdução

O desenvolvimento tecnológico é um ponto fundamental para a melhoria do bem-estar social e o desenvolvimento da sociedade. Entretanto, este contínuo e crescente desenvolvimento também trouxe problemas relativos ao desequilíbrio gerado no meio ambiente.

Um problema que sempre permeou a vida em sociedade e que tem se intensificado com o crescimento populacional e o desenvolvimento industrial é a dificuldade em prover-se água potável. A poluição de rios e mananciais gera a necessidade da reciclagem da água utilizada e o crescimento da população mundial implica em uma demanda por otimização contínua dos processos de tratamento de água existentes.

Também neste contexto, o desenvolvimento de novos processos deve ter como prioridade a melhoria da qualidade do tratamento de efluentes e suprir a crescente demanda por água potável.

Muitas pesquisas vêm sendo realizadas neste âmbito e, sem dúvida, a emergente tecnologia de separação por membranas está cada vez ganhando mais espaço. O alto rendimento do processo e a qualidade atingida no produto final se toda sua capacidade for explorada são pontos muito fortes. Outro fator importante em um mundo onde o conceito de sustentabilidade é cada vez mais exigido é o fato de ser uma tecnologia limpa.

Como aliado na produção de membranas, pode-se fazer uso da nanotecnologia, objetivando a produção de membranas nanocompósitas. Nanocompósitos argila/polímero são uma nova classe de compósitos com matrizes poliméricas onde a fase dispersa é o silicato constituído por partículas que têm pelo menos uma de suas dimensões da ordem de nanômetros. Tal como acontece nos compósitos tradicionais, um dos componentes serve de matriz, na qual as partículas do segundo material se encontram dispersas. As partículas minerais mais utilizadas nestes nanocompósitos são as argilas esmectíticas (montmorilonita, saponita e hectorita), tendo as suas partículas

com morfologia lamelar, com lados da ordem de um micrômetro e espessura de aproximadamente um nanômetro.

O interesse na produção de nanocompósitos poliméricos advém da larga gama de aplicações possíveis que envolvem este tipo de matéria. Características como maior resistência a altas temperaturas, a luz ultravioleta, alta permeabilidade a gases, baixa expansibilidade e flexibilidade de processamento podem ser conseguidas pela fabricação deste tipo de nanocompósito.

Ademais, os polímeros têm uma grande variedade bem estabelecida de tipos de processamento como, por exemplo, blendagem, compressão, fusão, mistura e polimerização, dentre outros; satisfazendo premissas para produção dos mais diversos tipos de produtos.

Assim sendo, as membranas poliméricas, materiais largamente utilizados em processos de separação, têm o seu preparo e características investigados no presente trabalho, com o objetivo de serem obtidas membranas com propriedades superiores, o que permitirá que elas possuam um melhor desempenho e maior vida útil, visando assim atender as necessidades de um mundo onde eficiência é cada vez mais imprescindível.

2. Objetivos

São objetivos deste trabalho:

- 1) Preparo e caracterização de membranas nanocompósitas de polissulfona e argila montmorilonita, nas composições 0,0; 2,0 e 5,0 % em massa;
- 2) Avaliação da resistência química das membranas de polissulfona frente ao uso de hipoclorito de sódio e seu efeito nas propriedades mecânicas, químicas e de filtração dessas membranas.

3. Revisão Bibliográfica

3.1 Método da inversão de fases por precipitação por imersão

Antes de mais nada, é necessário definir o conceito de membrana. Esta pode ser descrita como uma barreira física entre duas fases, a qual permite a passagem seletiva de alguns elementos presentes na fase de alimentação através da ação de uma força motriz. A fase descrita pode ter caráter líquido, gasoso ou solução [1].

As membranas poliméricas são geralmente preparadas pelo método da precipitação por imersão, onde ocorre o fenômeno da inversão de fases. Existem algumas variações desta metodologia, entretanto, os passos essenciais podem ser descritos como a seguir:

- a. Inicialmente, uma solução polimérica é preparada e depositada em um recipiente na forma de um filme fino;
- b. Pode-se, após a deposição, aguardar um breve período de evaporação. Entretanto, este passo não é necessário para obter-se a estrutura assimétrica;
- c. O filme de solução polimérica é então submerso em um banho de não-solvente. Este passo é o momento crucial da formação da estrutura assimétrica, onde as trocas de solvente e não-solvente são acompanhadas por várias transformações de fases;
- d. O filme formado pode ser aquecido para densificar a estrutura formada;

O processo de precipitação por imersão, no qual ocorre a inversão de fases, foi primeiramente descrito por Loeb – Sourirajan [2] e acontece devido ao fato do não-solvente ser trocado com o solvente durante a imersão através

de difusão. Forma-se uma fase rica em polímero, formadora da matriz da membrana, e uma fase pobre em polímero, responsável pela estrutura dos poros.

Dependendo do sistema trifásico polímero – solvente – não-solvente e das variáveis do processo, a membrana formada pode resultar em diversas morfologias. Ela pode ser uniforme e completamente densa, pode ser isotrópica e porosa ou pode ter uma estrutura formada por uma densa camada superficial seguida de um núcleo poroso, a chamada estrutura assimétrica.

Quando falamos em membranas assimétricas, suas subcamadas também podem ter diferentes morfologias. Podem variar de estruturas esponjosas com poros esféricos a uma estrutura de poros extensos com formato de canais de diâmetros variáveis, como mostradas nas Figuras 1 e 2.

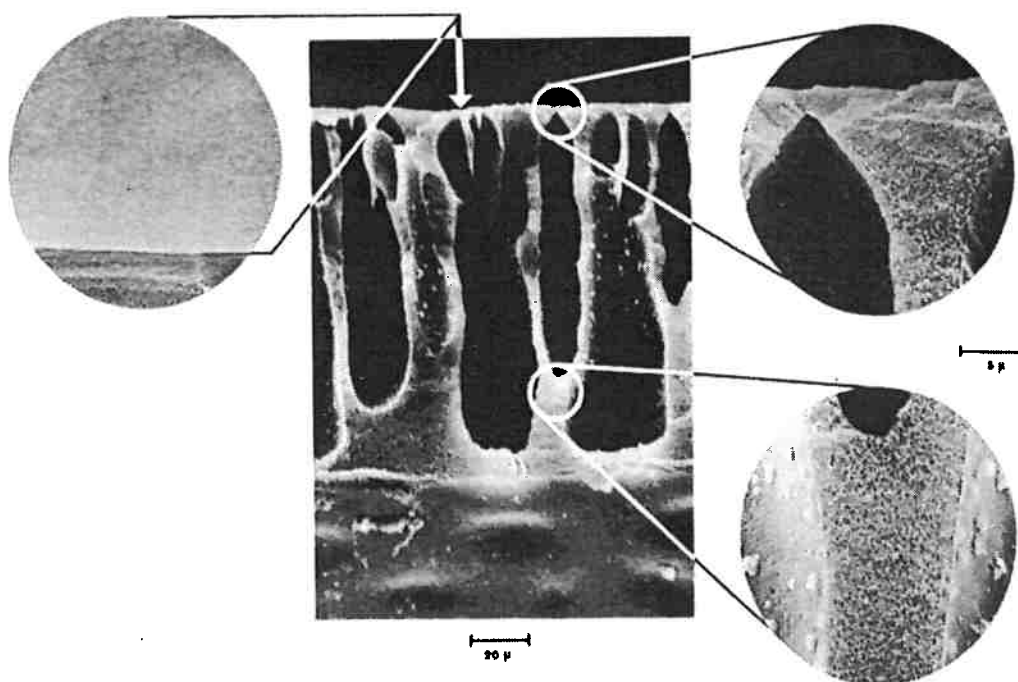


Figura 1: Membrana com microestrutura em forma tubular [3]

Se a precipitação ocorre de forma rápida, membranas com grandes cavidades em forma tubular (*finger-like*) são formadas. Este tipo de membrana

possui uma alta porosidade e permite um grande fluxo de solução em seu interior, entretanto, tem uma baixa retenção de partículas de micro-solutos. Essa estrutura é utilizada para processos de ultrafiltração com baixa pressão.

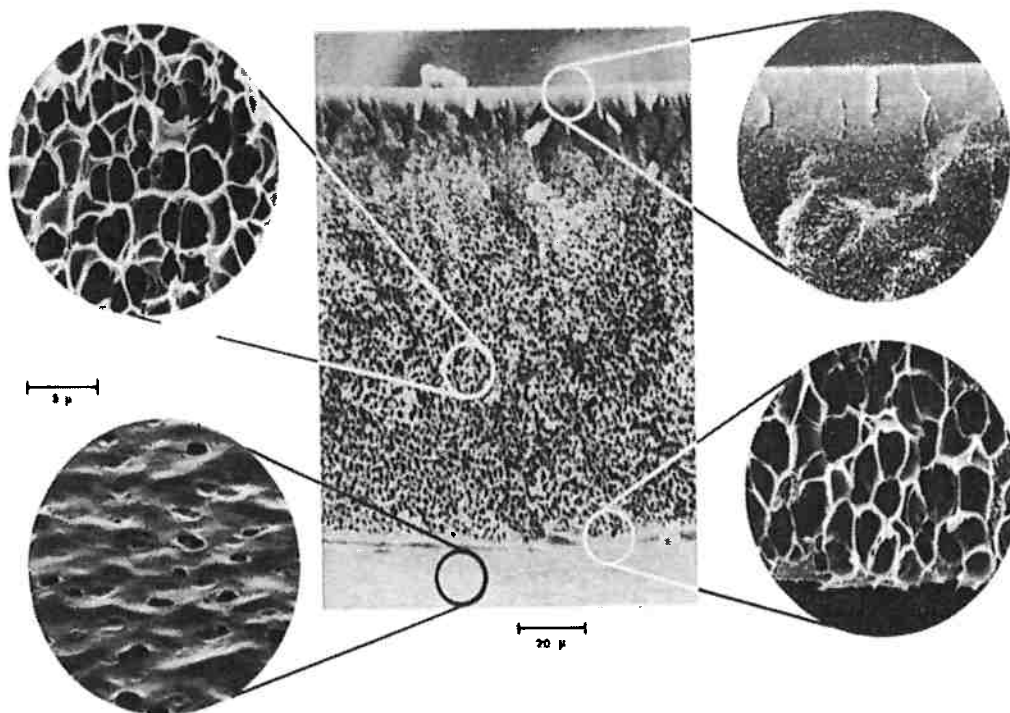


Figura 2: Membrana com microestrutura esponjosa [3]

O outro tipo de estrutura, esponjosa (*sponge-like*), é formado quando a velocidade da precipitação é mais lenta. Ela é caracterizada por um baixo fluxo e alta rejeição a microsolutos, sendo assim utilizada em processos onde é necessária uma maior força motriz, ou seja, maior pressão. É válido notar tanto na Figura 1 quanto na Figura 2 que as camadas superficiais são mais densas, ou seja, com poros menores que as camadas mais internas, a característica de membranas assimétricas citada anteriormente.

A inversão de fases pode ser induzida pela variação das propriedades termocinéticas do sistema, como temperatura e composição química. [1]

Dependendo da temperatura, a solução polimérica em uma determinada composição pode se tornar instável, e, com a finalidade de minimizar a energia livre envolvida, ocorre a precipitação do polímero.

Com respeito ao mecanismo de formação da membrana, o sistema mais simples é formado por três componentes: polímero, solvente e não-solvente. Grande parte das membranas utilizadas na indústria possui algum tipo de aditivo em sua estrutura visando uma melhoria em suas propriedades físicas e químicas, o que torna o estudo do mecanismo ainda mais complexo. Será feita agora uma explicação embasada em um sistema ternário, mostrado na Figura 3.

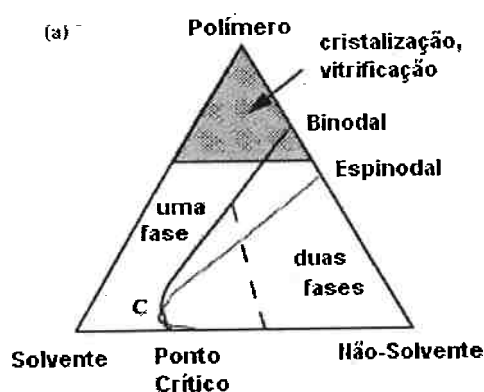


Figura 3: Diagramas de fase ternário (polímero – solvente – não-solvente)

A linha binodal delimita o campo de duas fases, uma rica e outra pobre em polímero, e sua composição é descrita pelas linhas de amarração. A linha espinodal corresponde às composições onde qualquer variação leva à instabilidade, portanto, a região entre a linha binodal e a espinodal é uma região metaestável. Nela, a separação de fases ocorre por nucleação e crescimento.

O ponto C, chamado de ponto crítico, corresponde ao cruzamento das linhas espinodal e binodal. Se a precipitação ocorrer em composições que cruzem a linha binodal abaixo do ponto crítico, a nucleação da fase rica em polímero iniciará o processo de separação de fases. Por outro lado, uma vez que a linha binodal for cruzada em composições acima do ponto crítico, a nucleação da fase pobre em polímero ocorrerá primeiramente.

Como o diagrama da Figura 3 mostra, em altas concentrações de polímero (região escura), fenômenos como vitrificação ou cristalização ocorrem na solução polimérica, interrompendo o crescimento da fase pobre em polímero.

Quando há utilização de aditivos na solução polimérica, passa-se a estudar então um diagrama de fases quaternário, mostrado na Figura 4.

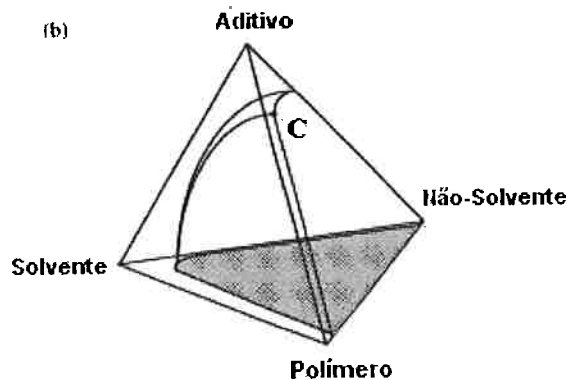


Figura 4: Diagrama de fases quaternário (aditivo)

No diagrama quaternário, as linhas binodal e espinodal estudadas no ternário agora passam a ser superfícies que se interceptam em uma curva crítica. Apesar de visual, a representação do sistema quaternário torna muito complexa a análise da separação de fases, portanto, usualmente utiliza-se um sistema pseudo-ternário para tal análise. Neste sistema, a fase polimérica e o aditivo são considerados um único componente.

É necessário saber, além da determinação das regiões com diferentes mecanismos de separação de fases, como varia a composição da solução polimérica no tempo uma vez iniciada a troca entre não-solvente e solvente ocorre.

Existem dois mecanismos distintos que ocorrem na separação de fases em sistemas ternários na precipitação por imersão: instantâneo ou atrasado [4]. O mecanismo instantâneo acontece quando a separação de fases ocorre imediatamente após a imersão. O mecanismo atrasado ocorre quando a faixa

de composições na precipitação não cruza a linha binodal por tempo suficiente depois do contato com o banho de não-solvente. Este mecanismo está relacionado com a etapa de separação entre o polímero e o aditivo.

Tomando a cinética como fator chave no mecanismo e, portanto, uma variável importante para controlar-se a estrutura final desejada, é possível regular a temperatura do banho com o intuito de exercer este controle cinético. As membranas formadas pelo mecanismo instantâneo tem uma camada superior porosa e são usadas para micro e ultrafiltração. Já as formadas pelo mecanismo atrasado possuem uma camada superior mais densa, sendo assim utilizadas para processos de separação de gases.

3.2 Ultra e nanofiltração

A ultrafiltração é um processo que faz uso de membranas porosas, tendo assim capacidade de separar partículas de um líquido com dimensões entre 2 e 50 nm. Já a nanofiltração utiliza membranas densas, podendo ser utilizada para separar íons em uma solução.

Antes de discorrer a respeito destes dois processos de filtração, é importante definir alguns conceitos, propriedades e problemas encontrados em processos de filtração.

Conforme descrita anteriormente, uma membrana pode ser definida como uma barreira física entre duas fases, a qual permite a passagem seletiva de alguns elementos presentes na fase de alimentação através da ação de uma força motriz [1]. Assim sendo, a membrana tem a capacidade de transportar alguns elementos da fase de alimentação de forma mais eficaz e reter outros elementos de fase.

Trata-se, portanto, de uma barreira permeável seletiva entre duas fases [5]. As fases interfaceadas pela membrana são chamadas fase de alimentação e permeado, como mostrado na Figura 5.

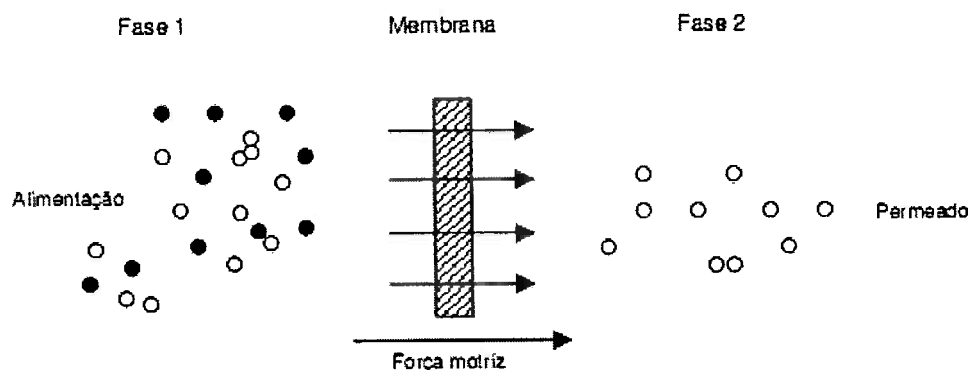


Figura 5: Processo de separação por membrana

A separação da fase de alimentação resulta em dois produtos, o concentrado (fase retida pela membrana) e o permeado. O concentrado flui fica retido na superfície da membrana e o permeado a atravessa, conforme mostrado na Figura 6. O acúmulo de concentrado na superfície da membrana, chamado *fouling*, pode se tornar um problema para a filtração e será comentado adiante.

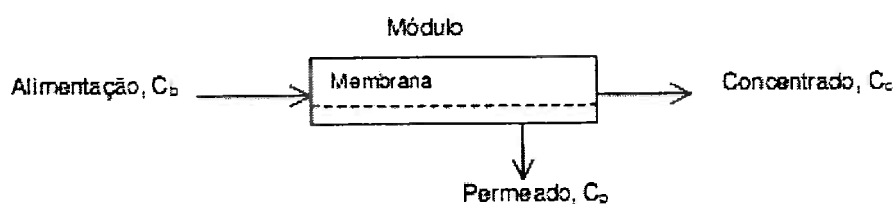


Figura 6: Fluxo do processo de separação por membranas

A alimentação pode ser feita de forma perpendicular ou tangencial à superfície da membrana. Na Figura 6, é exemplificado um processo onde esta alimentação é feita de forma tangencial, o que ajuda a reduzir o *fouling*.

O fluxo volumétrico do permeado pode ser descrito a partir da equação (1):

$$J = P \cdot \frac{\Delta p - \Delta \pi}{l} \quad (1)$$

Onde P é o coeficiente de permeabilidade, Δp é a diferença de pressão hidrostática, $\Delta \pi$ é a diferença de pressão osmótica entre as fases de alimentação e permeado e l é a espessura da membrana. A unidade convencionalmente utilizada é $L/m^2 \cdot h$.

A intensidade do fluxo depende de uma combinação entre a transferência de massa e a variação da pressão. Quando a pressão aplicada é baixa, o fluxo depende de maneira linear da variação de pressão. Por outro lado, na medida que o concentrado vai acumulando na superfície da membrana, ele provoca uma redução no fluxo, considerando uma mesma pressão aplicada. Deste modo, o fluxo passa a ser guiado pela transferência de massa [1].

Portanto, uma variável crucial para avaliar o processo de filtração é o nível de rejeição do soluto (R), esta variável foi descrita por Ferry [6] como:

$$R = 1 - \frac{C_p}{C_f} = \lambda^2 \cdot (\lambda^2 - 2) \quad (2)$$

Para $\lambda \leq 1$.

Onde C_p é a concentração de soluto no permeado e C_f é a concentração de soluto na alimentação. Considerando o soluto como esfera, λ é descrito como a razão entre o raio da esfera de soluto pelo raio de uma capilaridade da membrana. A rejeição é muito impactada pela razão entre o tamanho da partícula de soluto e o tamanho do poro da membrana.

Mencionado anteriormente, o *fouling* é um fenômeno de grande importância no estudo do fluxo através de membranas de ultra e nanofiltração.

Este fenômeno pode ser visto como uma redução progressiva na taxa de permeação de uma membrana. Portanto, ele impacta diretamente a eficiência com que uma membrana filtrará o líquido alimentado.

O fenômeno pode ser descrito como um acúmulo de macromoléculas na superfície da membrana, modificando a permeabilidade aparente do filtro. A equação do fluxo através da membrana incluindo este acúmulo agora pode ser descrita como:

$$J = P \cdot \frac{\Delta p - \Delta \pi}{R_m + R_c} \quad (3)$$

Nesta equação, R_m representa a resistência da membrana ao transporte de massa, enquanto R_c representa a resistência adicional devido ao acúmulo de moléculas na superfície da membrana, chamado de torta.

Pode ser mostrado que o aumento do Δp induz a um aumento do fluxo observado (J) até um valor limitado, isto implica que a concentração da camada de *fouling* também atinge um valor limite [7]. Assim sendo, tentativas de aumentar o valor do fluxo através da membrana pelo uso de pressão além do valor limitante gera uma maior resistência ao fluxo. Isso ocorre porque o aumento da pressão também aumenta a espessura da torta, ou seja, uma pressão maior eleva o valor de R_c , o que reduz o fluxo (J). Deste modo, o fluxo só pode ser incrementado se houver uma melhor transferência de moléculas de soluto acumuladas na membrana para o líquido, de maneira que a relação entre fluxo e pressão tem seu limite movido para um novo valor.

Para iniciar uma discussão a respeito de membranas de ultra e nanofiltração, uma comparação inicial interessante é feita na Figura 7, que mostra um quadro comparativo entre os processos de separação por membranas quanto à dimensão das partículas ou massas molares, e os tipos de solutos que se encaixam na sua faixa de filtração.

Quando falamos em ultrafiltração, o mecanismo de separação se baseia nas diferenças dos coeficientes de solubilidade e de difusão entre o solvente e o soluto, e o nível de separação é definido através da massa molar da molécula a ser separada, retendo substâncias com massa molar de até 300 g/mol, aproximadamente.

Dimensão das partículas	Intervalo atômico/iônico		Intervalo de micro partículas		Intervalo de macro partículas	
μm		0.001	0.01	0.1	1.0	10.0
nm		1	10	100	1000	10000
peso molecular	100	200	1000	100000	500000	
solutos	sais aquosos	sílica coloidal		células de levedura		
	íons metálicos	proteínas		bactérias		
	açúcares	micro solutos				
processos de separação por membranas	electrodíálise					
	osmose inversa	nanofiltração				
	pervaporação	ultrafiltração				
		diálise			microfiltração	

Figura 7: Quadro de processos de separação por membranas

Quanto à descrição das membranas de ultrafiltração, há a convenção de caracterização pela sua rejeição de massa molar nominal (*Molecular weight cut-off – MWCO*). O MWCO se refere à mais baixa massa molar de soluto, em Daltons, que pode atingir um nível de retenção (R) de 90% na membrana. Ele é medido pelo traçado de um perfil de rejeição construído pela medição dos valores de R de vários compostos quimicamente similares de diferentes massas moleculares.

As propriedades visadas em uma membrana utilizada para ultrafiltração são:

- boas propriedades mecânicas, para resistir às forças inerentes ao processo de filtração;
- boas resistências térmica e química;
- boa separabilidade a uma taxa alta de filtração;

- baixa formação de *fouling*.

As principais aplicações da tecnologia de ultrafiltração nos dias de hoje são nas indústrias química, farmacêutica, de alimentos e bebidas e para o tratamento de água.

Discorrendo a respeito da nanofiltração, este processo possui uma faixa de atuação diferente do processo de ultrafiltração. Conforme visto na Figura 7, os dois processos tem uma faixa de intersecção do tamanho de partícula a ser filtrado, entretanto, quando o intuito é separar partículas menores que 2nm e poder separar íons de massa molar de até 300g/mol, o processo a ser utilizado é o da nanofiltração. As membranas utilizadas para nanofiltração ficam entre as membranas usadas para osmose reversa e as membranas usadas para ultrafiltração quando o critério é separação de sais.

As membranas utilizadas na osmose reversa são muito eficientes na remoção de sais, entretanto, requerem altas pressões aplicadas. Por outro lado as membranas de nanofiltração podem trazer bons resultados na filtração de sais utilizando pressões mais baixas, o que impacta diretamente no custo do processo.

As membranas utilizadas para nanofiltração podem ser descritas como tendo duas camadas distintas. São elas uma superfície densa sobre uma subcamada porosa, ambas tendo a mesma composição. Por este motivo, uma membrana de nanofiltração é descrita como assimétrica. No caso da separação de sais dissolvidos, um fator crucial na eficiência da separação é a carga elétrica na superfície densa da membrana. Se ela possuir carga igual ao íon que se quer rejeitar, a formação de *fouling* é reduzida devido à essa repulsão eletrostática.

O artigo [8] mostra que a eficiência da filtração quando se diz respeito à redução do *fouling* depende de fatores tanto químicos como físicos. Quando se trata de material orgânico a ser filtrado, as principais características químicas que facilitam a formação da torta são: altas forças iônicas, baixo pH e a presença de cátions bivalentes, o que favorece a formação de uma

configuração mais compacta e aglomerada das partículas. Conforme esquematizado na Figura 8.

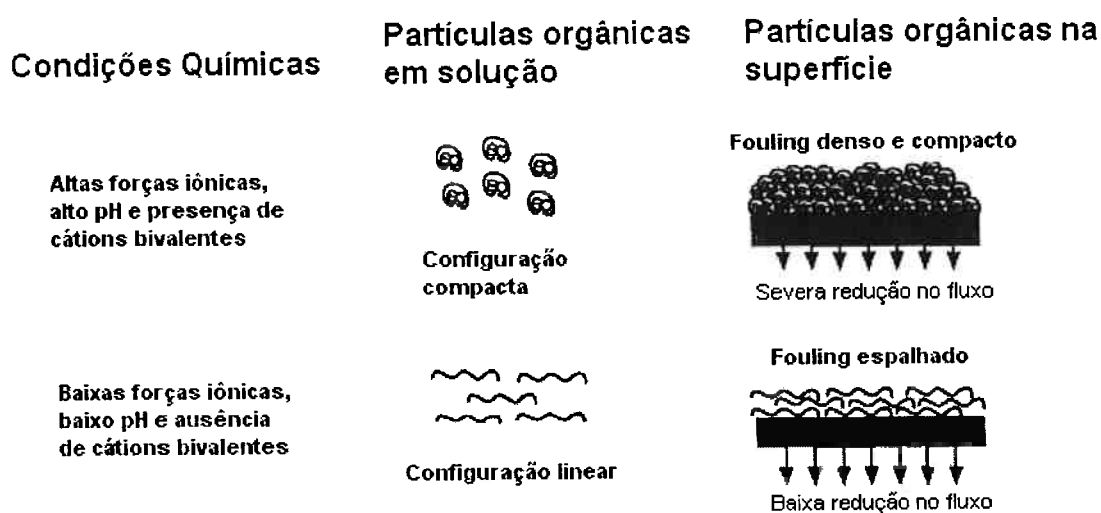


Figura 8: Esquema dos efeitos das condições químicas de matéria orgânica no *fouling*.

O que se nota para partículas orgânicas é que o fluxo de permeado tem um papel importante no controle do *fouling*. Existe um fluxo crítico onde o fenômeno é minimizado, e este fluxo é dado no equilíbrio entre as forças físicas e químicas atuantes nas partículas, como entre o arrasto do permeado e a repulsão eletrostática da camada superficial [8].

No caso de o material a ser separado ser inorgânico, um sal, por exemplo, o fator químico crucial é a interação eletrostática entre o íon e a membrana. Um cuidado especial deve ser tomado com respeito ao pH da solução. Sais em valores específicos de pH podem acabar precipitando e se tornando forma de gel [9], o que reduz o fluxo.

Em uma membrana compósita, cada camada pode ser esquematizada para uma função particular. Por exemplo, a barreira fina e densa pode ser otimizada para a função de obter a melhor relação entre fluxo de solvente e rejeição de soluto, enquanto a camada mais grossa e porosa pode ser obtida

de modo a ter maior resistência à compressão combinada com uma baixa resistência ao fluxo de permeado.

Assim como na ultrafiltração, a aplicação da tecnologia de nanofiltração requer um controle eficiente do *fouling*. As principais aplicações dessa tecnologia atualmente são no ramo farmacêutico para separação e concentração de componentes ativos, no tratamento de efluentes e na indústria alimentícia.

3.3 Limpeza química e envelhecimento

A limpeza química de membranas tem duas funções principais: limpar a camada formada pelo *fouling* durante a operação e evitar a proliferação de microrganismos, principalmente para usos na indústria de alimentos.

O *fouling* reduz a capacidade de filtração da membrana e, por consequência, diminui a produtividade do processo. A necessidade de limpeza da membrana pode variar de intervalos mensais, como no caso de membranas usadas para dessalinização de água, a intervalos diários, como no caso de membranas usadas no processamento de alimentos [10].

A redução do *fouling* pode ser alcançada através do controle de diversos fatores, como as condições do fluxo, o pré-tratamento, as propriedades da membrana e a qualidade da água utilizada na lavagem da membrana. Por condições do fluxo, entende-se que tanto o design do módulo quanto a velocidade de circulação sobre a membrana são importantes, na medida que reduzem o acúmulo de material não-passante no local. O pré-tratamento diz respeito a processos realizados no líquido a ser filtrado que podem melhorar sua velocidade de filtração. Das propriedades da membrana, é importante destacar que, além de ter que possuir resistência química, térmica e mecânica, outros fatores como sua carga elétrica e se é hidrofílica ou hidrofóbica são de extrema importância na otimização da filtração. E finalmente, a qualidade da água de lavagem é importante na medida que deve possuir baixa concentração

ou ausência de elementos que se depositam na membrana e são difíceis de serem eliminados, como ferro, cálcio e silicatos [10].

Pode-se dividir o *fouling* em quatro grupos distintos quanto ao tipo de material que se acumula. Pode ser inorgânico, por partículas ou colóides, microbiológico ou orgânico. Atribui-se que:

- a. Inorgânico: acúmulo de materiais inorgânicos como hidróxidos metálicos. Mais crítico em membranas de osmose reversa e nanofiltração.
- b. Partículas: Materiais particulados de origem não orgânica. Raramente causam *fouling* irreversível.
- c. Microbiótico: Formação de biofilmes sobre a superfície da membrana, gerado pela reprodução de bactérias, formando uma camada viscosa, resistente a limpeza hidráulica.
- d. Orgânico: Causado por materiais orgânicos, principalmente em tratamento de efluentes.

A Tabela 1 indica a eficiência e abrangência dos tipos de processo de limpeza de membranas [11]. Nota-se o ótimo desempenho do processo de limpeza química.

Tabela 1: Efeitos das estratégias de operação sobre o *fouling*

Tipo de Fouling	Efeitos da estratégia de operação			
	Limpeza hidráulica	Cloração da alimentação	Acidificação alimentação	Limpeza química
Inorgânico	-	-	++	++
Particulado	++	-	-	++
Microbiótico	+	++	+	++
Orgânico	-	+	-	++

Notas: - Sem efeitos, + Poucos efeitos positivos, ++ Efeitos positivos

* uso associado com cloro na alimentação

Os processos de fouling e de limpeza da membrana são complexos e para o seu entendimento e otimização, é necessário focar em algumas interações-chave no processo. São elas:

- i. Entre o material acumulado e a membrana;
- ii. Entre o material acumulado e o material de limpeza química;
- iii. Entre a membrana e o material de limpeza química;
- iv. Entre os compostos do material acumulado.

Conforme mencionado, o processo de fouling é complexo e ainda não é completamente entendido. Entretanto, pode-se destacar que as interações 'i.' e 'iv.' são as mais importantes no processo. É sabido que interações eletrostáticas e do tipo hidrofílico/hidrofóbico têm uma participação importante [11]. Deste modo, as forças eletrostáticas de repulsão e de adesão hidrofóbica determinam os resultados do *fouling*, portanto também determinam a eficiência da limpeza química.

No caso das forças eletrostáticas, a superfície das membranas poliméricas tende a ter uma carga negativa em pH típico de água, isso devido à ionização de alguns grupos funcionais das mesmas. Do mesmo modo, no mesmo pH descrito acima, partículas e materiais orgânicos dissolvidos também tendem a ter uma carga negativa. Deste modo, há repulsão entre o material particulado e a membrana. Assim, pode-se atingir uma melhor limpeza da membrana ao se aumentar a densidade de carga do material que pode acumular, ou seja, haverá maior força de repulsão eletrostática, resultando na diminuição do *fouling*.

A interação do tipo hidrofóbico/hidrofílico é um resultado das forças de Van der Waals entre as moléculas. Há uma tendência natural de a membrana atrair compostos químicos com estrutura similar. Foi provado que, dependendo

da quantidade de carbonos na membrana e da carga da molécula que interagirá, a força de atração pode superar a repulsão eletroestática e resultar em uma adesão hidrofílica [11]. Esta adesão é prejudicial ao fluxo pela membrana.

Uma vez identificados os mecanismos principais do *fouling*, é possível determinar-se a substância a ser utilizada.

O presente trabalho caracterizou membranas compostas pelo polímero polissulfona, tipicamente utilizado em membranas de ultrafiltração. No caso deste tipo de membrana, a limpeza química é largamente aceita como metodologia para redução da perda de fluxo através do *fouling* irreversível, como pode-se notar pela Tabela 1.

Dentre as possíveis substâncias usadas para a limpeza química, o hipoclorito de sódio é bastante utilizado devido ao seu baixo preço, a sua disponibilidade e a sua capacidade de prevenir o *biofouling*. Este tratamento pode ser feito na própria planta durante o processo. As membranas podem ser submergidas em uma solução de hipoclorito e água como parte da operação de limpeza do processo. As membranas podem ser utilizadas continuamente, entretanto, o tratamento acaba por causar danos à superfície da mesma [12]. O hipoclorito reage rapidamente com uma grande variedade de substâncias orgânicas, por este motivo, é muito utilizado para limpeza de membranas usadas em tratamento de água; por outro lado, essa mesma reatividade acaba por atacar a membrana polimérica.

Além do tipo de produto químico a ser selecionado na limpeza, outros parâmetros de processo são de essencial importância no controle do mesmo. Uma vez que a limpeza de membranas é conduzida principalmente por reações químicas entre o material acumulado e o agente químico, fatores que afetam a transferência de massa e a cinética das reações químicas são de crucial importância na eficiência da limpeza. Entre estes fatores, estão a concentração do agente de limpeza, a temperatura do banho, as condições hidrodinâmicas e o tempo de limpeza. [11]

A concentração do produto químico usado na limpeza afeta tanto a cinética da reação quanto o equilíbrio químico. A reação entre o material particulado causador do *fouling* e o agente de limpeza ocorre em uma interface líquido/sólido. A concentração do agente de limpeza na mistura líquida é o que determina o perfil de concentração do mesmo agente na fase líquida dentro da camada de *fouling*. Deste modo, a concentração do produto químico de limpeza tem papel fundamental tanto na cinética da reação quanto para superar a barreira à transferência de massa criada pela camada de *fouling*.

Já a temperatura do banho age na eficiência do processo pelo fato de controlar o equilíbrio químico das reações, a cinética e a solubilidade, tanto de particulados acumulados quanto da substância adicionada. De um modo geral, temperaturas mais elevadas promovem uma melhoria na eficiência da limpeza química. Tendo sempre em mente que há um limite superior a ser respeitado de modo a não causar alterações na membrana.

A limpeza da membrana depende da transferência de massa do agente de limpeza para a camada de *fouling* e, em contrapartida, dos produtos de reações da camada de *fouling* para a mistura líquida. Deste modo, tratamentos onde a solução é mantida em circulação se mostram mais eficazes que tratamentos onde o líquido fica estático, uma vez que a circulação promove um contato maior entre o material particulado e o agente de limpeza. Portanto, a hidrodinâmica também é um fator chave na eficiência do processo. Esta abordagem é particularmente importante em casos onde o material do *fouling* está bastante embutido na matriz polimérica. O mecanismo atuante no transporte de massa em um processo estático é a difusão. Ao aumentar o gradiente de concentrações e diminuir as distâncias entre os reagentes, é obtido um ganho de eficiência.

Conforme dito anteriormente, apesar de algumas membranas poliméricas usadas em ultrafiltração, como a polissulfona (PSf), a poliétersulfona, o triacetato de celulose, dentre outras, possuírem uma boa resistência química, o hipoclorito, que já é utilizado rotineiramente em plantas químicas como substância para limpeza de membranas, é uma substância muito reativa, e pode acabar danificando a estrutura da matriz. Existe um

estudo que mostra através de espectroscopia avançada que a limpeza por hipoclorito afeta substancialmente o desempenho subsequente das membranas de matriz de poliétersulfona. Tal estudo aponta que sucessivas limpezas acabaram por aumentar o tamanho dos poros, facilitando o acúmulo de particulados e, por consequência, causando maiores quedas no fluxo. O estudo também mostrou outra deficiência que pode ser causada, a quebra da cadeia polimérica, o que resulta em uma perda na resistência mecânica da membrana [12].

O hipoclorito ataca as cadeias em grupos funcionais com nitrogênio e em anéis aromáticos [13]. A polissulfona, polímero matriz utilizado no presente trabalho, possui grupos aromáticos em sua estrutura. As Figuras 9 e 10, retiradas de [14], retratam a mudança na microestrutura de uma membrana de polissulfona após ser imersa em solução de hipoclorito.

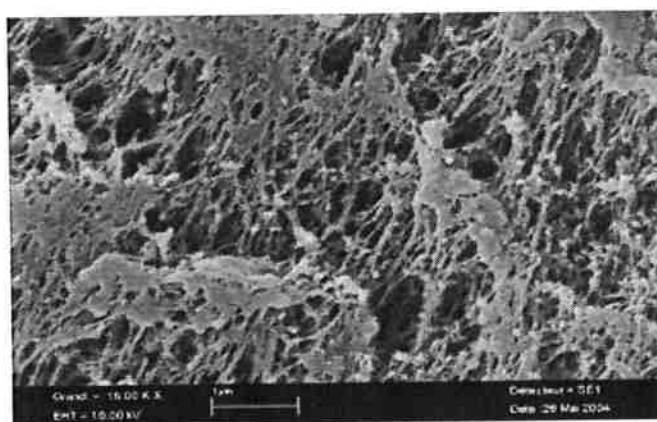


Figura 9: Microestrutura de membrana com matriz de polissulfona.

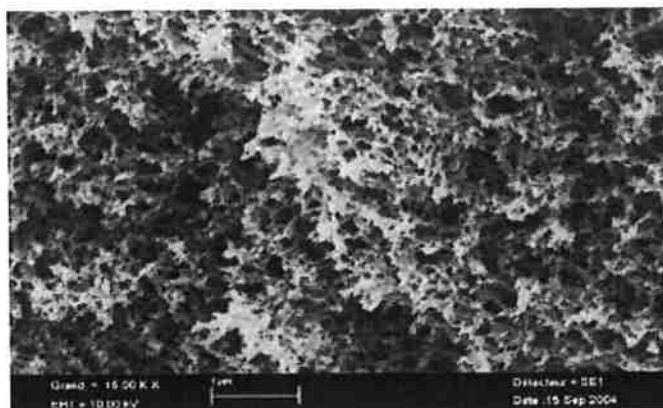


Figura 10: Microestrutura da mesma membrana da Figura 8 após imersão em solução 100 ppm HClO 25°C por 16 dias.

Tendo isso em vista, a escolha dos parâmetros para a limpeza química e a quantidade de vezes que ela pode ser usada para uma mesma membrana são fatores cruciais na otimização do processo e na garantia da qualidade da filtração.

4. Materiais e métodos

4.1 Materiais

O polímero utilizado foi a Polissulfona Udel® P-1700 e P-3500, cedida pela Solvay Advanced Polymers. Como material aditivo, foi utilizada argila montmorilonita sódica (nome comercial Sigma, CTC = 95 meq/100 g). O solvente N-metil-2-pirrolidona usado foi adquirido de Arino's Química LTDA. O hipoclorito de sódio foi fornecido pela Formiquímica Comércio e indústria LTDA. Água destilada foi utilizada durante o experimento.

4.2 Preparação da membrana

Membranas com diferentes composições foram preparadas a partir de uma solução de N-metil-2-pirrolidona com 25% em massa de PSf e diferentes frações mássicas de argila montmorilinita sódica (entre 0 e 5%). Esta solução foi espalhada sobre um substrato de vidro e posteriormente imersa em um banho de água, onde a formação da membrana ocorria. Maiores detalhes sobre tal procedimento foram previamente descritos em [15].

4.3 Condições do envelhecimento

Um solução de hipoclorito de sódio (NaClO) com concentração 300 ppm e pH igual a 11 é aquecida e sua temperatura é rigorosamente controlada a 30 °C. Nesta solução são imersas as amostras de membranas nanocompósitas com as composições descritas no tópico anterior. Como o hipoclorito decompõe com o tempo, a solução foi trocada a cada 12 horas com o intuito de manter o pH e a concentração do agente bactericida constantes.

Após sete dias sob estas condições, as amostras foram lavadas, imersas em um banho de água destilada, secadas no ambiente e posteriormente secadas em um forno a vácuo a 60 °C por 24 horas.

4.4 Ensaios de caracterização

4.4.1 Microscopia eletrônica de varredura

Cada amostra teve sua superfície analisada, antes e após limpeza química, através do microscópio eletrônico de varredura Quanta 600 FEG (FEI). As amostras foram revestidas com carbono por um metalizador Bal-tec SCD050.

Este ensaio (MEV) se baseia na análise dos elétrons secundários gerados pela interação entre um feixe de elétrons lançado sobre a superfície do material a ter sua superfície caracterizada. A análise destes elétrons pelo equipamento permite visualizar a topografia da superfície das amostras, sendo assim uma metodologia eficaz na identificação de defeitos superficiais.

4.4.2 Espectrofotometria Infravermelho por transformada de Fourier

Esta técnica se baseia na interação entre a radiação eletromagnética (infravermelha) com a matéria. Diferentes grupos funcionais da substância analisada geram diferentes resultados no espectro de absorção de energia. Geralmente utilizado para compostos orgânicos, apesar de também poder ser usado para caracterizar outros materiais.

As amostras sem limpeza química e com limpeza química foram colocadas em um suporte magnético e seus espectros infravermelho foram gravados em uma faixa de $4000-400\text{ cm}^{-1}$ por um interferômetro Bomen MB-10. Para cada espectro, 64 varreduras foram feitas usando a resolução de 4 cm^{-1} .

4.4.3 Cromatografia de permeação em gel

Através da cromatografia de permeação em gel (GPC), a massa molar média e as curvas da distribuição de massa molar da polissulfona Udel® P-

1700 e P-3500 e das membranas nancompósitas envelhecidas foram determinadas. O aparato utilizado foi um cromatógrafo Water 510, equipado com colunas Styragel HT3 e Styragel HT6E. A obtenção dos dados foi feita pelo software Millennium 2.1, da Waters Associates Incorporated. As amostras foram dissolvidas em tetrahidrofurano e a solução foi injetada no equipamento com um fluxo de 1.0 mL min^{-1} . O equipamento foi calibrado com polietileno monodispersado com massa molar entre $2.5 \cdot 10^2$ a $1.4 \cdot 10^6 \text{ g mol}^{-1}$.

4.4.4 Ensaio de tração

O limite de resistência à tração e o alongamento na ruptura foram obtidos para ambas as amostras com e sem limpeza química através do equipamento Instron Model 5567. O ensaio foi realizado em temperatura ambiente de acordo com a norma ASTM D882-02, com uma velocidade de travessão de 50 mm min^{-1} .

4.4.5 Ensaio de filtração

Para avaliar a capacidade de filtração das membranas, o equipamento utilizado foi uma célula de filtração Amicon modelo 8200. Como força motriz do processo foi utilizada pressão de uma linha de gás nitrogênio controlada por um manômetro (3,0 bar). Agitação magnética foi utilizada para evitar gradientes de concentração na solução a ser filtrada.

Cada membrana foi avaliada quanto ao seu grau de rejeição às soluções listadas:

- a. Soluções aquosas de PEG (1500 , 20000 e 35000 g mol^{-1}) (5,0% em massa)

- b. Soluções aquosas de PVA (55000 e 88000 g mol⁻¹) (5,0% em massa)
- c. Soluções aquosas de NaCl (1000 mg L⁻¹)

A rejeição (R) de cada membrana foi calculada a partir da equação (4):

$$R = 1 - \frac{C_p}{C_f} \times 100 \quad (4)$$

Onde C_p é a concentração do soluto no permeado e C_f é a concentração do soluto na alimentação. Para avaliar as concentrações das soluções foram usadas curvas de calibração [16]. Para as soluções poliméricas, foi utilizado o índice de refração como parâmetro para a concentração e para a solução de NaCl, a condutividade elétrica.

5. Resultados e discussões

5.1 Microscopia eletrônica de varredura

Com o intuito de avaliar as características estruturais das membranas nanocompósitas após o tratamento de limpeza química, foi utilizada microscopia eletrônica de varredura (MEV). Esta região da membrana tem papel crucial na sua capacidade de retenção e no fluxo de permeado [9], portanto, na eficiência do processo de filtração.

A Figura 11 mostra micrografias das superfícies das membranas com matriz de PSf P-1700 e P-3500 após o processo de envelhecimento, para as faixas de adição de argila 0 , 2,0 e 5,0% em massa .

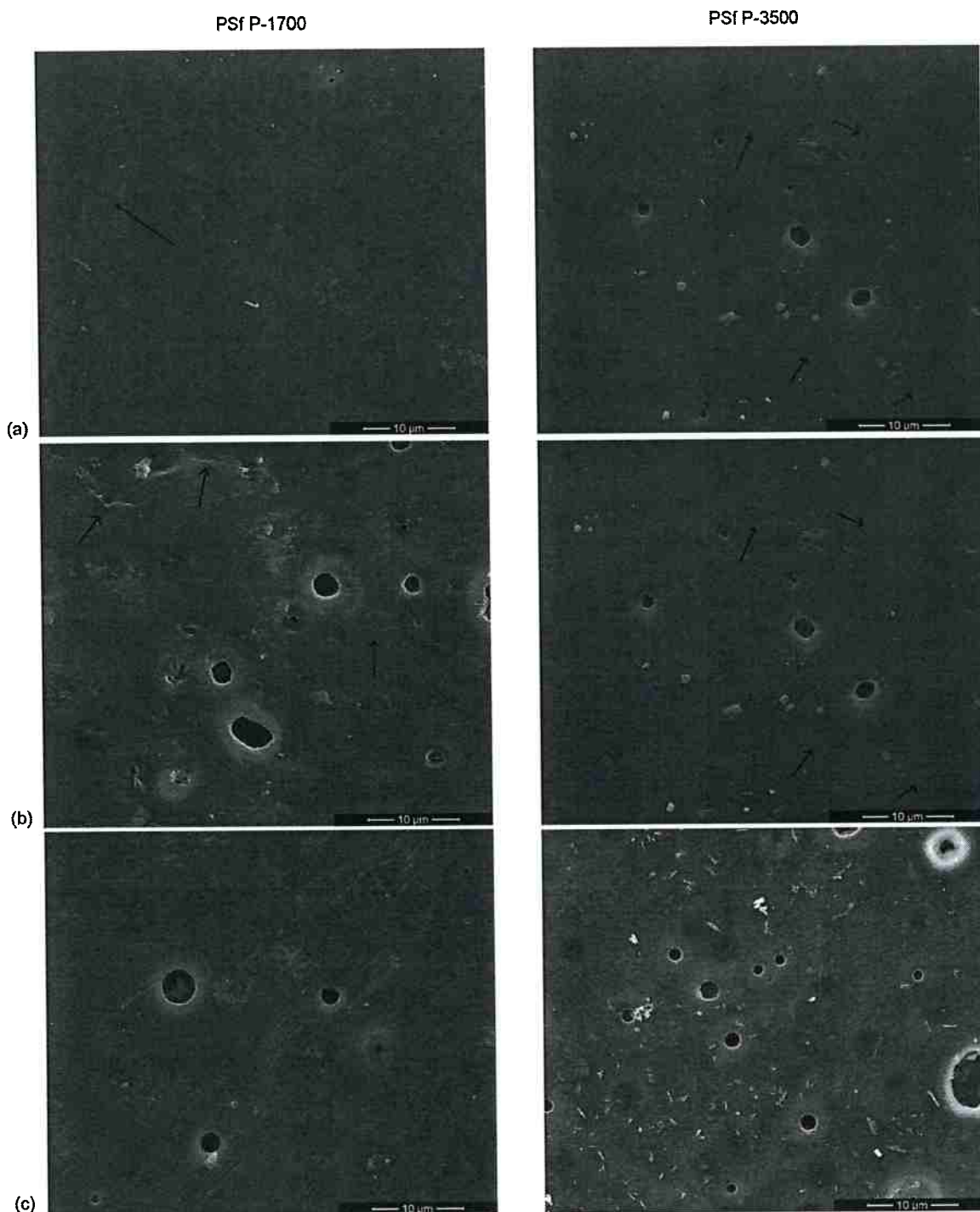


Figura 11: MEV das membranas de PSf P - 1700 e P-3500 com: (a) 0,0% (b) 2,0% e (c) 5,0% em fração mássica de argila montmorilonita (MMT)

Nota-se que as membranas sem adição de argila foram as que apresentaram o maior número de falhas na superfície, para ambas as massas molares de polímero. Tais rachaduras foram encontradas em menor proporção

nas membranas com 2% em massa de argila. Nas micrografias das membranas com maior quantidade de argila, especialmente as que foram preparadas com 5 % de argila montmorilonita em massa, as rachaduras não foram observadas. Além disso, nenhuma diferença significativa no padrão das rachaduras foi encontrada entre as membranas com mesmo conteúdo de argila e diferentes massas molares.

Por isso, em uma primeira análise, a resistência química das membranas nanocompósitas de PSf aumenta com o aumento da fração mássica de argila montmorilonita.

5.2 Cromatografia de permeação em gel

Tendo em vista os resultados obtidos pela análise da superfície das membranas, agora a análise por GPC das amostras pode avaliar a extensão da degradação das cadeias de polissulfona. A Tabela 2 traz os resultados do ensaio de cromatografia.

Tabela 2: Polidispersidade das membranas após envelhecimento em comparação com o polímero puro.

MMT (massa%)	Polidispersidade P-1700	Polidispersidade P-3500
Polímero puro	1,757	1,764
0,0	1,856	1,878
2,0	1,826	1,845
5,0	1,800	1,800

A polidispersidade do polímero é dada pela relação M_w/M_n , ou seja, pela relação entre a média de massa molecular ponderada pela massa e pelo número. Esta propriedade pode indicar o grau de homogeneidade do polímero analisado.

Da Tabela 2, observa-se que número médio da massa molar (M_n) da polissulfona P-1700 e P-3500 foram reduzidos em 13% e 24%, respectivamente, em comparação com os materiais iniciais sem envelhecimento. Quando o material comparado tem adição de MMT com 2,0 e 5,0% em massa, observa-se que a diminuição da massa molar média foi somente de 5,7% e 0,62% para a P-1700, e de 18,7% e 13,3% para a membrana de PSf P-3500, respectivamente.

Depois do experimento de envelhecimento, um aumento na relação M_w/M_n , que representa a polidispersidade, foi observado. Nota-se também que, quanto maior é a concentração de argila, menor é o aumento na polidispersidade. Isto é um indicativo de que quanto maior o conteúdo de argila, dada a faixa percentual analisada, menores são as heterogeneidades resultantes do processo de degradação química; o que corrobora a afirmação feita a partir da análise das micrografias, onde as amostras com maior teor de argila apresentaram menor número de falhas.

As nanopartículas de argila atuaram como uma proteção química durante o processo de degradação da membrana, uma vez que possuem altíssima resistência química.

5.3 Espectrofotometria Infravermelho por transformada de Fourier

Objetiva-se neste ponto entender quais são as mudanças estruturais que ocorrem na membrana quando há degradação pelo hipoclorito de sódio. Tendo em vista que o polímero é o composto menos resistente da membrana, foi analisado o espectro de infravermelho tomando como base as seguintes bandas relacionadas à polissulfona: o estiramento do grupo metil (C-H) na

unidade do isopropilideno a 2960 cm^{-1} , anel benzênico na região de 1600 a 1475 cm^{-1} , grupo sulfona nas faixas de 1313 cm^{-1} e 1151 cm^{-1} e o estiramento assimétrico do C-O a 1250 e 1020 cm^{-1} . Para efeito de comparação, o ensaio foi realizado com a posição e a intensidade das mesmas bandas para as membranas sem limpeza química. A Figura 12 mostra o resultado obtido FTIR para a membranas PSf P - 1700 com 2,0% MMT.

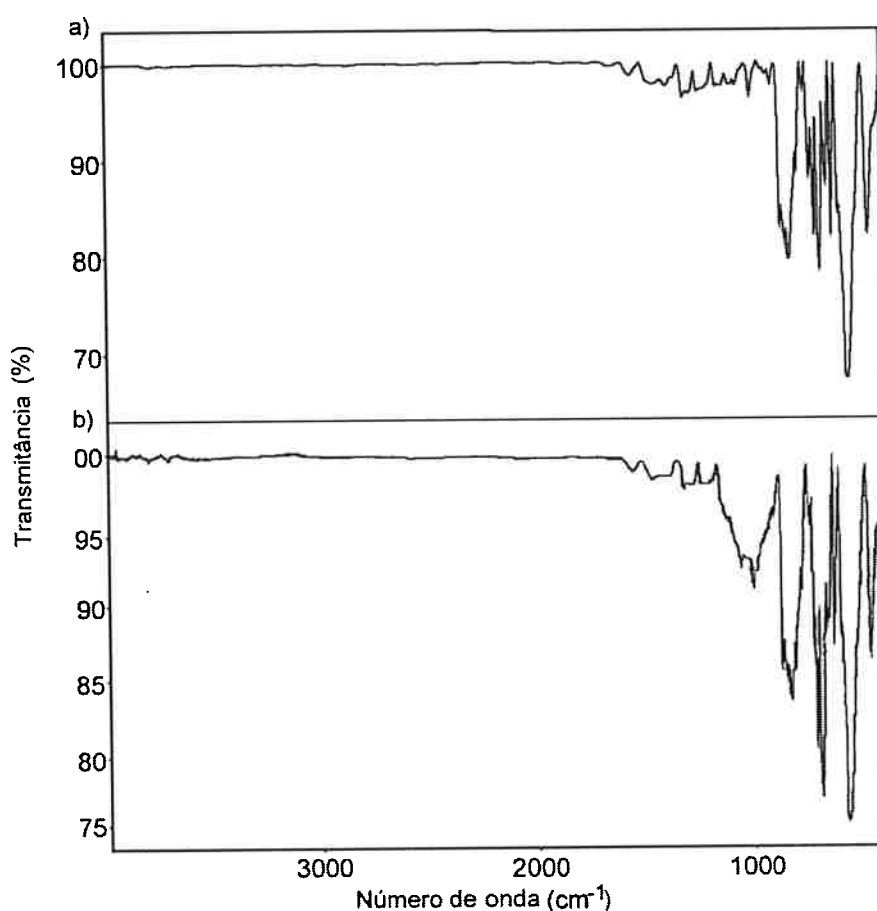


Figura 12: Espectro de infravermelho (FTIR) para PSf P-1700 2,0% MMT: (a) antes e (b) depois do envelhecimento

Assim como o resultado obtido para todas as outras composições de membranas nanocompósitas contempladas no presente trabalho, o resultado mostrado na Figura 12 evidencia que a principal diferença entre o espectro da membrana sem limpeza e da com limpeza química está na variação da

intensidade da transmitância das bandas, que é a relação entre a energia transmitida e a energia incidida nas moléculas pelo infravermelho.

Esta variação, apresentada na Figura 10, foi maior para as membranas com composição 0,0 e 2,0% de MMT em relação a de 5,0%. Isso indica que a baixa fração de argila, ou mesmo sua ausência, contribui para uma degradação química mais acentuada.

No caso das membranas nanocompósitas cuja matriz foi preparada com a polissulfona de maior massa molar (P - 3500), os resultados obtidos pelo FTIR não mostravam variação com padrão regular, portanto não foram usadas neste comparativo. Isso pode indicar que a adição de argila nas membranas com maior massa molar não resulta em um ganho de resistência química equivalente ao das membranas de menor massa molar, provavelmente pelo fato que a interação entre as plaquetas de argila e as cadeias poliméricas seja menos intensa quando a cadeia polimérica é maior.

5.4 Ensaio de tração

Avaliar o impacto da degradação da cadeia polimérica após o processo de envelhecimento nas propriedades da membrana é um fator importante, uma vez que a mesma estará sujeita a solicitações mecânicas quando estiver em uso no processo de filtração. Para isso, foi realizado o ensaio de tração nas amostras, avaliando tanto o limite de resistência à tração quanto o alongamento na ruptura. Os resultados são apresentados nas Figuras 13 e 14.

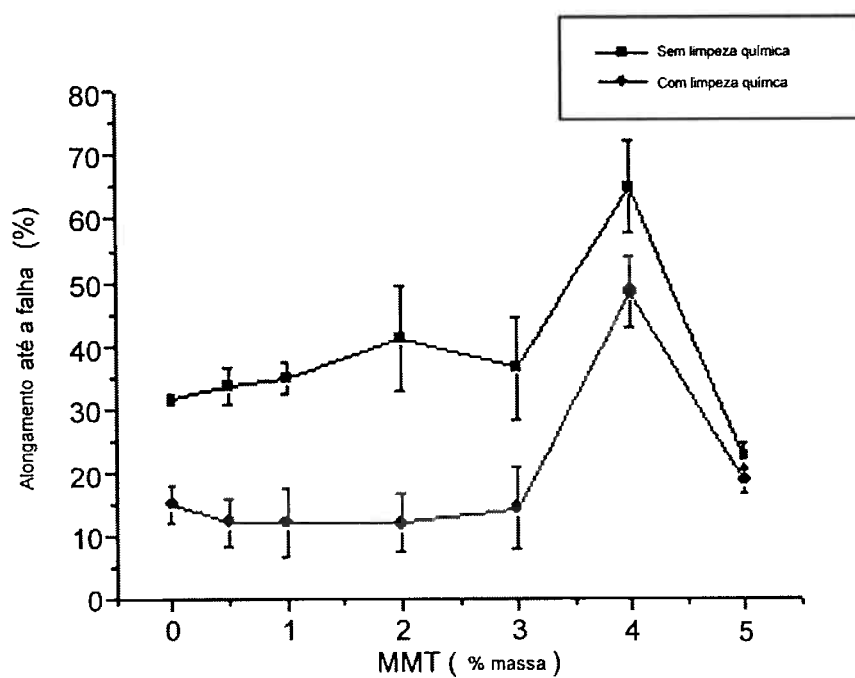


Figura 13: Alongamento na ruptura para membranas de PSf P - 1700 antes e após envelhecimento

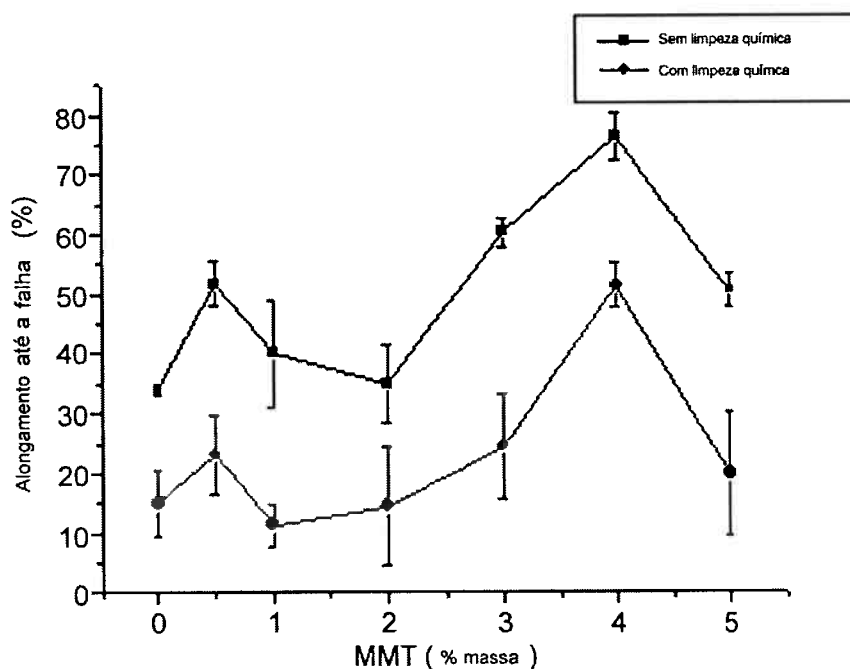


Figura 14: Alongamento na ruptura para membranas de PSf P - 3500 antes e após envelhecimento

A partir dos resultados mostrados nas Figuras 13 e 14 pode-se dizer que, relativamente às propriedades mecânicas das membranas nanocompósitas após envelhecimento, houve um processo de endurecimento. Isso pode ser evidenciado pelo alongamento até a fratura, valor que reduziu para todas as concentrações de argila analisadas e para ambas as massas molares da polissulfona.

Com respeito ao limite de resistência à tração, os resultados obtidos mostraram falha do material em valores menores e irregulares do que mostram outros estudos similares, como por exemplo o estudo de Gaudichet-Maurin e ThomINETTE [17]. O que dificulta a utilização dos dados para estudos comparativos.

Foi também observado que o comportamento do alongamento na ruptura estava de acordo com as imagens reveladas pelo MEV, onde a diminuição da elongação foi maior nas membranas nanocompósitas feitas com PSf P-1700 porque elas possuem um maior número de defeitos superficiais causados pelo ataque químico do hipoclorito de sódio.

5.5 Ensaio de filtração

As Tabelas 3 e 4 descrevem os resultados do experimento de filtração com a aplicação de pressão de 3,0 bar, para membranas de PSf P-1700 e P-3500, respectivamente. Nelas, estão descritos os valores das rejeições (R) para cada membrana em relação às soluções de PEG, PVA e NaCl. Quanto maior foi este índice, mais eficaz é o processo de separação.

A célula de filtração utilizada no experimento não suporta pressões superiores a 5,0 bar, por este motivo não foi feito o ensaio com as amostras de PSf P-3500 com 5,0% de MMT em massa. Tais membranas requerem pressão maior que 5,0 bar como força motriz para que o processo de filtração seja possível.

Tabela 3: Valores de rejeição (%) para as soluções de PEG, PVA e NaCl em relação ao teor de argila das membranas de PSf P-1700

MMT (% Massa)	PSf - P1700					
	NaCl	PEG 1500	PEG 20000	PEG 35000	PEG 55000	PEG 88000
0,0	5,1	40,4	78,4	89,6	97,8	97,6
2,0	25,4	52,5	81,6	91,4	97,1	97,9
5,0	40,3	96,4	96,9	97,7	98,7	99,1

Tabela 4: Valores de rejeição (%) para as soluções de PEG, PVA e NaCl em relação ao teor de argila das membranas de PSf P-3500

MMT (% Massa)	PSf - P3500					
	NaCl	PEG 1500	PEG 20000	PEG 35000	PEG 55000	PEG 88000
0,0	4,9	43,2	81,7	91,6	98,6	98,7
2,0	27,5	55,6	84,7	92,4	97,9	98,9
5,0	-	-	-	-	-	-

Pode-se evidenciar através das Tabelas 3 e 4 que, independentemente da massa molar do polímero matriz, uma maior fração mássica de argila montmorilonita representou uma maior rejeição dos solutos analisados. Isso pode ser explicado devido à camada superficial densa da membrana ser mais espessa no caso das membranas com maior teor de argila [18], o que dificulta a passagem de soluto.

Com relação ao MWCO, observa-se que, para as membranas com menor teor de argila, fica na faixa de 20.000 a 30.000 g mol⁻¹. Essa faixa de valores as caracteriza como membranas de ultrafiltração. Já as membranas com maior teor de argila, 5,0% em massa, apresentaram um MWCO de pelo menos 1.500 g mol⁻¹, o que as caracteriza como membranas de nanofiltração [19].

Com relação à rejeição da solução de NaCl, nota-se que todas as amostras contendo argila tiveram um valor considerável de rejeição, em torno de 20%. Segundo Ho e Sirkar [20], uma rejeição da ordem de 20 a 40% para uma solução de NaCl é uma característica de membranas de nanofiltração. Essa discrepância de conceitos, onde as membranas com menor teor de argila se encaixam como ultrafiltrantes para solução polimérica e como nanofiltrante para solução salina, pode ser explicada com base na interação eletrostática.

A adição de MMT à membrana forma plaquetas de argila, esta estrutura de silicato tem uma carga negativa. Isso remete a uma interação com a carga dos íons da solução aquosa, dificultando a passagem dos mesmos através da membrana, o que aumenta consideravelmente a rejeição de soluto.

6. Conclusões

Membranas nanocompósitas com matriz de PSf P-1700 e P-3500 com adição de MMT nas frações mássicas 0,0 2,0 e 5,0% foram obtidas pelo método da precipitação por imersão.

A partir da microscopia eletrônica de varredura (MEV), foi possível observar que membranas com maior teor de argila possuíam uma menor quantidade de falhas na superfície após o processo de envelhecimento em solução de hipoclorito de sódio. Do mesmo modo, o ensaio de cromatografia de permeação em gel (GPC) evidenciou que as membranas com maior teor de argila apresentam uma menor variação na sua massa molecular média. Uma menor variação na polidispersidade é um indicativo de uma maior homogeneidade do material polimérico. Assim sendo, as membranas com maior teor de argila foram menos degradadas no processo de limpeza química.

O ensaio de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) reafirmou as conclusões tiradas a partir dos dois primeiros ensaios. Ele evidenciou uma variação na intensidade do espectro de infravermelho quando foram comparadas membranas de mesma composição

antes e depois do envelhecimento. Tal variação foi maior no caso da membranas com menor proporção de MMT.

O ensaio de tração foi realizado e mostrou que o processo de envelhecimento gera um endurecimento da membrana, o que pode ser observado pela diminuição da alongamento na ruptura para as membranas em todas as concentrações de MMT, quando comparadas com o material sem tratamento.

Por fim, o ensaio de filtração mostrou que, segundo a avaliação do MWCO, as membranas cuja concentração de MMT era 5,0% em massa podem ser classificadas como membranas de nanofiltração. Enquanto as outras concentrações de argila se enquadram na classificação de ultrafiltrantes. Por outro lado, quando se trata de rejeição de solução salina, no caso NaCl, as membranas com teor de argila tanto de 2,0 quanto 5,0% em massa puderam ser caracterizadas como nanofiltrantes.

7. Referências

- [1] ANADÃO, P. **Ciência e Tecnologia de Membranas**. Artliber Editora Ltda. São Paulo, 2010.
- [2] LOEB, S.; SOURIRAJAN, S. **Sea water demineralization by means of a semipermeable membrane**. University of California, Department of Engineering, 1963.
- [3] STRATHMANN, H. et al. **The formation mechanism of asymmetric membranes**. *Desalination*, v. 16, n. 2, p. 179-203, 1975.
- [4] REUVERS, A.J., **Formation of membranes by means of immersion precipitation**, Ph.D. Thesis, University of Twente, Enschede, Netherlands, 1987
- [5] TEIXEIRA, M.R. **Ultrafiltração no tratamento de águas para consumo humano**, dissertação de mestrado, Universidade Nova de Lisboa, 2001
- [6] FERRY, J. D. **Ultrafilter Membranes and Ultrafiltration**. *Chemical reviews*, v. 18, n. 3, p. 373-455, 1936.
- [7] TURKER, M.; HUBBLE, J. **Membrane fouling in a constant-flux ultrafiltration cell**. *Journal of membrane science*, v. 34, n. 3, p. 267-281, 1987.
- [8] HONG, S.; ELIMELECH, M. **Chemical and physical aspects of natural organic matter (NOM) fouling of nanofiltration membranes**. *Journal of membrane science*, v. 132, n. 2, p. 159-181, 1997.
- [9] NYSTRÖM, M.; KAIPIA, L.; LUQUE, S. **Fouling and retention of nanofiltration membranes**. *Journal of membrane science*, v. 98, n. 3, p. 249-262, 1995.
- [10] TRÄGÅRDH, G. **Membrane cleaning**. *Desalination*, v. 71, n. 3, p. 325-335, 1989.
- [11] LIU, C. et al. **Membrane chemical cleaning: from art to science**. Pall Corporation, Port Washington, NY, v. 11050, 2001.
- [12] ARKHANGELSKY, E.; KUZMENKO, D.; GITIS, V. **Impact of chemical cleaning on properties and functioning of polyethersulfone membranes**. *Journal of Membrane Science*, v. 305, n. 1, p. 176-184, 2007.
- [13] GLATER, J.; HONG, S.; ELIMELECH, M. **The search for a chlorine-resistant reverse osmosis membrane**. *Desalination*, v. 95, n. 3, p. 325-345, 1994.
- [14] ROUAIX, S.; CAUSSERAND, C.; AIMAR, P. **Experimental study of the effects of hypochlorite on polysulfone membrane properties**. *Journal of membrane science*, v. 277, n. 1, p. 137-147, 2006.
- [15] ANADÃO, P. et al. **Montmorillonite as a component of polysulfone nanocomposite membranes**. *Applied Clay Science*, v. 48, n. 1, p. 127-132, 2010.
- [16] LAPOINTE, J. et al. **Characterization of interactions between β -lactoglobulin tryptic peptides and a nanofiltration membrane: impact on the surface membrane**

properties as determined by contact angle measurements.Journal of membrane science, v. 261, n. 1, p. 36-48, 2005.

[17] GAUDICHET-MAURIN, E.; THOMINETTE, F. **Ageing of polysulfone ultrafiltration membranes in contact with bleach solutions.**Journal of membrane science, v. 282, n. 1, p. 198-204, 2006.

[18] ANADÃO, P. et al. **Polysulphone/montmorillonite nanocomposite membranes: effect of clay addition and polysulphone molecular weight on the membrane properties.** Journal of Membrane Science, 2014.

[19] ROUSSEAU, E. W. **Handbook of separation process technology.** John Wiley & Sons, 2009.

[20] HO, WS ; SARKAR, K. (Ed.). **Membrane handbook.** Springer, 1992.