Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Centro de Tecnologia e Ciências

Instituto de Química

Fernanda de Oliveira Cordeiro

Obtenção de membranas compostas com pele densa formada a partir de poli(uretano-ureia)s aquosos para tratamento de água

Rio de Janeiro

2017

Fernanda de Oliveira Cordeiro

Obtenção de membranas compostas com pele densa formada a partir de poli(uretano-ureia)s aquosos para tratamento de água

Dissertação apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Química, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Linha de pesquisa: Química Ambiental.

Orientadora: Profa. Dra. Marcia Cerqueira Delpech

Coorientador: Prof. Dr. Fábio Merçon

Rio de Janeiro

2017

CATALOGAÇÃO NA FONTE
UERJ/REDE SIRIUS/CTC/Q

C794 Cordeiro, Fernanda de Oliveira Cordeiro
Obtenção de membranas compostas com pele densa formada a partir de poli(uretano-ureia)s aquosos para tratamento de água. / Fernanda de Oliveira Cordeiro– 2017.
134 f.

Orientador: Marcia Cerqueira Delpech

Coorientador: Fábio Merçon

Dissertação (Mestrado) - Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Instituto de Química.

1. Dispersões aquosas – Teses. 2. Síntese de poliuretanos – Teses. 3. Nanocompósitos I. Delpech, Marcia Cerqueira. II. Merçon, Fábio. III. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Instituto de Química. IV. Título.

CDU 541.6

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta tese.

_____ _____

Assinatura Data

Fernanda de Oliveira Cordeiro

Obtenção de membranas compostas com pele densa formada a partir de poli(uretano-ureia)s aquosos para tratamento de água

Dissertação apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Química, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Linha de pesquisa: Química Ambiental.

Aprovada em 15 de fevereiro de 2017.

Banca examinadora:

_____

Profa. Dra. Marcia Cerqueira Delpech (Orientadora)
Instituto de Química – UERJ

_____

Prof. Dr. Fábio Merçon (Coorientador)
Instituto de Química – UERJ

_____

Profa. Dra. Maria Elizabeth Ferreira Garcia
Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia – UFRJ

_____

Prof. Dr. Rodrigo Azevedo dos Reis
Instituto de Química – UERJ

Rio de Janeiro

2017

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a Deus e à minha família.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, minha força e meu refúgio. Nas horas mais difíceis eu sempre encontrei abrigo na Sua Palavra. Manteve minha saúde boa o suficiente para chegar até o final dessa jornada.

Agradeço à minha família, que sempre me incentivou a continuar e aturou meus momentos ruins. Um agradecimento especial às minhas filhas, Gabrielle e Isabelle, por diariamente estarem ao meu lado. Amo e tenho muito orgulho de todos vocês.

Agradeço ao meu marido, Ricardo, pois como bom companheiro, entendeu minha distância, ainda que meu corpo estivesse perto. Sempre torceu para que eu crescesse pessoal e profissionalmente. Te amo!

Ao meu pai, João Bosco e Andréia, minha mãe de coração, sem vocês meu aparelho não teria criado vida. Com meu pai descobri como crescer, como ser honesta e trabalhar duro. Esse título tem uma importância enorme para meu pai e fico imensamente feliz em poder te dar essa felicidade.

Aos meus amigos, que entenderam minha ausência, me faziam lembrar o quanto sou capaz e acreditaram em mim. Agradeço de forma especial à minha amiga Aurora.

Aos meus queridos, Marcia Delpech e Fábio Merçon, que mais que orientadores, foram amigos, com palavras de carinho e de vez em quando palavras duras, mas que todas serviram para meu desenvolvimento. À Larissa Costa, minha querida aluna de IC. Ajudou-me no trabalho duro durante a fase de experimentação.

A Gisele Miranda, minha contemporânea de graduação e minha parceira neste trabalho. Sem suas dispersões meu trabalho não seria possível.

Aos profissionais do Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura e do Laboratório de Bioinorgânica e Compostos de Coordenação, que me ajudaram, mesmo com a crise em que a instituição se encontra, fizeram todo o possível para que eu tivesse minhas análises.

A imaginação é mais importante que a ciência,
porque a ciência é limitada, ao passo que a
imaginação abrange o mundo inteiro.

Albert Einstein

RESUMO

Cordeiro, F. de O. *Obtenção de membranas compostas com pele densa formada a partir de poli(uretano-ureia)s aquosos para tratamento de água.* 2017. 134f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2017.

O escopo deste trabalho foi a obtenção de membranas compostas formadas por pele densa obtida a partir de dispersões aquosas de poli(uretano-ureia)s aplicadas em membrana comercial à base poli(éter sulfona) (PES). Para a formação de peles densas foi desenvolvido um aparato portátil com velocidade controlada que proporcionasse a aplicação reprodutível das dispersões nos suportes, formando sistemas compostos com superfícies as mais homogêneas possíveis. Diferentes formulações de dispersões aquosas, previamente sintetizadas, à base de poli(glicol propilênico) (PPG), polibutadieno líquido hidroxilado (HTPB), ácido dimetilolpropiônico (DMPA), diisocianato de isoforona (IPDI) e hidrazina (como extensor de cadeia) e seus nanocompósitos com óxido de grafeno (NWPUU) foram testadas. O aparato de aplicação foi desenvolvido e ajustado e o erro sistemático na aplicação das dispersões, previamente diluídas, nos suportes foi determinado em velocidade constante. A morfologia superficial dos sistemas compostos obtidos foi acompanhada por microscopia eletrônica de varredura (SEM). A permeabilidade hidráulica foi avaliada em membranas cuja pele densa apresentava variações na composição, pelos diferentes teores de DMPA e pelo uso de PPG de massas molares médias distintas. Em seguida, foi testada a capacidade do sistema em reter sais solúveis em água, como o cloreto de sódio (NaCl), o cloreto de magnésio ($MgCl_2$) e o sulfato de magnésio ($MgSO_4$), além da capacidade de remoção do desregulador endócrino bisfenol-A (BPA), contaminante comum presente em água potável. Os resultados indicaram que houve baixa rejeição salina e que a remoção de bisfenol-A, foi da ordem de 40%.

Palavras-chave: Poli(uretano-ureia)s. Dispersões aquosas. Nanocompósitos. Membranas compostas. Aparato para espalhamento controlado. Bisfenol-A.

ABSTRACT

Cordeiro, F. de O. *Obtaining composite membranes with dense skin formed from poly(urethane-urea)s to aqueous water treatment.* 2017. 134f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2017.

The aim of this work was the production of compound membranes formed by thin dense skin obtained from poli(urethane-urea)s aqueous dispersions (WPUU) and respective nanocomposites (NWPUU), based on graphene oxide (OG), applied on a commercial support of polyethersulphone (PES). In order to form dense skins, a portable apparatus was developed with the possiblity of velocity control so as to provide reproducible and comparable application of the dispersions on the support. Previously synthesized aqueous dispersions based on poly(propylene glycol) (PPG), hydroxyl-terminated polybutadiene (HTPB), dimethylolpropionic acid (DMPA), isophorone diisocyanate (IPDI) and hydrazine (as chain extender) with and without graphene oxide (OG) were tested. The apparatus was adjusted and the systematic application error was determined by employing the lowest speed in the tests with different dilutions of the dispersions. By scanning electronic microscopy (SEM), the quality of the compound systems was observed. The hydraulic permeability was determined in dense skins with variations in composition. The capacity of the compound membranes to retain water-soluble salts, as sodium chloride (NaCl), magnesium chloride ($MgCl_2$) and magnesium sulphate ($MgSO_4$), beyond the removal capacity of the endocrine disruptor bisphenol-A (BPA) was around 40%.

Keywords: Poly(urethane-urea). Graphene oxide. Aqueous dispersions. Compound membranes. Portable apparatus for spreading. Bisphenol-A.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Reação genérica de formação de um poliuretano..... 21
Figura 2 – Representação esquemática de diferentes alótropos de carbono..... 24
Figura 3 – Grafite bruto e estrutura lamelar do grafite..... 25
Figura 4 – Representação das estruturas grafíticas..... 26
Figura 5 – Estrutura do Bisfenol-A (BPA)..... 29
Figura 6 – Perspectiva e evolução do mercado norte-americano de membranas para separações de líquidos e gases..... 31
Figura 7 – Representação esquemática de uma seção transversal de diferentes tipos de morfologia de membranas..... 32
Figura 8 – Processo de separação utilizando membranas..... 33
Figura 9 – Relação entre força motriz, morfologia e seletividade..... 34
Figura 10 – Comparação entre o tamanho de partículas e tamanho de poros de membranas que utilizam o gradiente de pressão como força motriz..... 35
Figura 11 – Configuração transversal..... 37
Figura 12 – Configuração tangencial..... 37
Figura 13 – Representação esquemática de *fouling* superficial e interno em membranas de ultrafiltração..... 41
Figura 14 – Utilização da faca de espalhamento duplo para formação de membranas compostas..... 43
Figura 15 – Espalhamento utilizando faca espalhadora..... 44
Figura 16 – Esquema para recobrimento de membranas por imersão em solução diluída..... 44
Figura 17 – Corte da seção transversal de uma membrana anisotrópica recoberta por pele densa polimérica..... 45
Figura 18 – Faca de espalhamento duplo sobre placa de vidro..... 46
Figura 19 – Esquema para produção de membranas por polarização interfacial..... 47
Figura 20 – Esquema de formação de membrana composta feita a partir de polimerização por plasma..... 48
Figura 21 – Preparo de membrana em suporte poroso 49
Figura 22 – Determinação do teor de sólidos e aspecto das dispersões após evaporação do solvente..... 54
Figura 23 – Protótipo de aparelho portátil para espalhamento de dispersão..... 55
Figura 24 – Suporte metálico contendo a frente (F) e o verso da membrana, previamente metalizado com ouro..... 57
Figura 25 – Microscópio eletrônico de varredura (JEOL JSM)..... 58

Figura 26 – Representação simplificada do sistema de filtração tangencial.... 60
Figura 27 – Sistema de filtração tangencial..... 60
Figura 28 – Célula de filtração em detalhes, fechada e aberta, com a membrana já acomodada no local adequado..... 61
Figura 29 – Foto das dispersões originais dos nanocompósitos, B1OG, C1OG e C2OG..... 65
Figura 30 – Micrografia da membrana composta com pele densa produzida com dispersão B1 – 2,5% m/v..... 69
Figura 31 – Micrografia da membrana composta com pele densa produzida com dispersão B1 – 5% m/v..... 70
Figura 32 – Micrografia da membrana composta com pele densa produzida com dispersão B1OG – 2,5% m/v..... 71
Figura 33 – Micrografia da membrana composta com pele densa produzida com dispersão B1OG – 5% m/v..... 72
Figura 34 – Imagem da superfície contendo imperfeições da membrana composta com pele densa produzida a partir da dispersão C1 5% m/v..... 73
Figura 35 – Micrografia da membrana composta com pele densa produzida com dispersão C1 – 2,5% m/v..... 74
Figura 36 – Micrografia da membrana composta com pele densa produzida com dispersão C1 – 5% m/v..... 75
Figura 37 - Micrografia da membrana composta com pele densa produzida com dispersão C1OG – 2,5% m/v..... 76
Figura 38 – Micrografia da membrana composta com pele densa produzida com dispersão C1OG – 5% m/v..... 77
Figura 39 – Micrografia da membrana composta com pele densa produzida com dispersão C2 – 2,5% m/v..... 79
Figura 40 – Micrografia da membrana composta com pele densa produzida com dispersão C2 – 5% m/v..... 80
Figura 41 – Micrografia da membrana composta com pele densa produzida com dispersão C2OG – 2,5% m/v..... 82
Figura 42 – Micrografia da membrana composta com pele densa produzida com dispersão C2OG – 5% m/v..... 83
Figura 43 – Representação da provável estrutura do óxido de grafeno (OG) e seus possíveis grupos funcionais..... 84
Figura 44 – Medida da membrana composta com pele densa formada a partir da dispersão B1 2,5% m/v..... 86
Figura 45 – Medida da membrana composta com pele densa formada a partir da dispersão C1 2,5% m/v..... 86
Figura 46 – Medida da membrana composta com pele densa formada a

partir da dispersão C2 2,5% m/v..... 87
Figura 47 – Medida da membrana composta com pele densa formada a partir da dispersão C2OG 2,5% m/v..... 87
Figura 48 – Medida da membrana composta com pele densa formada a partir da dispersão B1 5% m/v..... 88
Figura 49 – Medida da membrana composta com pele densa formada a partir da dispersão B1OG 5% m/v..... 89
Figura 50 – Medida da membrana composta com pele densa formada a partir da dispersão C1 5% m/v..... 90
Figura 51 – Medida da membrana composta com pele densa formada a partir da dispersão C1OG 5% m/v..... 90
Figura 52 – Medida da membrana composta com pele densa formada a partir da dispersão C2 5% m/v..... 91
Figura 53 – Medida da membrana composta com pele densa formada a partir da dispersão C2OG 5% m/v..... 92
Figura 54 – Perfil da curva de compactação da membrana C2 5%..... 94
Figura 55 – Proposta de estrutura genérica para as dispersões..... 103
Figura 56 – Curva de calibração (concentração x absorbância) – Bisfenol-A - Espectrofotômetro Hach..... 101

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Tipos de processos de separação por membranas e suas aplicações..... 36
Tabela 2 – Dados comparativos das dispersões utilizadas..... 52
Tabela 3 – Média dos teores de sólidos das dispersões antes das diluições..... 66
Tabela 4 – Aspecto das dispersões B_1, B_1OG, C_1, C_1OG, C_2 e C_2OG após a evaporação do agente dispersante..... 67
Tabela 5 – Resultados de permeabilidade hidráulica..... 96
Tabela 6 – Dados de permeabilidade hidráulica média e desvio padrão..... 96
Tabela 7 – Percentual de rejeição salina..... 98
Tabela 8 – Dados utilizados para produção da curva de calibração concentração x absorbância do bisfenol-A - Espectrofotômetro Hach..... 102
Tabela 9 – Dados referentes à remoção do bisfenol-A utilizando membranas compostas com pele densa. Utilizando o Espectrofotômetro Hach..... 106

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ASTM	*American Society for Testing and Materials*
DMPA	ácido dimetilolpropiônico
ED	desreguladores endócrinos
HTPB	polibutadieno líquido hidroxilado
IPDI	diisocianato de isoforona
$\overline{M}_n$	massa molar numérica média
NWPUU	nanocompósitos de dispersões aquosas de poli(uretano-ureia)s
NF	nanofiltração
OG	óxido de grafeno
OI	osmose inversa
PES	poli(éter sulfona)
PPG	poli(glicol propilênico)
PSM	processos de separação por membranas
PU	poliuretanos
PUU	poli(uretano-ureia)s
UF	ultrafiltração
UV/VIS	ultra violeta e luz visível
SEM	microscopia eletrônica de varredura
WPU	dispersões aquosas de poliuretanos
WPUU	dispersões aquosas de poli(uretano-ureia)s

SUMÁRIO

	INTRODUÇÃO	17
1	**OBJETIVOS**	19
1.1	**Objetivo geral**	19
1.2	**Objetivos específicos**	19
2	**REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**	20
2.1	**Poliuretanos (PU)**	20
2.1.1	Poliuretanos em dispersão aquosa (WPU)	22
2.2	**Nanocargas**	23
2.3	**Grafeno**	24
2.4	**Sistemas à base de PU com nanocarga de óxido de grafeno**	26
2.5	**Tratamento convencional de água no Brasil**	27
2.5.1	Desreguladores endócrinos	28
2.5.2	Bisfenol-A	28
2.6	**Membranas: breve processo histórico**	30
2.6.1	Membranas: Morfologia	32
2.6.2	Membranas para tratamento de água	38
2.6.3	Fenômeno de *fouling*	39
2.6.4	Métodos de espalhamento para formação de membranas compostas	41
2.6.4.1	Recobrimento de membrana por uma solução diluída	42
2.6.4.2	Polimerização interfacial	46
2.6.4.3	Polimerização por plasma	47
2.6.4.4	Preparo da membrana composta utilizando a faca espalhadora	48
3	**METODOLOGIA**	50
3.1	**Materiais**	50
3.1.1	Produtos químicos	50
3.1.2	Dispersões aquosas à base de poli(uretano-ureia)s	50
3.1.3	Equipamentos	53
3.2	**Métodos**	53
3.2.1	Determinação do teor de sólidos e diluição	53
3.2.2	Preparo das membranas compostas com a utilização do aparelho portátil	55
3.2.3	Ensaios para caracterização das membranas compostas	57
3.2.3.1	Determinação da espessura da membrana	57
3.2.3.2	Determinação da morfologia das membranas compostas	57
3.2.3.3	Compactação das membranas compostas	59
3.2.3.4	Determinação da permeabilidade hidráulica das membranas compostas	61
3.2.3.5	Determinação da rejeição salina das membranas compostas	62
3.2.3.6	Determinação da remoção do bisfenol-A	63
3.2.3.7	Determinação da concentração de bisfenol-A no permeado	63
4	**RESULTADOS E DISCUSSÃO**	64
4.1	**Caracterização das dispersões**	64
4.2	**Caracterização das membranas**	67

4.2.1 Micrografias das superfícies superiores das membranas compostas..... 68
4.2.2 Espessura das membranas compostas..... 85
4.2.3 Compactação das membranas..... 93
4.2.4 Ensaios de permeabilidade hidráulica..... 95
4.2.5 Determinação da rejeição salina..... 97
4.2.6 Remoção de bisfenol-A..... 100
CONCLUSÃO..... 104
REFERÊNCIAS..... 106
APÊNDICE A – Micrografias das superfícies posteriores do suporte do sistema composto..... 117
APÊNDICE B – Testes preliminares de compactação (pressão 8 bar)..... 123
APÊNDICE C – Gráficos de compactação das membranas (pressão 8 bar)..... 124
APÊNDICE D – Dados de permeação hidráulica (pressão 8, 6, 4 e 2 bar)..... 128
APÊNDICE E – Tentativa de otimizar as membranas compostas com pele densa produzidas a partir das dispersões com concentração 2,5% m/v..... 132
APÊNDICE F – Dados da segunda análise de remoção do bisfenol-A, feitas a partir do espectrofotômetro Agilent..... 133

INTRODUÇÃO

Os poliuretanos (PU) são polímeros extremamente versáteis e podem ser aplicados nos mais diversos segmentos industriais, tais como automotivo, aeroespacial, de espumas e colchões, revestimentos, biomateriais, membranas para separação de líquidos e gases, dentre outras (CANGEMI *et al.*, 2009; COUTINHO *et al.*, 2004; MAGALHÃES *et al*., 2007).

Uma das desvantagens do uso dos polímeros, em geral, é que na sua síntese, utilizam-se normalmente solventes orgânicos. Em função do aumento da consciência para proteção ambiental, o lançamento desses solventes na atmosfera, durante a secagem dos filmes deve ser evitado. Neste quesito, os PU são novamente interessantes, já que técnicas de síntese das dispersões em meio aquoso (WPU), apesar de trabalhosas, estão devidamente dominadas, fornecendo produtos não agressivos ao meio ambiente (CANGEMI *et al.*, 2009).

As dispersões aquosas de poli(uretano-ureia)s à base de poli(glicol propilênico) (PPG), polibutadieno líquido hidroxilado (HTPB), ácido dimetilolpropiônico (DMPA), diisocianato de isoforona (IPDI) e hidrazina (como extensor de cadeia), apresentam permeabilidade seletiva, resistência química e mecânica, além de flexibilidade (DELPECH *et al*, 2007). Todas essas características são desejáveis para formação de membranas para tratamento de água ou permeação gasosa (MIRANDA, 2009).

O uso do poliol HTPB é interessante para a formação de um material com características úteis para produção de membranas, pois o monômero fará parte do segmento flexível do polímero, conferindo uma maior elasticidade, mas ainda proporcionando resistência mecânica e, desta forma, a membrana poderia resistir a uma pressão maior durante o processo de permeação sem romper (COUTINHO *et al*., 2000, 2002; LAÍRTON, 1999; MAGALHÃES *et al.*, 2007).

Com a escassez hídrica sofrida em praticamente todos os continentes do planeta, há uma necessidade cada vez maior de novas técnicas para tratamento de água, especialmente as que apresentam teor elevado de sais, assim como substâncias nocivas à saúde humana, como os disruptores endócrinos (ED), compostos que mimetizam hormônios naturais presentes nos organismos humano e animal. As membranas poliméricas são uma ótima opção para recuperar de forma

eficiente e a custo viável a qualidade da água para consumo humano (MISHRA, RAMAPRABHU, 2011).

Os nano ou microcompósitos são melhorias tecnológicas feitas a partir da incorporação de compostos ou íons, normalmente inorgânicos, em escala nano- ou micrométrica na matriz polimérica. Esse novo composto terá sua função otimizada com adição pequenos percentuais em massa da nanocarga escolhida, o que permite aumentar a eficiência sem alterações significativas na densidade da matriz (CARVALHO *et al.*, 2011).

A adição se faz utilizando uma quantidade de massa pequena da nanocarga, o aumento no custo final poderá ser compensado pela otimização no processo de tratamento da água, aumentando a seletividade, sem diminuir o fluxo, por exemplo (CARVALHO *et al.*, 2011).

Uma nanocarga que está levantando o interesse dos pesquisadores de várias áreas é o grafeno, que possui estrutura planar, feitas por carbonos sp^2, em forma hexagonal, semelhante aos favos de mel. É um ótimo condutor de eletricidade e calor, sendo hoje considerado o material mais resistente conhecido. Apesar dessa alta resistência, é maleável. Apresenta transparência, alta durabilidade e alta densidade. Estudos para incorporação dessa nanocarga em WPU podem produzir novos materiais para produção de membranas, cuja eficiência pode ser surpreendente (MISHRA, RAMAPRABHU, 2011).

Tendo em vista a importância de produzir membranas compostas que sejam seletivas e eficientes, para os mais diversos tratamentos, dentre eles o tratamento para produção de água potável, existe uma série de pesquisas sobre os materiais que podem estar presentes na sua composição. Por outro lado, pouco se estuda aparelhos ou instrumentos para produção da pele densa sobre o suporte poroso (MIRANDA, 2015; SANTOS JR, 2016).

Utilizando a técnica de espalhamento (*casting)*, nos experimentos desta Dissertação, foi desenvolvido um aparelho portátil inédito, capaz de fazer o espalhamento adequado da dispersão polimérica sobre o suporte poroso, formando a pele densa homogênea. O aparelho é pequeno, leve, de fácil manutenção, pouco consumo elétrico, fácil manipulação e baixo custo.

1 OBJETIVOS

1.1 Objetivo geral

O objetivo geral desta Dissertação foi o de desenvolver um método adequado e reprodutível de aplicação de dispersões aquosas poliuretânicas e seus nanocompósitos com óxido de grafeno, para a formação de peles densas, em suportes comerciais à base de poli(éter sulfona) para a obtenção de membranas compostas e avaliar sua capacidade de rejeição salina e remoção de bisfenol-A.

1.2 Objetivos específicos

- Manufatura de aparelho portátil capaz de recobrir um suporte poroso com uma dispersão polimérica para formação de pele densa com a utilização da técnica de *casting* de forma reprodutível e comparativa.
- Caracterização superficial das peles densas das membranas compostas por microscopia eletrônica de varredura (SEM).
- Determinação da permeabilidade hidráulica das membranas compostas.
- Determinação da capacidade dos sistemas compostos selecionados em remover sais solúveis em água, como o cloreto de sódio (NaCl), o cloreto de magnésio ($MgCl_2$) e o sulfato de magnésio ($MgSO_4$).
- Avaliar a eficiência de remoção do desregulador endócrino bisfenol-A (BPA) em solução aquosa.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Os polímeros são materiais de extrema relevância para toda a humanidade, portanto a sua utilização tem sido expandida de modo expressivo e, junto com ela, a necessidade de desenvolvimento tecnológico constante a fim de atender a uma demanda crescente e cada vez mais exigente (CARVALHO *et al.*, 2011). A facilidade na produção e o fato de serem materiais leves e muitas vezes dúcteis são também fatores que incentivam o seu uso (CAMARGO *et al.*, 2009).

A técnica de polimerização é um fator importante, já que muitos sistemas poliméricos são obtidos em solução orgânica, tornando-os potenciais agressores do meio ambiente. Técnicas de polimerização em meio aquoso são, portanto, de grande relevância por fornecerem materiais ecologicamente amigáveis.

Uma família de polímeros que vem se mostrando bastante interessante ao longo dos anos é a formada pelos poliuretanos (PU), especificamente os feitos em dispersão aquosa (WPU) (COUTINHO *et al.*, 2004).

Se comparados a materiais como metais e cerâmicas, os polímeros, geralmente, apresentam resistência mecânica inferior. Uma forma de melhorar tais propriedades é a incorporação de partículas com dimensões micrométricas, prática já utilizada há muitas décadas, dando origem a compósitos.

Com o avanço da tecnologia e a possibilidade de incorporação de partículas em nível nanométrico em matrizes poliméricas, alcançou-se a produção de nanomateriais. Isso levou a uma melhoria considerável nas características de elasticidade e resistência mecânica, entre outras, com incorporação de quantidades percentualmente muito pequenas dessas nanocargas, produzindo nanocompósitos de alto desempenho (CARVALHO *et al.*, 2011).

2.1 Poliuretanos (PU)

A ligação uretânica foi descrita pela primeira vez por Wurtz, em 1849, quando então ele reagiu um álcool com um isocianato. Porém, foi somente na primeira metade do século XX que os poliuretanos, obtidos à base de um diisocianato e um

di- ou poliol, ganharam aplicação industrial (CANGEMI *et al.,* 2009). A Figura 1 mostra a formação básica de um PU.

Figura 1 - Reação genérica de formação de um poliuretano

$$\underset{\text{Diisocianato}}{O = C = N - R' - N = C = O} + \underset{\text{Poliol}}{HO - R'' - OH} \longrightarrow \underset{\text{Poliuretano}}{-[- OC - HN - R' - NH - COO - R'' - O -]_n}$$

Fonte: O autor, 2017.

Desde 1937, com a primeira patente alemã, inúmeras possibilidades de combinações entre monômeros foram vislumbradas e diversos tipos de materiais uretânicos, contendo também outras ligações químicas, como ureia, foram se destacando frente a outros, devido à sua grande versatilidade, o que permite que uma ampla gama de utilizações nas indústrias de revestimentos, espumas, calçados, têxtil, médico-hospitalar, automotiva, aeroespacial, além de uma série de outras aplicações, como a produção de membranas para a permeação de gases e líquidos (COUTINHO, DELPECH, 2000).

Os poliuretanos possuem estruturas segmentadas, formadas por domínios rígidos, provenientes do diisocianato, e flexíveis, oriundos do poliol. Dependendo da maior ou menor interação entre esses domínios, os materiais podem apresentar separação ou miscibilidade entre as fases. No primeiro caso, os materiais podem apresentar características mais resistentes e no segundo, mais elastoméricas.

A estrutura geral de um poliuretano não costuma apresentar afinidade com a água e dessa forma, é necessário que modificações sejam feitas, como a inserção de grupos de maior polaridade, que podem estar presentes nos monômeros ou ainda nos extensores de cadeia. Grupos iônicos ou hidrofílicos aumentam a polaridade da cadeia promovendo um aumento considerável da afinidade do PU com o meio aquoso (COUTINHO *et al.*, 2000; MAGALHÃES *et al.*, 2007).

2.1.1 Poliuretanos em dispersão aquosa (WPU)

Conforme mencionado anteriormente, os poliuretanos são muito versáteis e se tornam ainda mais atrativos quando são sintetizados à base de água, especialmente porque as legislações ambientais vêm se tornando cada vez mais rigorosas. Outra vantagem é a diminuição no custo de produção, já que não há gastos com solventes orgânicos (MAGALHÃES *et al.*, 2007).

Os poliuretanos produzidos em dispersão aquosa têm propriedades iguais ou, em vários casos, superiores aos sintetizados com uso de solventes orgânicos, o que provoca no meio científico um interesse crescente na produção de materiais à base de WPU (MAGALHÃES *et al.*, 2007).

Dispersões aquosas poliméricas, como as WPU, podem formar filmes finos e membranas para permeação de água e/ou gás. Um dos fatores imprescindíveis para preparação de filmes finos ou membranas com atuação de excelência é a evaporação controlada do meio líquido que pode ser feita à temperatura ambiente (WOLINSKA-GRABCZYK, 2002).

A utilização do poliol polibutadieno hidroxilado (HTPB) na síntese de WPU, devido ao seu caráter hidrofóbico, causa uma certa dificuldade na formação de uma dispersão aquosa, mas hoje já há uma técnica eficiente para a sua síntese (MAGALHÃES *et al.*, 2007; MIRANDA, 2009).

O uso do HTPB dificulta a hidrólise dos poliuretanos e com isso há um aumento da estabilidade do material no meio aquoso. Poliuretanos à base de HTPB costumam diminuir a miscibilidade entre os domínios rígidos e flexíveis, o que favorece um caráter mais elastomérico. No entanto, também é observada uma maior resistência à tração, característica pouco comum proporcionada por outros tipos de segmentos flexíveis (COUTINHO *et al.*, 2000; MAGALHÃES *et al.*, 2007).

Conforme mencionado no item 1, formulações poliuretânicas à base de HTPB apresentam resistências mecânica e química satisfatórias e, de um modo geral, boa flexibilidade. Essas características são adequadas a materiais que precisem resistir a pressões sob fluxo, como membranas de permeação (COUTINHO *et al.*, 2004).

De acordo com trabalho realizado anteriormente pelo grupo, o percentual de HTPB de 30% apresentou uma maior resistência mecânica. A combinação com percentuais de 50% e 70% de DMPA apresenta influencia na viscosidade, de modo

que maiores percentuais deste emulsificante interno reduziram a viscosidade, tanto na produção do prepolímero e na extensão de cadeia. Uma característica importante também é o aumento da hidrofilicidade de superfície, aumentando a dispersão em água. A razão NCO/OH = 3,0 é elevada e ocasiona um aumento na tensão com redução no alongamento na ruptura dos filmes produzidos (MIRANDA, 2015).

2.2 Nanocargas

Nanocargas são materiais geralmente inorgânicos, que podem contribuir para a formação de sistemas com alto desempenho. É mister que a interação entre a nanocarga e o polímero ocorra de forma mais homogênea possível e pequenas quantidades de nanocargas (na faixa de 0,5% e 10% em massa) já promovem modificação considerável das propriedades da matriz, sem alterar de forma significativa a densidade do polímero (CARVALHO *et al.*, 2011; CHATTERJEE, ISLAM, 2008).

A incorporação das nanocargas a uma matriz polimérica modifica e melhora as suas propriedades fisico-químicas (MARQUES *et al.*, 2011), como: resistências química, térmica, mecânica e ao impacto, tenacidade, melhoria na condutividade elétrica, entre outras. Essa gama de combinações possíveis nas propriedades advindas da incorporação dos nanomateriais é denominada de multifuncionalidade (CARVALHO *et al.*, 2011; FIM *et al*., 2014, MITRE, 2011).

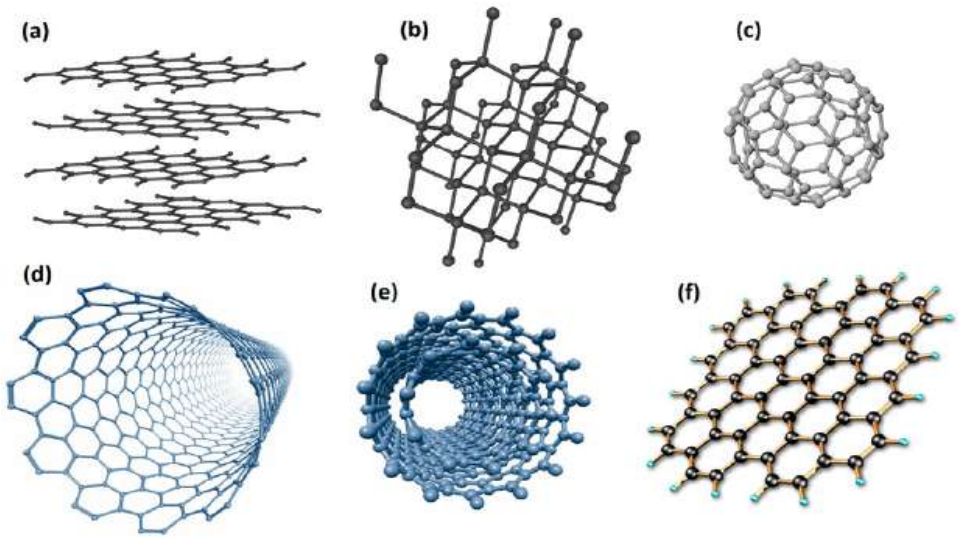
A nanotecnologia tem crescido de forma substancial nos últimos anos, portanto vem se consolidando como “a ciência do século 21”, havendo um aumento importante no número de publicações de relevância para a comunidade científica. Há também um aumento substancial do número de patentes e de edições especiais em jornais especializados, além da utilização de palavras-chave que abordem este tema (CAMARGO *et al.*, 2009).

Nanotubos de carbono e óxido de grafeno têm sido utilizados como nanocargas para desenvolvimento de nanocompósitos para formação de membranas para dessalinização e tratamento de água (PASTRANA-MARTÍNEZ, 2013).

2.3 Grafeno

Alguns alótropos do carbono são conhecidos desde a Antiguidade, como o grafite e o diamante. Os nanotubos de carbono e os fulerenos foram descobertos no final do século XX. Mas de todos os alótropos conhecidos, o grafeno, de estrutura bidimensional, tem chamado atenção da comunidade científica em função das suas características físicas, químicas e elétricas (KATSNELSON, 2007). Sua descoberta em 2004 rendeu o Prêmio Nobel de Física de 2010 à equipe de cientistas comandando por Andre Geim e Kostya Novoselov da Universidade de Manchester, na Inglaterra. A Figura 2 representa estruturas alotrópicas do carbono.

Figura 2 - Representação esquemática de diferentes alótropos de carbono

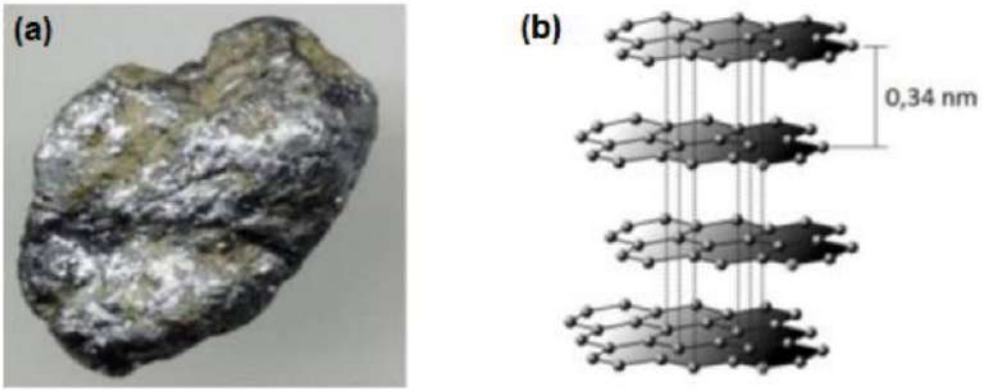


Legenda: a) grafite; b) diamante; c) fulereno; d) nanotubo de carbono de parede simples; e) nanotubo de carbono de parede múltipla; f) grafeno.

Fonte: ZABIN, 2013.

A produção das nanolâminas de grafeno ocorre pela esfoliação de grafite expandido. Essas lâminas de grafeno são interligadas por forças do tipo *Van der Waals* (Figura 3). A maior parte dos compostos derivados do grafeno ainda não está industrialmente disponível, uma vez que a própria produção do grafeno está restrita aos laboratórios de pesquisa. Com a limitação na sua produção, o seu custo é elevado e desta forma é ainda uma promessa como um material de vasta aplicação tecnológica e industrial (DREYER, 2010). A Figura 4 apresenta diferentes estruturas derivadas do grafeno.

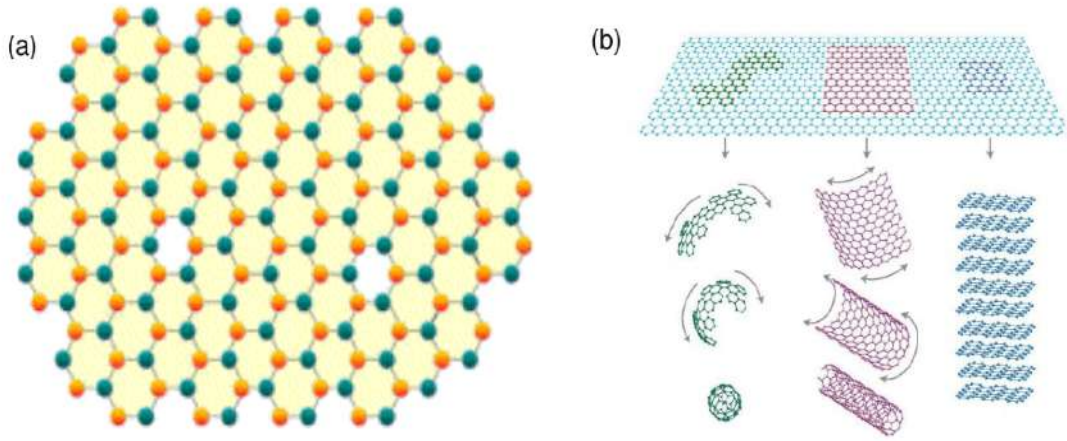
Figura 3 - Grafite bruto e estrutura lamelar do grafite



Legenda: a) grafita - minério de grafite bruto; b) grafite em sua estrutura lamelar de folhas de grafeno empacotadas e unidas por forças de van der Waals apresentando distância interplanar de 0,34 nm.
Fonte: SILVA, 2011.

O grafeno é hoje tido como material de maior resistência conhecido, apesar de ser o mais fino, sendo obtido a partir da esfoliação do grafite. Apresenta uma série de características como condutividade elétrica, durabilidade, transparência, alta densidade, flexibilidade, boa condutividade térmica (KATSNELSON, 2007; MEHL *et al.*, 2014). Se forem incorporados a matrizes poliméricas, como nanocargas, podem melhorar consideravelmente diversas propriedades, formando nanocompósitos com propriedades adequadas para formação de filmes finos e potencialmente membranas para tratamento de água (PASTRANA-MARTÍNEZ, 2013).

Figura 4 - Representação das estruturas grafíticas



Legenda: (a) Grafeno Identificando os átomos de carbono organizados em uma rede hexagonal (FONSECA *et al*., 2010); (b) Grafeno como base de todas as estruturas grafíticas. Da esquerda para a direita são ilustradas as estruturas do fulereno, do nanotubo de carbono e do grafite.

Fonte: SILVA, 2014.

2.4 Sistemas à base de PU com nanocarga de óxido de grafeno

Sistemas à base de PU são muito versáteis e podem ser otimizados com a inclusão de nanocargas e em especial as derivadas de carbono, como nanotubos de paredes múltiplas e o grafeno funcionalizado. Pesquisas recentes têm mostrado que o desenvolvimento de novos produtos à base PU com essas nanocargas incorporadas, poderia apresentar benefícios para a indústria, uma vez que há uma tendência de melhora das propriedades mecânicas. Algumas possibilidades de uso para esses materiais seriam espumas de isolamento acústico, membranas para nanofiltração, suportes para catalisador, entre outras aplicações (MONIRUZZAMAN, WINEY, 2006; ORTEGA, 2012; SHOKRY *et al.,* 2015)

2.5 Tratamento convencional de água no Brasil

Durante muitos anos, a principal forma de tratamento de água no Brasil era através de estações de tratamento clássicas. Em agosto de 1955, foi inaugurada a Estação de tratamento do Rio Guandu e em 1982 se tornou o maior parque de produção de água da América Latina (CEDAE, 2017). Na época da sua inauguração, a qualidade dos mananciais era muito superior à encontrada hoje, deste modo, toda a água captada para uso nas cidades através de abastecimento público era tratada de forma muito simples, cujos processos eram físicos e químicos, segundo a sequência: coagulação, floculação, decantação, filtração rápida em filtro de areia e cascalho, desinfecção com cloro e fluoretação (GHIGGI, 2011).

Nas últimas décadas, contudo, houve um crescimento agropecuário, urbano e industrial, sem preocupação com a infraestrutura ou tratamento de esgoto, o que piorou muito a qualidade da água captada. O número e a concentração de produtos químicos de origem sintética, entre eles solventes, aditivos, defensivos agrícolas, aditivos petroquímicos e da indústria de alimentos, compostos farmacêuticos, corantes, detergentes, plastificantes, esgoto doméstico, tem crescido de forma considerável. Essa gama de materiais, assim como sua variabilidade, encarecem ou até inviabilizam o tratamento de água feito de forma tradicional (GHIGGI, 2011).

Um número também crescente desses produtos lançados no corpo aquático é nocivo à saúde humana. Dentre eles se destacam os compostos capazes de mimetizar hormônios, os chamados disruptores endócrinos, que não são retirados no tratamento clássico. Isso tem como resultado a piora da qualidade da água consumida pela população (BILA, DEZOTTI, 2007, RUBIN, 2011)

Outro problema é o crescimento de micro-organismos resistentes ao processo de cloração, aumentando o risco de doenças transmitidas pela água (GHIGGI, 2011).

Hoje, se faz necessário o uso de técnicas mais modernas e eficientes para o tratamento da água, segundo a nova realidade que se apresenta, as novas técnicas costumam ter custo inicial elevado e dependem de muita pesquisa para comprovação da sua eficácia.

A partir da década de 1990, o uso de membranas semipermeáveis começou a ser utilizado comercialmente, porém o custo era muito elevado o que impedia sua

competitividade no mercado (NAKATSUKA *et al*., 1996). Nos anos 2000, o sistema de filtração por membranas se tornou mais eficiente, compacto, de fácil operação, manutenção simples, pouco uso de substâncias químicas, além de que o custo da tecnologia tem diminuído ao longo dos anos (LAINÉ *et al*., 2000).

2.5.1 Desreguladores endócrinos

Uma classe importante de micro poluente que tem se tornado um transtorno para o tratamento de água é a dos desreguladores endócrinos (ED). São normalmente encontrados em ambientes aquáticos, dos quais podem ser citadas águas residuais, superficiais ou subterrâneas, assim como lixiviados de aterros sanitários (BHATNAGAR, 2016).

Os desreguladores endócrinos (ED) apresentam como principal característica imitar ou até mesmo bloquear um hormônio, fazendo com que ele seja produzido em maior ou em menor quantidade do que o necessário para o bom funcionamento do organismo. Sua origem é das mais variadas, podendo ser naturais (hormônios vegetais), compostos de uso farmacológico (dietilestilbestrol, etinilestradiol), defensivos agrícolas ou outras estruturas orgânicas (DDT, bifenilos policlorados, dioxinas e poliaromáticos) e compostos químicos de interesse industrial (alquilfenóis, bisfenol-A) (BHATNAGAR, 2016; LIN *et al*., 2016; PARK *et al*., 2016).

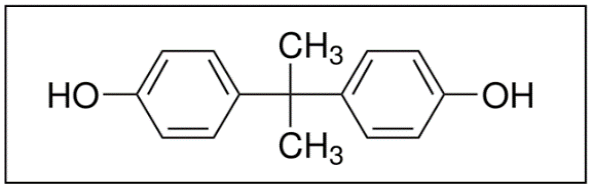
2.5.2 Bisfenol-A

Um desregulador endócrino muito estudado atualmente é o bisfenol-A (BPA). É um composto sólido à temperatura ambiente com solubilidade em água moderada e pouco volátil (BHATNAGAR, 2016; RUBIN, 2011). Apresenta enorme toxicidade para organismos vivo, no entanto, é amplamente utilizado na fabricação de produtos de higiene pessoal (sabonetes, xampus, loções, cremes de barbear), na fabricação dos policarbonatos, resinas epóxi e papel térmico (BHATNAGAR, 2016; LIN *et al*.,

2016; PARK *et al*., 2016). É hoje uma das substâncias mais produzidas em todo o mundo, com aproximadamente 17 milhões de toneladas por ano.

Sua estrutura fenólica (Figura 5) permite que o BPA seja capaz de interagir com receptores de estrogênio, interferindo no ciclo metabólico (RUTKOWSKA, RACHON, 2014).

Figura 5 – Estrutura do bisfenol-A (BPA)



Fonte: O autor, 2017.

A atenção em relação ao BPA aumentou muito recentemente, devido aos efeitos negativos sobre a reprodução masculina, como queda do volume de esperma (GOLOUBKOVA, SPRITZER, 2000) e também feminina, como síndrome do ovário policístico (RUTKOWSKA, RACHON, 2014), além de uma série de outros distúrbios causados por alterações hormonais.

O uso de produtos que contenham ou liberem BPA na água, especialmente àquelas tratadas com cloro, utilizado para remoção de microorganismos da água, pode gerar BPA clorado nas frações fenólicas em posição orto. Este novo composto tem atividade estrogênica de 10 a 40 vezes maior que o BPA puro, agravando os problemas anteriormente citados (BHATNAGAR, ANASTOPOULOS, 2016).

Há ainda uma relação entre o aumento da ingestão de BPA com o aumento do quadro de ansiedade e depressão em crianças (PERERA *et al*., 2016), e por precaução vários países, dentre eles o Brasil, proibiram a fabricação, venda e/ou importação de recipientes, mamadeiras, chupetas que possam liberar bisfenol-A. Esta proibição está vigente desde janeiro de 2012 e foi feita por meio da Resolução RDC n. 41/2011 (ANVISA, 2017).

Há uma variedade de métodos para remover BPA em águas residuais. Entre eles podemos verificar o uso da nanofiltração (ZIELINSKA *et al*., 2016), da osmose reversa (YÜKSEL *et al*., 2013), processos avançados de oxidação (SHARMA *et al*.,

2015, ZHANG, LI, 2014), biorreatores de membrana (CHEN *et al*., 2008, YANG *et al*., 2013), uso de Ozônio (UMAR *et al*., 2013). Desta forma o uso de membranas pode ser uma boa opção para a remoção deste micropoluente.

2.6 Membranas: breve processo histórico

Uma definição simples para membrana é a de uma barreira seletiva de separação entre duas fases, impedindo parcial ou integralmente o transporte de um ou mais componentes participantes da mistura. Em relação aos processos de separação convencionais, a separação utilizando membrana pode ser vantajosa, pois a temperatura e a pressão da operação podem ser moderadas e o consumo de energia pode ser reduzido (RIPPERGER, ALTMANN, 2002).

As membranas podem ser divididas em biológicas (naturais) ou sintéticas, carregadas ou neutras. As sintéticas podem ser inorgânicas (metálicas ou cerâmicas) ou de origem polimérica (BAKER, 2004; MULDER, 1996).

O primeiro registro oficial de separação de uma mistura com utilização de membrana ocorreu em 1748 por um abade francês de nome Nollet, quando então ele fez uma bexiga de origem animal, cheia de uma solução de água e um destilado de vinho, ser imersa em água. Observou-se o efeito da osmose, onde a bexiga se estufou até seu rompimento, pela entrada de água, no sentido do meio mais concentrado (HABERT *et al.*, 2006).

Na década de 1930, os processos de diálise e microfiltração já eram conhecidos, mas as membranas existentes ainda possuíam espessura elevada, reduzindo o fluxo de permeação, o que impedia seu emprego em escala industrial (HABERT *et al.*, 2006).

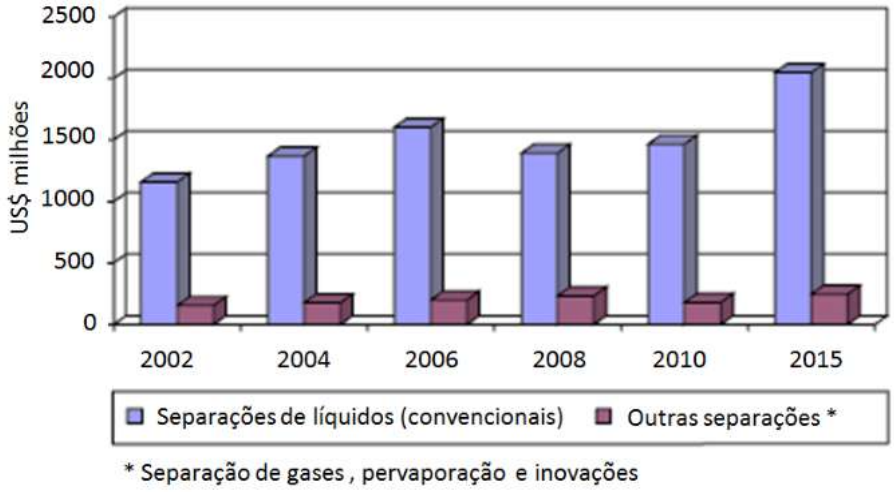
O interesse pelos processos de filtração por membranas só aumentou na década de 50, quando então, os Estados Unidos resolveram investir em pesquisas visando a dessalinização da água. Porém, com o aumento da tecnologia, não apenas houve êxito no intuito inicial, como conseguiram membranas resistentes a outras espécies e dessa forma, definitivamente o processo começou a se tornar competitivo em relação aos métodos mais conhecidos até então (HABERT *et al.*, 2006; SCHOLES *et al.*, 2012).

Nos anos 80, duas empresas, a Monsanto e a GFT (atualmente Sulzer Chemtech, Membrane Systems) tornaram-se as primeiras a utilizar as membranas industriais, respectivamente, para separação de gases e líquidos (HABERT *et al.*, 2006; SCHOLES *et al*., 2012).

Os poliuretanos vêm se mostrando muito promissores como uma ótima opção de materiais para a produção de membranas, uma vez que são muito versáteis, apresentam boa permeabilidade, boa resistência química e mecânica e, dessa forma, o interesse nas pesquisas para modificações a esses polímeros tem se tornado constante (RIAZ et al., 2016).

Na Figura 6, pode se observar que havia uma previsão, realizada em agosto de 2010, para crescimento nas vendas combinadas de produtos utilizados na separação de gases, pervaporação, e novos processos, de uma estimativa de $ 180 milhões em 2010 para $ 247 milhões em 2015, o que corresponde a aproximadamente 140% de aumento nas vendas, de acordo o relatório da BCC Research, 2010.

Figura 6 - Perspectiva e evolução do mercado norte-americano de membranas para separações de líquidos e gases



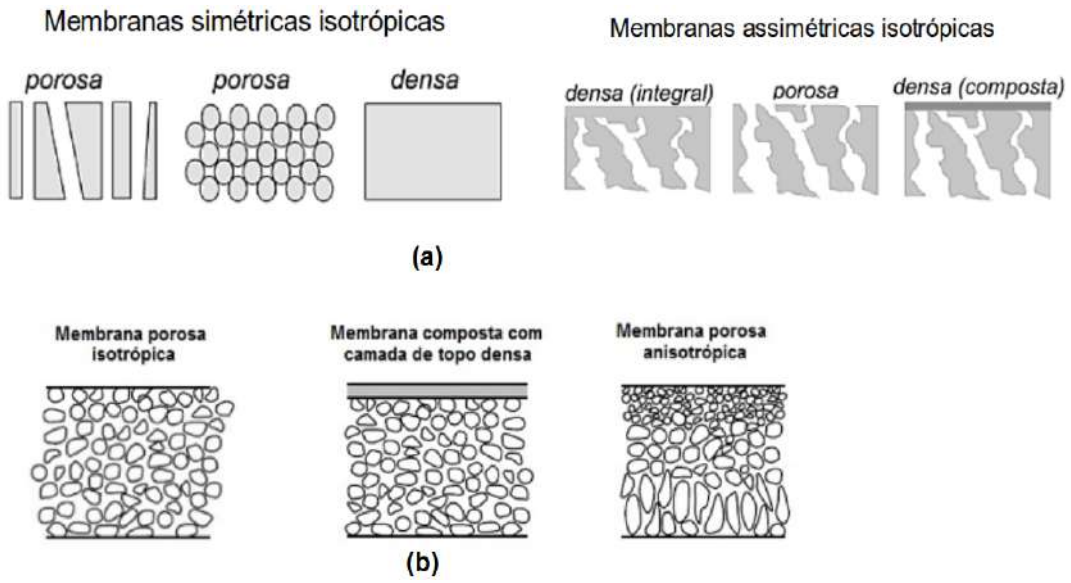
Fonte: http://www.bccresearch.com/market-research/membrane-and-separation-technology /membrane-tech-liquid-gas-separations-mst041e.html. Acesso em: 10 abril 2016.

2.6.1 Membranas: morfologia

Membranas sintéticas comerciais são, em sua maioria, poliméricas, cujas características químicas e físicas são as mais variadas possíveis. Já as membranas de materiais inorgânicos, apesar de possuírem, em geral, maior vida útil e facilidade de limpeza, apresentam um maior custo de aquisição, se comparadas às poliméricas (GHIGGI, 2011).

As principais classificações de membranas sólidas são: porosas (poros na faixa de 2 nm a 10 μm), e densas (poros < 2 nm). Ambas podem ser isotrópicas (simétricas) e anisotrópicas (assimétricas) e não necessariamente precisam apresentar a mesma morfologia em toda a sua espessura. As membranas simétricas possuem espessuras entre 10 a 200 μm. Quanto maior a espessura da membrana, maior a resistência ao transporte de massa através da mesma. A Figura 7 demonstra de forma esquemática tipos de morfologia de membranas simétricas e assimétricas isotrópicas (BAKER, 2004; HABERT *et al., 2006)*.

Figura 7 - Representação esquemática de uma seção transversal de diferentes tipos de morfologia de membranas



Fonte: Adaptado de HABERT *et al.,* 2006 e BAKER, 2004.

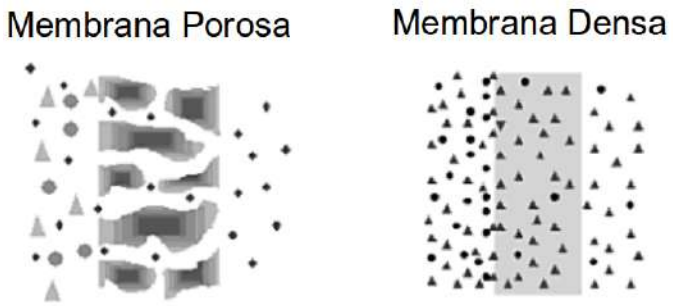
Com o desenvolvimento das membranas assimétricas compostas para uso industrial, houve um grande avanço nos processos de separação de misturas. Elas são formadas por uma pele densa com espessuras que variam de 0,1 a 0,5 μm, colocada sobre um suporte poroso, que apresentam espessuras de 50 a 150 μm. O determinante para o transporte de massa é a pele densa (BAKER, 2004; HABERT *et al*., 2006*)*.

A separação feita utilizando membranas densas ocorre por diferenças na afinidade da membrana com os componentes que a atravessarão e os que serão retidos. Nas porosas, essa separação ocorre principalmente por exclusão de tamanho. Quanto menor o tamanho da partícula, mais facilmente ela atravessará a membrana porosa (BAKER, 2004; HABERT *et al*., 2006).

Quanto menor o poro da membrana, mais seletiva ela será, porém haverá uma diminuição considerável de permeabilidade. Dessa forma, a permeabilidade de uma membrana de osmose inversa é muito menor que uma de ultrafiltração. Para aumentar a permeação, são aplicadas pressões cada vez maiores, à medida que os poros vão se tornando menores (MIERZWA, 2008).

A permeação através da membrana é feita com a utilização de uma força motriz, que pode ser um gradiente de potencial elétrico, um gradiente de potencial químico ou ambos ou um gradiente de pressão. A pressão osmótica pode ser uma medida desse potencial, onde há uma variação no gradiente de concentração ou pressão parcial entre os dois meios (HABERT *et al.*, 2006; RIPPERGER, ALTMANN, 2002). A Figura 8 demonstra o comportamento do permeado durante o processo de separação utilizando membrana densa e porosa.

Figura 8 - Processo de separação utilizando membranas

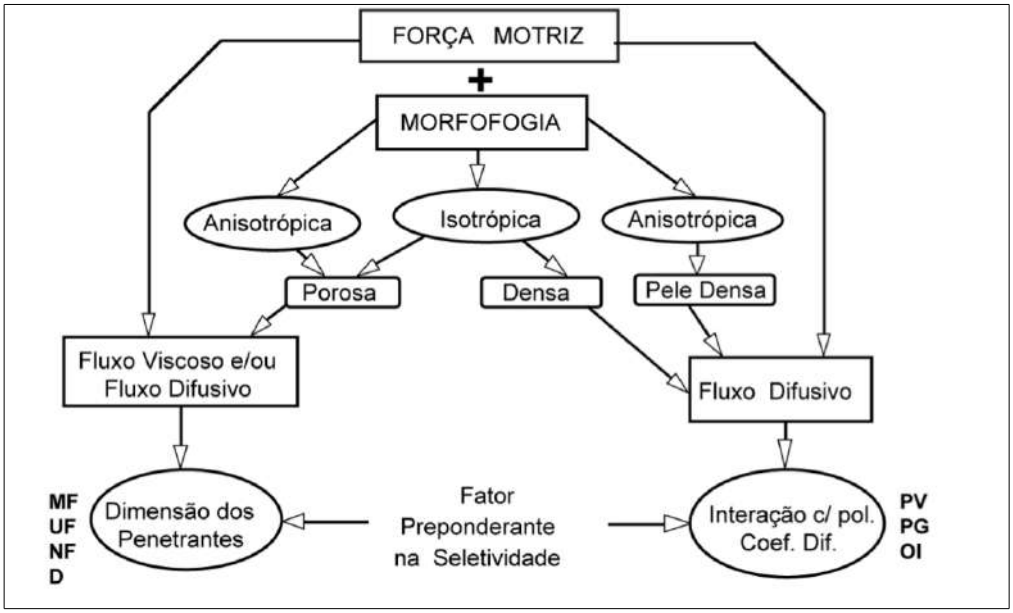


Fonte: HABERT *et al.*, 2006.

Os aspectos morfológicos da membrana, assim como a força motriz utilizada influenciam na capacidade de seletividade das espécies permeadas, da mesma forma que o mecanismo pelo qual elas atravessam essa membrana. O processo de separação está intimamente associado à relação entre o tamanho dos poros e o tamanho das partículas retidas e as permeadas. Desta forma surgem os vários tipos de filtração, onde se podem verificar desde uma microfiltração até uma nanofiltração (PEISINO, 2009; SILVA, 2008).

Nas membranas porosas, a permeação pode ocorrer por mecanismos de convecção ou difusão, enquanto nas membranas densas, o fluxo de permeado será sempre pelo processo difusivo, não dependendo da força motriz utilizada (HABERT *et al.*, 2006). A microfiltração, a ultrafiltração, a nanofiltração e a osmose inversa utilizam a pressão como força motriz. A diálise, a permeação de gases, a pervaporação e os processos com membranas líquidas utilizam o gradiente de concentração. A eletrodiálise ocorre por diferença de potencial elétrico (RIPPERGER, ALTMANN, 2002). A Figura 9 mostra como se relacionam morfologia da membrana e força motriz como fatores predominantes para a seletividade de cada processo de separação.

Figura 9 - Relação entre força motriz, morfologia e seletividade



Legenda: MF: microfiltração; UF: ultrafiltração; NF: nanofiltração; D: diálise; PV: pervaporação; PG: permeação de gases; OI: osmose inversa; pol: polímero; Coef: coeficiente; Dif: difusão. Fonte: HABERT *et al*. 2006.

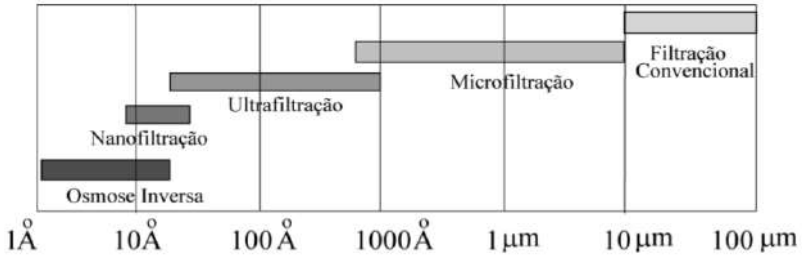
O processo de ultrafiltração (UF) é muito utilizado para remoção de macromoléculas, coloides e vírus. O tamanho médio dos poros está compreendido entre 1 a 100 nm e a pressão aplicada para a filtração é de 1 a 10 bar. Na ultrafiltração, assim como na microfiltração (MF) são utilizadas membranas porosas. O processo de nanofiltração (NF) apresenta a possibilidade de utilização tanto das membranas porosas, quanto as densas. Na osmose inversa a única membrana possível é a densa (MULDER, 1996).

Uma aplicação importante para a osmose inversa (OI) é a dessalinização da água, ou seja, remoção de sais. O tamanho dos poros deve ser menor que 0,001 µm, sendo aplicada uma pressão entre 10 a 100 bar (MIERZWA, 2008). A classificação das membranas de osmose está relacionada com a retenção de íons monovalentes. Esta retenção pode variar de 95 a 99,5% (BAKER, 2004; MULDER, 1996).

Se for utilizada membrana porosa, a nanofiltração e a ultrafiltração são semelhantes, com retenção de pequenas moléculas. Porém, quando as membranas densas são utilizadas, a nanofiltração se assemelha ao processo de osmose inversa, com a vantagem de utilizar uma faixa mais baixa de pressão, entre 5 e 20 bar. A retenção de íons monovalentes pode ser feita a partir da nanofiltração com membranas densas (BAKER, 2004; MULDER, 1996).

Na Figura 10 é possível comparar o aumento do tamanho dos poros, da esquerda para a direita e consequentemente a retenção de partículas cada vez maiores.

Figura 10 - Comparação entre o tamanho de partículas e tamanho de poros de membranas que utilizam o gradiente de pressão como força motriz



Fonte: Adaptado de BAKER, 2004.

Na Tabela 1, observam-se as principais formas de aplicação para o uso das membranas.

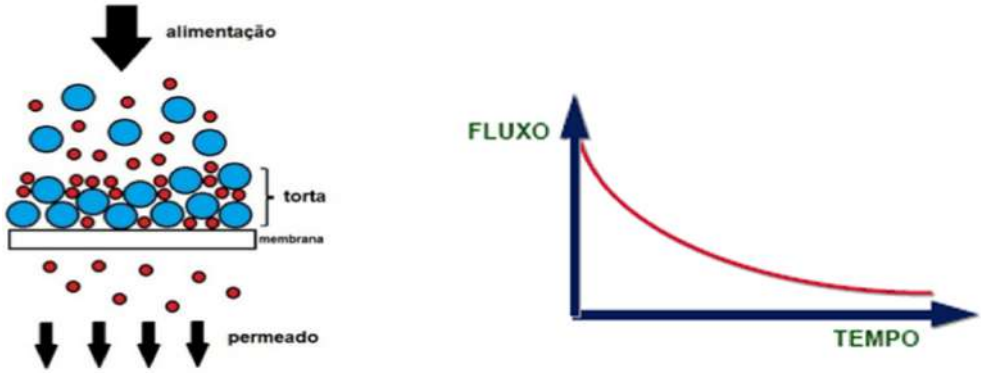
Tabela 1 - Tipos de processos de separação por membranas e suas aplicações

Processo	Principal utilização
Microfiltração	Remoção de sólidos suspensos e microrganismos.
Ultrafiltração	Remoção de macromoléculas dissolvidas e partículas coloidais em suspensão.
Nanofiltração	Remoção seletiva de íons multivalentes e determinadas moléculas carregadas e/ou polares.
Osmose inversa	Remoção de íons inorgânicos monovalentes.
Eletrodiálise e diálise	Extração seletiva de íons em solução aquosa água e/ou concentração.
Pervaporação	Extração seletiva de solutos voláteis e/ou gases moleculares.
Permeação de gases	Remoção de separação de misturas O_2 /N_2 e/ou CO_2 do gás natural.

Fonte: Adaptado de JUDD, JEFFERSON, 2003.

A separação por membranas pode ser operada através de duas configurações: transversal (*dead-end*) ou tangencial (*crossflow*). Em cada caso podem ser destacados pontos positivos e negativos. Na Figura 11 observa-se a configuração transversal, onde a mistura a ser filtrada escoa perpendicularmente à membrana. Neste caso um aglomerado sólido, chamado de torta, se forma na superfície da membrana. O fluxo permeado é reduzido, devido a um aumento da resistência do meio filtrante. O equipamento utilizado é simples, se comparado ao utilizado na configuração tangencial (RIPPERGER, ALTMANN, 2002).

Figura 11 - Configuração transversal



Fonte: Adaptado de BAKER, 2004 e MINHALMA, 2001.

Na configuração tangencial, observada na Figura 12, a solução que será filtrada escoa paralela à membrana, onde são observadas duas correntes: o permeado atravessa a membrana perpendicularmente, enquanto o fluxo de alimentação e o fluxo concentrado seguem paralelamente ao meio filtrante. A formação da torta é reduzida, mantendo um fluxo de permeado praticamente constante durante todo o processo da filtração. O equipamento utilizado nessa configuração é mais complexo, porém a vida útil da membrana é maior (BAKER, 2004; RIPPERGER, ALTMANN, 2002). A configuração tangencial também pode ser utilizada quando o interesse é a utilização do concentrado (MULDER, 1996).

Figura 12 - Configuração tangencial

Fonte: Adaptado de BAKER, 2004 e MINHALMA, 2001.

2.6.2 Membranas para tratamento de água

Com o aumento da urbanização e da industrialização, aumentam o número de novas substâncias químicas lançadas no corpo aquático e também a dificuldade de purificar a água através de tratamentos convencionais, sejam físicos ou químicos, tornando-os pouco eficientes. Técnicas mais modernas de tratamento como ultrafiltração, microfiltração, nanofiltração têm se mostrado bastante eficientes na remoção desses contaminantes. Porém o uso dessas técnicas é restrito devido ao custo operacional elevado (GONG *et al.*, 2015; HABERT *et al.*, 2006).

Com a crise hídrica cada vez maior em várias partes do planeta, o uso da água do mar, maior fonte na Terra, novos tratamentos vêm sendo discutido e estudado de forma ampla. Devido ao seu alto teor salino, não é própria para consumo humano, animal ou para irrigação de lavouras. Várias técnicas de dessalinização existentes, como solidificação fracionada, destilação simples, eletrodiálise ou são onerosas, ou produzem um volume baixo de água, resultando num parco interesse comercial (GONG *et al.*, 2015). Desta forma o interesse pelo uso de membranas capazes de dessalinizar a água tem aumentado consideravelmente.

A comunidade científica vem trabalhando em técnicas modernas utilizando nanocompósitos poliméricos e estes vêm se mostrando promissores. Entre eles os que apresentam o grafeno como nanocarga, podem especialmente ser umas soluções economicamente viáveis, pois devido a todas as qualidades descritas anteriormente, conseguem produzir membranas seletivas, densas, com boa estabilidade térmica e química, boa resistência mecânica, em função de um comportamento pouco comum, se observado na escala molecular. A água permeia através de capilares formados por camadas bidimensionais de grafeno, pois causam baixa fricção em função de formar uma monocamada (AERTS *et al.*, 2006; MISHRA, RAMAPRABHU, 2011; NAIR *et al.*, 2012).

Membranas produzidas a partir de nanocompósitos poliméricos com poros assimétricos se mostram seletivas em relação à permeação. Estudos sugerem que existe uma hierarquia nas nanopartículas e que a regulação do teor relativo das mesmas pode produzir membranas multifuncionais. Entre essas nanopartículas utilizadas para otimizar as propriedades das membranas podemos destacar os óxidos metálicos, argilas, zeólitas, nanotubos de carbono, fulerenos (C_{60}) e o grafeno (CROCK *et al.,* 2013).

Há muitos anos a osmose inversa vem sendo utilizada para tratamento de água e dessalinização, porém as pressões necessárias para uma permeação economicamente viável são muito grandes. Desta forma, a nanofiltração tem se mostrado uma opção muito interessante, uma vez que ainda mantém boa seletividade e funciona com pressões menores (SANTOS JR, 2015; OTHMAN *et al*., 2010). Geralmente membranas comerciais anisotrópicas apresentam pele densa, que é responsável pela resistência ao transporte de partículas e pela seletividade, enquanto o suporte poroso aumenta a resistência mecânica da membrana (MIRANDA, 2015).

O poliuretano é utilizado para produção de membranas para filtração de água, incluindo águas residuais. Também tem sido utilizado para produção de membranas empregadas na separação de gases (MOUSAVI *et al.*, 2017; TAN, OBENDORF, 2007; WEIBEL *et al*, 2007).

2.6.3 Fenômeno de *fouling*

O tratamento da água, para os mais variados fins, tem sido um desafio cada vez maior, em parte pela disponibilidade dos recursos hídricos, em parte pela composição dos poluentes, onde são inclusos os químicos e biológicos. Essa composição tem se tornado cada vez mais abundante e complexa, principalmente em função do crescimento urbano e do aumento da industrialização.

Por outro lado, os padrões de potabilidade e a atividade regulatória têm se tornado mais rígidos. Desta forma, os processos de separação por membranas (PSM) para tratamento de água e efluentes tem crescido e ganhando destaque de relevância na atualidade como uma tecnologia de ponta (GAO *et al*., 2011; LAINÉ *et al*., 2000; MOTTA, 2010).

A utilização de membranas tem demonstrado ser uma alternativa promissora para tratamento da água vinda de fontes pouco convencionais, portanto não utilizada atualmente, ou ainda tratamento de efluentes, aumentando a possibilidade de aplicações e consequentemente sua importância. Outro atrativo é que esse tratamento pode ser compacto se comparado a outros processos convencionais.

Sua operação é simples e com alta capacidade de remover matéria orgânica, micro-organismos e turbidez (GAO *et al*., 2011; LAINÉ *et al*., 2000; MOTTA, 2010).

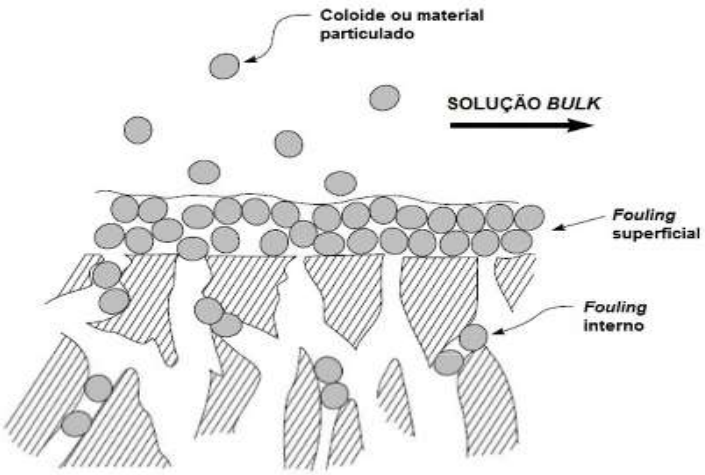
No entanto, um obstáculo para o crescimento substancial do PSM é o *fouling.* Quando este fenômeno ocorre, observa-se uma deposição e acumulação de sólidos que podem ter origem biológica (micro-organismos – *biofouling*), orgânica ou inorgânica (MOTTA, 2010).

Quando o *fouling* ocorre, há um aumento da pressão para que o fluxo permeado se mantenha, caso contrário, a vazão do permeado é reduzida, em função da redução do diâmetro dos poros. O aumento da pressão também diminui o tempo de vida útil da membrana e a qualidade do permeado (BAKER, 2004; MOTTA, 2010; MULDER, 1996).

As polissulfonas, por exemplo, apresentam boas propriedades mecânicas e térmicas, além de resistência química, que propiciam sua utilização como membrana, porém sofrem com as incrustações. Isso acaba sendo um fator limitante, reduzindo o desempenho da membrana, dependendo da aplicação. Essa incrustação ocorre principalmente pela adsorção de partículas dispersas sob a forma coloidal, tanto na superfície da membrana, quanto no interior dos poros, de acordo com a Figura 13. Quando esse fenômeno ocorre, há uma redução no tamanho dos poros, reduzindo o fluxo do permeado (BELFORT *et al*., 1994; GOOSEN *et al*, 2005; STREIT *et al*., 2006).

Alguns fatores podem influenciar nesse processo de incrustação, tais como: hidrofilicidade, interações eletrostáticas em função de cargas presentes nas superfícies do soluto e da membrana, diferenças na rugosidade ou lisura na superfície da membrana e interações tipo ligações de hidrogênio ou forças de Van der Waals que podem ocorrer entre soluto, solvente e membrana (BORIBUTH *et al*., 2009; PEZESHK, 2012; RANA, 2010; STREIT, 2011). *Fouling* coloidal é outra forma de incrustação possível na superfície da membrana. Os mais comuns em tratamento de água são: alumínio silicatos, óxidos ou hidróxidos de ferro ou ainda enxofre elementar (TANG, LECKEIE, 2010).

Figura 13 - Representação esquemática de *fouling* superficial e interno em membranas de ultrafiltração



Fonte: Adaptado de BAKER, 2004.

Uma forma de reduzir a formação de incrustações é aumentar a hidrofilicidade das membranas e dos seus poros. A água interage com essa superfície hidrofílica, formando uma camada de proteção, o que reduz a aderência de incrustantes (AHMAD, 2013). Se a membrana possuir uma superfície mais lisa, possibilita a uma menor deposição de material incrustante (STREIT, 2011; ZHAO, 2013). Alguns estudos apontam a retrolavagem como forma de minimizar os efeitos causados pelo fouling (WANG *et al*, 2007) . Há a possibilidade de um pré-tratamento como a ultrafiltração, para redução do *fouling* (NYSTRON, 1996).

A viscosidade também pode interferir no processo de incrustação, porém as dispersões trabalhadas durante a pesquisa desta Dissertação apresentaram diluição elevada, o que aproximou muito a viscosidade da dispersão à viscosidade da água.

2.6.4 Métodos de espalhamento para formação de membranas compostas

A formação de membranas tem desafiado a comunidade científica, já que para serem eficientes necessitam ser muito finas e mais homogêneas possíveis (BAKER, 1991; CARVALHO *et al*, 2001; PEREIRA, 1999). Algumas técnicas para preparação de membranas sintéticas têm sido utilizadas, tais como:

- **Membranas inorgânicas:** processos de sinterização e sol-gel.
- **Membranas porosas:** processos de inversão de fases, sinterização, estiramento e irradiação;
- **Membranas densas:** processos de extrusão, laminação, evaporação do solvente, sopro;
- **Membranas compostas:** processos de polimerização interfacial, exposição ao plasma, inversão de fases, recobrimento;

Como o escopo desta Dissertação foi a produção de membranas compostas, serão identificados métodos de produção deste tipo de membranas.

2.6.4.1 Recobrimento de membrana por uma solução diluída

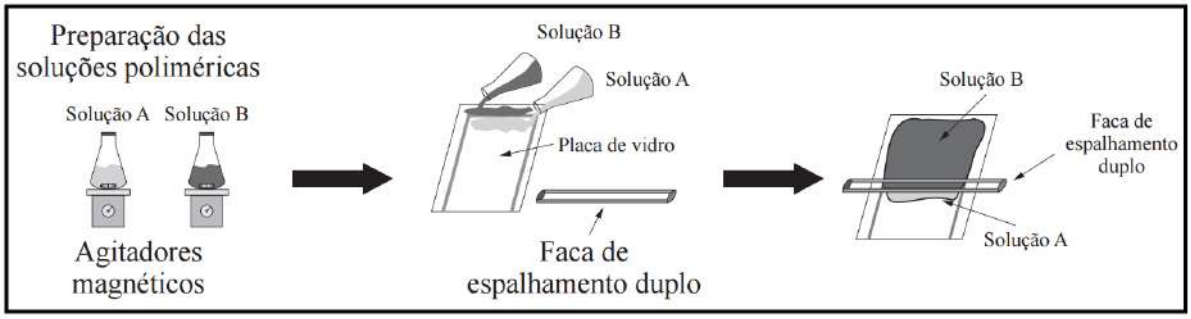
Utiliza-se um suporte anisotrópico, que pode ser produzido no próprio laboratório ou suporte comercial poroso aplicando um recobrimento inicialmente líquido sobre a face cujos poros são menores. Ao evaporar o solvente, haverá formação de uma pele densa sobre o suporte. Dois problemas são observados nesta etapa: como fazer esse recobrimento de forma homogênea e como evitar os defeitos na superfície densa (CARVALHO *et al*, 2001). O suporte poroso pode ser completamente imerso na solução ou simplesmente entrar em contato com a mesma, por um período de tempo a ser determinado para uma cobertura homogênea.

Para um recobrimento com espessura adequada, é comum a utilização de dispersões poliméricas da ordem de aproximadamente 5% m/m. Uma vaporização controlada do solvente é também uma forma importante para garantir um recobrimento homogêneo. Dependendo do suporte e o polímero utilizado, pode, durante a vaporização do solvente, haver reticulação entre as partes (BAKER, 2004; MULDER, 1991).

Uma forma utilizada nos últimos anos é o recobrimento feito com etapas sucessivas (multietapas) e desta forma os defeitos produzidos na etapa inicial para

fechamento dos poros podem ser reduzidos ou mesmo eliminados. Na literatura são descritas técnicas de recobrimento utilizando faca de espalhamento, ou conforme apresentado na Figura 14, a faca de espalhamento duplo (CARVALHO *et al*, 2001). Nesta técnica, suporte e pele densa são produzidas simultaneamente, tendo como vantagem um pequeno número de etapas, porém com limitações na aderência entre as duas camadas e na possibilidade de formação de camadas intermediárias e nas duas situações a permeação seria afetada (CARVALHO *et al*, 2001).

Figura 14 – Utilização da faca de espalhamento duplo para formação de membranas compostas

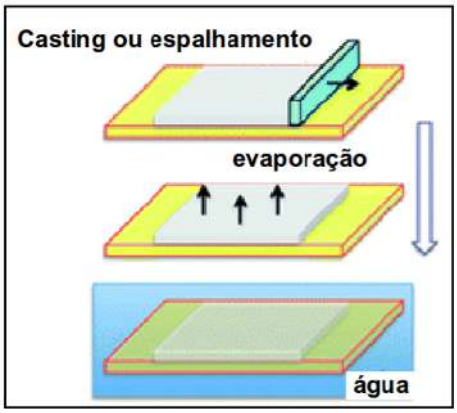


Fonte: Adaptado de CARVALHO *et al*, 2001.

Nesta técnica, a membrana produzida é submetida a um banho isotérmico (90º) por tempos variáveis. Esse banho visa minimizar os defeitos e reduzir o tamanho dos poros por ação do aumento da energia cinética das moléculas dos polímeros presentes na membrana (EGLER, 1984; LONSDALE, 1972; THÜRMER, 2010).

A técnica utilizando a faca espalhadora foi utilizada em trabalhos anteriores, inclusive do grupo de pesquisa (MIRANDA, 2015; SANTOS JR, 2016; WANG, 2011), como demonstrado na Figura 15, porém a espessura e a homogeneidade encontrada não foram ainda satisfatórias, apresentando pouca reprodutibilidade. Uma das dificuldades era a utilização de um espaçador entre a faca e a membrana que permitisse espessura fina o suficiente para permeação com vazão adequada e poros fechados o bastante para que a seletividade fosse interessante.

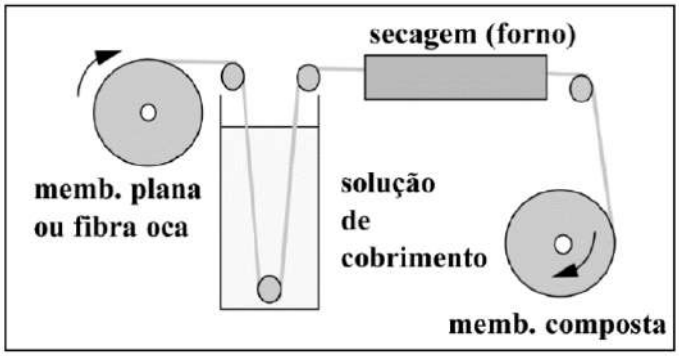
Figura 15 – Espalhamento utilizando faca espalhadora



Fonte: Adaptado de SANTOS JR, 2016.

Comercialmente esse tipo de recobrimento pode ser feito utilizando aparelho semelhante ao esquema demonstrado na Figura 16. A utilização desse método garante espessuras de pele densa na faixa de 0,5 a 2,0 µm. Um problema comum é a não aderência perfeita da pele densa ao suporte poroso (BAKER, 2004; MULDER, 1991). Algumas empresas que produzem e comercializam membranas preparadas com essa técnica são Monsanto, Sulzer, Filmtec, Dow Chemicals (HABERT, 2006).

Figura 16 – Esquema para recobrimento de membranas por imersão em solução diluída

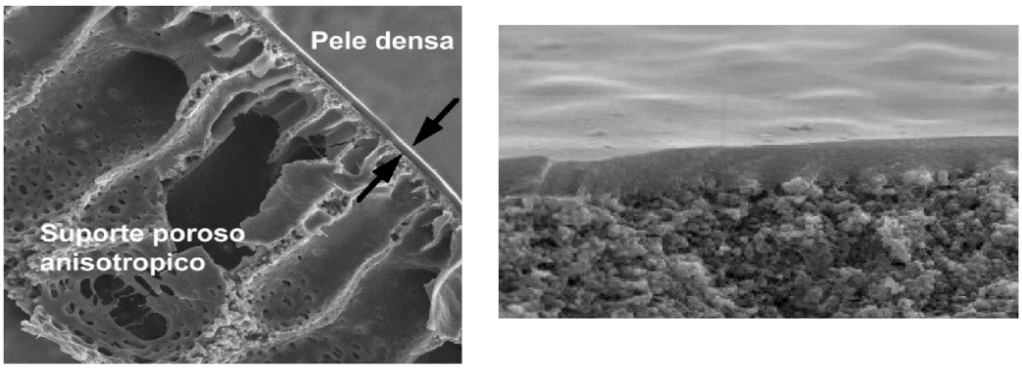


Fonte: Adaptado de HABERT *et al.,* 2006.

Na Figura 17, podem-se observar micrografias semelhantes às produzidas neste Trabalho, onde, por um corte transversal, verifica-se a membrana anisotrópica

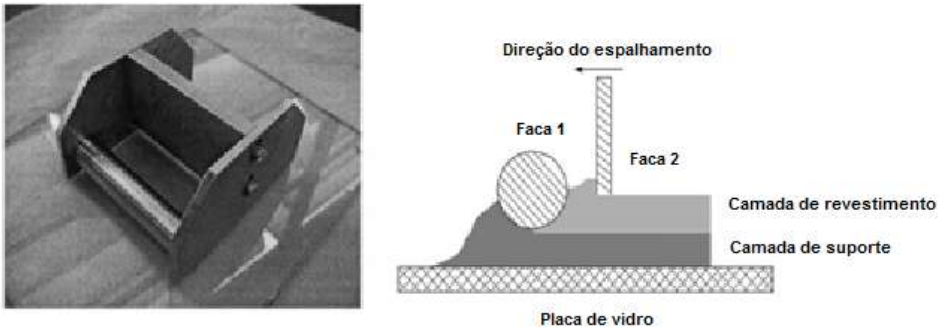
recoberta por uma pele polimérica. Essa pele densa é a principal responsável pela seletividade na separação (HABERT *et al.*, 2006; MARQUES *et al.*, 2013; TIRAFERRI *et al.*, 2011).

Figura 17 – Corte da seção transversal de uma membrana anisotrópica recoberta por pele densa polimérica



Fonte: Adaptado de HABERT *et al.,* 2006.

Há a descrição de uma faca espalhadora de espalhamento duplo, demonstrada na Figura 18, onde as facas estão configuradas para produzir suporte de polissulfona de 200 µm espessura e pele de sulfato de polietersulfona com espessura 50 µm. O movimento é feito manualmente, portanto sem controle de velocidade (HE *et al*, 2002).



Fonte: Adaptado de HE *et al*, 2002.

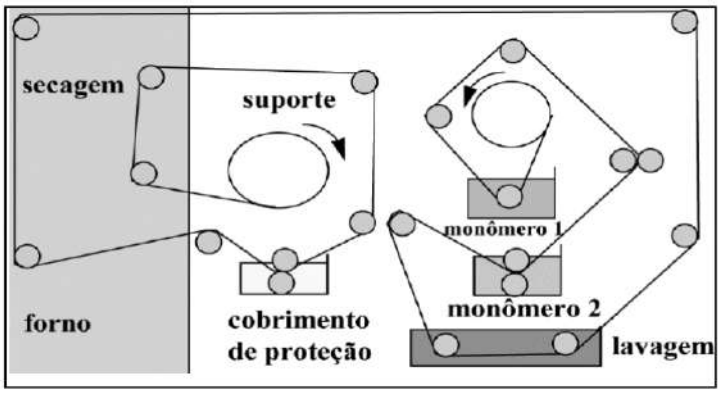
2.6.4.2 Polimerização interfacial

Essa técnica consiste em deixar em contato dois líquidos imiscíveis, onde se encontram os respectivos monômeros. A formação do polímero ocorre entre as duas fases. A taxa de transferência de massa entre as fases é um componente limitante para utilização desse método. Um suporte poroso fica em contato com um tensoativo, até que seus poros fiquem repletos dele. Em seguida esse suporte ficará em contato com as soluções contendo os respectivos monômeros, sendo o primeiro contato com a solução aquosa e seguido pela solução orgânica. Desta forma, a reação de formação da pele densa ocorrerá sobre o suporte (BAKER, 2004; LEITE *et al*, 2009; MULDER, 1991; RIBEIRO, 2009; THÜRMER, 2010).

Fatores como reatividade, concentração e solubilidade dos reagentes, além do tempo e da temperatura dos banhos são determinantes para que espessuras da pele densa sejam menores que 0,5 µm, mantendo boa homogeneidade. Muito importante também é a secagem controlada, normalmente em estufa a 50°C, por duas horas. As membranas produzidas por esse processo são mais comumente utilizadas para osmose inversa (BAKER, 2004; LEITE *et al*, 2009; MULDER, 1991; RIBEIRO, 2009; THÜRMER, 2010).

Na Figura 19 pode se observar um esquema para fabricação de membranas compostas por polimerização interfacial. O esquema é cíclico, permitindo vários banhos e com is erial formador da pele densa (HAE

Figura or



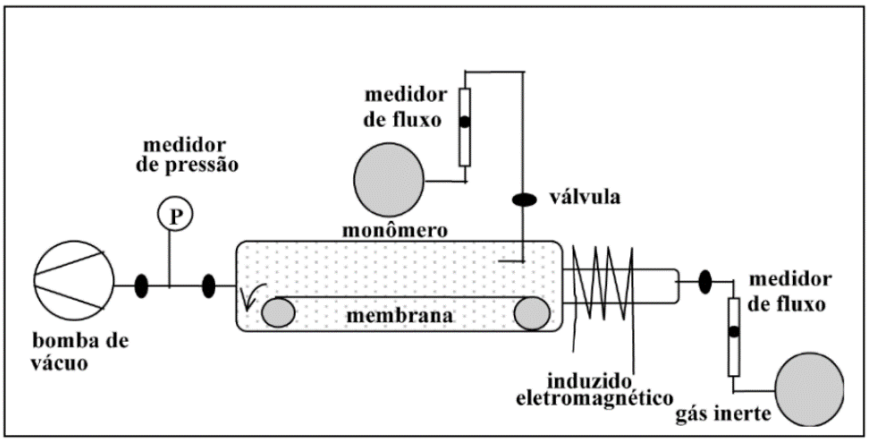
Fonte: Adaptado de HABERT *et al.*, 2006.

2.6.4.3 Polimerização por plasma

Inicialmente gera-se o plasma, onde partículas subatômicas se chocam por ação de um campo de alta energia, como o laser, por exemplo. O plasma pode agir de duas maneiras. A primeira causando uma decomposição química do suporte, havendo então uma recombinação dos radicais produzidos, formando então a pele densa.

A outra forma é uma polimerização de compostos na fase plasma e uma deposição em seguida. Um esquema sucinto está representado na Figura 20. Nos dois casos, uma limitação é a pouca reprodutibilidade, porém as espessuras da pele densa são muito pequenas, podendo chegar a 0,01 µm (HABERT *et al.*, 2006; LEITE *et al*, 2009; MULDER, 1991; THÜRMER, 2010).

Figura 20 - Esquema de formação de membrana composta feita a partir de polimerização por plasma



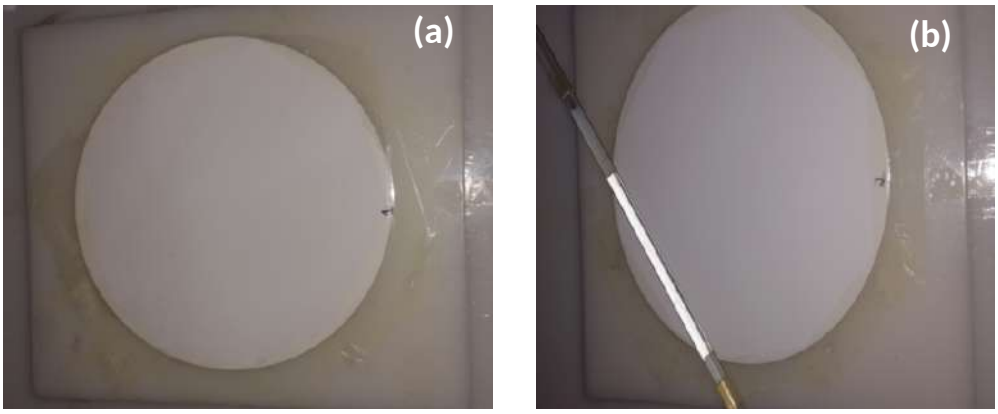
Fonte: Adaptado de HABERT *et al.*, 2006.

É importante ressaltar que pouco se descreve na literatura sobre aparelhos ou instrumentos capazes de fazer a deposição da pele densa sobre a membrana porosa, de forma simples e eficiente. Como se pode observar nos esquemas acima, são estruturas com certa complexidade e de maior porte. O desenvolvimento de um equipamento portátil, de fácil manejo e manutenção simples são, portanto, de grande interesse e utilidade para as pesquisas com membranas compostas.

2.6.4.4 Preparo da membrana composta utilizando a faca espalhadora

Inicialmente o preparo das membranas era feito com a utilização da técnica de *casting,* também conhecido pela técnica de espalhamento. Por essa técnica a membrana porosa era fixada em uma base nivelada. A dispersão era espalhada sobre o suporte poroso, na superfície cujos poros eram menores (lado brilhoso da membrana PES), com auxílio de uma faca espalhadora, formada por um bastão de vidro com um ressalto de fita adesiva, feito nas pontas do mesmo de modo a fixar a espessura da pele densa, segundo Figura 21. A secagem era feita à temperatura ambiente (SANTOS JR, 2016; MIRANDA, 2015).

Figura 21 – Preparo de membrana em suporte poroso



Legenda: (a) Afixado em placas de PE com fita adesiva; (b) Suporte e faca espalhadora (bastão de vidro com reentrância).
Fonte: MIRANDA, 2015.

O grupo de pesquisa, em trabalhos anteriores, não obteve sucesso desejado, em parte pela baixa reprodutibilidade e pela espessura inadequada obtida. Santos Jr (2016), ao final das suas pesquisas percebeu que tangenciar manualmente o suporte de PES na superfície da dispersão, produzia membranas de espessuras adequadas ao processo de filtração, o que não foi, na época, reportado em função da não reprodutibilidade do método.

Em adendo, são escassos os relatos sobre o desenvolvimento de aparatos de baixo custo e fácil manuseio voltado para o espalhamento homogêneo e reprodutível, com erro sistemático definido, da pele densa sobre o suporte poroso (SANTOS JR, 2016; MIRANDA, 2015).

3 METODOLOGIA

3.1 Materiais

3.1.1 Produtos químicos

Os compostos listados a seguir, utilizados durante os procedimentos experimentais, foram utilizados conforme recebidos.

- Cloreto de sódio cristal P.A., F. Maia.
- Cloreto de magnésio hexa-hidratado P.A., Isofar.
- Sulfato de magnésio hepta-hidratado P.A., Vetec.
- Bisfenol-A P.A., Sigma-Aldrich.
- Óxido de grafeno, recebido como doação da PUC RJ.

O suporte comercial consistiu de membrana de microfiltração comercial de poli(éter sulfona) (PES) – diâmetro 14,2 cm, anisotrópica, com tamanho de poros da ordem de 0,2μm, fabricada pela Merck–Milipore.

3.1.2. Dispersões aquosas à base de poli(uretano-ureia)s

As peles densas foram formadas pela aplicação de formulações previamente sintetizadas por Miranda em 2014 e 2015 aos suportes. A escolha das dispersões foi feita em função de ser a continuidade de uma pesquisa desenvolvida pelo grupo de pesquisa. As dispersões sem grafeno já haviam sido sintetizadas, porém só foram testadas com a utilização da faca espalhadora, mostrando-se promissoras. As dispersões com grafeno (C1OG e C2OG) já haviam sido sintetizadas e a B1OG foi sintetizada especificamente para este trabalho.

As dispersões aquosas foram à base de:

- polióis: polibutadieno líquido hidroxilado, com massa molar numérica média ($\overline{M}_n$¿ = 2.400 g.mol^{-1} (HTPB - 2400) e dois tipos de poli(glicol propilênico) (PPG), com $\overline{M}_n$ = 1.000 g.mol^{-1} (PPG - 1000) ou com $\overline{M}_n$ = 2.000 g.mol^{-1} (PPG - 2000).
- diol: ácido dimetilolpropiônico (DMPA) – emulsificante interno;
- trietilamina (TEA) - agente neutralizante;
- diisocianato de isoforona (IPDI);
- hidrazina: extensor de cadeia.

As dispersões foram sintetizadas mantendo-se fixos os seguintes parâmetros:

1. Razão (NCO/OH) = 3,0. Razão entre o número de equivalentes-grama de grupos isocianato (NCO), presentes no IPDI, e do total de equivalentes-grama de grupos hidroxilas (OH), presentes nos monômeros: Diol [DMPA] + Polióis [HTPB + PPG].
2. Proporção de HTPB em relação especificamente ao número total de equivalentes-grama de Polióis = 30%, ou seja, HTPB = 30% e PPG = 70%.
3. Sólidos totais ou teor de sólidos, fixado em 35%, no cálculo teórico.

O detalhamento e diferenças entre as formulações seguem abaixo e na Tabela 2 encontram-se dados comparativos de cada dispersão.

- **Dispersão B1** – Polióis: HTPB e PPG-1000, sem nanocarga.
- **Dispersão B1OG** – Adição de 0,05% m/m (em relação ao prepolímero) da nanocarga à base de grafeno hidroxilado.

Parâmetros reacionais (B1 e B1OG):

- Proporção de DMPA em relação ao número total de equivalentes-grama de compostos hidroxilados = 50%, ou seja, Diol [DMPA (50%)] + Polióis [HTPB + PPG (50%)].

- **Dispersão C1 -** Mesmos monômeros que a formulação B1.
- **Dispersão C1OG -** Mesma quantidade de nanocarga que na dispersão B1OG.

Parâmetros reacionais (C1 e C1OG) diferente das dispersões B1 e B1OG:

- Proporção de DMPA em relação ao número de equivalentes-grama totais de compostos hidroxilados: 70%, ou seja, Diol [DMPA (70%)] + Polióis [PPG + HTPB (30%)].

- **Dispersão C2 -** Polióis: HTPB e PPG-2000, sem nanocarga.
- **Dispersão C2OG -** Mesma quantidade de nanocarga que nas dispersões B1OG e C1OG.

Parâmetros reacionais análogos às dispersões C1 e C1OG:

Tabela 2 – Dados comparativos das dispersões utilizadas

	B1	B1 OG	C1	C1 OG	C2	C2 OG
R (NCO/OH) [(a)]			3,0			
DMPA [(b)]	50%	50%	70%	70%	70%	70%
HTPB [(c)]			30%			
PPG [(d)]	1000	1000	1000	1000	2000	2000
OG - hidroxilado	-	0,05%	-	0,05%	-	0,05%

(a) Razão entre o número de equivalentes-grama de grupos isocianato e de compostos hidroxilados: Diol + Polióis.
(b) Proporção em equivalentes-grama totais de compostos hidroxilados: Diol [DMPA (50%)] + Polióis [HTPB + PPG (50%)].
(c) Proporção em equivalentes-grama de polióis: Polióis [HTPB + PPG].
(d) Dados relativos à massa molar numérica média ($\overline{M}_n$¿ .

3.1.3 Equipamentos

Os seguintes equipamentos foram utilizados nos experimentos desta Dissertação:

- Aparelho para espalhamento das dispersões sobre a membrana comercial (protótipo desenvolvido para esta Dissertação – em fase de patente).
- Balança analítica Sartorius, modelo PB221S.
- Condutivímetro Sanxin, modelo DDS-11C Condutctivity Meter.
- Espectrofotômetro HACH UV - VIS, modelo DR -5000.
- Espectrofotômetro AGILENT UV - VIS, modelo HP 8453.
- Microscópio eletrônico de varredura (SEM) JEOL JSM, modelo 6701-F, acessório para espectroscopia de energia dispersiva de raios-X Ultra Dry Thermo Scientific, metalizador Gressington 108.
- Sistema de osmose inversa, com sistema de filtração tangencial, PAM Membranas Seletivas.

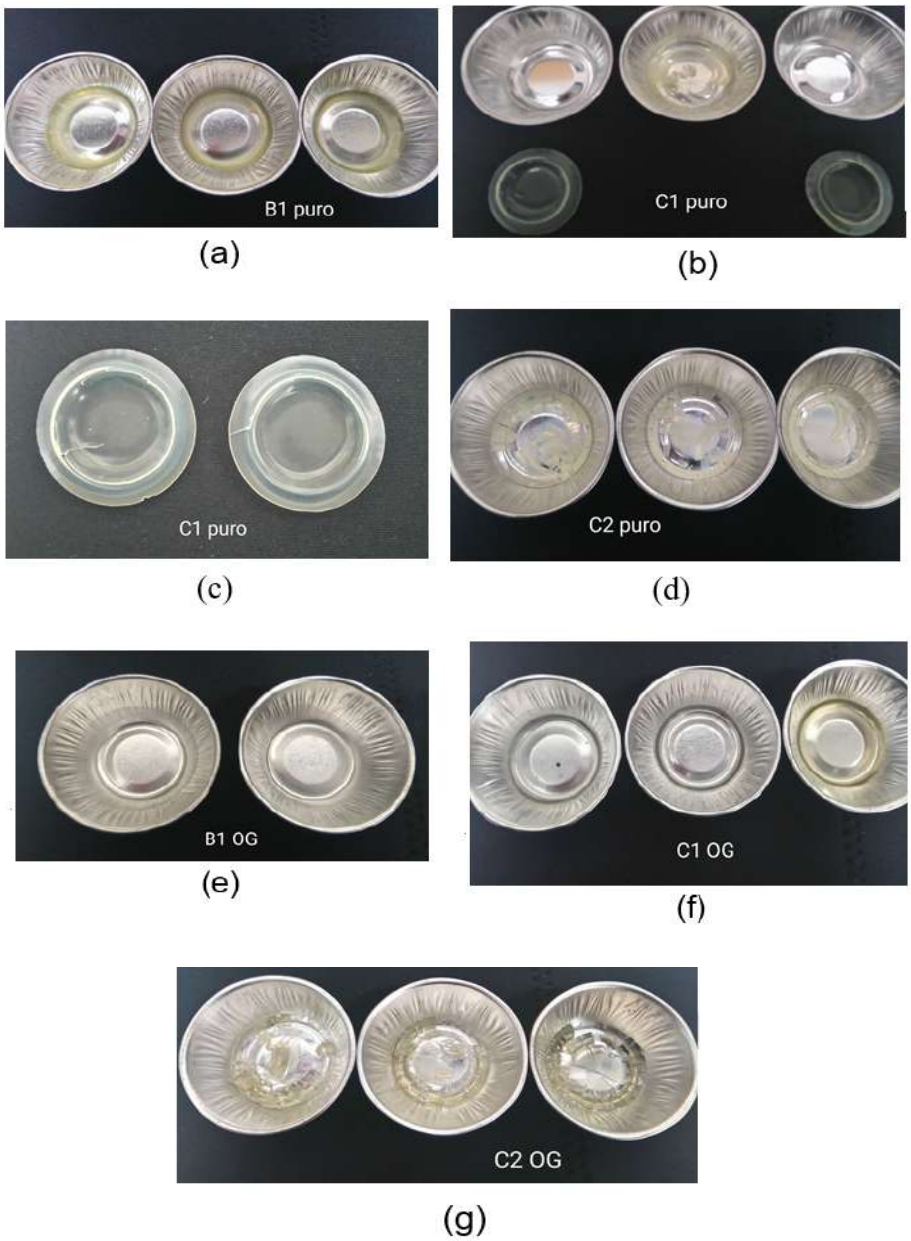
3.2 Métodos

3.2.1 Determinação do teor de sólidos e diluição

Realizou-se a determinação do teor de sólidos real de cada dispersão original, cujo teor de sólidos teórico era de aproximadamente 35%, observada na Figura 21, assim como os cálculos, segundo ASTM D2834-72 (adaptado), de acordo com trabalhos realizados anteriormente (DELPECH, 1996; SANTOS JR, 2016). Foram medidos 2 mL de cada dispersão e em seguida determinada a massa da dispersão por diferença. Os recipientes foram deixados em temperatura ambiente até secagem completa. O teor de sólidos resultante foi determinado e em seguida foram feitas

diluições das dispersões de forma a obter concentrações 5% m/v e 2,5% m/v. Os aspectos das dispersões após a evaporação do solvente estão demonstrados na Figura 22.

Figura 22 – Determinação do teor de sólidos e aspecto das dispersões após evaporação do solvente



Legenda: (a) B1 puro; (b) C1 puro; (c) C1 puro desmoldado; (d) C2 puro; (e) B1 OG; (f) C1 OG; (g) C2 OG.
Fonte: O autor, 2017.

3.2.2 Preparo das membranas compostas com a utilização do aparelho portátil

Com foco em aprimorar ainda mais os resultados promissores obtidos anteriormente pelo grupo (MIRANDA, 2015; SANTOS JR, 2016), foi desenvolvido um aparelho portátil para o espalhamento da dispersão polimérica para produção da pele densa. Esse aparato é capaz de reproduzir o movimento tangencial testado, com a possibilidade de determinação de erro experimental. A membrana foi presa por uma garra, tipo jacaré, em um suporte móvel, semelhante a um carrinho, e puxada por um motor, com velocidade controlada e constante. Esse movimento faz as membranas comerciais deslizarem sobre a superfície da dispersão, de tal forma que ela apenas tangencia o líquido, que se encontra em um recipiente (cuba) de vidro. O protótipo deste aparelho é demonstrado na Figura 23.

Figura 23 – Protótipo de aparelho portátil para espalhamento de dispersão (continua)

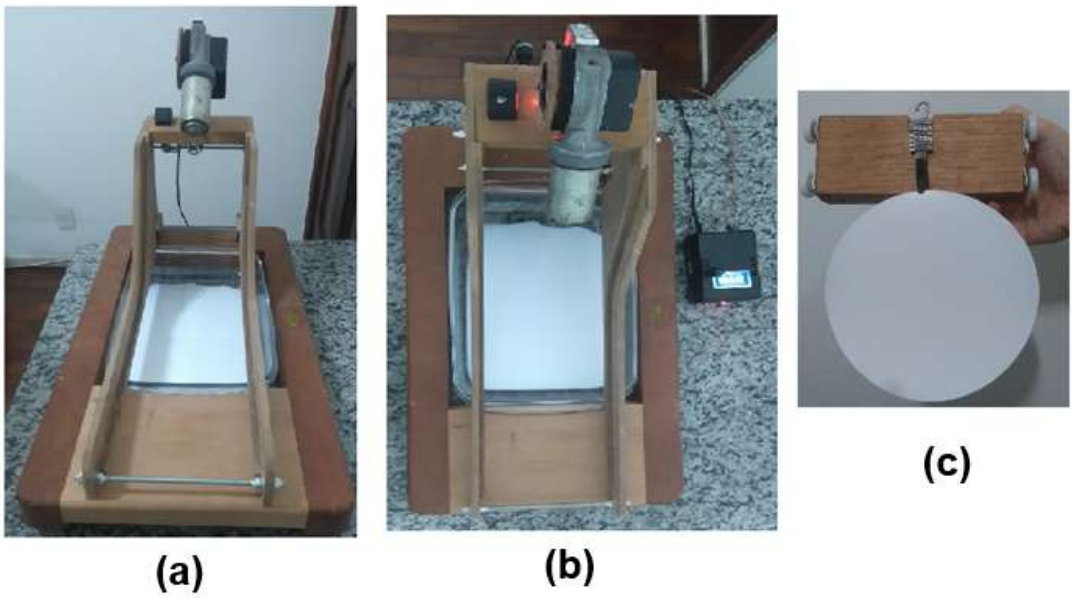
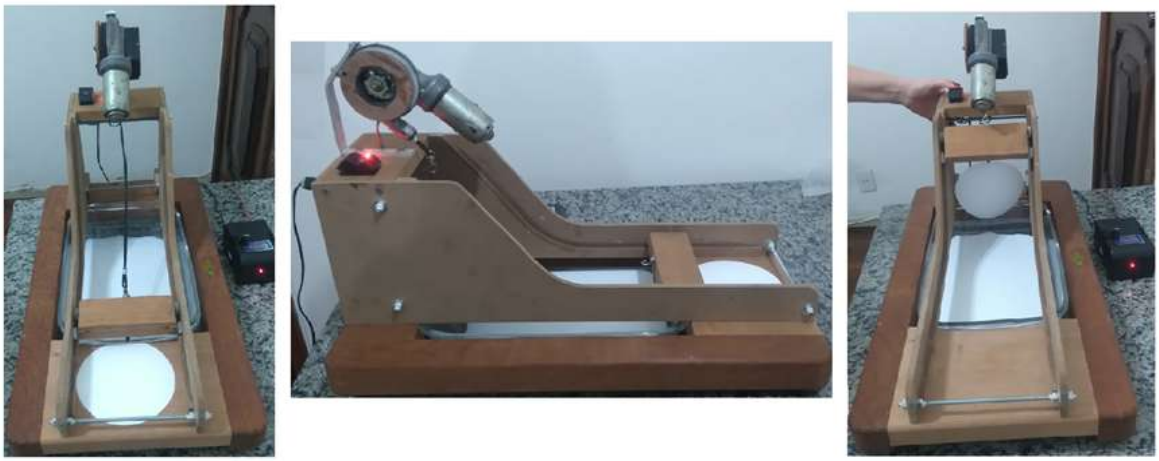


Figura 23 – Protótipo de aparelho portátil para espalhamento de dispersão (continuação)



(d) (e) (f)

Legenda: (a) vista frontal; (b) vista superior; (c) suporte móvel com membrana; (d) vista frontal com membrana presa; (e) vista lateral; (f) vista frontal após a passagem da membrana pela dispersão.
Fonte: O autor, 2017.

As dimensões do protótipo são: 64 cm de comprimento, 35 cm de largura e 45 cm de altura, da base até o ponto mais alto do motor. O peso é de aproximadamente 8 kg, com a cuba de vidro inclusa. A base é feita de madeira e MDF. O carro, também de madeira, corre por canaletas, onde são encaixadas as rodas plásticas, do tipo usado como corrediça de gavetas. A fonte elétrica é de 12V e 5A, com regulagem de corrente adaptada para variação contínua de velocidade. A cuba de vidro utilizada é do tipo refratária, marca Marinex código 6536, capacidade de 2,9L. Os pés da base são reguláveis. Ainda na base pode se observar dois níveis, um no comprimento e outro na largura, sendo possível ajuste de inclinação.

O suporte (parte superior do aparelho) onde o carro desliza, assim como a cuba de vidro é desmontável em relação à base de madeira. Dessa forma, a cuba pode ser retirada para limpeza. O motor que serve como guincho para o carro, foi adaptado a partir de uma antena de automóvel. A garra tipo jacaré é a mesma utilizada em eletroeletrônica e foi presa a uma corrente de aço inox, adaptada de uma pulseira de relógio, de modo a ter flexibilidade sem que ela gire lateralmente, o

que inviabilizaria a utilização da membrana, pois a dispersão poderia umedecer a face porosa e ela perderia a sua utilidade.

O material da base poderia também ser fabricado com aço inox, fibra de vidro, resina ou outros materiais mais leves e que se adaptem ao tipo de dispersão utilizado. A cuba de vidro ainda é uma boa opção uma vez que as dispersões poliméricas de poliuretanos costumam aderir em vários tipos de material. No caso de outros polímeros, pode-se testar outro material, não aderente para a formação da cuba, que seja compatível com o polímero escolhido.

A secagem das membranas compostas foi realizada sob temperatura ambiente por 7 dias, na posição horizontal em superfície nivelada. Após secagem, foram guardadas em sacos de polietileno e protegidas por papel que protegia a membrana comercial, até sua utilização.

3.2.3 Ensaios para caracterização das membranas compostas

3.2.3.1 Determinação da espessura da membrana

A determinação da espessura das membranas compostas foi realizada utilizando recortes transversais da membrana, após fratura com nitrogênio líquido, durante as análises feitas por microscopia eletrônica de varredura.

3.2.3.2 Determinação da morfologia das membranas compostas

Pequenos recortes no centro e próximos da extremidade das membranas compostas, após secagem, foram colocados no suporte apropriado do microscópio eletrônico de varredura, conforme Figura 24, para análise da frente e do verso das mesmas. De forma semelhante, os cortes transversais das mesmas, após fratura com nitrogênio líquido, também foram colocados no suporte apropriado.

Figura 24 - Suporte metálico contendo a superfície superior (F) e superfície inferior da membrana, previamente metalizado com ouro

Fonte: MIRANDA, 2015.

Todas as amostras foram metalizadas com uma camada delgada de ouro e analisadas no microscópio eletrônico de varredura (SEM), demonstrado na Figura 25.

Figura 25 - Microscópio eletrônico de varredura (JEOL JSM)

Fonte: O autor, 2017.

A formação da imagem ocorre a partir da interação que ocorre entre o feixe de elétrons lançados pelo microscópio e a superfície metalizada da amostra. A voltagem utilizada foi 5 kV e os aumentos foram de 200, 500 e 2000 vezes.

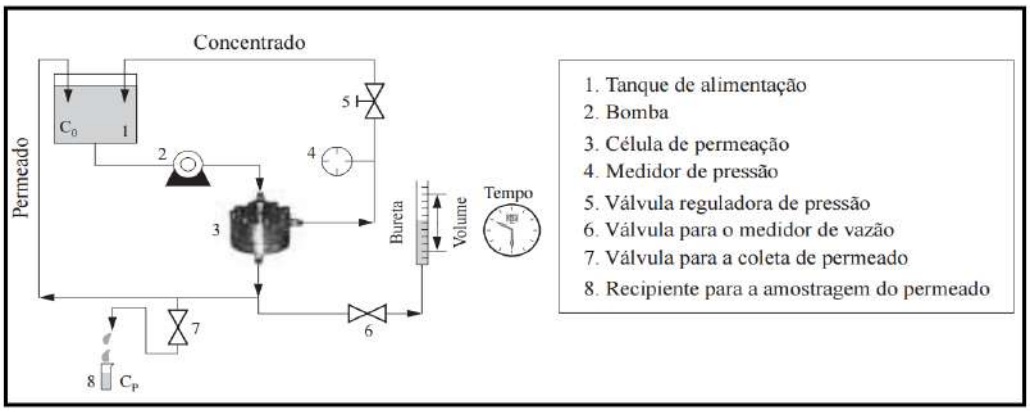
Com essa análise foi possível determinar a espessura da pele densa, sua integridade, homogeneidade bem como a manutenção dos poros da membrana comercial usada como suporte, após o espalhamento da dispersão polimérica.

3.2.3.3 Compactação das membranas compostas

Antes de serem utilizadas as membranas devem ser compactadas, uma vez que o material polimérico sofre inchamento quando úmido, além da compactação que ocorre a partir da pressão exercida. Desta forma o fluxo de permeado se altera com o passar do tempo.

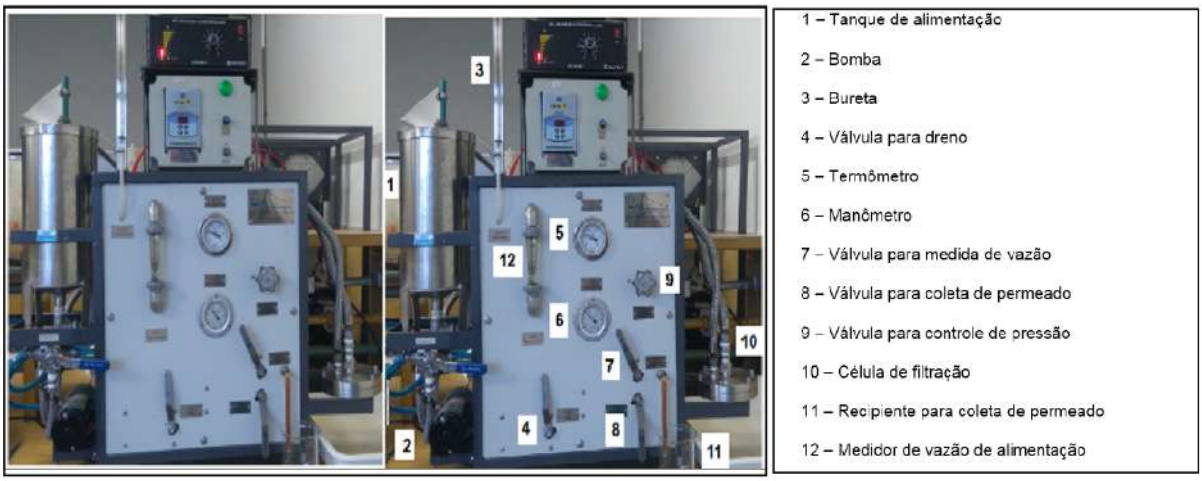
A compactação das membranas foi realizada à pressão constante de 8 bar, com vazão de alimentação de 1L/min, à temperatura de 25ºC. Medidas de vazão foram feitas a cada 10 minutos até que se tornassem constantes e os valores obtidos foram plotados num gráfico de fluxo de permeado x tempo. Na Figura 26 observa-se um esquema simplificado do sistema de filtração utilizado durante os ensaios de compactação e de permeação. Na Figura 27 encontra-se o sistema de filtração utilizado tanto na compactação das membranas, quanto na determinação da permeação hidráulica e na rejeição salina. A célula de filtração em detalhes, fechada e aberta com a membrana posicionada, está demonstrada na Figura 28.

Figura 26 - Representação simplificada do sistema de filtração tangencial



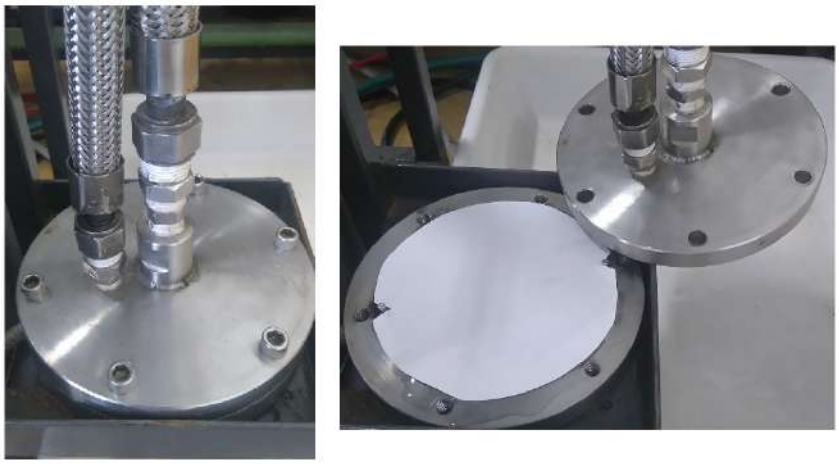
Fonte: Adaptado de RODRIGUES *et al*, 2003.

Figura 27 - Sistema de filtração tangencial



Fonte: O autor, 2017.

Figura 28 – Célula de filtração em detalhes, fechada e aberta, com a membrana já acomodada no local adequado



Fonte: O autor, 2017.

3.2.3.4 Determinação da permeabilidade hidráulica das membranas compostas

Pode-se definir permeabilidade hidráulica (Lp) como medida da capacidade de permeação de uma membrana à água pura. Sua unidade relaciona o volume permeado por unidade de pressão aplicada ao sistema e de área superficial da membrana. Os valores encontrados são plotados num gráfico cujas coordenadas são o fluxo permeado e a pressão aplicada ao sistema. O coeficiente linear da reta obtida é a permeabilidade hidráulica (MELO *et al.,* 2004).

A permeabilidade hidráulica de cada membrana foi determinada logo após a compactação, inicialmente à uma pressão constante de 8 bar, e alimentação cujo fluxo era de 1 L/h, a temperatura de 25°C, assim como todo o processo de compactação. Em seguida, novas medidas foram realizadas, variando-se a pressão para 6, 4, e 2 bar. Utilizou-se água destilada para os ensaios. A escolha por iniciar os experimentos com uma pressão mais elevada é justificada, pois nessas condições a compactação tende a ser maior.

Os valores obtidos foram plotados num gráfico fluxo ($L/h.m^2$) x pressão (bar), segundo descrição acima. Nesta etapa, foram utilizadas todas as dispersões (B1,

C1, C2, B1OG, C12OG, C2OG) em triplicata, sendo realizadas com três membranas preparadas a partir de cada dispersão, nas concentrações 2,5% e 5,0% m/v.

Para a determinação do erro intrínseco do aparelho, foram escolhidas as dispersões que, inicialmente, apresentaram resultados mais promissores e foram preparadas oito membranas de cada uma delas. Todas foram submetidas ao mesmo procedimento descrito anteriormente.

3.2.3.5 Determinação da rejeição salina das membranas compostas

Os ensaios de rejeição salina devem ser feitos após a membrana ter sido compactada. Para que sejam realizados, é necessário que se prepare uma solução de concentração conhecida do soluto, estipulada segundo interesse da aplicação posterior da membrana. Essa solução, considerada concentrada, é utilizada no fluxo de alimentação do sistema de filtração.

A diferença entre a concentração da solução inicial (antes da permeação) e a concentração do permeado, dividida pela concentração da solução inicial é chamada de coeficiente de rejeição ou retenção nominal. Pode se expressar esse coeficiente percentualmente, segundo a Equação 1 (STREIT, 2011).

$$\mathbf{R\ (\%) = [(C_A - C_P) / C_A] \times 100} \qquad (1)$$

Onde:

C_A – Condutividade ou concentração do soluto no fluxo de alimentação.

C_P – Condutividade ou concentração do soluto no fluxo permeado.

Os sais utilizados foram NaCl, $MgCl_2$ e $MgSO_4$, todos na concentração de 1g/L. A escolha dessas concentrações foi feita para que fosse possível a comparação com trabalhos realizados pelo grupo de Pesquisa.

O ensaio foi realizado sob pressões constante de 8 bar, com vazão de alimentação constante de 1 L/h e temperatura ambiente.

Na troca de um sal para outro foi efetuada lavagem criteriosa do sistema de filtração, incluindo a lavagem das membranas, que foram realizadas junto com a

lavagem do sistema. A água destilada era passada no sistema tantas vezes quantas fossem necessárias até que a água de refluxo do sistema tivesse condutividade elétrica próxima à da água destilada, em torno de 4,0μS/cm, garantindo assim um sistema sem contaminantes e prontos para receber a nova solução.

3.2.3.6 Determinação da remoção do bisfenol-A

O mesmo procedimento de limpeza do sistema citado no item 4.2.3.5 foi realizado antes do ensaio da remoção do bisfenol-A.

Para determinar a remoção do bisfenol-A, preparou-se uma solução de concentração 10mg/L. A solução foi colocada no sistema de filtração, sendo coletadas 4 amostras de 10 mL de permeado para cada membrana. O ensaio foi realizado em pressão constante de 8 bar, em temperatura ambiente de 25°C. O cálculo do percentual de remoção foi realizado segundo Equação 1.

3.2.3.7 Determinação da concentração de bisfenol-A no permeado

Foi preparada uma solução estoque de concentração 40 mg/L. A partir dessa solução foram produzidos 6 padrões de concentrações 20 a 0,6 mg/L, a fim de fazer a curva de calibração para análise do BPA no espectrofotômetro UV/VIS, em comprimento de onda único (276 nm), utilizando cubeta de quartzo 1 mm. A concentração das amostras do permeado foram determinadas sob as mesmas condições da curva de calibração (DÂAS, 2010; DONG *et al*, 2010). As determinações quantitativas por espectrofotômetro UV/VIS são baseadas na Lei de Lambert Beer. Esta lei relaciona absorção de um feixe de radiação monocromática com a concentração deste mesmo componente, sendo diretamente proporcional quando a faixa de absorção está abaixo de 1,0 (TAKAHASHI, 1996).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização das dispersões

As dispersões B1, C1 e C2 apresentaram estabilidade frente à sedimentação, ou seja, não apresentaram depósito no fundo. No entanto, as dispersões C1OG e C2OG apresentaram um sedimento negro, provavelmente de grafeno, conforme pode ser observado na Figura 29. Nas dispersões C1OG e C2OG o depósito escuro foi desprezado tanto para a determinação do teor de sólidos, quanto para as diluições.

Observando-se que a principal diferença entre as dispersões B1 e C1/C2 é o teor de DMPA, maior nas dispersões C que na dispersão B e a principal diferença entre C1 e C2 é a massa molar média do poliol PPG.

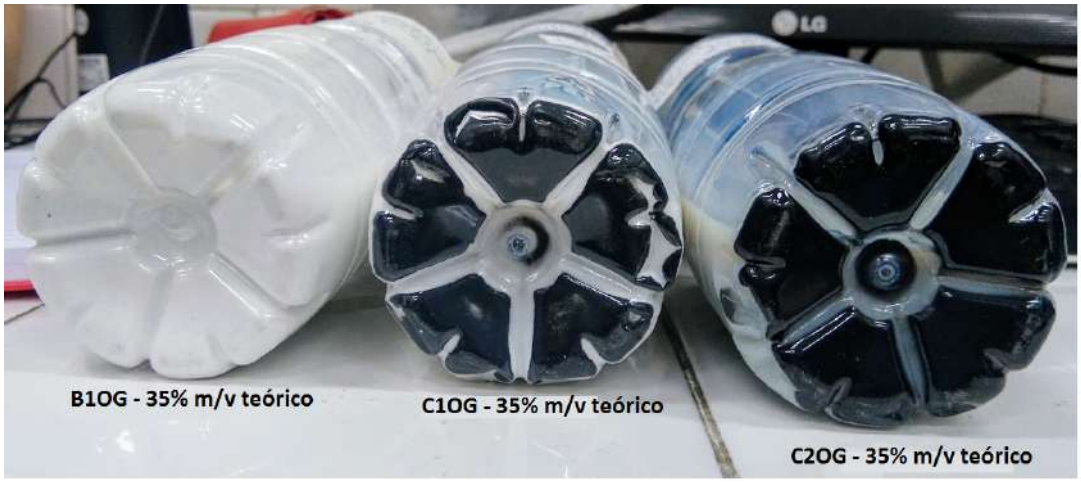
Na dispersão B1OG (Figura 29) não se observa esse sedimento negro, porém a dispersão inteira apresenta-se como uma suspensão, havendo grande quantidade de depósito branco no fundo do recipiente. Esse mesmo depósito branco é visto nas diluições. O sobrenadante é um líquido leitoso branco translúcido e nitidamente o teor de sólidos na superfície é menor que no fundo do recipiente.

Seria necessário um maior número de experimentos na execução da síntese para melhorar a estabilização do grafeno nas dispersões B1OG, C1OG e C2OG, evitando a presença dos depósitos observados.

Apesar de as dispersões com nanocarga não apresentarem grande estabilidade frente à sedimentação, decidiu-se por dar continuidade à produção da pele densa, com análise de microscopia eletrônica de varredura (SEM) e testes preliminares de compactação.

Como o foco principal foi verificar a validade do método de espalhamento (*casting*) com a utilização do aparato portátil, esses testes aumentaram o volume de dados para a confirmação da reprodutibilidade do método.

Figura 29 – Foto das dispersões originais dos nanocompósitos, B1OG, C1OG e C2OG



Nas dispersões B1, C1 e C2, a determinação do teor de sólidos e as diluições foram feitas após rápida agitação da dispersão dentro do recipiente, apesar de não haver depósito visível. Esse procedimento foi adotado devido ao tempo que as dispersões estavam estocadas (16 meses). Havia a possibilidade da ação da gravidade ter causado diferença de concentração entre a superfície e o fundo do recipiente. As dispersões diluídas ficam estocadas em temperatura ambiente até sua utilização.

Apenas a dispersão B1OG necessitou de agitação manual do recipiente antes da retirada de cada alíquota para a determinação do teor de sólidos e para as diluições, pois assim que a mesma era deixada em repouso, o depósito branco se formava no fundo do recipiente.

Apesar de não terem sido sintetizadas durante este trabalho, há um detalhe na síntese das dispersões B e C com óxido de grafeno que as diferenciam. Nas dispersões C1 e C2 o óxido de grafeno foi adicionado durante o preparo do prepolímero. Já na dispersão B1, a adição de óxido de grafeno foi realizada 24 horas antes, primeiro disperso no PPG, por 12h com agitação constante, agitador magnético, em temperatura ambiente e só então essa mistura entra na preparação do prepolímero correspondente. Essa modificação na síntese pode justificar a sedimentação ter sido diferente para as dispersões C1/C2 e B1.

A determinação do teor de sólidos experimental foi realizada em triplicata, sendo a média de cada dispersão apresentada na Tabela 3. A partir desses valores

foram preparadas dispersões com concentrações iguais a 2,5% e 5 % m/v para os sistemas **B1, B1OG, C1, C1OG, C2 e C2OG.**

Tabela 3 – Média dos teores de sólidos das dispersões antes das diluições

Dispersão	Média do teor de sólidos (% m/v)
B1	30,7
B1OG	18,5
C1	30,6
C1OG	19,8
C2	32,0
C2OG	23,3

Na Tabela 3, observa-se uma pequena redução no teor de sólidos das dispersões sem nanocarga (WPU) em relação ao teor teórico de 35%. No entanto, a perda de sólidos foi mais expressiva nas dispersões com nanocarga (NWPU). Isso pode ser consequência da pouca estabilização destas dispersões frente à sedimentação, conforme discutido anteriormente.

Mesmo com as diferenças no teor de sólidos nas amostras originais, após as diluições, todas as dispersões (WPU e NWPU) apresentaram as mesmas concentrações, fixadas em 2,5% ou 5% m/v. Isso possibilitou a comparação entre o desempenho de cada sistema na formação da pele densa e nos ensaios de permeação.

O aspecto de cada dispersão após a evaporação do dispersante está descrito na Tabela 4 e pode ser observado na Figura 22, no item 4.2.1. Os filmes formados pelas dispersões que apresentavam menor teor de sólidos (B1OG e C1OG) foram finos a ponto de serem quase imperceptíveis.

Tabela 4 – Aspecto das dispersões B_1, B_1OG, C_1, C_1OG, C_2 e C_2OG após a evaporação do agente dispersante

Dispersão	**Aspecto**

B1	Filme íntegro, translúcido, adere fortemente ao alumínio.
B1OG	Filme íntegro, homogêneo, adere fortemente ao alumínio.
C1	Filme íntegro, homogêneo, quebradiço, translúcido, não adere ao alumínio.
C1OG	Filme íntegro, homogêneo, adere fortemente ao alumínio.
C2	Aspecto craquelado, quebradiço, translúcido, adere parcialmente ao alumínio.
C2OG	Aspecto craquelado, quebradiço, translúcido, não adere ao alumínio.

As dispersões que apresentam, em sua formulação, PPG 1000 formaram filmes íntegros (Série 1). As formulações sintetizadas com PPG 2000 (Série 2) produziram filmes com aspecto craquelado. É possível que o aumento da cadeia do PPG, associada à presença do segmento de HTPB, tenha aumentado o caráter apolar dos domínios flexíveis, sugerindo maior incompatibilidade com os domínios rígidos, provocando uma maior rigidez na amostra, como um todo (ALVES, 1999; DING, *et al*., 1992; GARCIA, 2010; MAGALHÃES, 2007).

4.2 Caracterização das membranas

A formação das membranas compostas assim como a homogeneidade superficial e espessura da respectiva pele densa, aplicada sobre o suporte comercial foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura (SEM).

4.2.1 Micrografias das superfícies superiores das membranas compostas

As micrografias das membranas, apresentadas nas Figuras 30 a 42, indicam que o aparelho aplicador foi capaz de conferir um recobrimento homogêneo e fino da pele densa no suporte. As diferenças em termos de recobrimento foram aparentemente influenciadas pelas características próprias de cada dispersão utilizada.

O suporte poroso comercial apresenta um aspecto ligeiramente rugoso, com reentrâncias, branco e sem brilho do lado onde os poros são menores (frente) e brancos discretamente porosos no verso. Após a aplicação das dispersões a superfície inferior de todas as membranas produzidas se manteve sem alterações. A frente das membranas recobertas pelas dispersões B1/B1OG e C2/C1OG ganharam um recobrimento brilhoso e homogêneo a olho nu, enquanto na C1 o aspecto ficou heterogêneo e opaco e a dispersão C1OG, apresentou recobrimento visivelmente homogêneo.

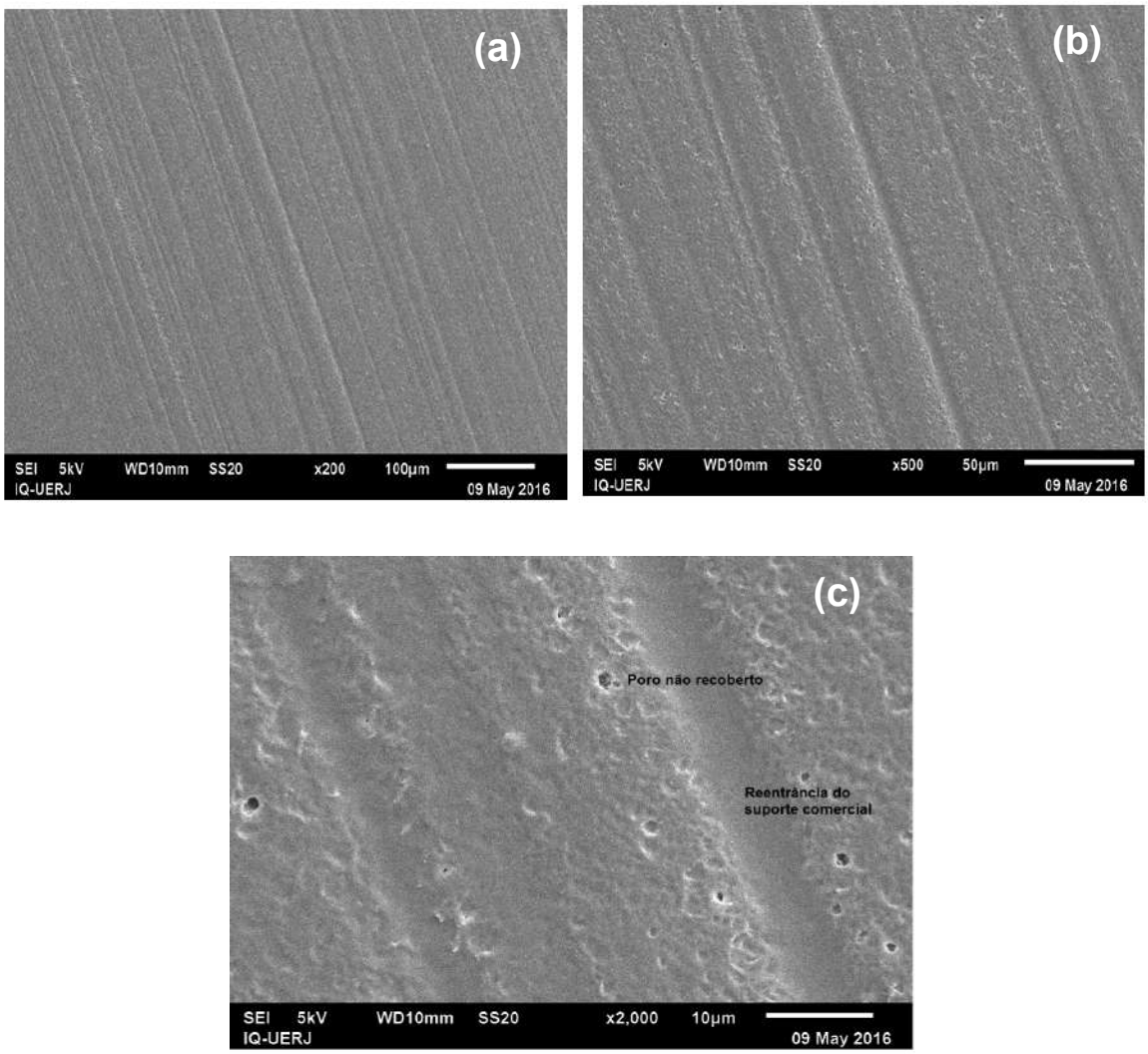
Todas as dispersões apresentam razão NCO/OH igual a 3,0. Nesta razão o teor de ligações uretânicas e urêicas, que fazem parte do domínio rígido, é consideravelmente alto, com isso o empacotamento entre as cadeias tende a ficar mais eficiente. Porém, se houver rigidez demasiada a pele densa pode ficar quebradiça deixando o suporte poroso em evidência. No caso de um maior empacotamento sem rachaduras no filme formado, pode ocorrer dificuldade e até mesmo não ocorrer a permeação (COUTINHO *et al.*, 2002; SANTOS, CLARO NETO, 2015). A razão NCO/OH alta também aumenta a resistência química do material, reduzindo um possível desgaste da membrana durante a permeação em função de ataque dos micropoluentes presentes na água a ser tratada.

A adição de HTPB, que faz parte dos domínios flexíveis junto com o PPG, permite certa elasticidade ao polímero, sem que haja prejuízo na resistência mecânica do mesmo, o que aumentaria a durabilidade da membrana e boa resistência à pressão. (Coutinho *et al.*, 2000, 2002, 2004; Magalhães *et al.*, 2007).

As membranas compostas que possuírem pele densa com um bom equilíbrio entre os domínios rígidos e flexíveis terão maior tendência a melhores resultados nos ensaios de permeação.

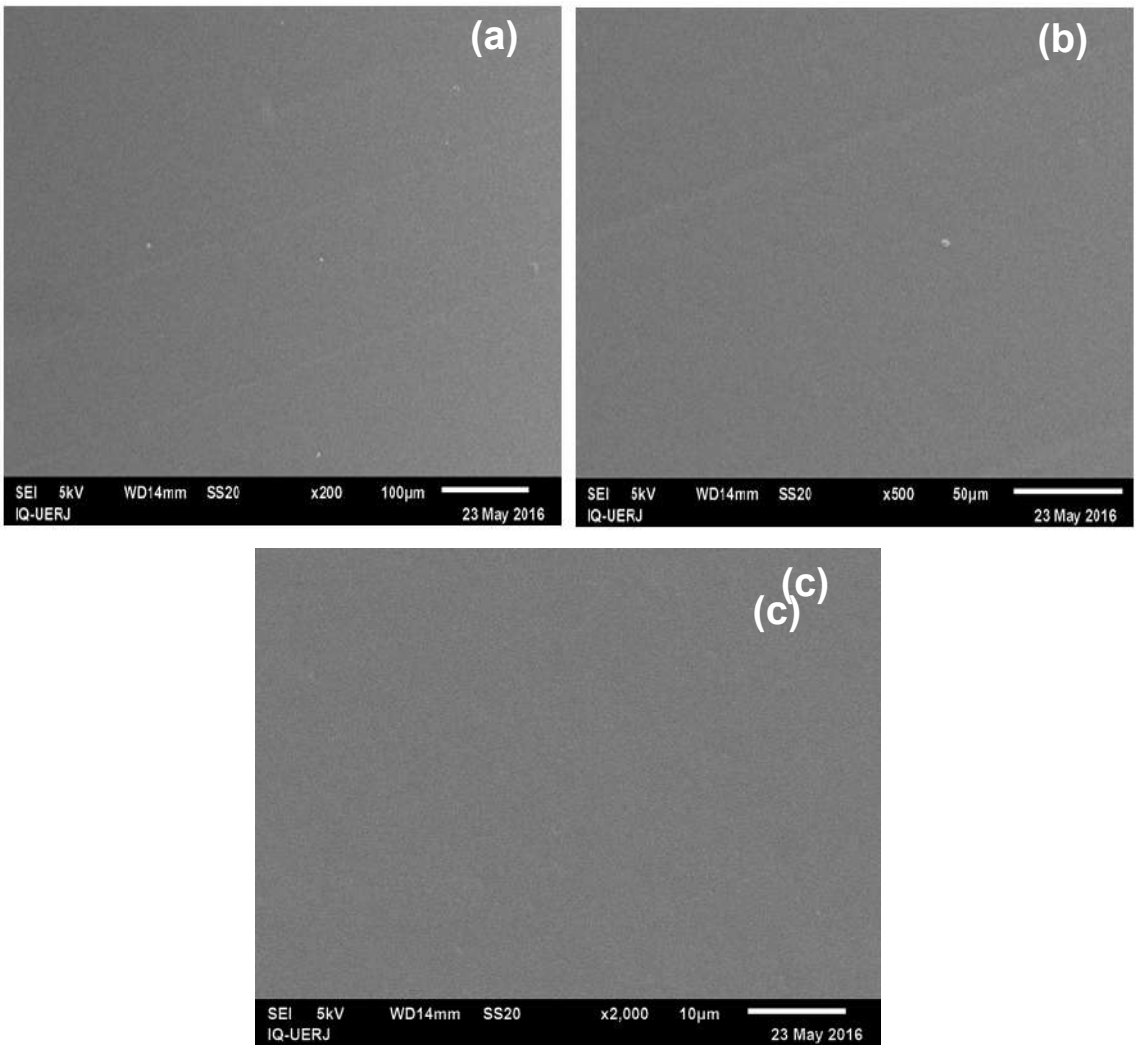
As Figuras 30 e 31 mostram micrografias das membranas compostas com pele densa feita a partir da dispersão B1 nas concentrações de 2,5% m/v e 5% m/v. Em algumas micrografias, é possível ver os poros sem recobrimento, o que diminui a seletividade desejada.

Figura 30 - Micrografia da membrana composta com pele densa produzida com dispersão B1 – 2,5% m/v



Legenda: (a) aumento de 200 vezes, (b) aumento de 500 vezes e (c) aumento de 2000 vezes – superfície superior.
Fonte: O autor, 2017.

Figura 31 - Micrografia da membrana composta com pele densa produzida com dispersão B1 - 5% m/v



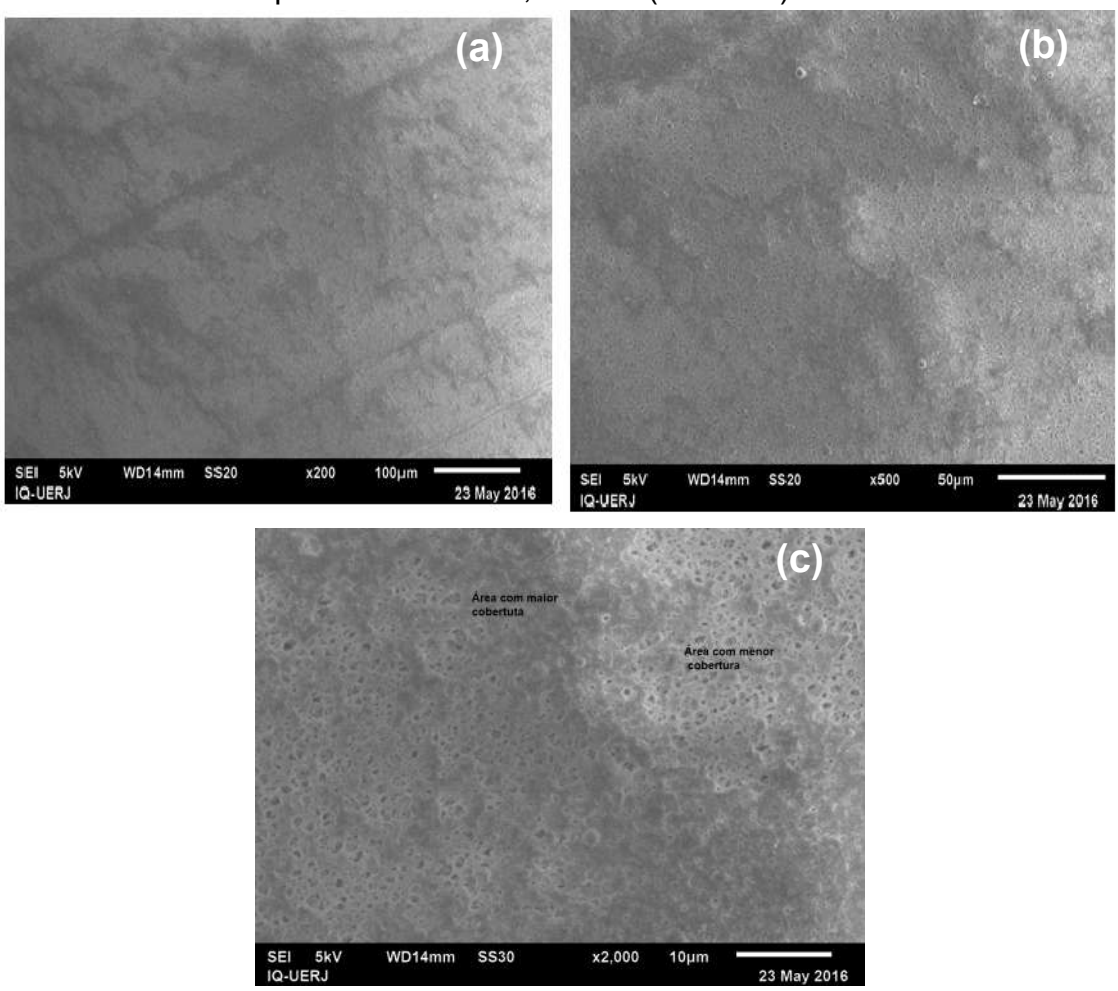
Legenda: (a) aumento de 200 vezes, (b) aumento de 500 vezes e (c) aumento de 2000 vezes – superfície superior.
Fonte: O autor, 2017.

As falhas observadas na Figura 30 são dadas pela alta diluição e consequente redução do teor de sólidos, visto que, numa concentração de 5% m/v, essas mesmas falhas não são observadas, conforme pode ser verificado na Figura 31. As ranhuras ou reentrâncias observadas ao longo da membrana têm origem no suporte poroso, sendo inclusive o indício do lado cujos poros são menores, portanto o lado adequado para se recobrir com a dispersão de modo a formar a pele densa.

Nas imagens (a) e (b) da Figura 31 também é possível notar pontos brancos, que podem ser microbolhas ou ainda micropartículas sólidas, não removidas durante a filtração da dispersão.

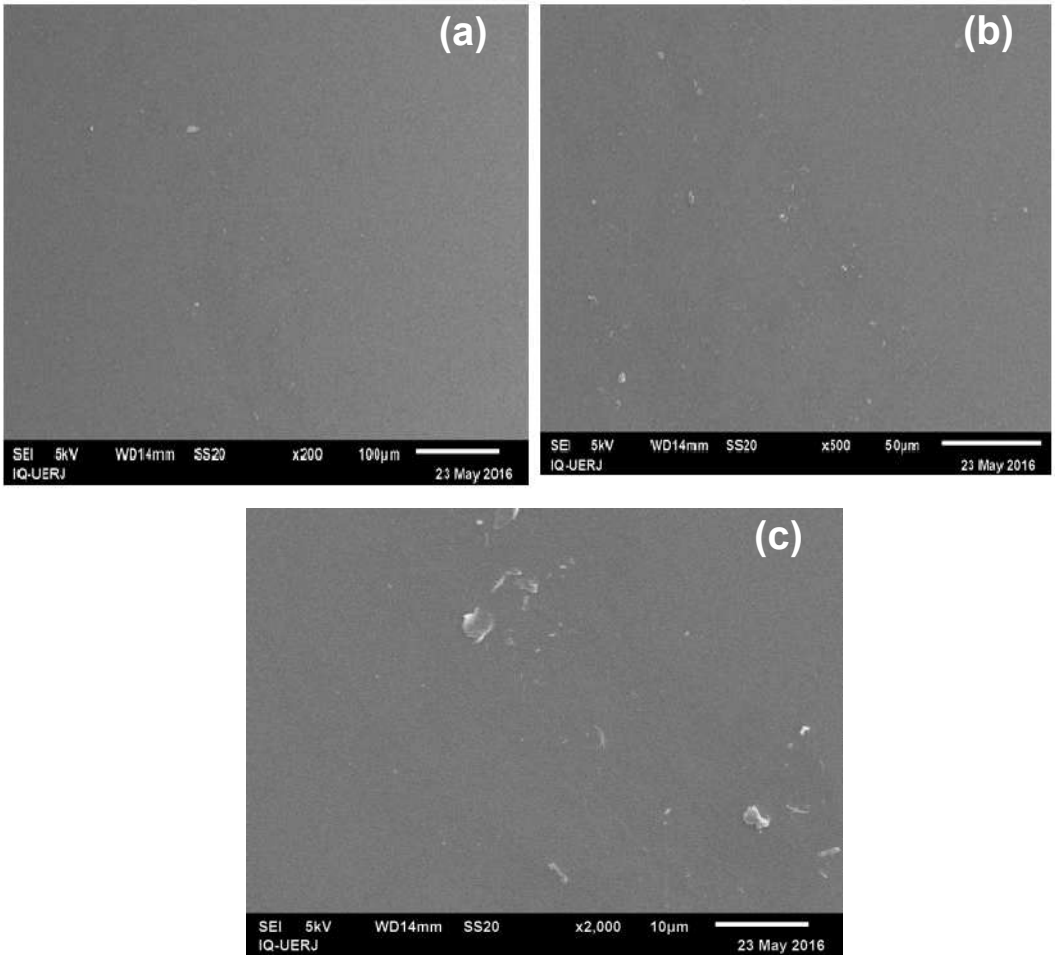
As Figuras 32 e 33 mostram as membranas compostas com pele densa, produzidas a partir das dispersões B1OG 2,5% m/v e B1OG 5% m/v, respectivamente. Novamente, na dispersão com menor concentração, houve um recobrimento parcial dos poros do suporte. Na Figura 32 (c), podem ser vistos pontos de maior e menor cobertura, enquanto na Figura 33 (c) o recobrimento foi total.

Figura 32 - Micrografia da membrana composta com pele densa produzida com dispersão B1OG – 2,5% m/v (continua)



Legenda: (a) aumento de 200 vezes, (b) aumento de 500 vezes e (c) aumento de 2000 vezes – superfície superior.
Fonte: O autor, 2017.

Figura 33 - Micrografia da membrana composta com pele densa produzida com dispersão B1OG – 5% m/v



Legenda: (a) aumento de 200 vezes, (b) aumento de 500 vezes e (c) aumento de 2000 vezes – superfície superior.
Fonte: O autor, 2017.

Houve uma boa cobertura do suporte pela dispersão B1OG 5% m/v, consequentemente a formação da pele densa. Não há presença visível, na micrografia, de poros, semelhante ao ocorrido dispersão B1 5% m/v, porém a homogeneidade da primeira não foi tão boa quanto a segunda, provavelmente em função do aspecto de suspensão da dispersão, ficando partículas sólidas visíveis pela microscopia eletrônica de varredura (SEM) na superfície da pele formada, conforme Figura 33.

Durante a fase de recobrimento, poucos segundos após a dispersão ser colocada na cuba do aparelho, notava-se uma deposição intensa de sólidos. Portanto, há uma possibilidade de que o teor de sólidos determinado anteriormente não tenha sido o real colocado sobre o suporte poroso. Manter a dispersão próxima de homogênea por todo o tempo necessitaria de uma agitação constante, porém

isso ocasionaria bolhas na superfície da dispersão, o que poderia aumentar as falhas na pele densa.

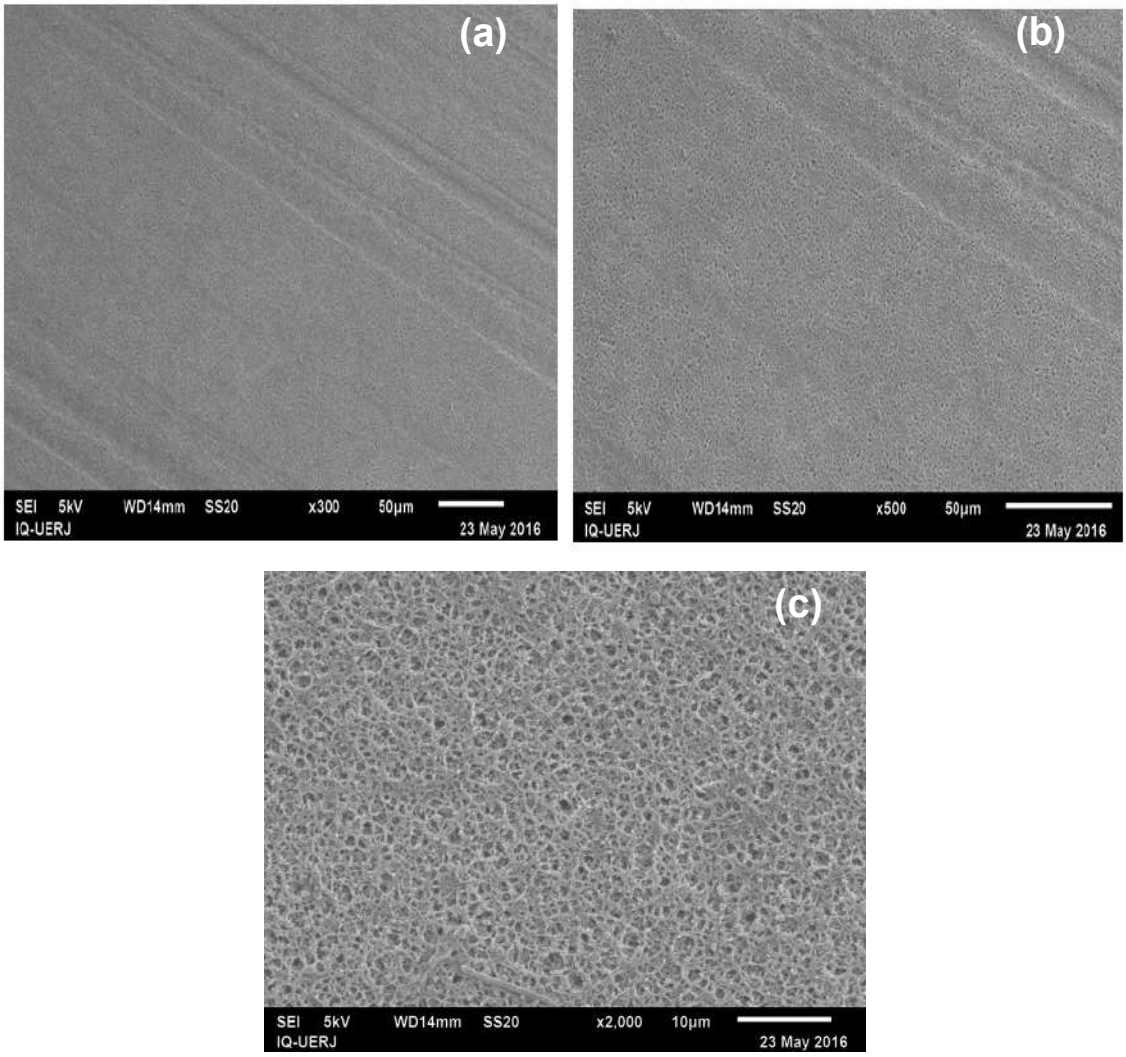
A membrana composta com pele densa produzida a partir da dispersão C1 5% m/v apresentou baixa homogeneidade quando vista a olho nu, de acordo com a Figura 34. A dispersão C1 apresentou baixa interação com o suporte influenciando bastante a cobertura deste, nas concentrações analisadas.

Figura 34 - Imagem da superfície contendo imperfeições da membrana composta com pele densa produzida a partir da dispersão C1 5% m/v

Fonte: O autor, 2017.

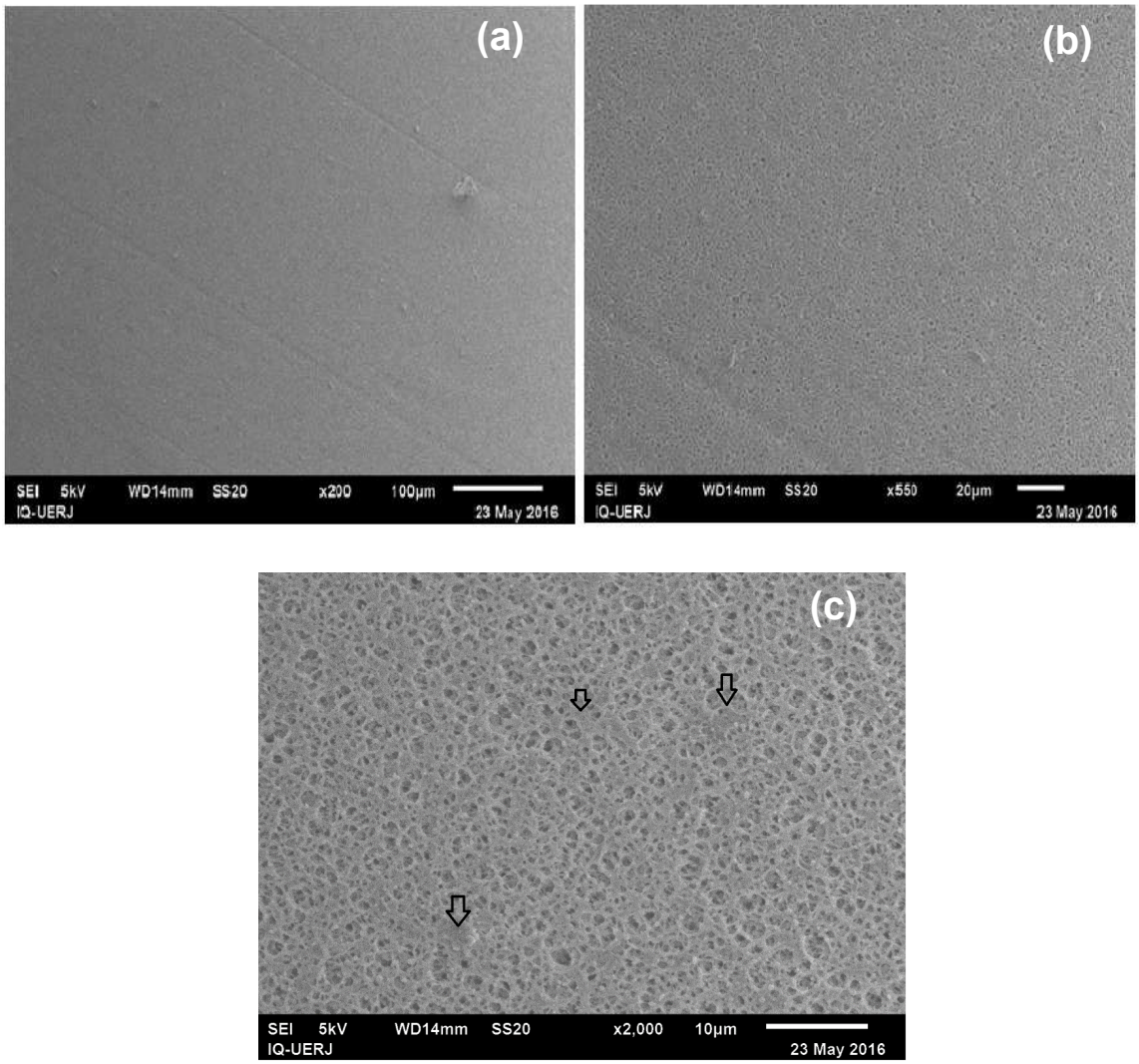
As Figuras 35 e 36 mostram as superfícies das membranas compostas com pele densa, produzidas a partir da dispersão C1 nas respectivas concentrações de 2,5 % e 5 % m/v.

Figura 35 - Micrografia da membrana composta com pele densa produzida com dispersão C1 – 2,5% m/v



Legenda: (a) aumento de 200 vezes, (b) aumento de 500 vezes e (c) aumento de 2000 vezes – superfície superior.
Fonte: O autor, 2017.

Figura 36 - Micrografia da membrana composta com pele densa produzida com dispersão C1 – 5% m/v

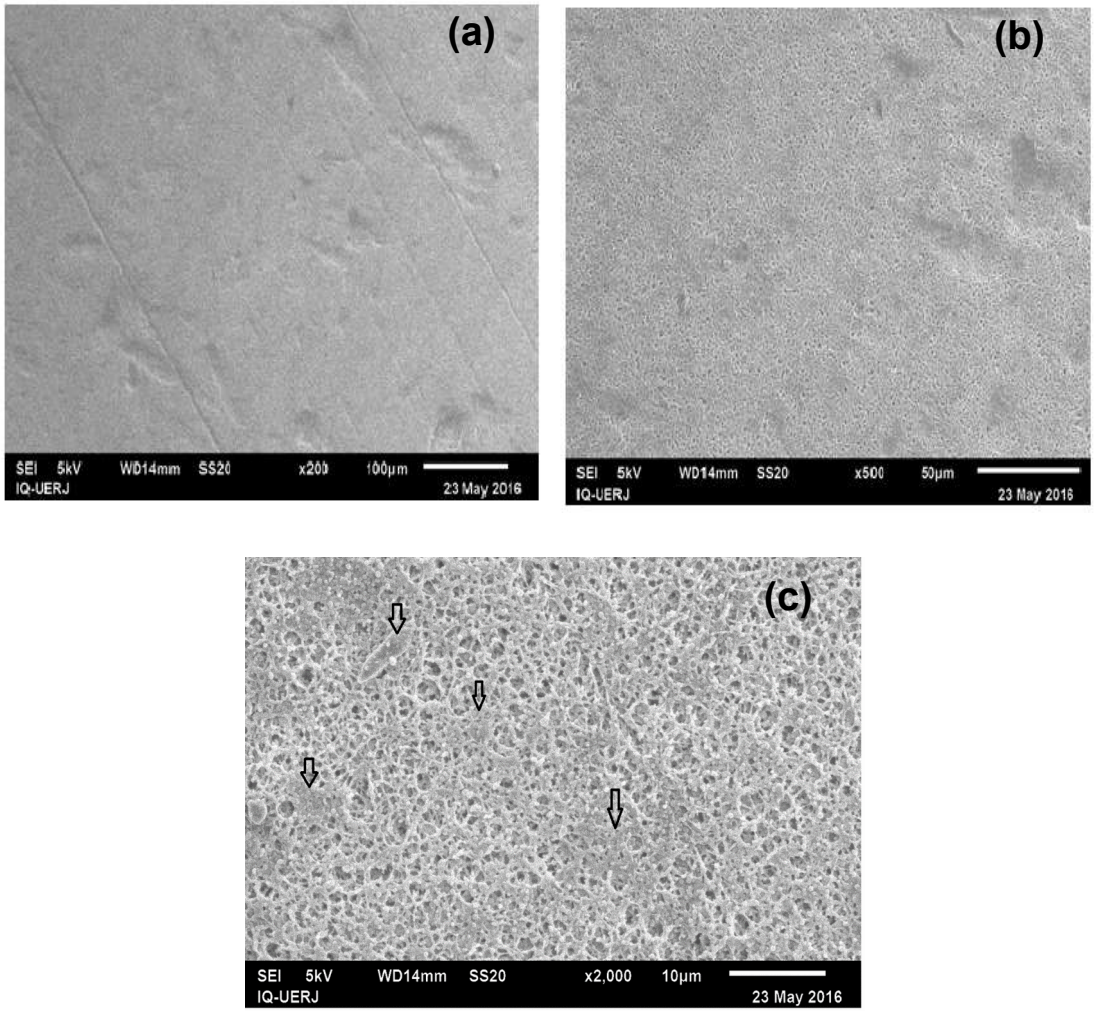


Legenda: (a) aumento de 200 vezes, (b) aumento de 500 vezes e (c) aumento de 2000 vezes – superfície superior.
Fonte: O autor, 2017.

A membrana formada a partir da dispersão C1 5% m/v já havia apresentado um recobrimento heterogêneo a olho nu, entretanto estas falhas ficam ainda mais claras na micrografia exposta na Figura 36(c). Os poros do suporte comercial ainda estão visíveis, mas um pouco menores e as ranhuras originais são menos visíveis se comparados com a superfície da membrana composta com pele densa produzida a partir da dispersão C1 2,5% m/v, de acordo com a Figura 35(c). Novamente observa-se uma baixa interação entre a dispersão e o suporte, apesar do aumento do teor de sólidos em função do aumento da concentração.

As Figuras 37 e 38 mostram as superfícies das membranas compostas com pele densa, produzidas a partir da dispersão C1OG, nas respectivas concentrações de 2,5 % e 5 % m/v. Os pontos marcados por setas na Figura 37(c) marcam uma discreta cobertura na concentração 2,5%.

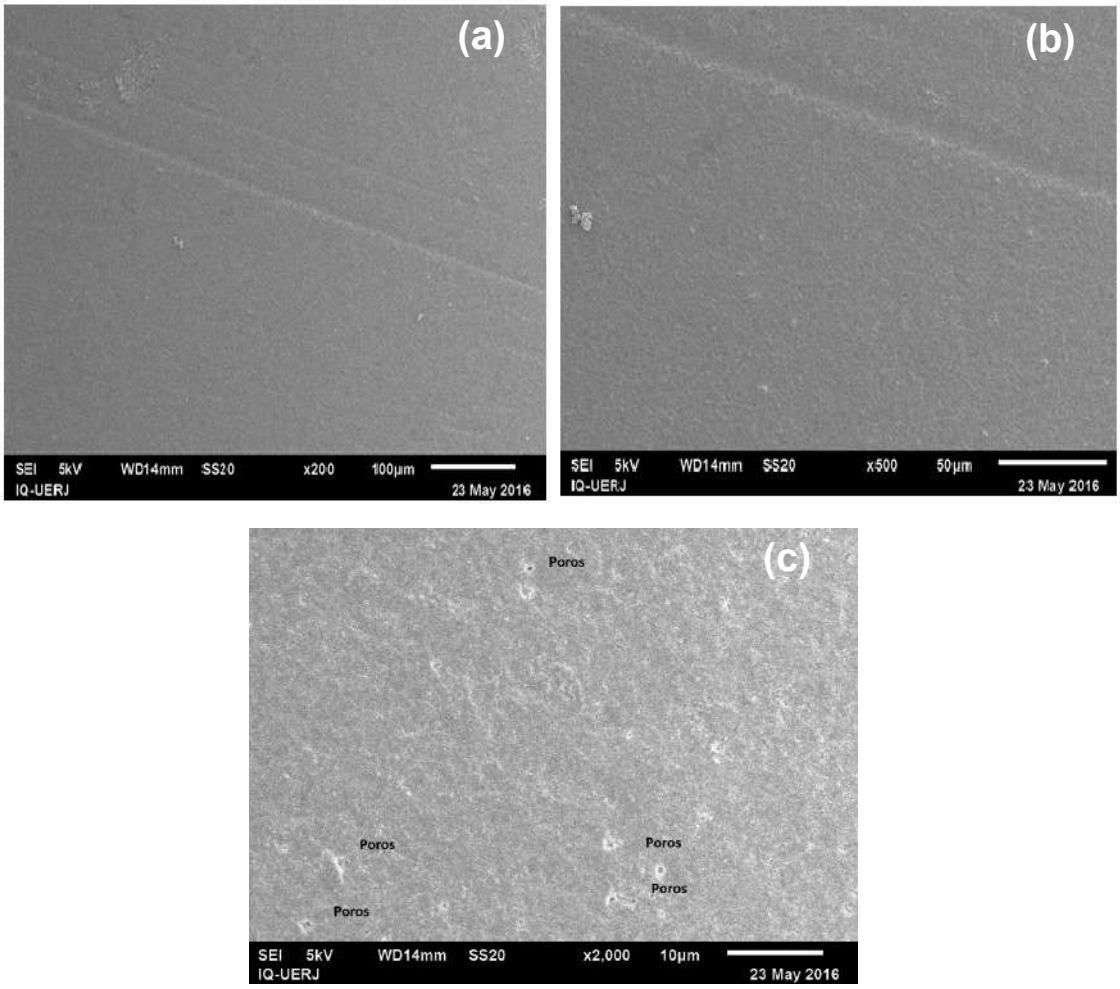
Figura 37 - Micrografia da membrana composta com pele densa produzida com dispersão C1OG – 2,5% m/v



Legenda: (a) aumento de 200 vezes, (b) aumento de 500 vezes e (c) aumento de 2000 vezes – superfície superior.

Fonte: O autor, 2017.

Figura 38 - Micrografia da membrana composta com pele densa produzida com dispersão C1OG – 5% m/v



Legenda: (a) aumento de 200 vezes, (b) aumento de 500 vezes e (c) aumento de 2000 vezes – superfície superior.
Fonte: O autor, 2017.

A dispersão C1OG 2,5% m/v, além do baixo teor de sólidos, que impediu o recobrimento perfeito do suporte, manteve os problemas de interação observados na dispersão sem a nanocarga de acordo com a Figura 35. Comparando a C1 2,5% m/v com a C1OG 2,5% m/v, há uma cobertura discretamente maior. Como a única diferença entre as duas dispersões é a nanocarga, é possível que ela tenha melhorado um pouco a interação entre as fases. Por outro lado, a dispersão utilizada originalmente, antes da diluição, apresentava um depósito negro, e talvez seja de grafeno, portanto não se sabe o quanto de nanocarga ficou na dispersão. De alguma forma, o óxido de grafeno melhorou a interação entre o suporte poroso e a

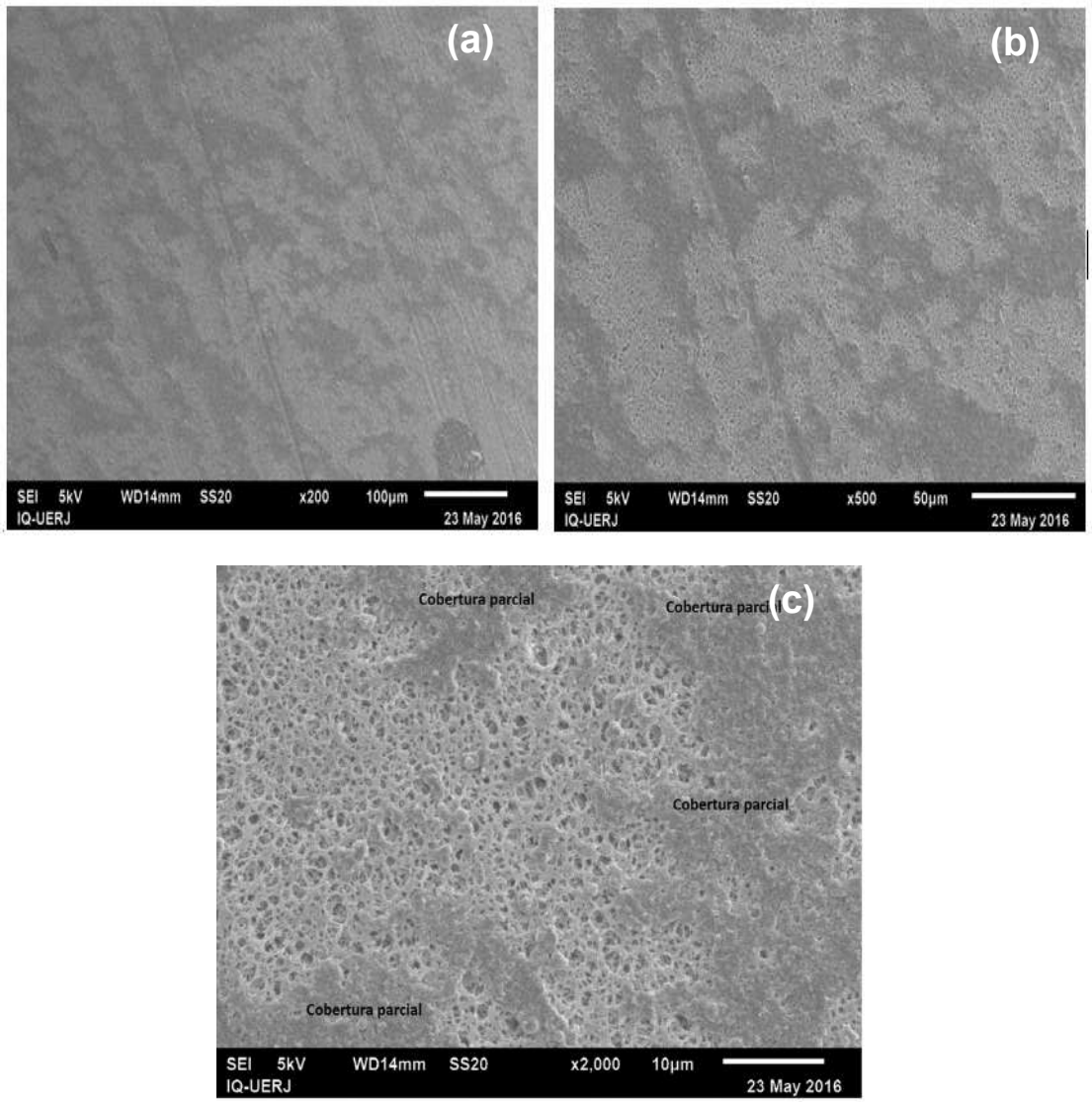
dispersão, possivelmente por ligações de hidrogênio entre a nanocarga e os segmentos rígidos e com isso uma melhor compatibilidade entre segmentos rígidos e flexíveis.

Mesmo numa concentração mais elevada (5% m/v), não houve produção adequada da pele densa nem com a dispersão C1, nem com a C1OG, ratificando a pouca interação entre os dois materiais e o suporte poroso. A adição de grafeno hidroxilado na composição da dispersão produziu uma pequena alteração na interação entre a dispersão C1 e o suporte, para formação da membrana, melhorando-a. Ainda é possível notar as ranhuras originais do suporte, o que não aconteceu na dispersão B1 e B1OG nesta mesma concentração. Essa menor interação provavelmente estará ligada ao aumento do teor de DMPA, quando comparadas as dispersões B1/B1OG e C1/C1OG. Esse aumento tem como consequência o aumento da hidrofilicidade da dispersão, reduzindo a interação entre pele densa e suporte.

Nas dispersões B1/B1OG, há um teor menor de DMPA (50% Eqg. dióis totais), se comparado com as dispersões C1/C1OG e C2/C2OG (70% Eqg. dióis totais). O DMPA funciona como emulsificante interno. Quando seus grupos carboxílicos são neutralizados pelo TEA, formam centros aniônicos que aumentam a polaridade e consequentemente a hidrofilicidade da dispersão (COUTINHO *et al*., 2008; MIRANDA, 2015). Em termos de produção de WPU e NWPU, o aumento controlado do teor de DMPA é vantajoso, pois melhora sua dispersão em água, porém quando aplicado como revestimento sobre um suporte poroso comercial de caráter mais hidrofóbico, pode reduzir a interação entre a pele densa e o suporte comercial poroso.

As Figuras 39 e 40 apresentam as micrografias das superfícies das membranas compostas com pele densa, produzidas a partir da dispersão C2, nas concentrações 2,5% e 5% m/v.

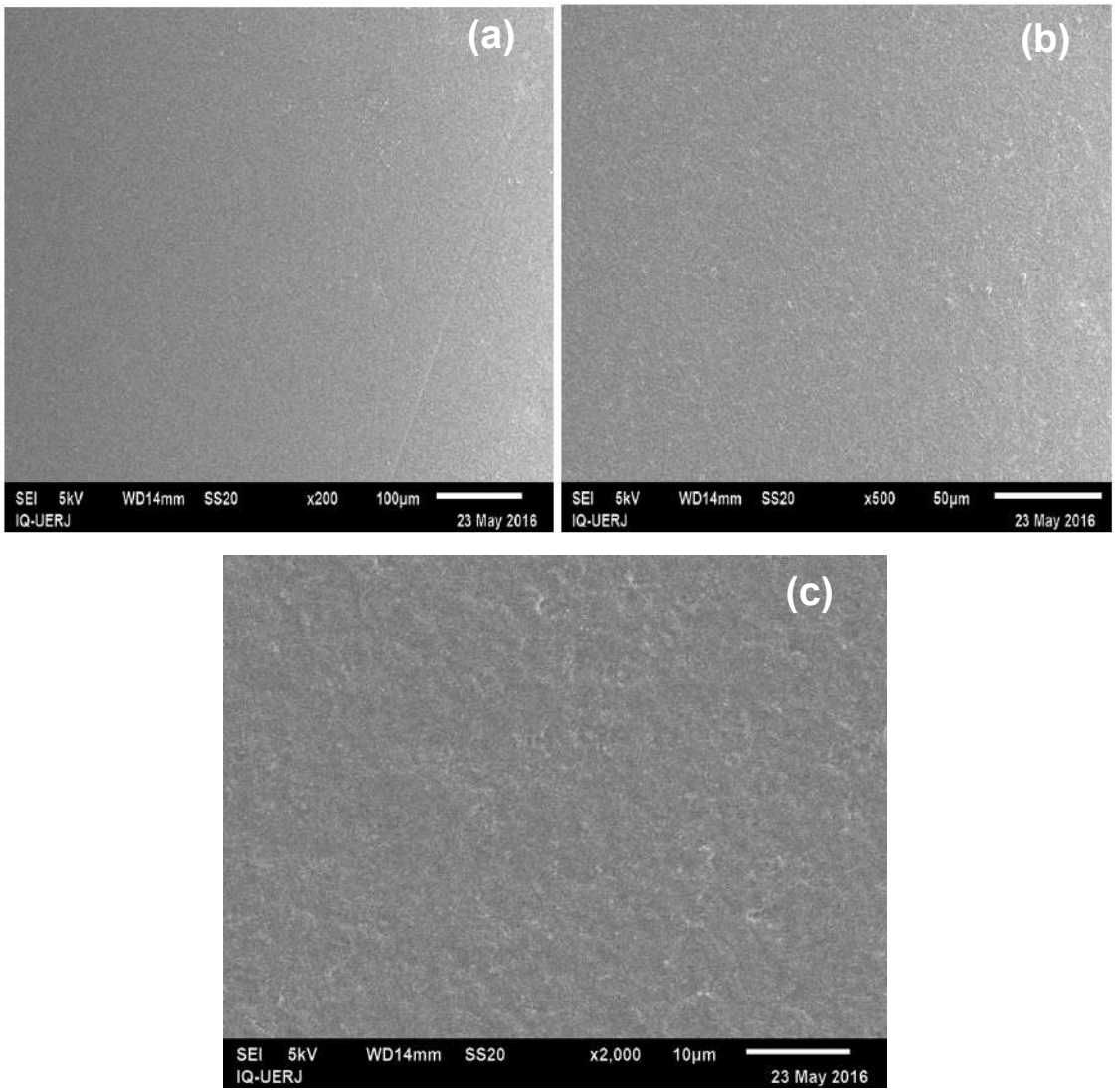
Figura 39 - Micrografia da membrana composta com pele densa produzida com dispersão C2 – 2,5% m/v



Legenda: (a) aumento de 200 vezes, (b) aumento de 500 vezes e (c) aumento de 2000 vezes – superfície superior.

Fonte: O autor, 2017.

Figura 40 - Micrografia da membrana composta com pele densa produzida com dispersão C2 – 5% m/v



Legenda: (a) aumento de 200 vezes, (b) aumento de 500 vezes e (c) aumento de 2000 vezes – superfície superior.

Fonte: O autor, 2017.

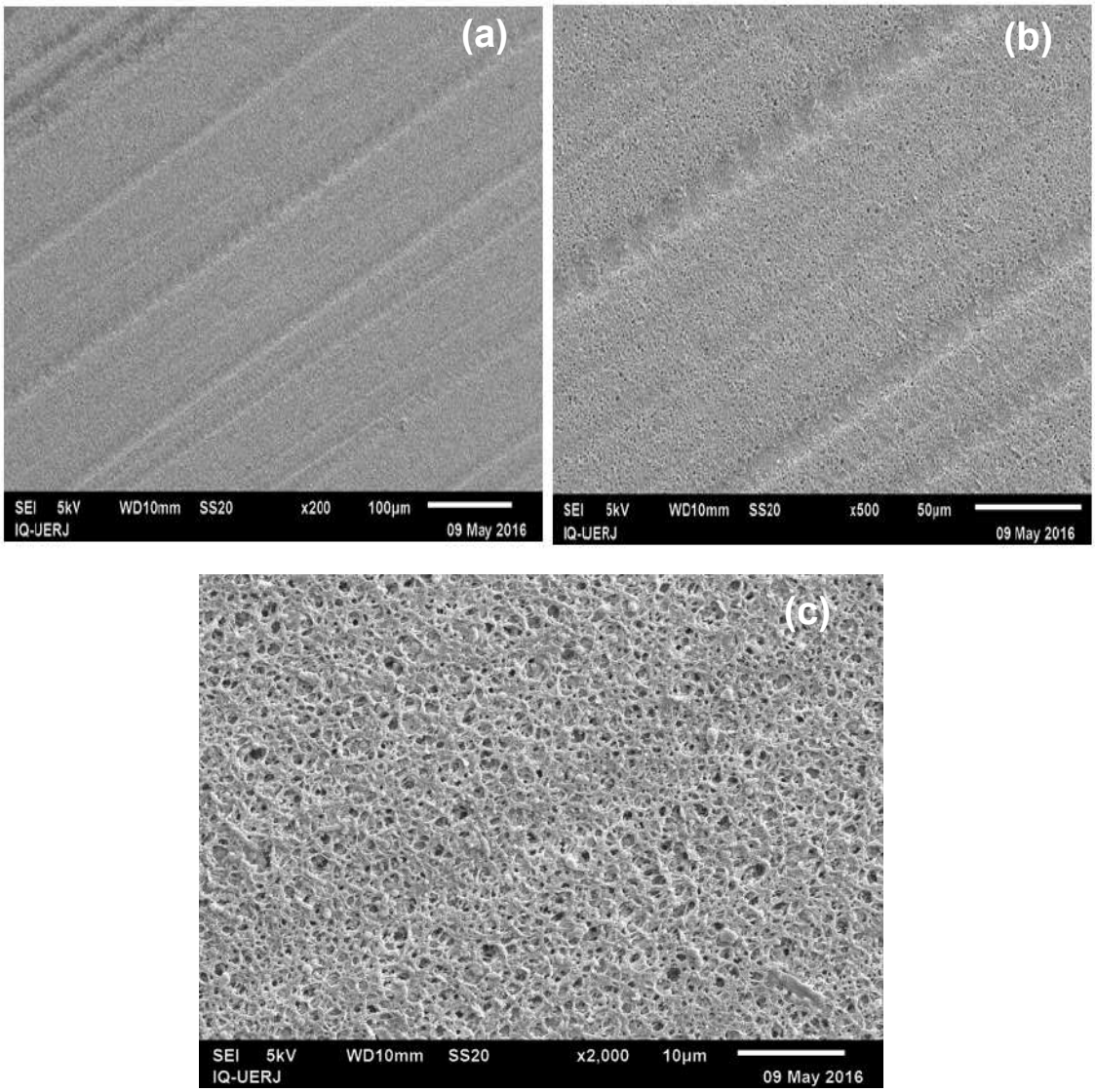
Observa-se nas imagens uma melhor cobertura do suporte poroso nas duas concentrações analisadas, se comparadas com a dispersão C1. A membrana produzida com a dispersão C2 2,5% m/v apresentou na superfície alguns pontos com cobertura parcial, demonstrando uma boa interação entre o suporte e a dispersão, na formação da pele densa, apesar da baixa concentração. Essa cobertura é maior que a observada na membrana composta formada pela dispersão C1 2,5% (Figura 35), onde não se nota nenhum ponto de cobertura do suporte, na área analisada. A membrana produzida com a dispersão C2 2,5% m/v, quando comparada à membrana composta formada pela dispersão B1 2,5%, a cobertura é um pouco menor.

A dispersão C2 5% apresentou um ótimo recobrimento do suporte, de maneira homogênea e sem poros visíveis, apesar do teor elevado de DMPA (70%) se comparado à dispersão B1 (50%), e igual à dispersão C1 (70%), portanto era de se esperar que não fosse aderir perfeitamente ao suporte, como aconteceu com a dispersão C1. Uma possibilidade para a melhor aderência é o aumento da massa molar média do PPG, que na dispersão C1 era de 1000, enquanto na C2 essa massa molar média é 2000. Com o aumento da cadeia carbônica, há também uma diminuição da hidrofilicidade, o que justificaria uma melhor interação entre suporte e pele densa.

Na Figura 40 (c), nota-se que apesar de não haver poros visíveis, a cobertura está um pouco mais rugosa que a B1 5%, Figura 31 (c), provavelmente pelo aumento do tamanho dos segmentos flexíveis do polímero.

As Figuras 41 e 42 apresentam as superfícies das membranas compostas com pele densa, produzidas a partir da dispersão C2OG nas concentrações 2,5% e 5% m/v, respectivamente. Comparada com a dispersão C2 (Figuras 39 e 40), observa-se mais falhas na cobertura do suporte poroso.

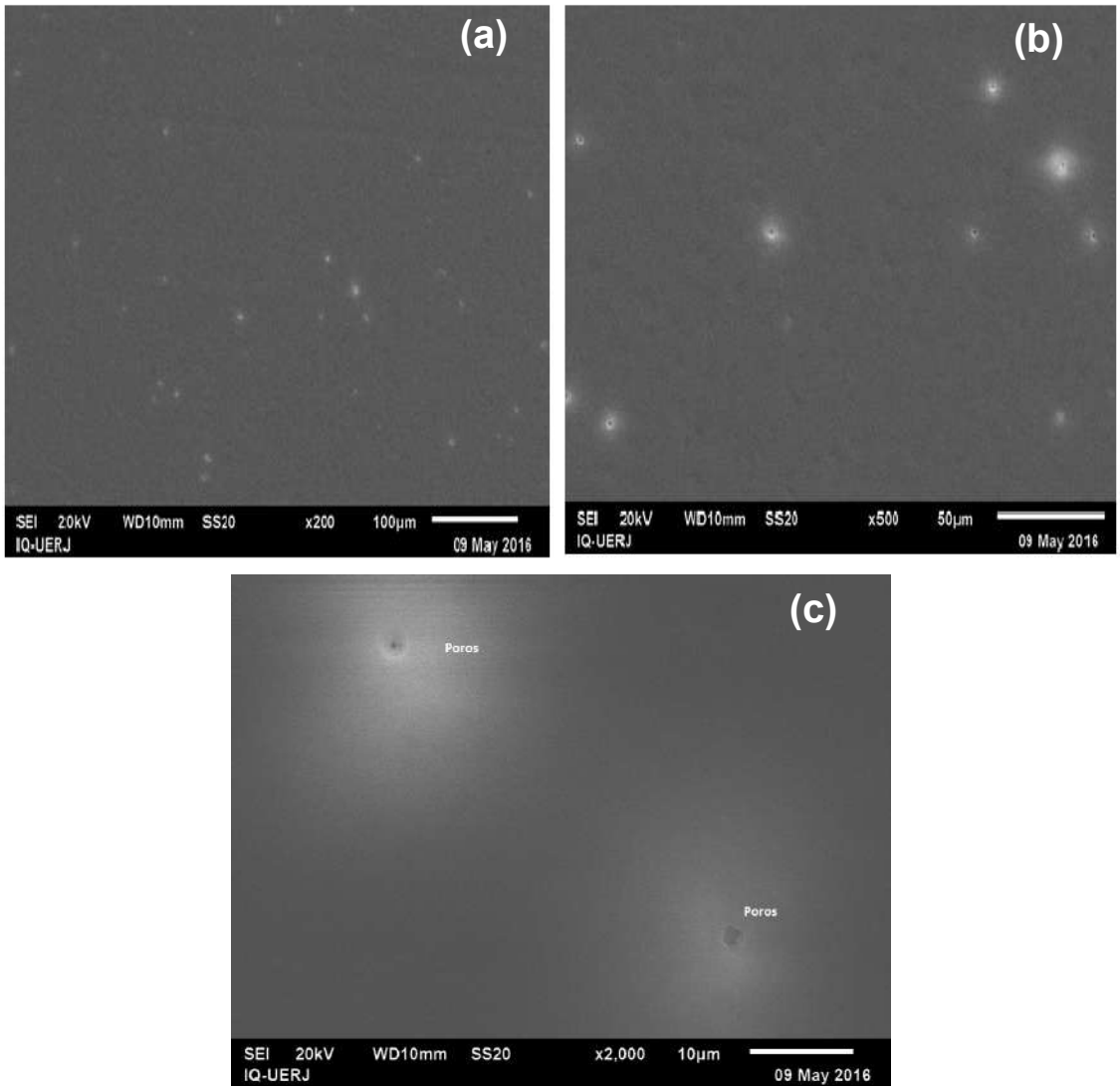
Figura 41 - Micrografia da membrana composta com pele densa produzida com dispersão C2OG – 2,5% m/v



Legenda: (a) aumento de 200 vezes, (b) aumento de 500 vezes e (c) aumento de 2000 vezes – superfície superior.

Fonte: O autor, 2017.

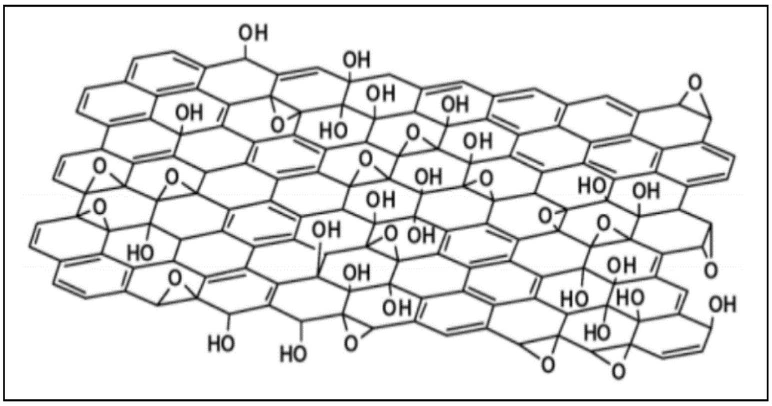
Figura 42 - Micrografia da membrana composta com pele densa produzida com dispersão C2OG – 5% m/v



Legenda: (a) aumento de 200 vezes, (b) aumento de 500 vezes e (c) aumento de 2000 vezes – superfície superior.
Fonte: O autor, 2017.

A dispersão C2OG 5% m/v teve um recobrimento quase homogêneo, porém em alguns pontos, notam-se poros ou microbolhas, conforme Figura 42. Como o material puro (C2 5% m/v) apresentou melhor aderência ao suporte, é possível que a adição de grafeno hidroxilado, cuja estrutura provável está indicada na Figura 43, tenha dado um aumento discreto na hidrofilicidade da dispersão e com isso uma redução da interação entre as fases (MARASCHIN, 2016).

Figura 43 – Representação da provável estrutura do óxido de grafeno (OG) e seus possíveis grupos funcionais



Fonte: Adaptado de DREYER, 2010.

Uma redução na interação ocorreu de forma semelhante na dispersão B1OG. É possível que o óxido de grafeno tenha reduzido a boa compatibilidade entre domínios rígidos e flexíveis das dispersões B1 e C2 e estas com o suporte poroso, cujo caráter é mais hidrofóbico. Porém, atuou contrariamente na dispersão C1, onde a adição da nanocarga fez apresentar uma melhor aderência entre a pele densa formada e o suporte poroso.

As micrografias das superfícies posteriores do suporte do sistema composto, presentes no APÊNDICE A, demostram que a pele densa foi formada e não permeou pelos poros do suporte, recobrindo-o sem entupi-los, sugerindo que a aplicação da pele densa no suporte feita a partir do aparato portátil desenvolvido nesta Dissertação foi adequada. Essa permeação seria inadequada, uma vez que acrescentaria uma resistência adicional à membrana e com isso uma redução importante na permeação.

A pele densa, fina e seletiva, é a parte da membrana composta que faz o papel real de separação, enquanto o suporte poroso, cuja principal função é a de apoio estrutural e de resistência mecânica à pele, tem pouco efeito sobre a taxa de transferência de massa ou seletividade no processo de separação (BASSETTI, 2002; PORTER, 1990; YINA, 2014). Enquanto a seletividade de membranas porosas está associada ao tamanho dos poros, nas membranas compostas com pele densa ou nas totalmente densas, essa seletividade está diretamente relacionada com a afinidade entre o filme polimérico constituinte da parte densa da membrana e das espécies que serão difundidas através dela (CARVALHO, 2001; DIEL, 2010;

FRITZMANN *et al.*, 2007). Os efeitos combinados da solubilidade e da difusividade determinam a permeabilidade da membrana, e esses efeitos devem ser menores no soluto que no solvente para uma separação eficaz (SOLTANIEH, GILL, 2007).

4.2.2 Espessura das membranas compostas

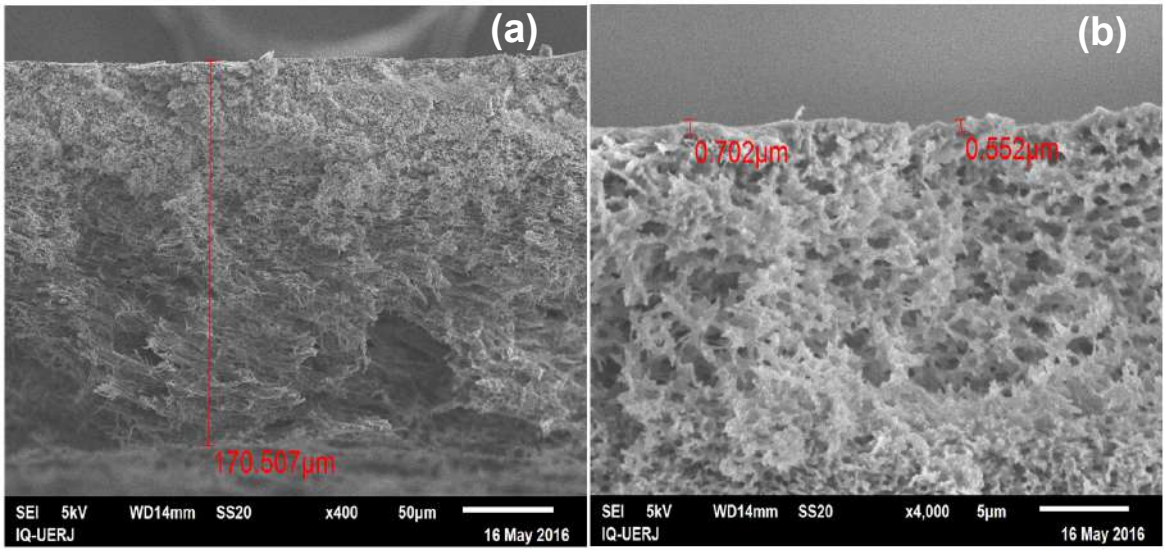
As medidas da espessura da pele densa foram feitas por microscopia eletrônica de varredura (SEM), a partir do corte transversal da membrana congelada com nitrogênio líquido e fraturada manualmente.

Comercialmente, as membranas de osmose inversa e nanofiltração apresentam camada seletiva variando de 2 a 5 μm de acordo com o material utilizado e membranas de aplicação em osmose inversa apresentam camada seletiva em torno de 1 μm (HABERT *et al*., 2006).

Não foi possível determinar as espessuras das membranas compostas produzidas a partir das dispersões **B1OG** e **C1OG (2,5% m/v),** pois não houve deposição de dispersão suficiente para a formação da pele densa. Em todas as micrografias nota-se a pele, que deveria ser densa, apresentando-se falhada e irregular, provavelmente por causa da baixa concentração da dispersão.

Nas Figuras 44 a 53, observam-se cortes transversais com as respectivas medidas. Na primeira imagem **(a),** há a marcação da espessura da membrana composta, desde o início da pele densa até o final do suporte poroso. Já na segunda imagem **(b)**, a marcação se refere apenas à pele densa.

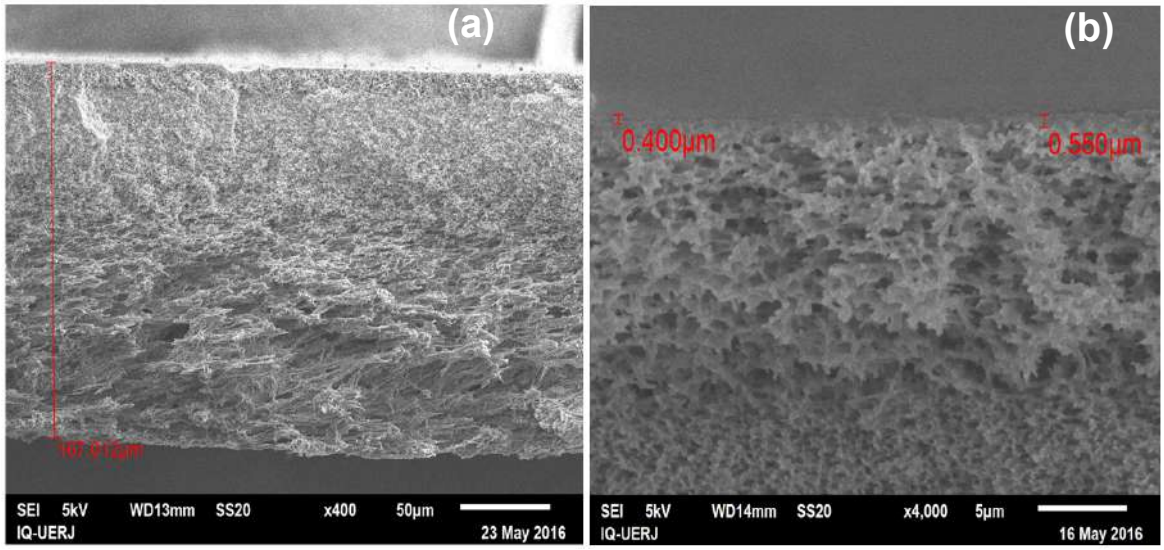
Figura 44 – Medida da membrana composta com pele densa formada a partir da dispersão B1 2,5% m/v



Legenda: (a) Espessura da membrana (suporte + pele densa) – aumento de 400 vezes. (b) Espessura somente da pele densa – aumento de 4000 vezes.

Fonte: O autor, 2017.

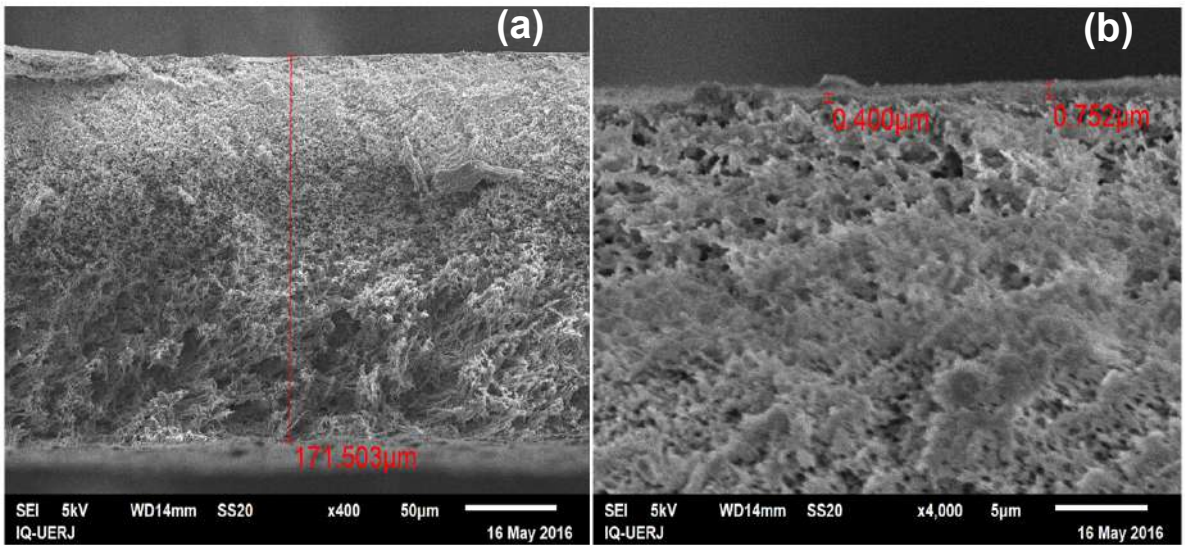
Figura 45 – Medida da membrana composta com pele densa formada a partir da dispersão C1 2,5% m/v



Legenda: (a) Espessura da membrana (suporte + pele densa) – aumento de 400 vezes. (b) Espessura somente da pele densa – aumento de 4000 vezes.

Fonte: O autor, 2017.

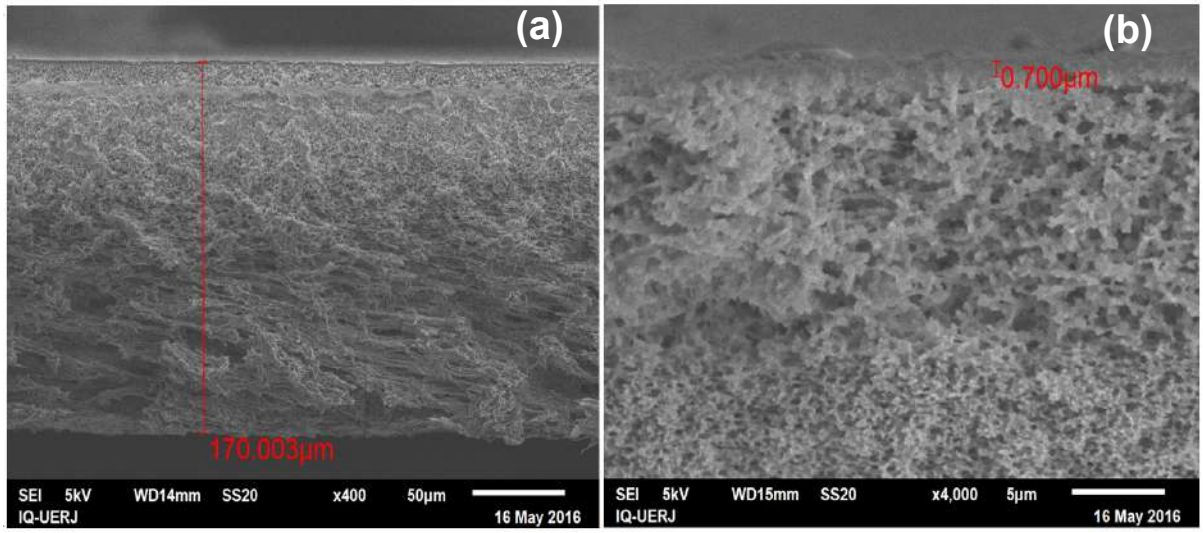
Figura 46 – Medida da membrana composta com pele densa formada a partir da dispersão C2 2,5% m/v



Legenda: (a) Espessura da membrana (suporte + pele densa) – aumento de 400 vezes. (b) Espessura somente da pele densa – aumento de 4000 vezes.

Fonte: O autor, 2017.

Figura 47 – Medida da membrana composta com pele densa formada a partir da dispersão C2OG 2,5% m/v



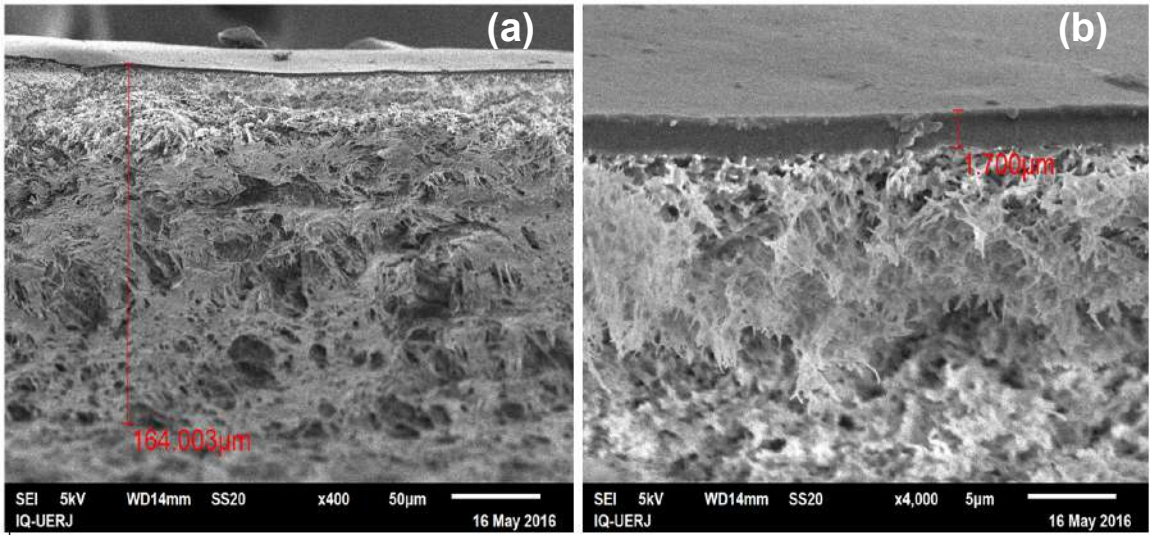
Legenda: (a) Espessura da membrana (suporte + pele densa) – aumento de 400 vezes. (b) Espessura somente da pele densa – aumento de 4000 vezes.

Fonte: O autor, 2017.

As membranas feitas a partir das dispersões mais diluídas, praticamente não recobriram a superfície do suporte, ficando muitos poros visíveis. Essa baixa cobertura fica comprovada nas micrografias que mostram a fratura das membranas, cuja pele tem uma espessura muito baixa (dispersões **B1, C1, C2, C2OG**) ou sequer houve formação da mesma (**B1OG e C1OG**). As membranas compostas produzidas com dispersão 2,5% m/v, tiveram medidas de espessuras totais variando de 167 µm a 171,5 µm e da pele densa 0,4 µm a 0,75 µm, quando comercialmente esses valores variam de 2 a 5 µm.

Nas figuras 48 a 53, estão apresentadas as espessuras das membranas compostas e das respectivas peles densas produzidas a partir das dispersões com concentração 5% m/v. Nota-se uma melhor homogeneidade em algumas membranas, especialmente a B1 e a C2. Em todas as micrografias também é possível verificar o suporte anisotrópico bem distinto da pele densa superficial.

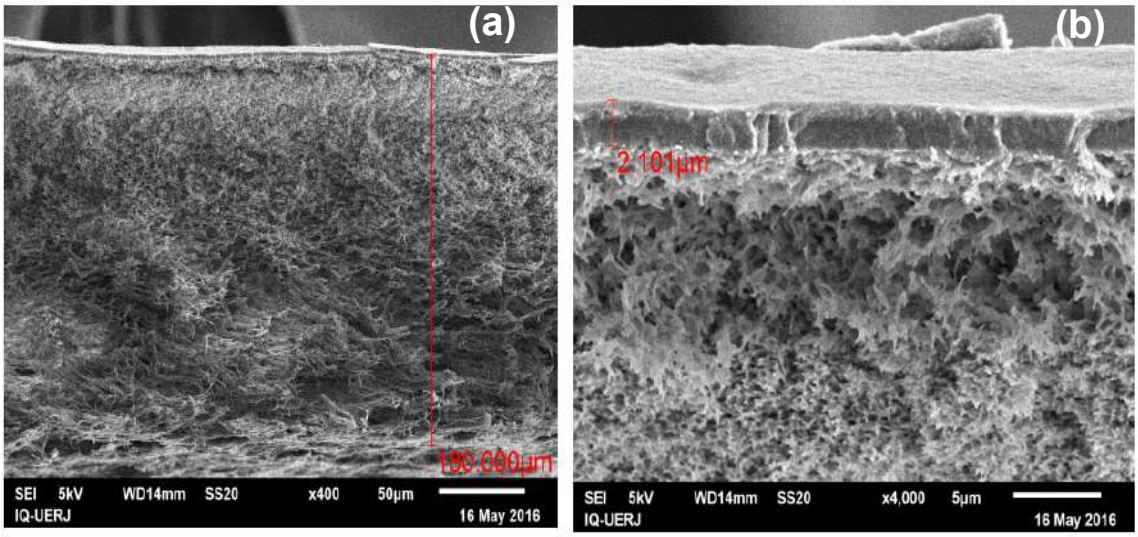
Figura 48 – Medida da membrana composta com pele densa formada a partir da dispersão B1 5% m/v



Legenda: (a) Espessura da membrana (suporte + pele densa) – aumento de 400 vezes. (b) Espessura somente da pele densa – aumento de 4000 vezes.

Fonte: O autor, 2017.

Figura 49 – Medida da membrana composta com pele densa formada a partir da dispersão B1OG 5% m/v

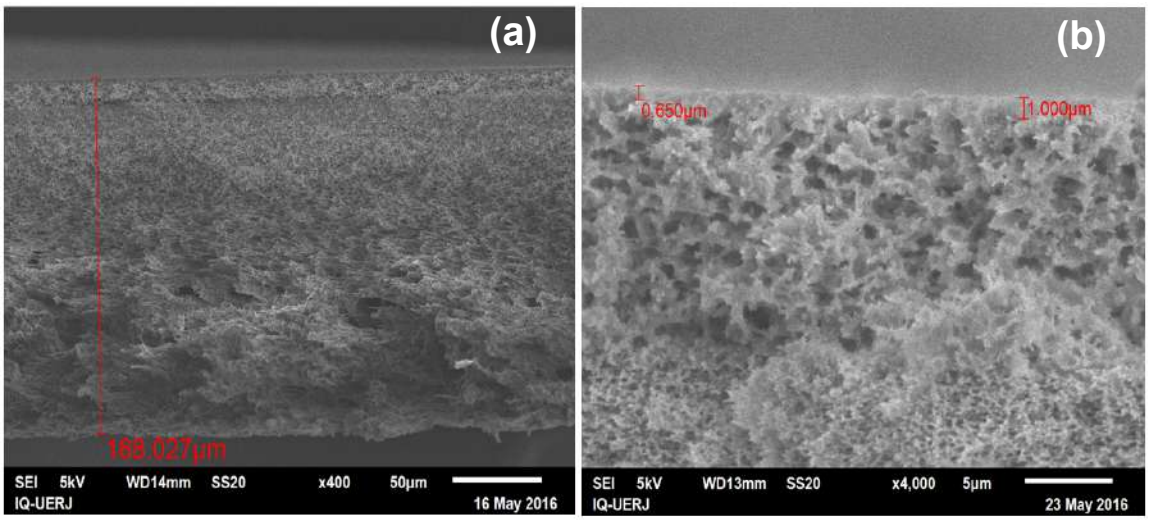


Legenda: (a) Espessura da membrana (suporte + pele densa) – aumento de 400 vezes. (b) Espessura somente da pele densa – aumento de 4000 vezes.
Fonte: O autor, 2017.

Nas Figuras 48 e 49 observa-se no corte transversal uma pele densa homogênea, confirmando o que já havia sido visto nas micrografias da superfície, sem poros aparentes, mesmo num aumento de 4000 vezes. Já na Figura 49(b), as imperfeições da superfície podem ter surgido em função da característica de suspensão apresentada pela dispersão original. A pele densa produzida a partir da dispersão B1 5% m/v apresentou espessura 1,7µm, próxima da utilizada comercialmente e B1OG 5% m/v apresentou espessura 2,1 µm, dentro da faixa comercial (2 a 5 µm).

As Figuras 50 e 51 confirmam a formação inadequada da pele suportada. Na dispersão C1 5% m/v, a espessura da pele é muito próxima da espessura de algumas dispersões com a metade da concentração, confirmando a pouca interação entre as fases.

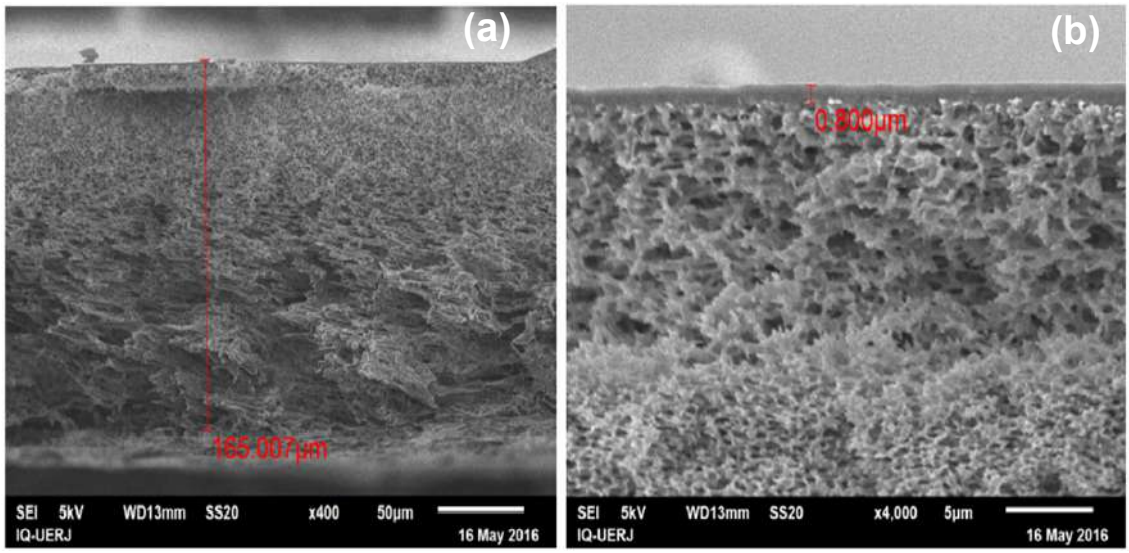
Figura 50 – Medida da membrana composta com pele densa formada a partir da dispersão C1 5% m/v



Legenda: (a) Espessura da membrana (suporte + pele densa) – aumento de 400 vezes. (b) Espessura somente da pele densa – aumento de 4000 vezes.

Fonte: O autor, 2017.

Figura 51 – Medida da membrana composta com pele densa formada a partir da dispersão C1OG 5% m/v



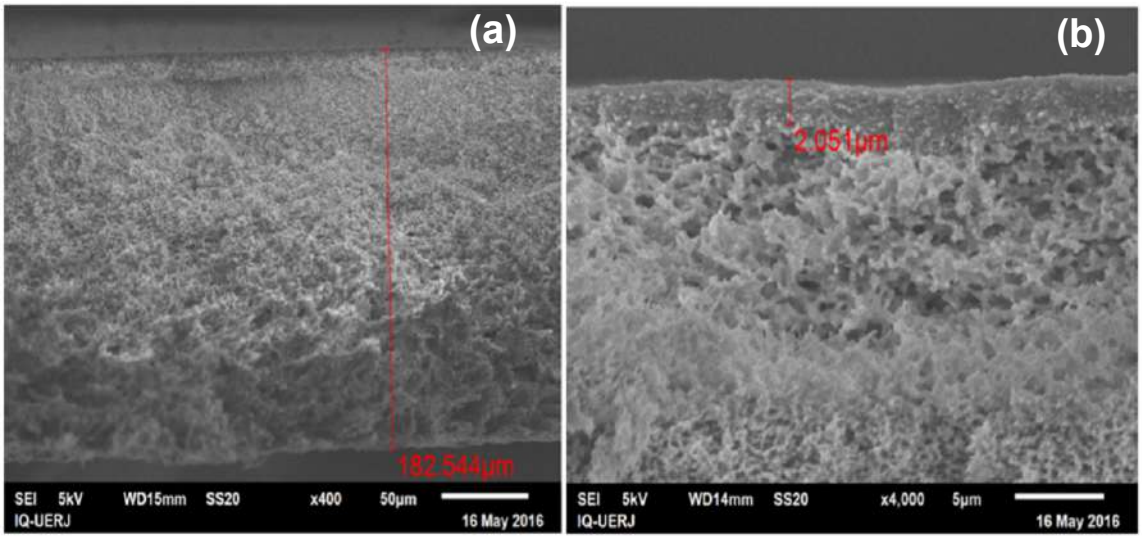
Legenda: (a) Espessura da membrana (suporte + pele densa) – aumento de 400 vezes. (b) Espessura somente da pele densa – aumento de 4000 vezes.

Fonte: O autor, 2017.

Comparando-se a espessura da pele densa das membranas apresentadas, as produzidas pelas dispersões C1/C1OG apresentam quase metade da espessura das produzidas pelas dispersões B1/B1OG, sendo todas produzidas utilizando o mesmo método de espalhamento. Portanto as dispersões C1/C1OG não atingiram a espessura de 1µm, que é a espessura mínima para identificar a formação da pele densa (HABERT *et al*, 2006). Nas Figuras 50(b) e 51(b), há a confirmação das características observadas nas micrografias das superfícies das membranas. É possível verificar a pouca interação da dispersão C1 com o suporte e a melhor interação da dispersão C1OG com o suporte causado possivelmente pelo óxido de grafeno, melhorando a qualidade da pele densa.

Na Figura 52 a pele densa produzida pela dispersão C2 5% m/v apresenta-se íntegra e homogênea e não tão compacta quanto a B1 5% m/v (Figura 48). Esse mesmo aspecto e essas diferenças tinham sido observados nas micrografias da superfície das mesmas membranas, no item 4.2.1.

Figura 52 – Medida da membrana composta com pele densa formada a partir da dispersão C2 5% m/v

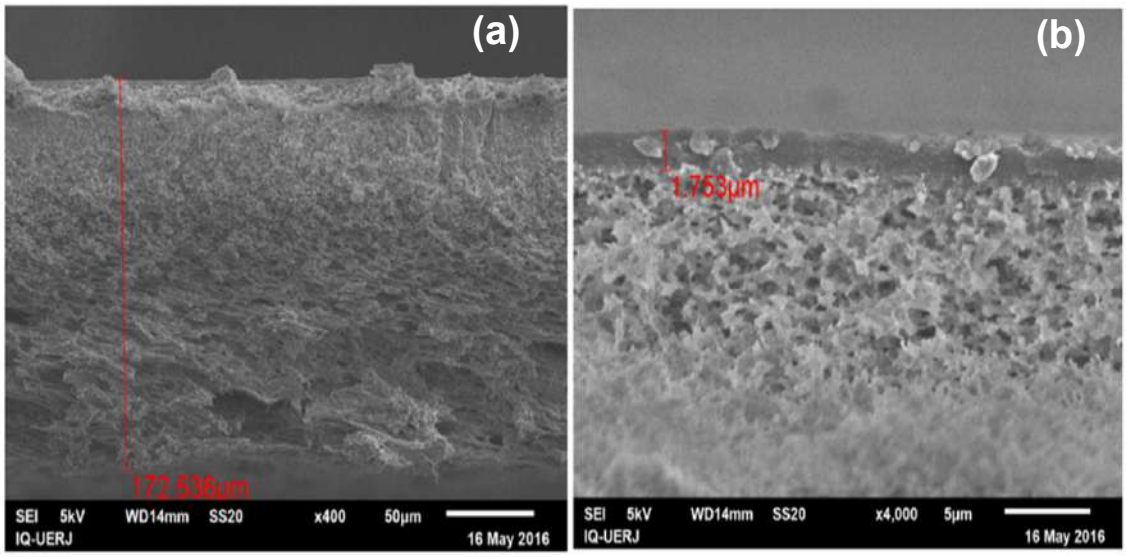


Legenda: (a) Espessura da membrana (suporte + pele densa) – aumento de 400 vezes. (b) Espessura somente da pele densa – aumento de 4000 vezes.

Fonte: O autor, 2017.

Na Figura 53, a pele densa também foi formada em espessura adequada e compacta, porém o corte tem aspecto muito homogêneo, lembrando que a Figura 42 mostra a superfície da mesma e nota-se a cobertura compacta, mas com pequenos e poucos poros, que provavelmente sejam os responsáveis pela fratura com pontos de falhas e irregularidades.

Figura 53 – Medida da membrana composta com pele densa formada a partir da dispersão C2OG 5% m/v



Legenda: (a) Espessura da membrana (suporte + pele densa) – aumento de 400 vezes. (b) Espessura somente da pele densa – aumento de 4000 vezes.
Fonte: O autor, 2017.

Comparando as espessuras das peles densas, que das dispersões B1/C1/C2 na concentração 5% variaram de 0,65 µm a 2,05 µm, os valores são praticamente o dobro das peles produzidas com as mesmas dispersões cuja concentração era 2,5% m/v, o que demonstra uma relação entre a concentração da dispersão e a espessura da pele suportada, observando que todas foram produzidas no mesmo aparelho e com a mesma velocidade.

Os valores de espessura estão de acordo com a literatura, para as membranas compostas com pele densa produzidas a partir das dispersões B1 5% m/v e C2 5% m/v, porém a membrana C1 5% m/v produziu pele não homogênea e de espessura abaixo do esperado.

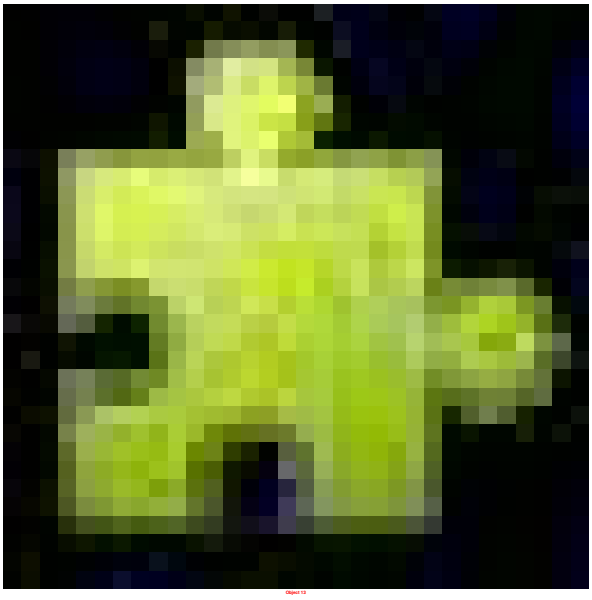
4.2.3 Compactação das membranas

A compactação da membrana ocorre pela aplicação da pressão na superfície da membrana, reduzindo a permeação hidráulica. Após a compactação das membranas, foram feitas as medidas de permeação hidráulica efetuando as seguintes variações de pressão: 8, 6, 4 e 2 bar (LEAL *et al*., 2006; RIBEIROA *et al*., 2014).

Para todas as membranas testadas, a compactação foi feita com leituras de vazão a cada dez minutos em pressão 8 bar. O tempo da compactação variou de acordo com o comportamento de cada membrana, até que a vazão se tornasse constante e a membrana pudesse ser considerada compactada. Inicialmente foram testadas, de forma preliminar, todas as membranas produzidas até então (B1, B1OG, C1, C1OG, C2 e C2OG), nas diluições de 2,5% m/v e 5% m/v.

A Figura 54 mostra o gráfico de compactação de uma membrana composta C2 5% m/v utilizada no teste preliminar, com parâmetros de fluxo ($L/h.m^2$) x tempo (s). Como todas as outras membranas testadas apresentaram curvas com mesmo perfil, os gráficos foram colocados no APÊNDICE B. No APÊNDICE C estão dispostos os gráficos de compactação das membranas utilizadas para verificação da reprodutibilidade do método de espalhamento utilizando o aparelho portátil. O perfil das curvas foi o mesmo dos perfis encontrados nos testes preliminares.

Figura 54 – Perfil da curva de compactação da membrana C2 5%



Fonte: O autor, 2017.

O teor de sólidos não foi suficiente para produzir a pele densa nas membranas compostas produzidas a partir das dispersões B1/C1/C2 com diluição 2,5% m/v e segundo as Figuras 30, 35, 39, o suporte poroso não foi recoberto, e desta forma não foi possível elevar a pressão até o valor de trabalho, 8 bar, pois o fluxo tornava-se intenso a ponto de impedir a continuidade do trabalho. Todas as membranas feitas a partir das diluições 2,5 % m/v foram descartadas para a próxima etapa, a permeação hidráulica. As membranas com concentração de 5% m/v, utilizadas para os ensaios preliminares, foram adequadas ao estudo.

As membranas compostas com pele densa produzidas a partir das dispersões B1OG, C1OG e C2OG também foram descartadas, inclusive na concentração de 5% m/v porque as micrografias não demonstraram a homogeneidade desejada. As dispersões também não apresentarem estabilidade tão boa frente à presença de depósito quanto as dispersões B1 5% m/v e C2 5% m/v.

No APÊNDICE E está descrita uma tentativa, cujo resultado foi inexpressivo, para melhoria das membranas compostas produzidas inicialmente com as dispersões B1/C1/C2 na concentração 2,5% m/v.

4.2.4 Ensaios de permeabilidade hidráulica

Os ensaios de permeação foram executados com as duas dispersões que se apresentaram como as mais promissoras na avaliação das micrografias e na compactação, B1 5% m/v e C2 5% m/v. A pele densa produzida a partir da dispersão C1 5% m/v, apesar de não apresentar superfície homogênea, tanto a olho nu quanto visualizado por SEM de acordo com as Figuras 34, 36 e 50, compactou. Essa dispersão também foi escolhida para confirmar a reprodutibilidade no método de produção da pele densa com a utilização do aparelho portátil.

Para cada dispersão, B1/C1/C2 com concentração 5% m/v, foram efetuados 8 ensaios de permeação com água destilada, cada ensaio com uma membrana diferente, numeradas de 1 a 8. Imediatamente após a compactação a vazão foi lida em triplicata para cada variação de pressão (8, 6, 4 e 2 bar). A média desses valores foi plotado num gráfico de fluxo ($L/h.m^2$) x pressão (bar), onde então foi obtida a permeabilidade hidráulica da membrana a partir do ajuste pelo método dos mínimos quadrados do coeficiente angular da reta. Os valores de permeabilidade hidráulica e os coeficientes de correlação (R^2) de cada uma das 8 membranas compostas feitas a partir das dispersões B1/C1/C2 5% m/v encontram-se na Tabela 5. Na Tabela 6 estão colocados os valores médios de permeabilidade hidráulica dos 8 ensaios e os respectivos desvios-padrão para cada dispersão. Todos os gráficos que deram origem às Tabelas 5 e 6 encontram-se no APÊNDICE D.

Tabela 5 – Resultados de permeabilidade hidráulica

Membrana	Dispersão					
	B1		C1		C2	
	R^2	Permeabilidade hidráulica (L/h.m^2.bar)	R^2	Permeabilidade hidráulica (L/h.m^2.bar)	R^2	Permeabilidade hidráulica (L/h.m^2.bar)
1	0,9761	0,7002	0,9663	5,2016	0,9936	0,2974
2	0,9721	0,5338	0,9849	7,112	0,9608	0,7906
3	0,9320	0,2716	0,9752	7,4551	0,9872	0,7295
4	0,9608	0,0632	0,9990	7,6958	0,9509	0,9064
5	0,9928	0,5553	0,9855	16,319	0,9947	0,7128
6	**	**	****	****	0,9979	0,1489
7	0,9854	1,0484	0,9493	9,3500	0,995	0,3683
8	0,9902	0,8847	0,9755	18,9470	0,9979	0,8594

*** Não houve fluxo após a compactação da membrana no tempo estipulado para a leitura.*
**** Fluxo intenso, não sendo possível a aplicação das pressões de trabalho.*

Tabela 6 - Dados de permeabilidade hidráulica média e desvio-padrão

Membrana	Permeabilidade hidráulica média (L/h.m^2.bar)	Desvio-padrão da permeabilidade hidráulica
B1	0,58	0,34
C1	10,30	5,21
C2	0,60	0,27

Analisando o coeficiente de correlação das dispersões é possível verificar uma grande tendência à linearidade, que era o esperado, já que a permeabilidade hidráulica é diretamente proporcional à pressão aplicada durante a permeação (RODRIGUES *et al*, 2003). Nas três dispersões pode-se verificar que o desvio padrão é cerca de 50% em relação à permeabilidade hidráulica.

Embora seja um valor elevado, nos três casos há uma regularidade de comportamento, sugerindo que a aplicação com o aparato portátil indica boa reprodutibilidade. Essa reprodutibilidade assegura maior confiabilidade. Como o aparato ainda é um protótipo, pode ser otimizado de forma a minimizar o desvio padrão, desta forma o erro intrínseco.

Após os ensaios de permeação hidráulica as membranas foram deixadas em temperatura ambiente até secagem completa, armazenadas com a proteção de papel de seda original do suporte poroso comercial, devidamente identificada, até que fossem novamente utilizadas nos ensaios de rejeição salina e remoção de bisfenol-A.

4.2.5 Determinação da rejeição salina

Em função dos resultados obtidos no ensaio de permeabilidade hidráulica, foram utilizadas duas membranas compostas com pele densa, sendo uma produzida a partir da dispersão B1 5% m/v (membrana 8) e a outra produzida a partir da dispersão C2 5% m/v (membrana 4) para a rejeição salina. Essa numeração refere-se às membranas descritas na Tabela 5.

A escolha das duas membranas foi realizada depois de um teste preliminar de permeação com solução salina de NaCl 1g/L. Todas as 8 membranas testadas no ensaio de permeabilidade hidráulica foram reutilizadas com a solução salina e escolhida a que apresentava volume de 10 mL de permeado no período de 30 min em pressão de 8 bar.

A rejeição para os íons, em membranas de nanofiltração e osmose inversa segue a seguinte ordem (BAKER, 2004; BUONOMENNA, 2016; DIEL, 2010; SCHAEL *et al*., 2004):

- Para cátions: $Fe^{3+} > Ni^{2+} \approx Cu^{2+} > Mg^{2+} > Ca^{2+} > Na^{+} > K^{+}$
- Para ânions: $PO_4^{3-} > SO_4^{2-} > HCO_3^{-} > Br^{-} > Cl^{-} > NO_3^{-} \approx F^{-}$

Observa-se que terá maior facilidade de difusão o íon que apresentar menor densidade de carga. Desta forma íons monovalentes terão maior facilidade de difusão que íons divalentes ou trivalentes.

A difusão ocorre de uma região de concentração mais alta para outra região de concentração mais baixa, pelo movimento aleatório e independente das partículas. Durante esses movimentos aleatórios, há pouca probabilidade de colisão entre as partículas que irão difundir e grande probabilidade de colisão entre as

partículas e o fluido no qual se encontram. Outro fator que pode influenciar a difusão é o atrito viscoso entre as partículas e o fluido no qual se fará a difusão (HOBBIE, ROTH, 2015).

Os sais foram testados segundo a ordem de facilidade de difusão dos íons presentes nas seguintes espécies iônicas: NaCl, $MgCl_2$ e $MgSO_4$. Na Tabela 7 encontram-se os resultados percentuais de remoção dos sais.

Tabela 7 – Percentual de rejeição salina

NaCl		$MgCl_2$		$MgSO_4$	
B1 5%	**C2 5%**	**B1 5%**	**C2 5%**	**B1 5%**	**C2 5%**
15,4%	22,8%	20,1%	28,3%	31,3%	43,5%

Apesar de a rejeição salina está abaixo de 50%, é possível observar uma coerência nos dados. O NaCl apresenta cátion (Na^+) e ânion (Cl^-) monovalentes. A menor densidade de carga das duas espécies favorece o processo de difusão. O $MgCl_2$ apresenta cátion divalente (Mg^{2+}) e ânion monovalente (Cl^-). O aumento da densidade de carga do cátion causa uma redução da velocidade de difusão e consequentemente uma maior rejeição salina se comparado com o NaCl. Já o $MgSO_4$ apresenta cátion (Mg^{2+}) e ânion (SO_4^{2-}) divalentes. Com o aumento da densidade de carga do ânion e a manutenção da densidade de carga do cátion, se comparado ao $MgCl_2$, há novamente uma redução na velocidade de difusão das espécies e o aumento da rejeição salina (BUONOMENNA, 2016). Quanto maior a concentração de íons no permeado, maior será a condutividade elétrica (COSTA *et al,* 2001).

Os íons com maior densidade de cargas criam em torno de si um campo elétrico mais intenso, atraindo maior número de moléculas de solvente. Quanto mais solvatados estiverem os íons, menor sua mobilidade.

Comparando os ensaios de rejeição salina, realizados com os três diferentes sais para as membranas compostas com pele densa produzidas a partir das dispersões B1 5% m/v e C2 5% m/v, a difusão do solvente ocorre com velocidade praticamente igual, para as três soluções testadas, pois o movimento do solvente

depende principalmente das possíveis interações que ele apresentar com o fluido, no caso do trabalho, com a pele densa produzida a partir das dispersões B1 e C2.

A membrana C2 5% m/v reteve em todos os testes, nas mesmas condições, um teor de sal maior que a membrana B1 5% m/v. A dispersão B1 5% m/v apresenta em sua estrutura o segmento flexível à base de PPG com menor massa molar ($\overline{M}n$ = 1000 g/mol) do que a C2 ($\overline{M}n$ = 2000 g/mol) e teor de DMPA também inferior (50% em termos de equivalentes-grama de compostos hidroxilados em relação aos 70% da formulação C2). Há a possibilidade de que os segmentos rígidos e flexíveis da pele densa produzida a partir da dispersão B1 5% m/v estejam mais independentes uns dos outros. O segmento rígido estaria melhor empacotado, e naturalmente já causaria algum impedimento à passagem das espécies, porém o segmento flexível proveniente do PPG, pode não estar tão enovelado, o que deixaria as metilas deste poliol mais livres, aumentando os espaços intersticiais, por onde provavelmente difundiriam os íons. O menor teor de DMPA reduz o caráter iônico da dispersão, o que também pode favorecer a passagem dos íons. Também há presença das metilas do IPDI, que também podem estar livres, ampliando os espaços intersticiais devido a um impedimento espacial (COUTINHO, 2002).

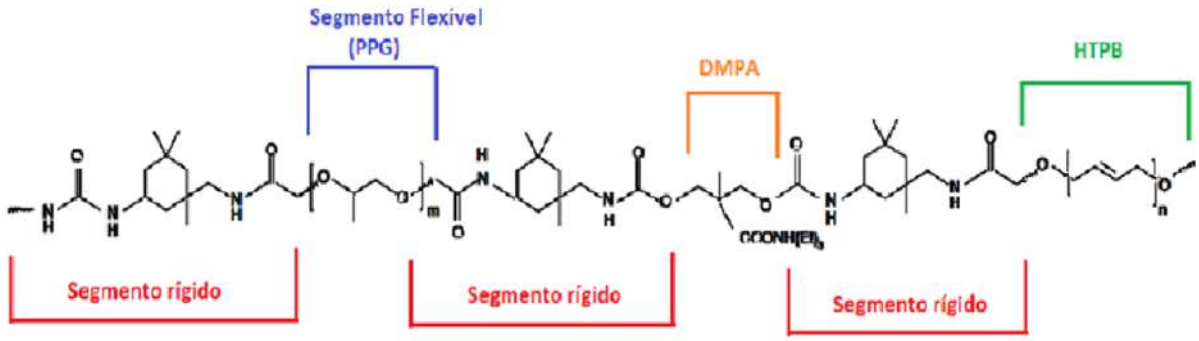
A membrana composta com pele densa produzida a partir da dispersão C2 5%, apresenta em sua estrutura segmento flexível PPG ($\overline{M}n$ = 2000 g/mol) e teor de DMPA (70% em termos de equivalentes-grama de compostos hidroxilados). Com o segmento flexível alongado em função de um aumento da cadeia do PPG, além das interações descritas para a dispersão B1 5% m/v, há a possibilidade de um maior enovelamento deste segmento, aumentando a probabilidade de duas metilas interagirem por Van der Waals, tanto no próprio PPG, quanto entre o PPG e o IPDI. Essa provável interação entre metilas pode atrapalhar a difusão dos íons, justificando uma melhor rejeição salina comparada à dispersão C2 5% m/v.

O teor de DMPA é maior nas dispersões C1 e C2 quando comparados com a dispersão B1. Esse aumento no teor do emulsificante interno aumenta o caráter iônico das duas dispersões, porém na dispersão C2, esse incremento provavelmente não é maior que a redução de polaridade ocasionada pelo aumento da cadeia carbônica no PPG. É possível reforçar esta hipótese, quando se observa que a dispersão C1 (maior teor de DMPA e PPG de mesma massa molar média que a dispersão B1) perde aderência ao suporte poroso de PES, mais hidrofóbico, visto

nas Figuras 33 e 35(c). Essa perda de aderência ao suporte é um indício que a dispersão C1 é mais polar que a B1. Já a C2 (mesmo teor de DMPA e PPG de maior massa molar média que a dispersão C1), volta a aderir ao suporte poroso de PES, de acordo com a Figura 39. A retomada da aderência ao suporte poroso pode indicar uma perda de polaridade se comparado a dispersão C1.

Na Figura 55, há uma proposta de estrutura genérica para as dispersões utilizadas, identificando os segmentos rígidos (fração uretânica e ureica), flexíveis (PPG e HTPB), emulsificante interno (DMPA)

FIGURA 55 – Proposta de estrutura genérica para as dispersões.

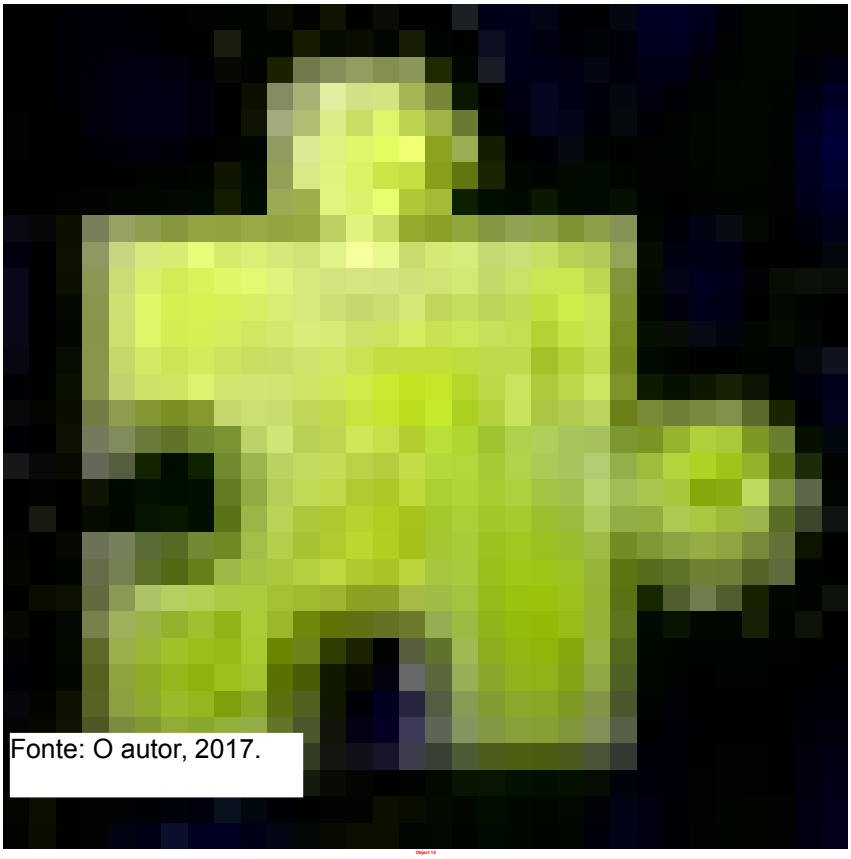


Fonte: O autor, 2017.

4.2.6 Remoção de bisfenol-A

A metodologia para determinação da concentração do bisfenol-A utilizando espectrofotômetro UV/VIS é descrita na literatura (DÂAS, HAMDAQUI, 2010; DONG et al, 2010). Inicialmente foi produzida uma curva de calibração, a partir de uma solução padrão de bisfenol-A que apresentava concentração inicial 20 mg/L e 6 diluições sucessivas. Por questões técnicas, foram realizadas duas análises em dois espectrofotômetros diferentes. A Figura 56 apresenta a curva de calibração feita no espectrofotômetro Hach. A curva de calibração produzida no espectrofotômetro Agilent, assim como os dados relativos às amostras realizadas no mesmo aparelho encontram-se no APÊNDICE F.

Figura 56 - Curva de calibração (concentração x absorbância) – Bisfenol-A. - Espectrofotômetro Hach



Fonte: O autor, 2017.

Nas concentrações de trabalho, a absorbância do bisfenol-A obedece a lei de Lambert–Beer, que estabelece uma relação linear entre a absorbância de uma solução e a sua concentração, quando atravessada por uma radiação luminosa monocromática colimada (raios luminosos paralelos) (PERKAMPUS, 2013; ROCHA, TEIXEIRA, 2004). Na Tabela 8, encontram-se os dados utilizados para produzir a curva de calibração e posterior utilização na determinação do bisfenol-A residual no permeado.

Tabela 8 – Dados utilizados para produção da curva de calibração concentração x absorbância do bisfenol-A - Espectrofotômetro Hach

Concentração de bisfenol-A (mg/L)	Absorbância (276 nm)
20,0	0,295
10,0	0,149
5,0	0,072
2,5	0,034
1,25	0,017
0,625	0,005
0,325	0,002

As membranas escolhidas foram as mesmas utilizadas na retenção salina, B1 5% m/v (membrana 8) e C2 5% m/v (membrana 4). Foram colhidas 4 amostras contendo 10 mL de permeado cada para a membrana C2 5% m/v e apenas 2 amostras para a membrana B1 5% m/v, pois esta última ao longo do ensaio de retenção salina, mostrou uma redução de vazão. Esta redução se intensificou no ensaio de remoção do bisfenol-A a ponto de não permear mais no tempo estipulado para a leitura.

Na comparação entre as membranas B1 5% m/v e C2 5% m/v, a vazão média no início dos ensaios foi muito próxima, porém como uso contínuo das membranas a B1 5% m/v deixou de permear, enquanto a C2 5% m/v permaneceu permeando até o final do ensaio. É possível que o aumento da cadeia carbônica presente nos segmentos flexíveis vindos do PPG da dispersão C2 5% m/v (PPG 2000) em relação à B1 5% m/v (PPG 1000) seja responsável pela manutenção da permeação. Apesar da possibilidade de que as interações entre as metilas provavelmente tenham atrapalhado a difusão dos íons através da pele densa, essa mesma interação pode ter possibilitado a difusão da água nos espaços intersticiais formados, em função de algum impedimento estérico. Observa-se que os íons, quando difundem, arrastam consigo uma camada de solvatação, tornando-se uma estrutura maior, enquanto o solvente livre, pode ser capaz de utilizar espaços menores para se difundir na camada seletiva.

Os valores médios de absorbância encontrados nas leituras dos permeados para cada membrana, sua respectiva concentração determinada a partir da curva de calibração e o percentual de remoção estão descritos na Tabela 9.

Tabela 9 – Dados referentes à remoção do bisfenol-A utilizando membranas compostas com pele densa, utilizando o espectrofotômetro Hach

Membrana	**Média das absorbâncias**	**Concentração de bisfenol-A residual (mg/L)**	**Percentual de bisfenol-A removido**
B1 5% m/v	0,0915	6,32	36,8 %
C2 5% m/v	0,0865	6,10	40,1 %

As duas membranas tiveram comportamento semelhante na remoção do bisfenol-A, ou seja, as dispersões não apresentaram a seletividade desejada, que seria igual ou maior que 50%. A molécula de bisfenol-A, por apresentar duas fenilas não é uma molécula pequena, o que torna a difusão mais lenta. As duas hidroxilas presas nas extremidades do bisfenol-A podem fazer ligação de hidrogênio com os segmentos polares da pele densa, grupamentos ureicos, uretânicos e grupamentos éteres. Esses fatores podem justificar a retenção de cerca de 40% do teor original desse desregulador endócrino.

O percentual de segmentos flexíveis vindos do HTPB é igual para as duas dispersões, não sendo um fator diferencial para o comportamento das duas membranas nos ensaios realizados.

CONCLUSÃO

Foi desenvolvido aparelho portátil inédito capaz de recobrir um suporte poroso com uma dispersão polimérica para formação de pele densa, com a utilização da técnica de *casting* e possibilidade de mudança na velocidade de aplicação das dispersões poliméricas. O método mostrou-se simples e com tendências à reprodutibilidade, o que o torna promissor. Será necessário ampliar os estudos e analisar outras variáveis para reduzir o erro sistemático do aparelho.

As membranas compostas com pele densa foram caracterizadas utilizando microscopia eletrônica de varredura. As membranas compostas com pele densa formadas a partir das dispersões B1 5% m/v e C2 5% m/v mostraram melhor desempenho na cobertura e homogeneidade.

Foi realizado ensaio de permeabilidade hidráulica com todas as dispersões estudadas, B1, C1, C2, com e sem óxido de grafeno, nas concentrações 2,5 m/v e 5% m/v. As dispersões com óxido de grafeno e as dispersões de concentração 2,5 % m/v não apresentaram resultados favoráveis e por isso foram descartadas.

Tanto nos ensaios de rejeição salina quanto nos ensaios para remoção do bisfenol-A, a membrana composta com pele densa produzida a partir da dispersão C2 5% m/v teve um desempenho um pouco melhor que a membrana composta com pele densa produzida a partir da dispersão B1 5% m/v.

SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

Comparar membranas compostas com pele densa, produzidas a partir do mesmo suporte e da mesma dispersão polimérica, na mesma concentração, utilizando para o espalhamento da dispersão sobre o suporte:

- O aparelho portátil desenvolvido durante este trabalho.
- A faca de espalhamento.
- O movimento tangencial do suporte sobre a dispersão polimérica de trabalho feita de forma manual (método pouco reprodutível, mas que foi a inspiração para o desenvolvimento do aparelho portátil, utilizado neste trabalho).

Essa comparação permitiria a determinação mais precisa do aparelho desenvolvido durante este trabalho.

Testar uma maior variedade de dispersões ou soluções e suportes para formação de peles densas para membranas compostas, utilizando o aparelho portátil desenvolvido durante o trabalho.

Testar alterações na síntese das NWPU, com o grafeno, de forma a aumentar sua estabilidade frente à sedimentação.

REFERÊNCIAS

AERTS, P.; KUYPERS, S.; GENNE, I.; LEYSEN, R.; MEWIS, J.; VANKELECOM, I. F. J.; JACOBS, P. A. Polysulfone-ZrO_2 surface interactions. The influence on formation, morphology and properties of zirfon-membranes. *Journal of Physical Chemistry B*, v. 110, p. 7425–7430, 2006.

ANVISA – AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. Disponível em: <http://portal.anvisa.gov.br/alimentos/embalagens/bisfenol-a>. Acesso em: 4 jan. 2017

AHMAD, A. L.; ABDULKARIM, A. A.; OOI, B. S.; ISMAIL, S. Recent development in additives modifications of polyethersulfone membrane for flux enhancement. *Chemical engineering journal*, v. 223, p. 246-267, 2013.

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

ALVES, L. S. *Síntese e caracterização de poliuretanos em dispersão aquosa à base de poli(óxido de propileno) e polibutadieno líquido hidroxilado*. 1999. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Polímeros) – Instituto de Macromoléculas, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 1999.

AQUINO, S. F.; BRANDT, E. M. F.; CHERNICHARO, C. A. L. Remoção de fármacos e desreguladores endócrinos em estações de tratamento de esgoto: revisão da literatura. *Engenharia Sanitária Ambiental*, v.18, p. 187–204, 2013.

BAKER, R. W. Membrane Technology and Applications. 2ª Edição. John Wiley & Sons, 2004.

BAKER, R. W.; CUSSLER, E. L; EYKAMP, W.; KOROS, W. J.; RILEY, R. L & STRATHMANN, H. Membrane separation systems. Recent development and future directions. New Jersey: Noyes Data Corporation, 1991.

BARBOZA, E. M.; DELPECH, M. C.; GARCIA, M. E. F.; PIMENTA, F. D. Avaliação das propriedades de barreira de membranas obtidas a partir de dispersões aquosas à base de poliuretanos e argila. *Polímeros*, v. 24, n. 1, p. 94-100, 2014.

BASSETTI, F. J. *Preparação, caracterização e aplicação de membranas poliméricas microporosas assimétricas*. 2002. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2002.

BELFORT, G.; DAVIS, R.H.; ZYDNEY, A.L. The behavior of suspensions and macromolecular solutions in crossflow microfiltration. *Journal of Membrane Science*, v. 96, n. 1-2, p. 1-58, 1994.

BEVERLY, S. R. Bisphenol A: An endocrine disruptor with widespread exposure and multiple effects. *Journal of Steroid Biochemistry and Molecular Biology*, v. 127, p. 27–34, 2011.

BHATNAGAR, A; ANASTOPOULOS, I. Adsorptive removal of bisphenol A (BPA) from aqueous solution: A review. *Chemosphere*, v. 168, p. 885–902, 2016.

BILA, M.; DEZOTTI, M. Desreguladores endócrinos no meio ambiente: efeitos e consequências. *Química Nova*, v. 30, n. 3, p. 651-666, 2007.

BORIBUTH, S.; CHANACHAI, A.; JIRARATANANON, R. Modification of PVDF membrane by chitosan solution for reducing protein fouling. *Journal of Membrane Science,* v. 342, n. 1, p. 97-104, 2009.

BUONOMENNA, M. G. Smart composite membranes for advanced wastewater treatments. Ordine dei Chimici della Campania-Consiglio Nazionale dei Chimici, Napoli, Italy, 2016.

CAKIĆ, S. M.; RISTIĆ, I. S.; RISTIĆ, O. Z. Intech Open. Thermal analysis of Polyurethane dispersions based on different polyols. Rijeka, Croácia, cap.5, p. 79–100, 2012.

CAMARGO, P. H. C.; SATYANARAYANA, K. G., WYPYCH, F. Nanocomposites: Synthesis, structure, properties and new application opportunities. *Materials Research*, v.12, n. 1, p. 1-39, 2009.

CANGEMI, J. M.; DOS SANTOS, A. M.; CLARO NETO, S. Poliuretano: de travesseiros a preservativos, um polímero versátil. *Química Nova na Escola*, v. 31, n. 3, p. 159-164, 2009.

CARVALHO, M. G.; ÁVILA, A. F.; VAN PETTEN, A. M. V. N. Estudo da influência da adição de nanofolhas de grafeno nas propriedades térmicas de nanocompósitos poliméricos. *Revista Iberoamericana de Polímeros*, v.12, n. 1, p. 13-22, 2011.

CARVALHO, R. B.; BORGES, C. P; NOBREGA, R. Formação de membranas planas celulósicas por espalhamento duplo para os processos de nanofiltração e osmose inversa. Programa de Engenharia Química, COPPE-UFRJ. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 11, n. 2, p. 65-75, 2001.

CHATTERJEE, A.; ISLAM, M.S. Fabrication and characterization of TiO_2-epoxy nanocomposite. *Materials Science and Engineering*, v. 487, p. 574–585, 2008.

CHEN, J. C.; LI, Q.; ELIMELECH, M. In situ monitoring techniques for concentration polarization and fouling phenomena in membrane filtration. *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 107, p. 83-108, 2004.

CHEN, J.; HUANG, X; LEE, D. Bisphenol A removal by a membrane bioreactor. *Process Biochemistry*, v. 43, p. 451-456, 2008.

COSTA, P. C.; DIDONE, E. B.; SESSO, T. M.; CAÑIZARES, R. G. Condutividade elétrica da solução nutritiva e produção de alface em hidroponia. *Scientia Agricola*, v.58, n. 3, p. 595-597, 2001.

COUTINHO, F. M. B.; DELPECH, M.C.; ALVES, L.S. Síntese e caracterização de poliuretanos aniônicos em dispersão aquosa à base de polibutadieno líquido hidroxilado, poli(glicol propilênico) e diisocianato de isoforona. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v.10, n. 1, p. 49-55, 2000.

COUTINHO, F. M. P.; DELPECH, M.C.; ALVES, T. L.; GOMES, A. S. Síntese e caracterização de poliuretanos em dispersão aquosa à base de polibutadieno líquido hidroxilado e diferentes diisocianatos. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 12, n. 4, p. 248-254, 2002.

COUTINHO, F. M. B.; DELPECH, M.C.; GARCIA, M. E. F. Avaliação das propriedades mecânicas e da permeabilidade a gases de membranas obtidas a partir de dispersões aquosas de poliuretanos à base de polibutadieno líquido hidroxilado. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v.14, n. 4, p. 230-234, 2004.

CORREA D. R. N. A síntese do Grafeno: O prêmio Nobel de Física de 2010 – 2010.

CROCK, C. A.; ROGENSUES, A. R.; SHAN, W.; TARABARA, V. V. Polymer nanocomposites with graphene-based hierarchical fillers as materials for multifunctional water treatment membranes. *Water Research*, v. 47, n. 12, p. 3984–3996, 2013.

DÂAS, A.; HAMDAOUI, O. Extraction of bisphenol A from aqueous solutions by emulsion liquid membrane. *Journal of Membrane Science*, v. 348, p. 360–368, 2010.

DELPECH, M. C. *Síntese e caracterização de poliuretanos obtidos como dispersão aquosa.* 1996. 298f. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Polímeros) - Instituto de Macromoléculas Professora Eloísa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 1996.

DELPECH, M. C.; COUTINHO, F. M. P.; MOURA, P. M. A.; MELLO, S. O. S. Síntese de poliuretanos anionômeros em dispersão aquosa. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. jul/set, n. 3, p. 30-37, 1996.

DELPECH, M. C.; COUTINHO, F. M. P.; SOUZA, K. G. M, CRUZ, R. C. Estudo viscosimétrico de prepolímeros uretânicos. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 17, n. 4, p. 294-298, 2007.

DIEL, J. L. *Caracterização funcional de membranas cerâmicas de micro e ultra filtração*. 2010. 131f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.

DONG, Y; WU, D.; CHEN, X; LIN, Y. Adsorpition of bisphenol A from water by surfactante-modified zeolite. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 348, p. 585–590, 2010.

DREYER, D. R.; PARK, S.; BIELAWSKI, C. W.; RUOFF, R. S. The chemistry of graphene oxide. *Chemical Society Reviews*, v. 39, n. 1, p. 228–240, 2010.

EGLER, M. A. G.; *Fracionamento de misturas ternárias glicose/etanol/água por osmose inversa com membranas de acetato de celulose*. 1984. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro ,1984.

Endereço eletrônico. Membrane Technology for Liquid and Gas Separations. Disponível em: <www.bccresearch.com/market-research/membrane-and-separation-technology/membrane-tech-liquid-gas-separations-mst041e.html>. Acesso em: 10 abril. 2016.

FIM, F. C.; RADAELLI, G.; AZAMBUJA, D. S.; GALLAND, G. B. Comparação entre nanocompósitos de polietileno/ nanotubos de carbono e polietileno/nanolâminas de grafeno obtidos por polimerização *in situ*. *Polímeros*, v. 24, n. 3, p. 373-380, 2014.

GARCIA, C. P. *Síntese e caracterização de nanocompósitos à base de poliuretano dispersos em água com argilas hidrofílica e organofílica*. 2010. 185 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.

FRITZMANN, C; LÖWENBERG, J; WINTGENS, T.; MELIN, T. State-of-the-art of reverse osmosis desalination. *Desalination*, v. 216, p. 1–76, 2007.

GAO, W; LIANG, H.; MA, J.; HAN, M.; CHEN, Z.; HAN, Z.; LI, G. Membrane fouling control in ultrafiltration technology for drinking water production: A review. *Desalination*, v. 272, p. 1-8, 2011.

GHIGGI, F. F. *Tratamento de águas para consumo doméstico com membranas de ultrafiltração.* 2011. 39f. Monografia (Engenharia Química) - Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011.

GOLOUBKOVA, T.; SPRITZER, P. M. Xenoestrogênios: o exemplo do Bisfenol-A. *Arquivo Brasileiro de Endocrinologia Metabólica*, v. 44, n. 4, p. 323–330, 2000.

GONG, G.; NAGASAWA, H.; KANEZASHI, M.; TSURU, T. Reverse osmosis performance of layered-hybrid membranes consisting of an organosilica separation layer on polymer supports. *Journal of Membrane Science*, v. 494, p. 104–112, 2015.

GOOSEN, M.F.A.; SABLANI, S.S.; AL-HINAI, H.; AL-OBEIDANI, S.; AL-BELUSHI, R.; JACKSON, D. Fouling of reverse osmosis and ultrafiltration membranes: a critical review. *Separation Science and Technology*, v. 39, n. 10, p. 2261-2297, 2005.

HABERT, A. C.; BORGES, C. P.; NOBREGA, R. Processos de separação por membranas. Rio de Janeiro: E-Papers Serviços Editoriais Ltda, 2006.

HE, T.; MULDER, M.H.V.; STRATHMANN, H.; WESSLING, M. Preparation of composite hollow fiber membranes: co-extrusion of hydrophilic coatings onto porous

hydrophobic support structures. *Journal of Membrane Science*, v. 207, p. 143–156, 2002.

JUDD, S., JEFFERSON, B. Membranes for Industrial Wastewater Recovery and Re-use, 1 ed. Oxford, United Kingdom: Elsevier Science Ltd, 2003.

KATSNELSON, M. I. Graphene: carbon in two dimensions. *Materials Today*, v.10, n.1, p. 20-27, 2007.
LAINÉ, J. M.; VIAL, D.; MOULART, P. Status after 10 years of operation - overview of UF technology today. *Desalination*, v. 131, p. 17-25, 2000.

LEAL, T. L.; CARVALHO, L, H.; LIRA, H. L. Efeito da compactação no desempenho de membranas à base de polietileno de ultra-alto peso molecular (PEUAPM). *8º Congresso Brasileiro de Polímeros*, p. 1011-1012, 2006.

LEITE, A. M. D.; ARAÚJO, E. M.; LIRA, H. L. Obtenção de membranas microporosas a partir de nanocompósitos de poliamida 6/argila nacional. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 19, n. 4, p. 271-277, 2009.

LONSDALE, H. K.; PODALL, H. E. - Reverse Osmosis Membrane Research. New York: Plenum Press, 1972.

MAGALHÃES, L. C.; COUTINHO, F. M. B.; DELPECH, M.C. dispersões aquosas poliuretânicas à base de polibutadieno hidroxilado: influência das variáveis reacionais. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 17, n. 3, p. 212-218, 2007.

MARASCHIN, T. G. *Preparação de óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido e dispersão em matriz polimérica biodegradável.* 2016. 99f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais) – Faculdade de Engenharia, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2016.

MARQUES, D. M.; GUILLAUME, E.; CHIVAS-JOLY, C. Nanocomposites and polymers with analytical methods. Rijeka, Croácia: InTech, 2011.

MARQUES, G. S.; VAINIO, U.; CHAPARRO, N. M.; CALO, V. M.; BEZAHD, A. R.; PITERA, J. W. Self-assembly in casting solutions of block copolymer membranes. *Soft Matter*, v. 9, p. 5557–5564, 2013.

MEHL, H.; MATOS, C. F.; NEIVA, E. G. C.; DOMINGUES, S. H.; ZARBIN, A. J. C. Efeito da variação de parâmetros reacionais na preparação de grafeno via oxidação e redução do grafite. *Química Nova*, v. 37, n. 10, p. 1639-1645, 2014.

MELO, J. S. S.; MORENO, M. J.; BURROWS, H. D.; GIL, M. H. Química de polímeros. Coimbra, Portugal: Coimbra University Press, 2004.

MINHALMA, L. M. *Síntese e otimização de processos de recuperação de águas residuais industriais com integração de ultrafiltração e nanofiltração.* Tese de Doutorado. Universidade Técnica de Lisboa. Instituto Superior Técnico, 2001.

MIRANDA, G. S. *Estudo da incorporação de diferentes argilas hidrofílicas em dispersões aquosas de poliuretanos para a formação de nanocompósitos*. 2009. 180 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.

MIRANDA, G. S. *Síntese e caracterização de dispersões aquosas à base de poli(uretano-ureia)se seus nanocompósitos com diferentes cargas inorgânicas para aplicação como membranas para o tratamento de água.* 2015. 289 f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2015.

MIRANDA, G. S.; DELPECH, M. C.; REIS, R. A.; GARCIA, C. P. Synthesis and characterization of waterborne poly(urethane-urea)s and their nanocomposites containing hydrophilic and organophilic clays. *Science of Advanced Materials*, v. 7, n. 12, p. 2557-2569, 2015.

MISHRA, A.; RAMAPRABHU, S. Functionalized graphene sheets for arsenic removal and desalination of sea water. *Desalination*, v. 282 p. 39–45, 2011.

MITRE, L. *Desenvolvimento e avaliação de compósitos cerâmicos de alumina e matriz polimérica contendo adições de nanoestruturas de carbono e elementos antioxidantes*. 2011. Mestrado (Ciência e Tecnologia das Radiações, Minerais e Materiais) - Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear, Comissão Nacional de Energia Nuclear, Belo Horizonte, 2011.

MONIRUZZAMAN, M.; WINEY, K. I., Polymer nanocomposites containing carbon nanotubes. *Macromolecules*, v.39, n. 16, p. 5194-5205, 2006.

MOTTA, A. R.; MORAIS, J. T. G.; OLIVEIRA-ESQUERRE, K. P.; KIPERSTOK, A. O fouling no tratamento de águas e efluentes através de processos de membranas: o estado-da-arte em estudos do fenômeno e tecnologias e estratégias para superação do problema. *I Congresso Baiano de Engenharia Sanitária e Ambiental*, Salvador, Bahia, 2010.

MULDER, M. Basic Principles of Membrane Technology. 2nd ed. Springee, 1996.

NAIR, R. R.; WU, H. A.; JAYARAM, P. N.; GRIGORIEVA, I. V.; GEIM, A. K. Unimpeded permeation of water through helium-leak-tight graphene-based membranes. *Science*, v. 335, n. 6067, p. 442–444, 2012.

NAKATSUKA, S.; NAKATE, I.; MIYANO, T. Drinking water treatment by using ultrafiltration hollow fiber membranes. *Desalination*, v. 106, p. 55-61, 1996.

NYSTROM, M.; RUOHOMAKI, K.; KAIPA, L. Humic acid as a fouling agente in filtration. *Desalination*. v. 106, n. 1-3, p. 78 – 86, 1996.

NOBLE, R. D.; STERN, S. A. Membrane Separations Technology: Principles and Applications. 1 ed. Elsevier Science B. V., 1995.

OOSTEROM, H.; GALJAARD, G.; NEDERLOF, M. M.; SCHIPPERS, J. C. Feasibility of micro- and ultrafiltration for the direct treatment of surface water: results of various pilot studies. *Desalination*, v. 119, p. 275-276, 1998.

ORSIOLI, D. A. *Estudo da relação entre os parâmetros do processo de injeção em alta pressão de espuma rígida de poliuretano na indústria de refrigeração.* 2005. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Centro de Ciências Tecnológicas, Universidade do Estado de Santa Catarina, Joinville, 2005.

ORTEGA, M. M. B. *Estudio de nanocompuestos de espumas de poliuretano reforzadas con nanocargas en base carbono*. 2012. 239f. Tese (Doutorado em Ingeniería y Producción Industrial) - Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros, Universitat Politècnica de València, València, 2012.

OTHMAN, R; MOHAMMAD, A. W.; ISMAIL, M; SALIMON, J. Application of polymeric solvent resistancenanofiltration membranes for biodiesel production. *Journal of Membrane Science*, v. 348, p. 287-297, 2010.

PARK, C. M.; HEO, J.; YOON, Y. Oxidative degradation of bisphenol A and 17a-ethinyl estradiol by Fenton-like activity of silver nanoparticles in aqueous solution. *Chemosphere*, v. 168, p. 617–622, 2016.

PASTRANA-MARTÍNEZ, L. M; MORALES-TORRES, S.; GOMES, H. T.; SILVA, A. M. T. Nanotubos e Grafeno: Os primos mais jovens na família do carbono! *Química*, v. 128, p. 21-27, 2013.

PEIRIS, R. H.; HALLE, C.; BUDMAN, H.; MORESOLI, C.; PELDSZUS, S.; HUCK, P. M.; LEGGE, R. L. Identifying fouling events in a membrane-based drinking water treatment process using principal component analysis of fluorescence excitation-emission matrices. *Water Research*, v. 44, p. 185-194, 2010.

PEISINO, A. L. Membranas anisotrópicas densas para a remoção de CO_2 e H_2S do gás natural. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.

PENDERGAST, M.T; GHOSH, A.K; HOEK, E.M.V. Separation performance and interfacial properties of nanocomposite reverse osmosis membranes. *Desalination*, v. 308, p. 180–185, 2013.

PERKAMPUS, H. H. UV-VIS-Spektroskopie und ihre Anwendungen. Springer-Verlag, 2013.

PEREIRA, C. C. Desenvolvimento de fibras ocas anisotrópicas para separação de gases. 1999. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 1999.

PEREIRA, A. S. G.; SANTOS , S. F. M.; MOREIRA, E. D. T.; DE ARAÚJO, M. C. U. Bisfenol-A: Detecção em água potável e eficiência na remoção utilizando filtros comerciais. *XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química*, 2014

PERERA, F.; NOLTE, E. L. R.; WANG, Y.; MARGOLIS, A. E.; CALAFAT, A. M.; WANG, S.; HERBSTMAN, J. Bisphenol A exposure and symptoms of anxiety and depression among inner city children at 10–12 years of age. *Environmental Research*, v. 151, p. 195–202, 2016.

PORTER, M. C. Handbook of industrial membrane technology. New Jersey: Noyes Publication, 1990.

RANA, D.; MATSUURA, T. Surface modifications for antifouling membranes. *Chemical reviews*, v. 110, n. 4, p. 2448-2471, 2010.

RIBEIRO, E. A. M.; RODRIGUES FILHO, G.; DA SILVA MEIRELE, C.; CERQUEIRA, D. A.; JUNIOR, M. F. F.; DE ASSUNÇÃO, R. M. N. Síntese e caracterização de membranas assimétricas de acetato de celulose a partir da reciclagem química do caroço de manga. IX Encontro Interno e XIII Seminário de Iniciação Científica, Universidade Federal de Uberlândia, 2009.

RIBEIRO, E. A. M.; FILHOA, G. R., VIEIRA, J. G.; DE SOUSA, R. M. F.; DE ASSUNÇÃO, R. M. N.; DA SILVA MEIRELES, C.; DUARTE, J.; ZENID, M. Caracterização de membranas assimétricas de acetato de celulose produzidas a partir do aproveitamento do resíduo da palha de milho para uso em ultrafiltração. *Química Nova*, v. 37, n. 3, p. 385-391, 2014.

RIPPERGER, S.; ALTMANN, J. Crossflow microfiltration - state of the art. *Separation and Purification Technology*, v. 26, p. 19-31, 2002.

ROBBIE, R. K.; ROTH, B. J. Intermediate Physics for Medicine and Biology. Springer International Publishing Switzerland, 2015.

ROCHA, F. R. P.; TEIXEIRA, L. S. G. Estratégias para aumento de sensibilidade em espectrofotometria UV-VIS. *Química Nova*, v. 27, n. 5, p. 807-812, 2004.

RODRIGRUES, S. L. C.; MOREIRA, R. L. S.; CARDOSO, M. H.; MERÇON, F. Avaliação de parâmetros de ultrafiltração de suco de banana. *Revista Ciência e Tecnologia de Alimentos*, v. 23, p. 98–101, 2003.

RUTKOWSKA, ALEKSANDRA; RACHOŃ, DOMINIK. Bisphenol A (BPA) and its potential role in the pathogenesis of the polycystic ovary syndrome (PCOS). *Gynecological Endocrinology*, v. 30, n. 4, p. 260-265, 2014.

SANTOS JÚNIOR, R. C; *Preparo e avaliação de membranas obtidas a partir de dispersões aquosas de poli(uretano-ureia) e argila hidrofílica para tratamento de água.* Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2016.

SCHOLES, C. A.; STEVENS, G. W.; KENTISH, S. E. membrane gas separation applications in natural gas processing. *Fuel*, v. 96, p. 15-28, 2012.

SHARMA, J.; MISHA, I.; KUMAR, V. Degradation and mineralization of Bisphenol A (BPA) in aqueous solution using advanced oxidation processes: UV/H_2O_2 and oxidation systems. *Journal of Environmental Management*, v. 156, p. 266-275, 2015.

SHOKRY, S. A.; EL MORSI, H. E.; SABAA, M. S.; MOHAMED, R. R.; EL SOROGY, H. E.; Synthesis and characterization of polyurethane based on hydroxyl-terminated polybutadiene and reinforced by carbon nanotubes. *Egyptian Journal of Petroleum,* v. 24, p. 145–154, 2015.

SILVA, A. B. *Avaliação do emprego da ultrafiltração em membranas na remoção de células cianobactérias e microcistina para águas de abastecimento*. 2008. 104f. Dissertação (Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2008.

SILVA, D. D. *Produção de grafeno a partir do óxido de grafite e sua aplicação em nanocompósitos de matriz epoxídica*. 2011. 119f. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais) - Universidade do Estado de Santa Catarina, Joinville, 2011.

SOLTANIEH, M.; GILL, W. Review os reverse osmosis membranes and transport models. *Journal Chemical Engineering Communications*, v.12, p. 279-363, 2007.

STREIT, K. F. *Estudo da aplicação de processos de separação com membranas no tratamento de efluentes de curtume: nanofiltração e eletrodiálise.* 2011. 182f. Tese (Doutorado em Engenharia) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011.

STREIT, K. F.; XAVIER, J. L. N.; RODRIGUES, M. A. S.; GONDRAN, E.; FERREIRA, J. Z.; Bernardes, A. M. Reciclagem de água em processos de curtimento. *Revista do Couro*, v. 182, p. 90-97, 2006.

TANG, C. Y.; LECKIE, J. O. Membrane independente limiting flux for RO and NF membranes fouled by humic acid. *Environmental Science &Technology,* v. 41, p. 4767-4773, 2007.

TIRAFERRI, A; YIP, N. Y. PHILLIP, W. A.; SCHIFFMAN, J. D.; ELIMELECH, M. Relating performance of thin-film composite forward osmosis membranes to support layer formation and structure. *Journal of Membrane Science*, v. 367, p. 340-352, 2011.

THÜRMER, M. B., POLETTO, P., MARCOLIN, M., FERREIRA, D. G., & ZENI, M. Preparação e caracterização de membranas assimétricas de poli(fluoreto de vinilideno) suportadas em poliéster: efeito do tratamento térmico nas propriedades das membranas. *Polímeros*, v. 20, n. 3, p. 170-174, 2010.

UMAR, M.; RODDICK, F.; FAN, L.; AZIZ, H.A. Application of ozone for the removal of bisphenol A from water and wastewaterea review. *Chemosphere,* v. 90, p. 2197-2207, 2013.

VAL, A. M. G.; DOMINGUES, R. V.; MATÊNCIO, T. Físico Química II. Curso de Química, UFMG. 2014.

VASAN, S. S.; FIELD, R. W. On maintaining consistency between the film model and the profile of the concentration polarisation layer. *Journal of Membrane Science*, v. 279, p. 434-438, 2006.

WANG, L.; WANG, X.; FUKUSHI, K. Effects of operational conditions on ultrafiltration membrane fouling. *Desalination*, v. 229, p. 181-191, 2008.

WANG, Y.; TANG, C. Protein fouling of nanofiltration, reverse osmosis, and ultrafiltration. The role hydrodinamic conditions, solution chemistry, and membrane proprieties. *Journal of Membrane Science*, v. 376, p. 275-282, 2011.

WANG, W. H.; GONG, C.; WANG, W.; KONG, F.; KIM, H.; FULLERTON-SHIREY, S. K.; SEABAUG, A.; CHO, K. Energetics of metal ion adsorption on and diffusion through crown ethers: First principles study on two-dimensional electrolyte. *Solid State Ionics*, v. 301, p. 176–181, 2017.

WOLINSKA-GRABCZYK, A. Optimisation of transport properties of polyurethanebased pervaporation membranes by a polymer molecular structure desing. *Macromolecular Symposia*, v. 188, n. 1, p. 117-130, 2002.

XIAOGANG, L.; CHENG, C.; TERRY, P.; CHEN, J.; CUI, H.; WU, J. Rapid and sensitive detection of bisphenol a from serum matrix. *Biosensors and Bioelectronics*, v. 91, p. 104-109, 2017.

YIN, JUN; DENG, BAOLIN. Polymer-matrix nanocomposite membranes for water treatment. *Journal of Membrane Science*, v. 479, p. 256-275, 2015.

YANG, S.; HAI, F. I.; NGHIEM, L. D.; NGUYEN, L. N.; RODDICK, F.; PRICE, W. E. Removal of bisphenol A and diclofenac by a novel fungal membrane bioreactor operated under non-sterile conditions. *International Biodeterioration & Biodegradation*, v. 85, p. 483-490, 2013.

YÜKSEL, SUNA; KABAY, NALAN; YÜKSEL, MITHAT. Removal of bisphenol A (BPA) from water by various nanofiltration (NF) and reverse osmosis (RO) membranes. *Journal of Hazardous Materials*, v. 263, p. 307-310, 2013.

ZAMBARE, R. S.; DHOPTE, K. B.; ANAND, V. P.; NEMADE. P. R. Polyamine functionalized graphene oxide polysulfone mixed matrix membranes with improved hydrophilicity and anti-fouling properties. *Desalination*, v. 403, p. 24-35, 2017.

ZARBIN, A. J. G.; OLIVEIRA, M. M. Nanoestruturas de carbono (nanotubos, grafeno): Quo Vadis. *Química Nova*, v. 36, n. 10, p. 1533-1539, 2013.

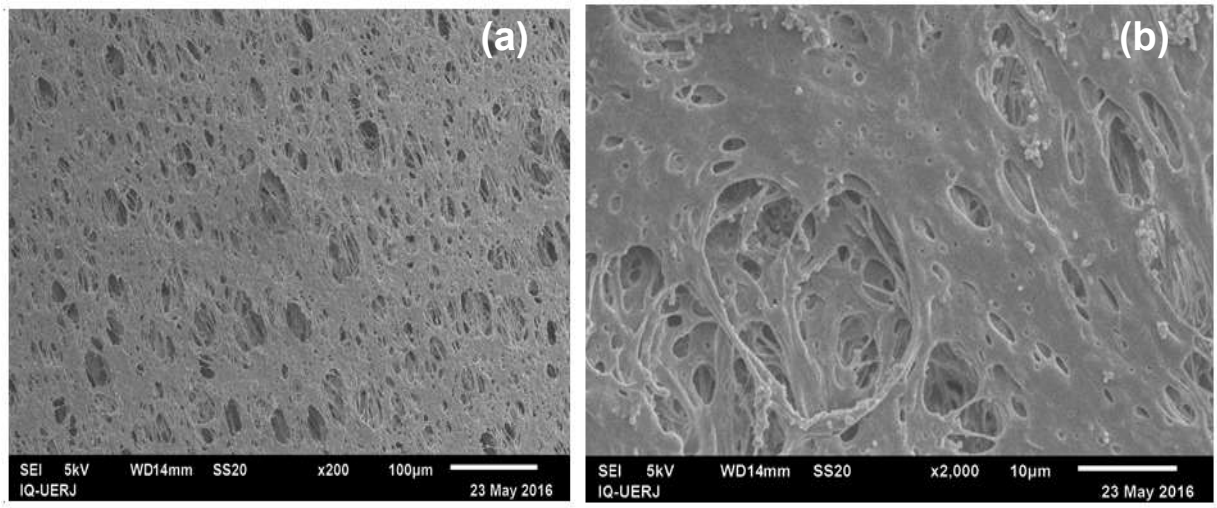
ZHANG, A; LI, Y.; Removal of phenolic endocrine disrupting compounds from waste activated sludge using UV, H_2O_2, and UV/H_2O_2 oxidation processes: effects of reaction conditions and sludge matrix. *Science* of the *Total Environment*, v. 493, p. 307-323, 2014.

ZHAO, H.; WU, L.; ZHOU, Z.; ZHANG, L.; CHEN, H. Improving the antifouling property of polysulfone ultrafiltration membrane by incorporation of isocyanate-treated graphene oxide. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 15, n. 23, p. 9084-9092, 2013.

ZIELINSKA, M.; BUTKWSKAA, K.; CYDZIK-KWIATKOWSKA, A.; BERNAT, K.; WOJNOWSKA-BARYTA, I. Removal of bisphenol A (BPA) from biologically treated wastewater by microfiltration and nanofiltration. *International Journal of Environmental Science and Technology*, v. 13, p. 2239-2248, 2016.

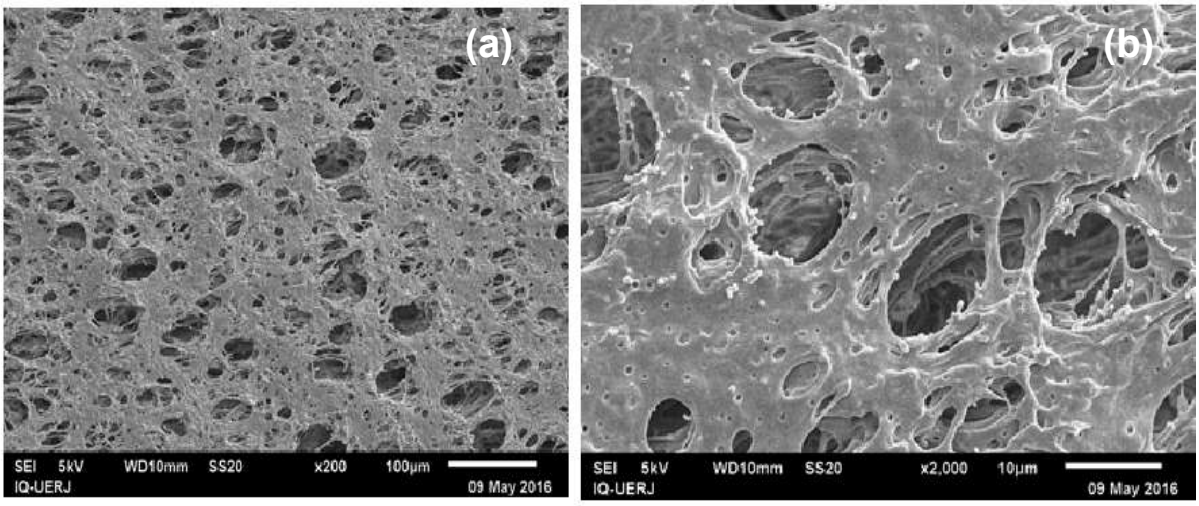
APÊNDICE A – Micrografias das superfícies posteriores do suporte do sistema composto

Micrografia da membrana composta com pele densa produzida com dispersão B1 – 2,5% m/v



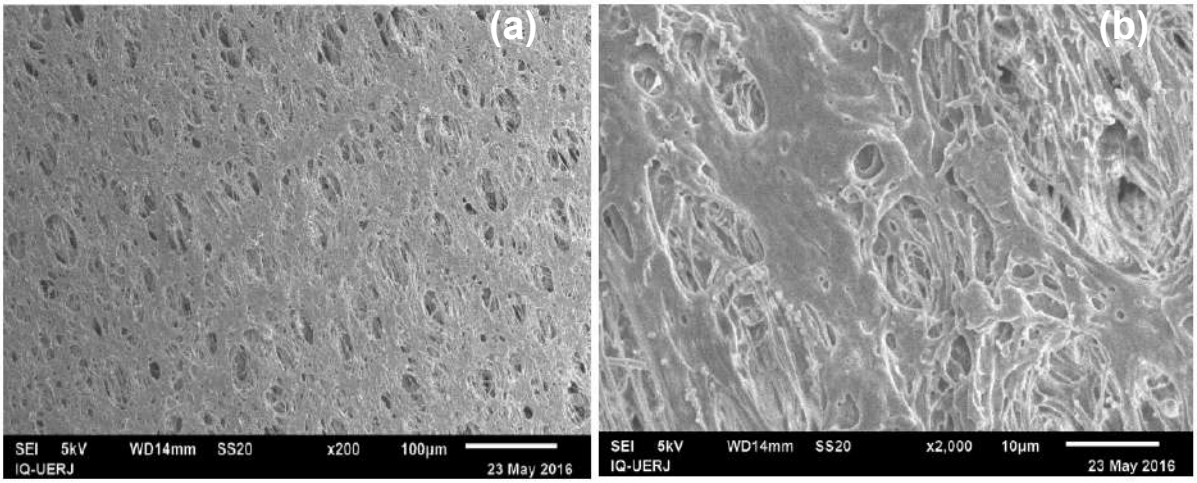
Legenda: (a) aumento de 200 vezes, (b) aumento de 2000 vezes – superfície inferior.
Fonte: O autor, 2017.

Micrografia da membrana composta com pele densa produzida com dispersão B1 – 5% m/v



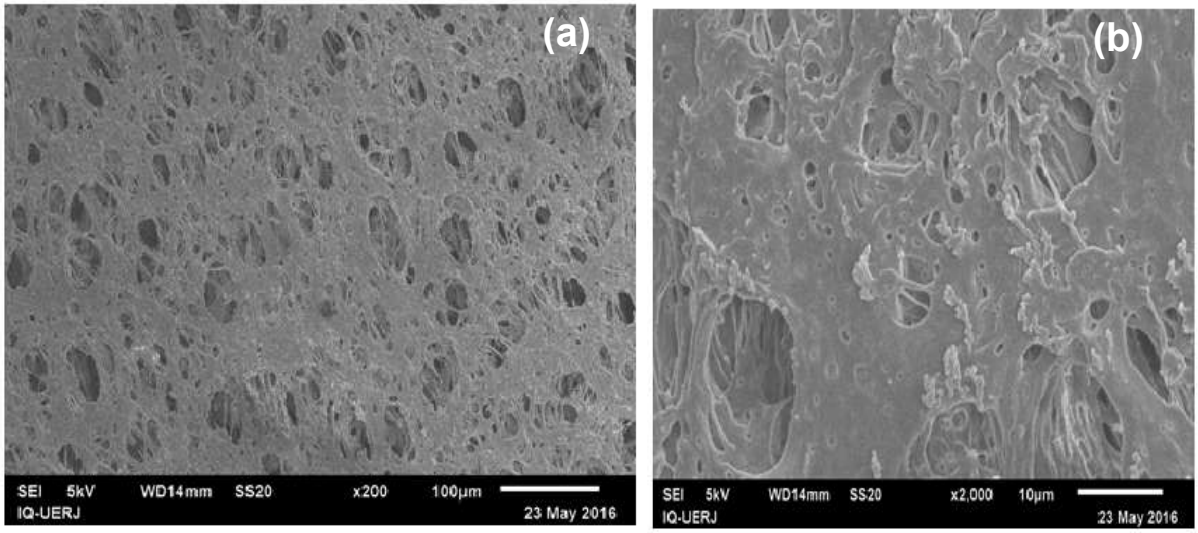
Legenda: (a) aumento de 200 vezes, (b) aumento de 2000 vezes – superfície inferior.
Fonte: O autor, 2017.

Micrografia da membrana composta com pele densa produzida com dispersão B1OG – 2,5% m/v



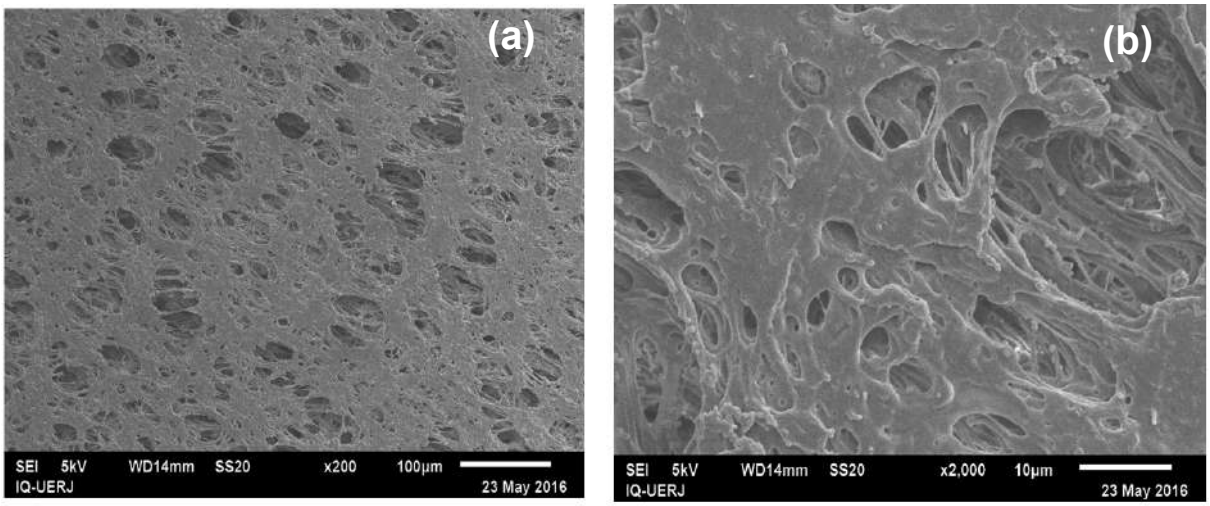
Legenda: (a) aumento de 200 vezes, (b) aumento de 2000 vezes – superfície inferior.
Fonte: O autor, 2017.

Micrografia da membrana composta com pele densa produzida com dispersão B1OG – 5% m/v



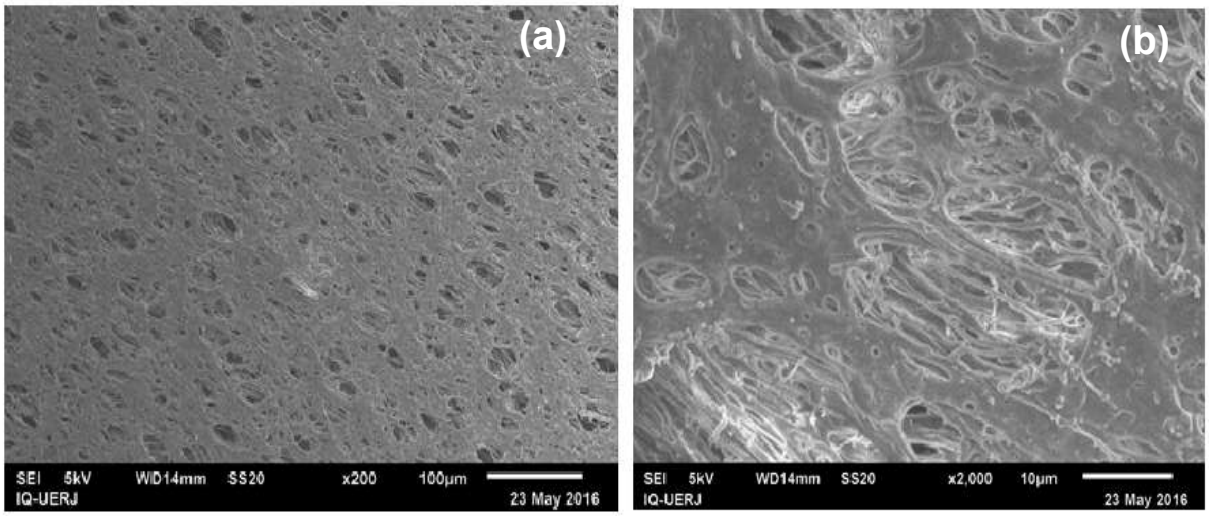
Legenda: (a) aumento de 200 vezes, (b) aumento de 2000 vezes – superfície inferior.
Fonte: O autor, 2017.

Micrografia da membrana composta com pele densa produzida com dispersão C1 – 2,5% m/v



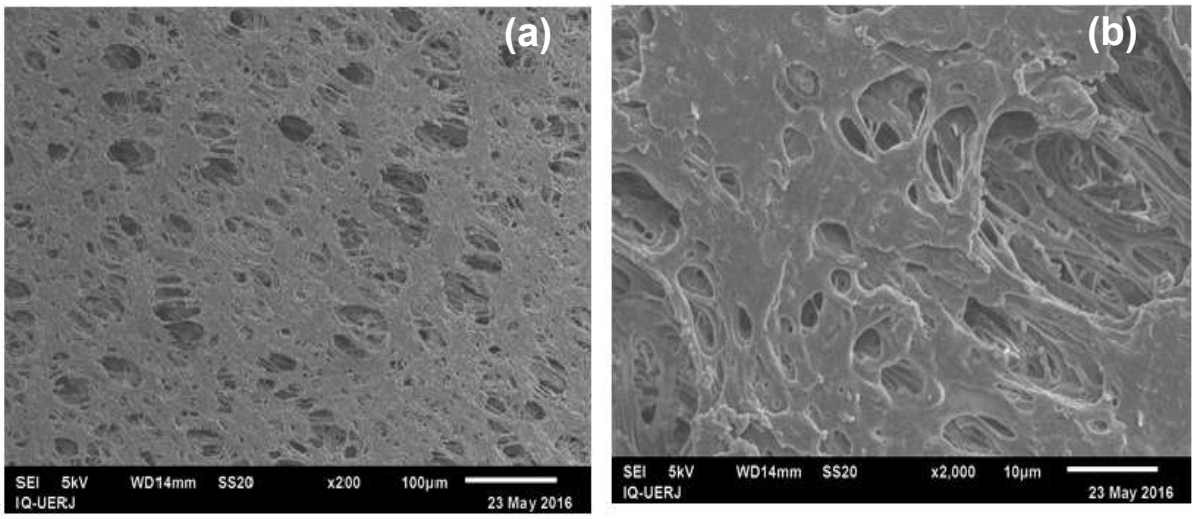
Legenda: (a) aumento de 200 vezes, (b) aumento de 2000 vezes – superfície inferior.
Fonte: O autor, 2017.

Micrografia da membrana composta com pele densa produzida com dispersão C1 – 5% m/v



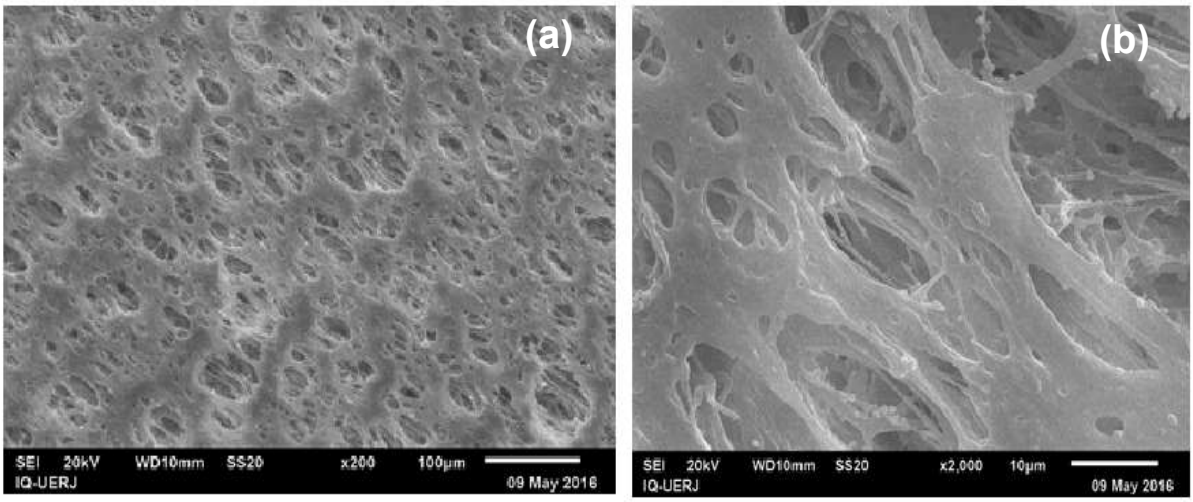
Legenda: (a) aumento de 200 vezes, (b) aumento de 2000 vezes – superfície inferior.
Fonte: O autor, 2017.

Micrografia da membrana composta com pele densa produzida com dispersão C1OG – 2,5% m/v



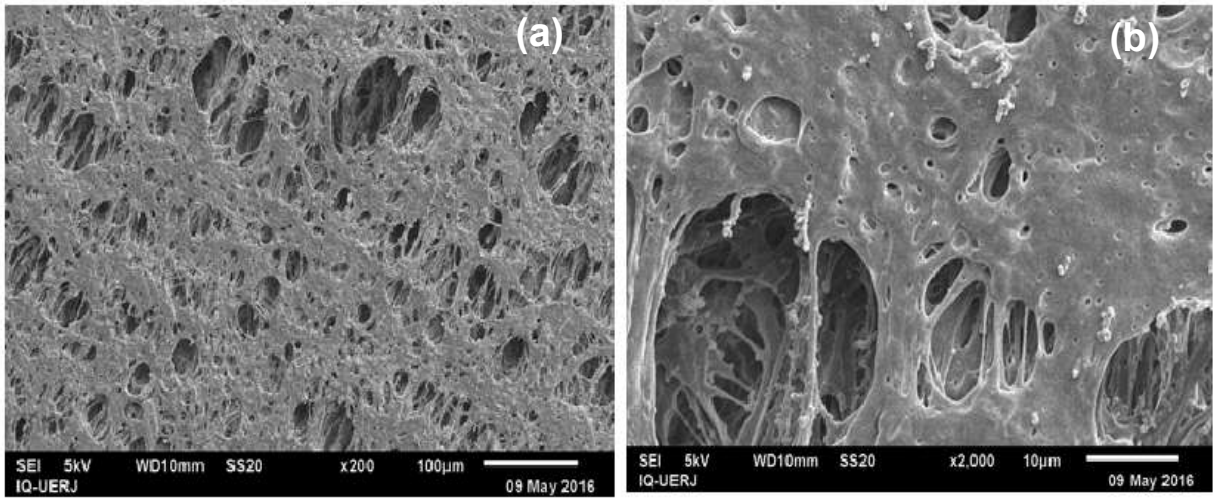
Legenda: (a) aumento de 200 vezes, (b) aumento de 2000 vezes – superfície inferior.
Fonte: O autor, 2017.

Micrografia da membrana composta com pele densa produzida com dispersão C1OG – 5% m/v



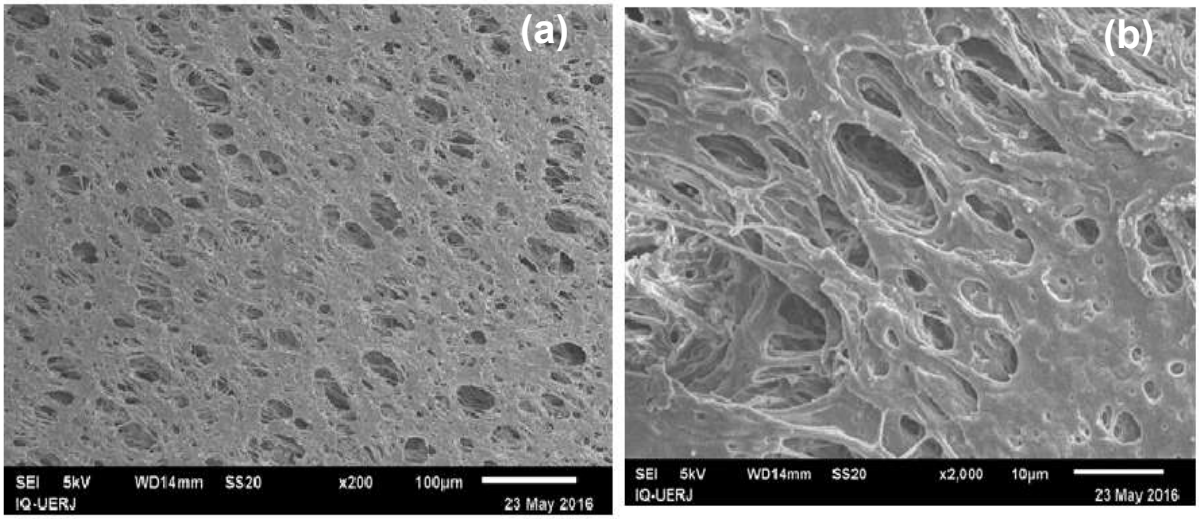
Legenda: (a) aumento de 200 vezes, (b) aumento de 2000 vezes – superfície inferior.
Fonte: O autor, 2017.

Micrografia da membrana composta com pele densa produzida com dispersão C2 – 2,5% m/v



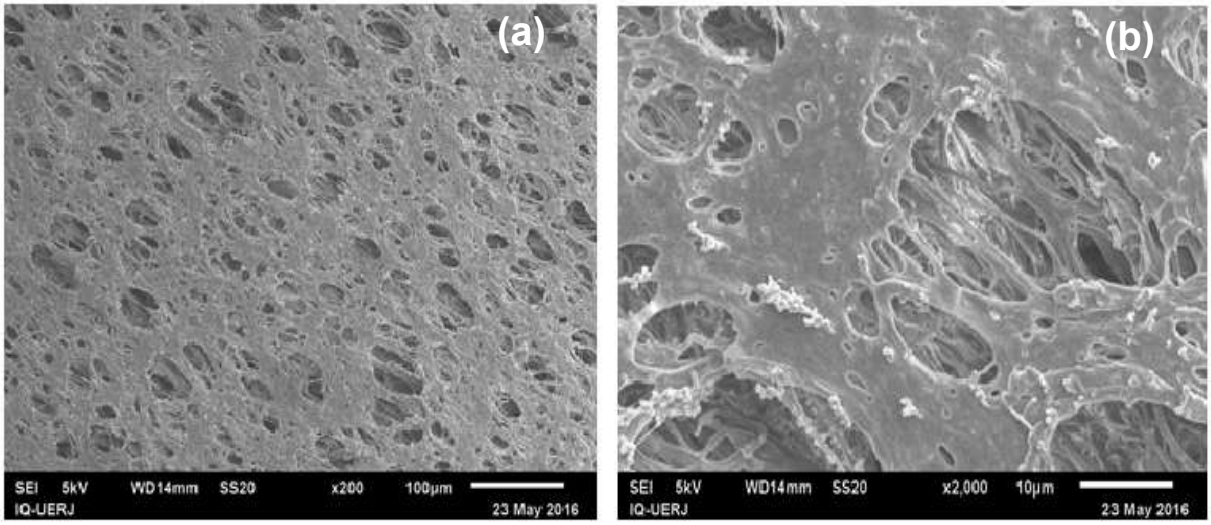
Legenda: (a) aumento de 200 vezes, (b) aumento de 2000 vezes – superfície inferior.
Fonte: O autor, 2017.

Micrografia da membrana composta com pele densa produzida com dispersão C2 – 5% m/v



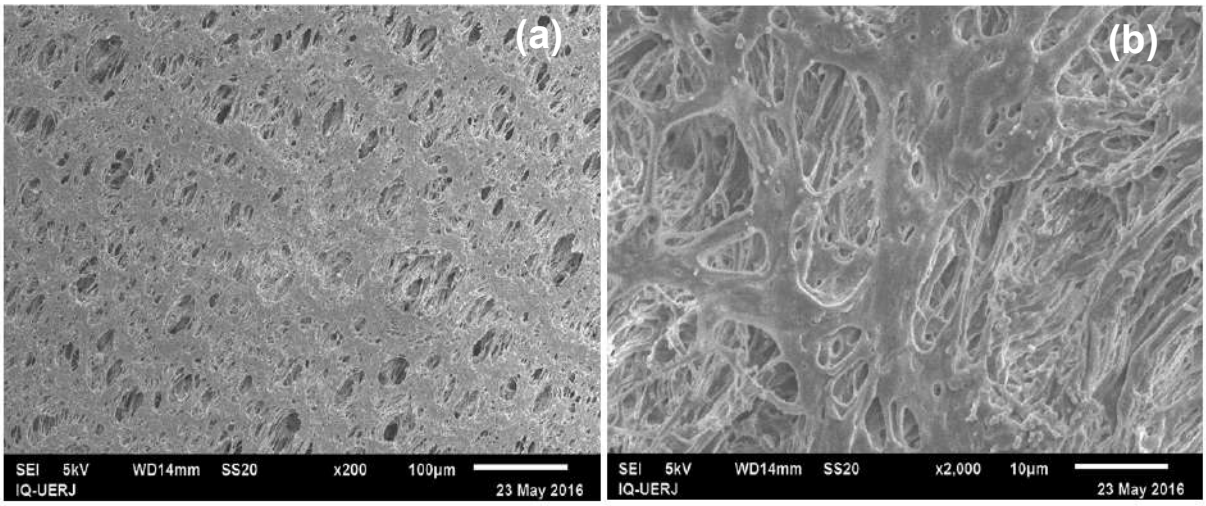
Legenda: (a) aumento de 200 vezes, (b) aumento de 2000 vezes – superfície inferior.
Fonte: O autor, 2017.

Micrografia da membrana composta com pele densa produzida com dispersão C2OG – 2,5% m/v



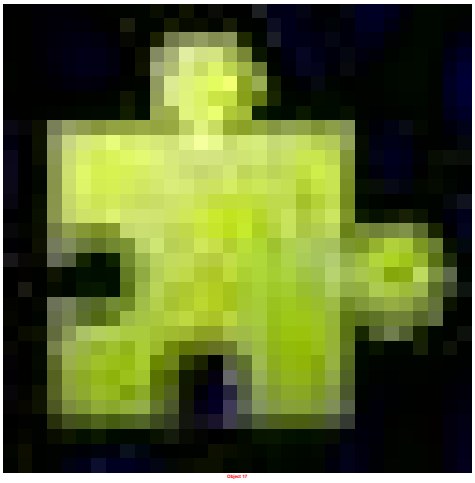
Legenda: (a) aumento de 200 vezes, (b) aumento de 2000 vezes – superfície inferior.
Fonte: O autor, 2017.

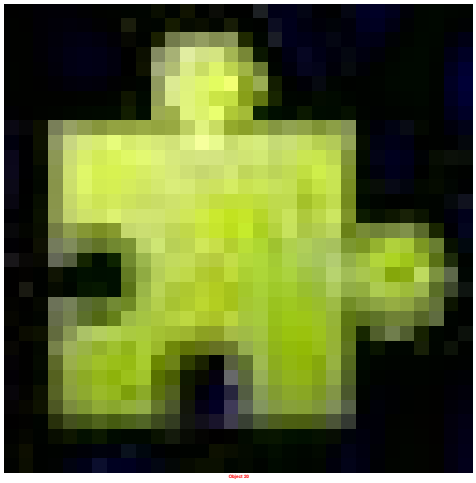
Micrografia da membrana composta com pele densa produzida com dispersão C1OG – 5% m/v

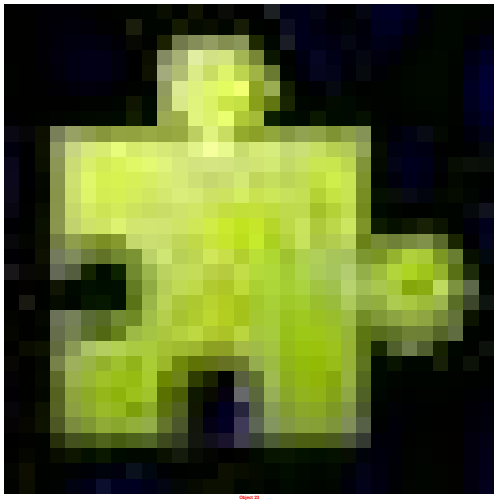


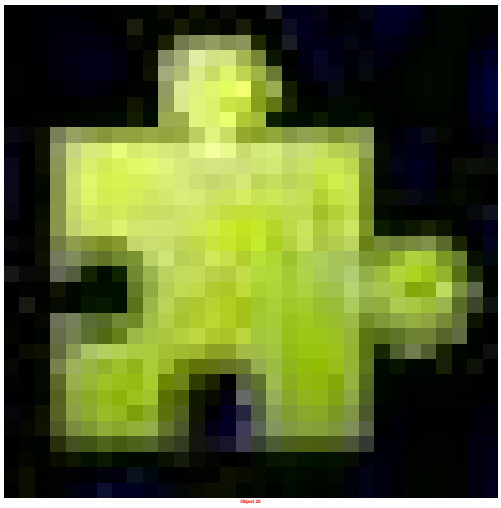
Legenda: (a) aumento de 200 vezes, (b) aumento de 2000 vezes – superfície inferior.
Fonte: O autor, 2017.

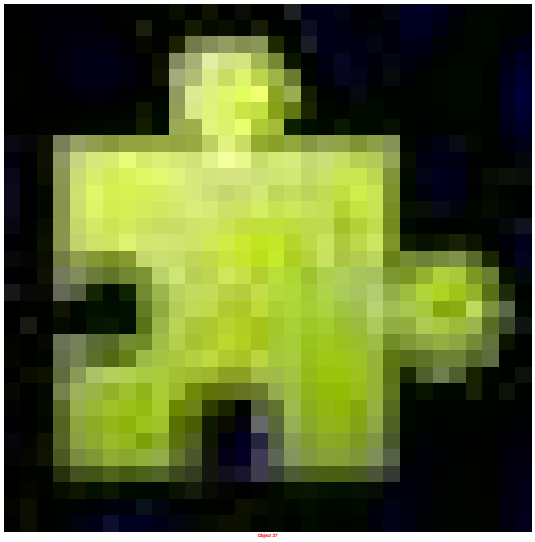
APÊNDICE B – Testes preliminares de compactação (pressão 8 bar).

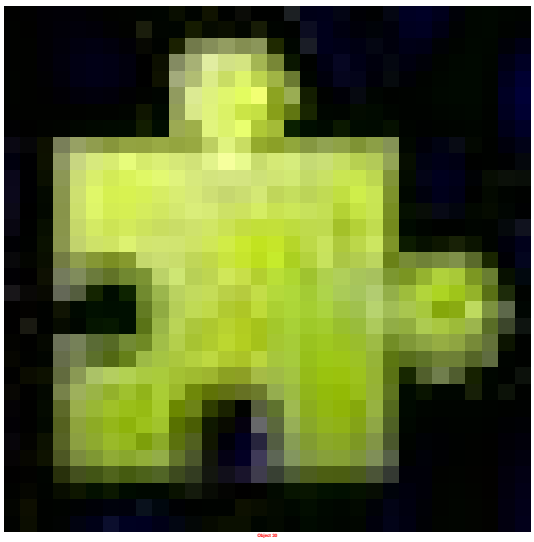




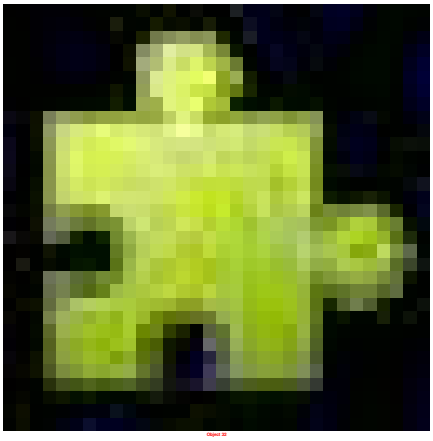


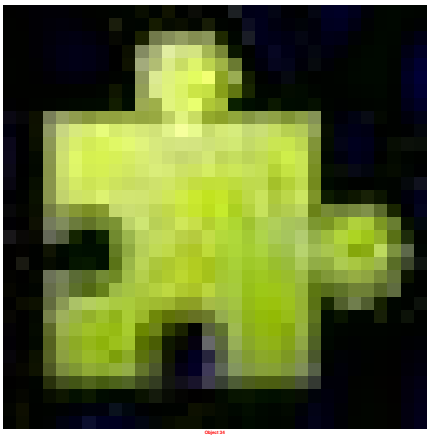


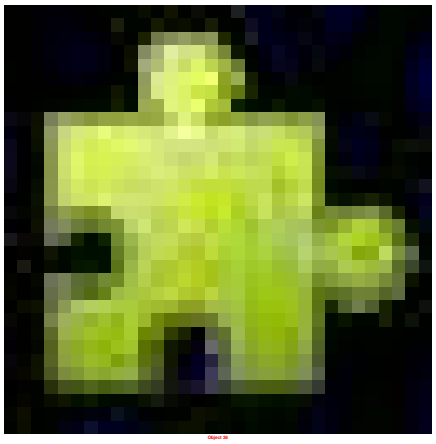


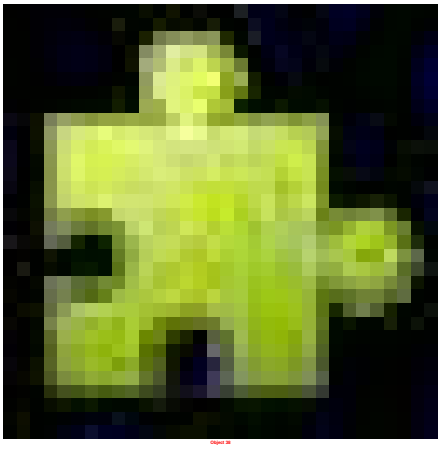


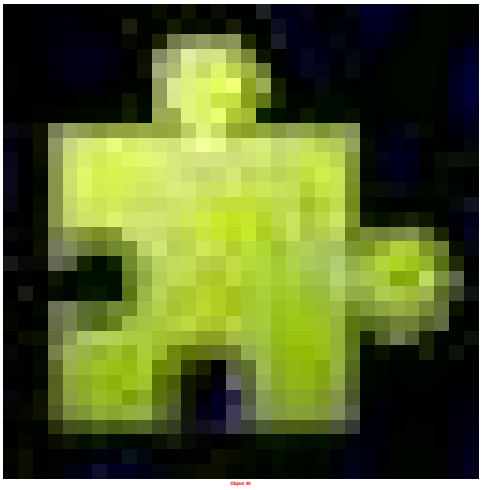
APÊNDICE C – Gráficos de compactação das membranas (pressão 8 bar).

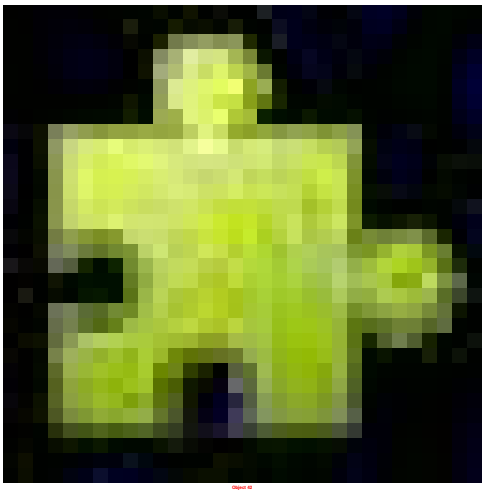

Object 32

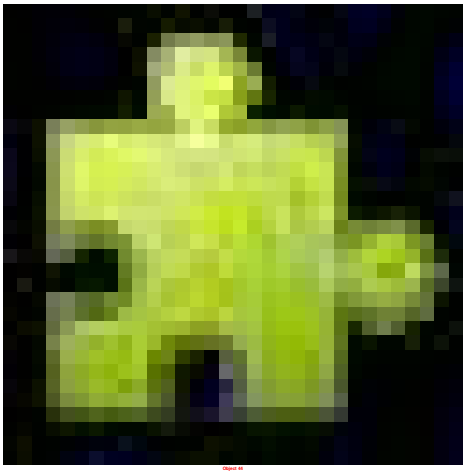

Object 34


Object 36

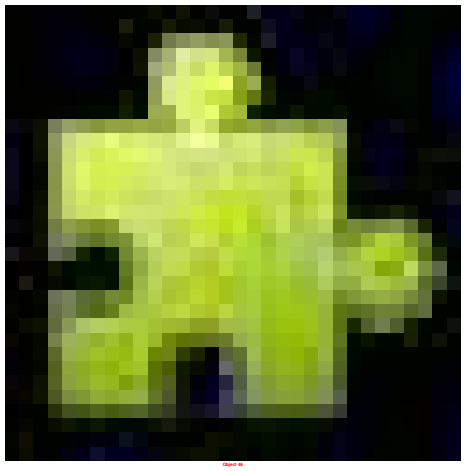

Object 38


Object 40

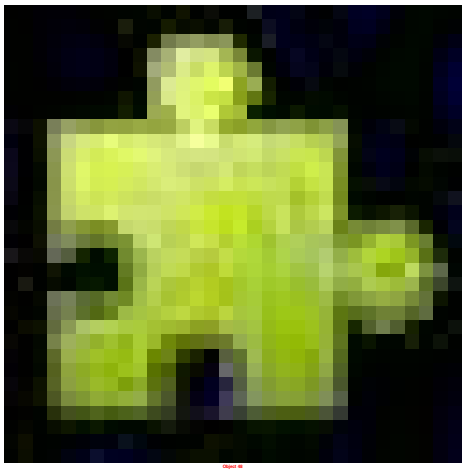

Object 42



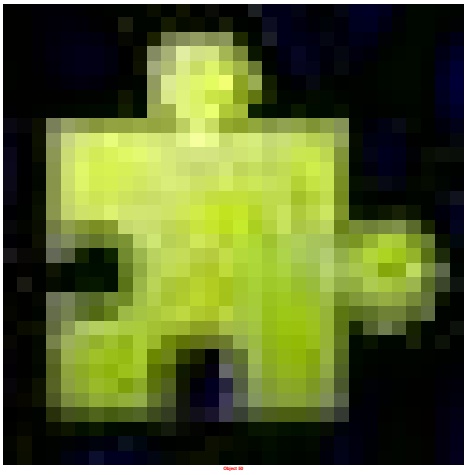
Object 44



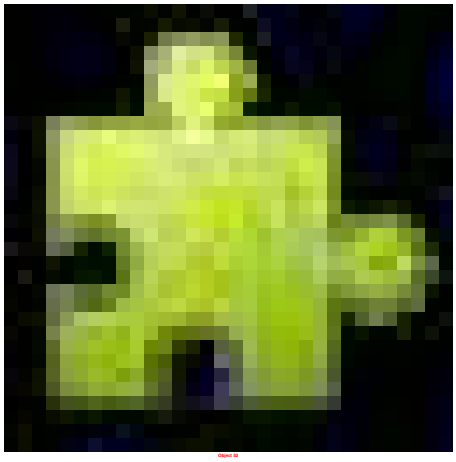
Object 45



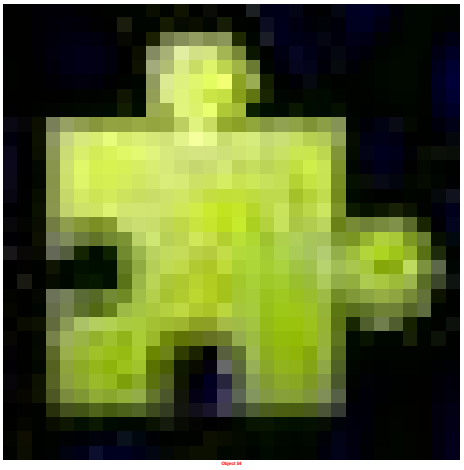
Object 46



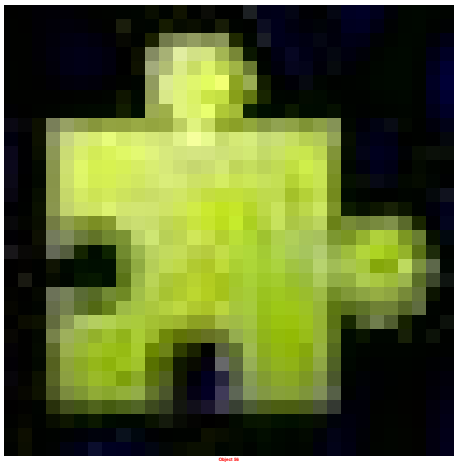
Object 50



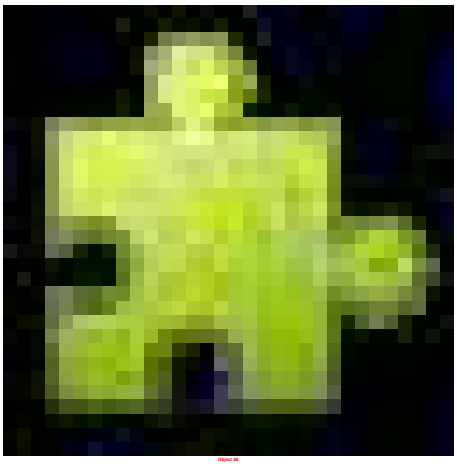
Object 52



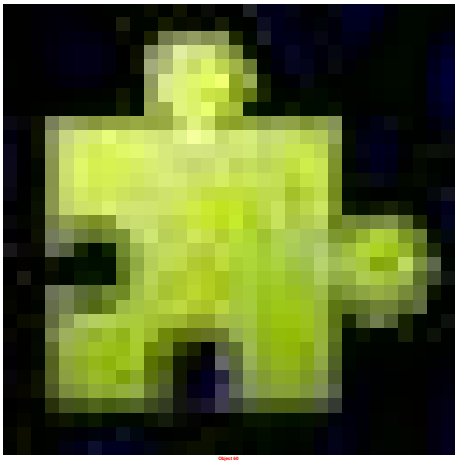
Object 54



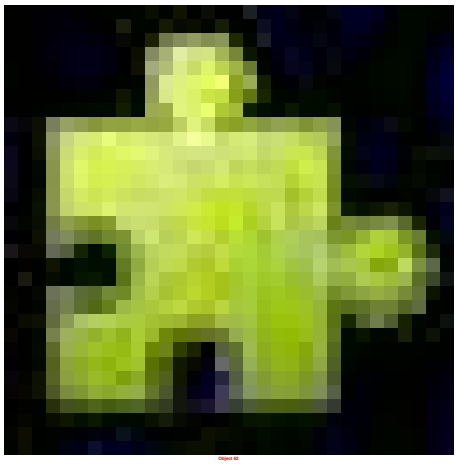
Object 39



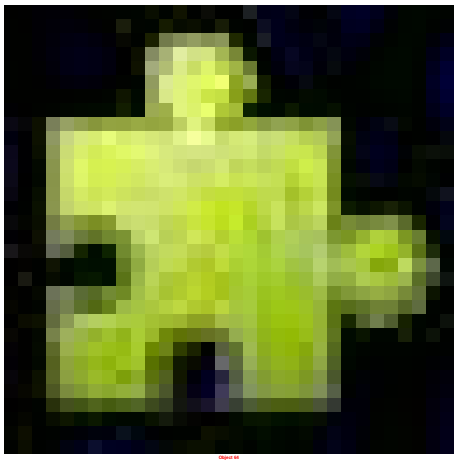
Object 39



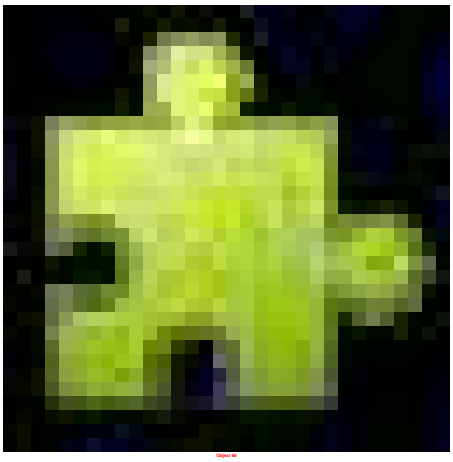
Object 60



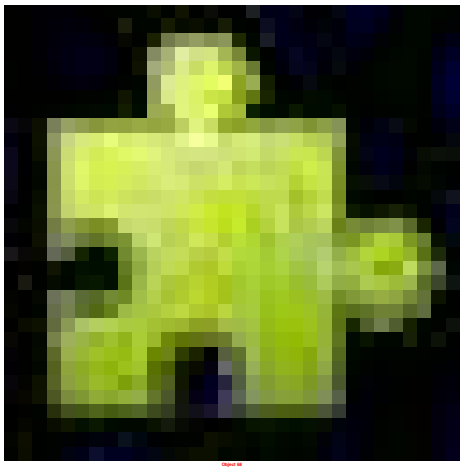
Object 62

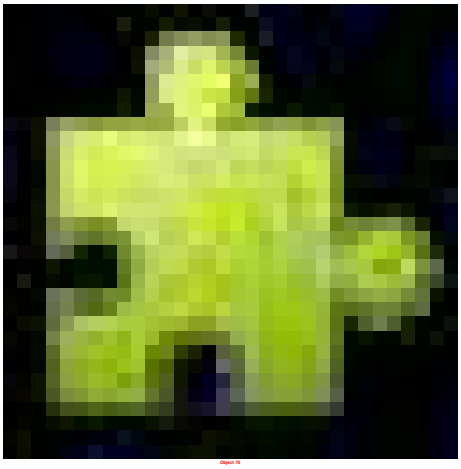


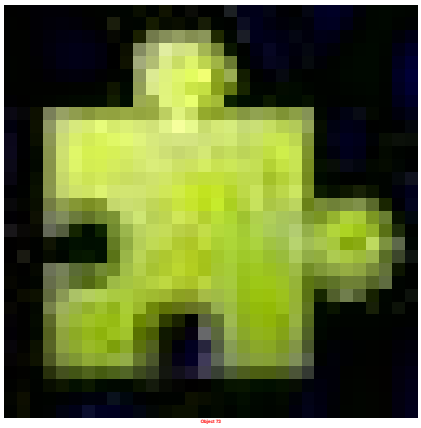
Object 64

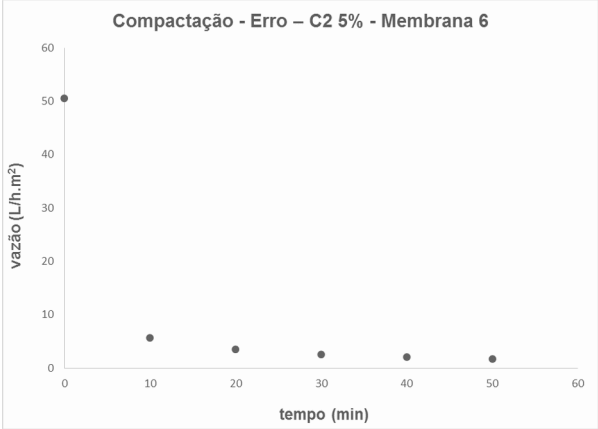


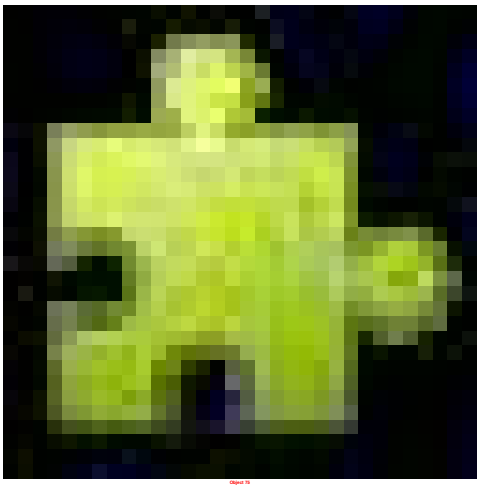
Object 66

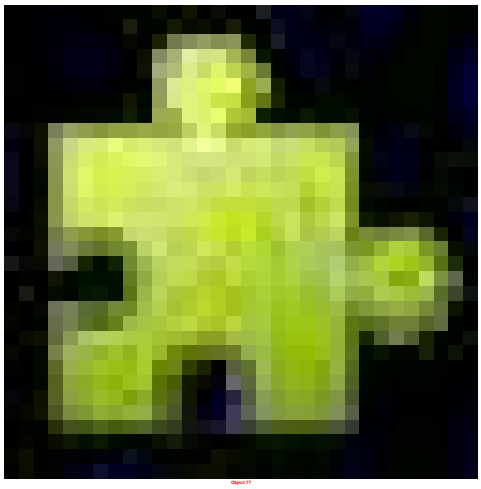




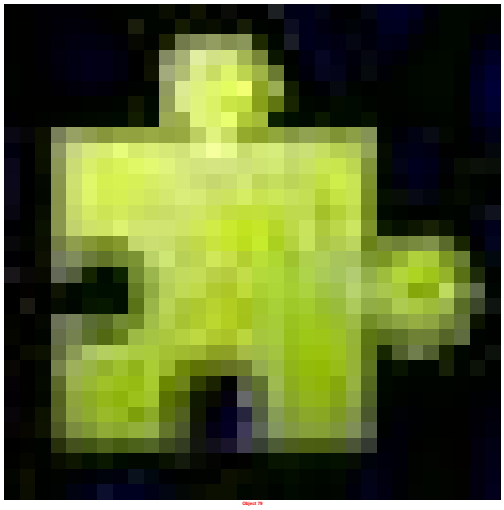


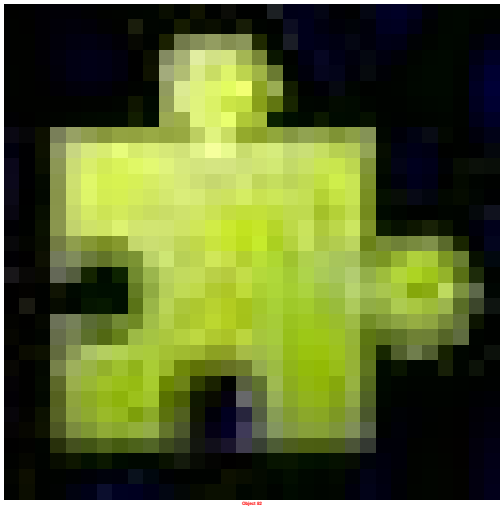

Compactação - Erro – C2 5% - Membrana 6
vazão (L/h.m²)
60
50
40
30
20
10
0
0
10
20
30
40
50
60
tempo (min)

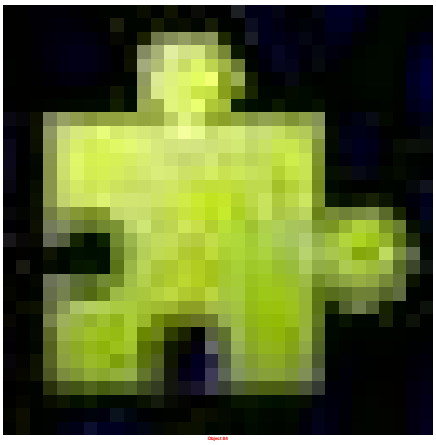


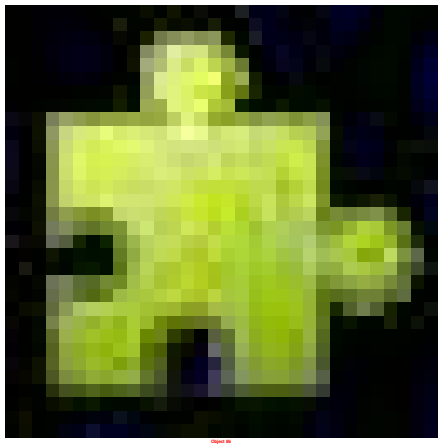


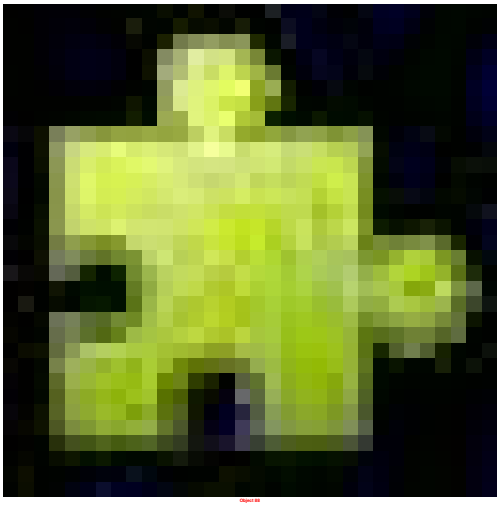
APÊNDICE D – Dados de permeação hidráulica (pressão 8, 6, 4 e 2 bar).

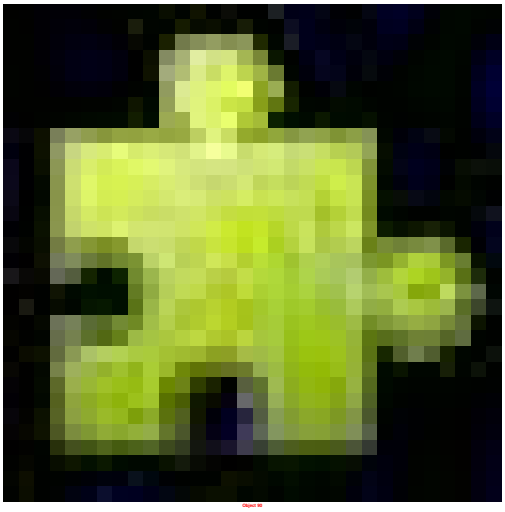


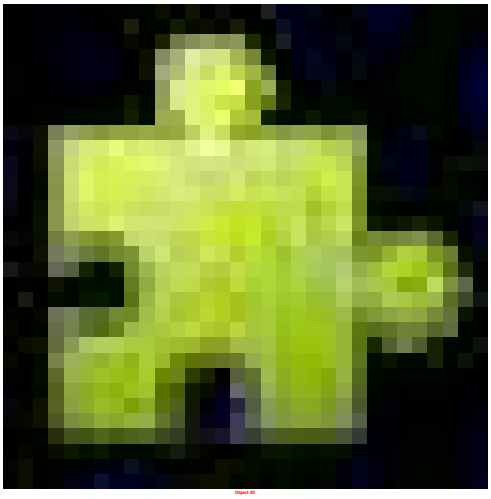


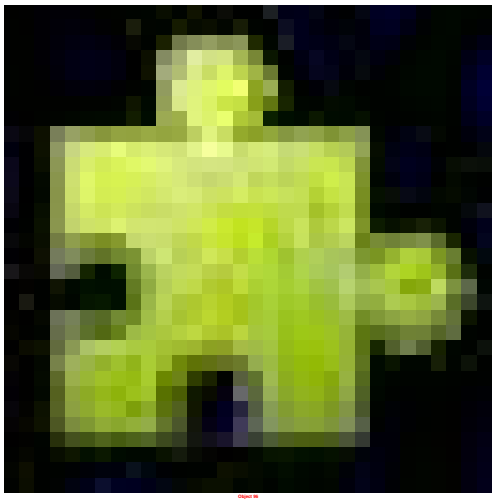


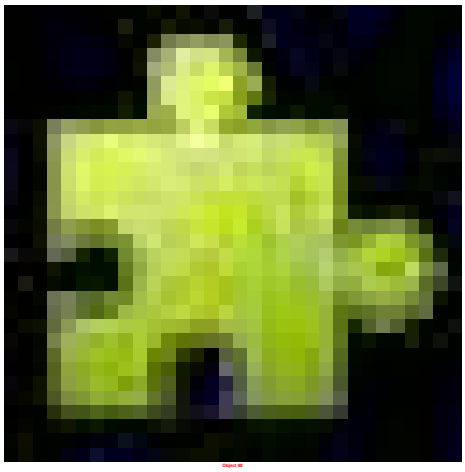


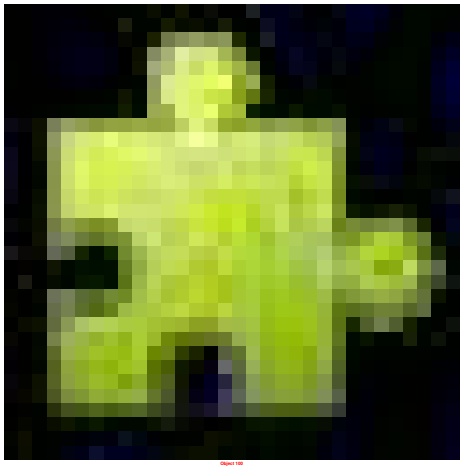


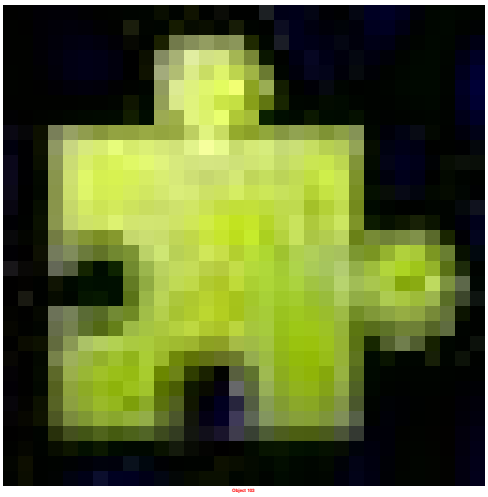


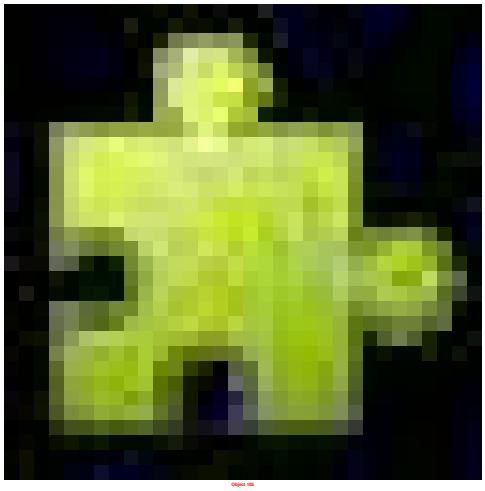

Object 93

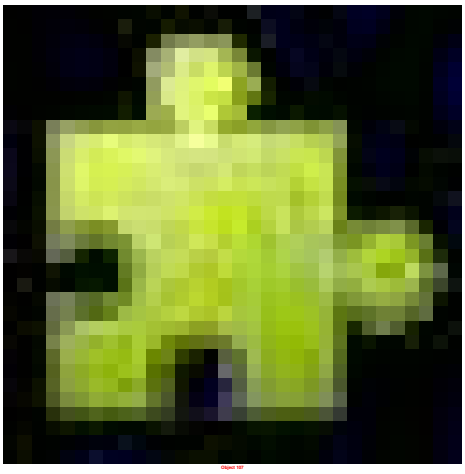

Object 96

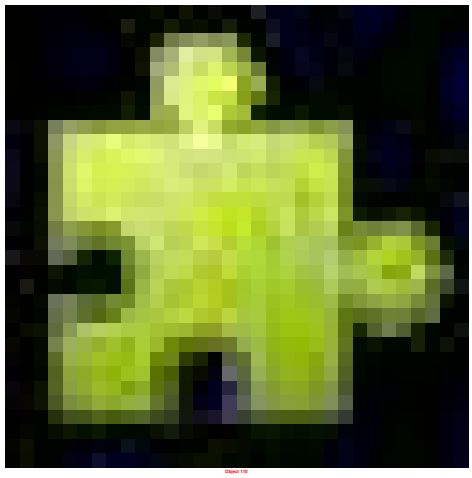

Object 98

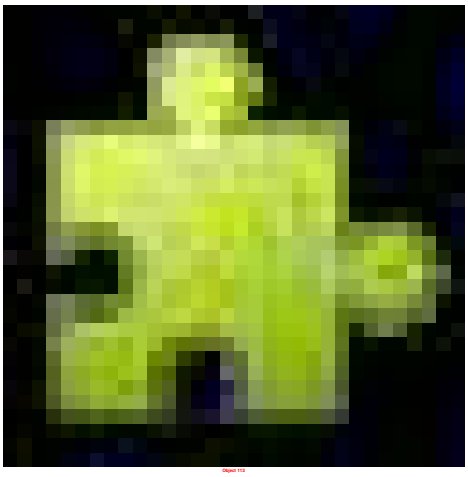

Object 100

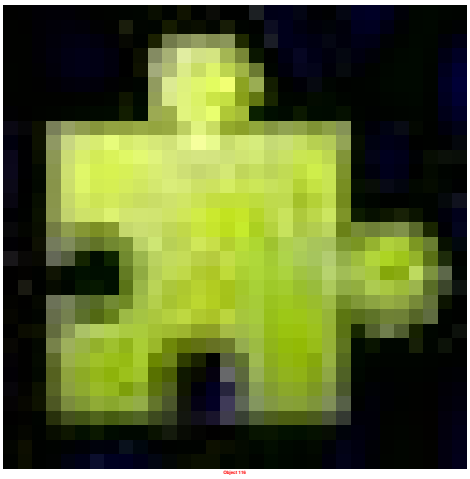

Object 103

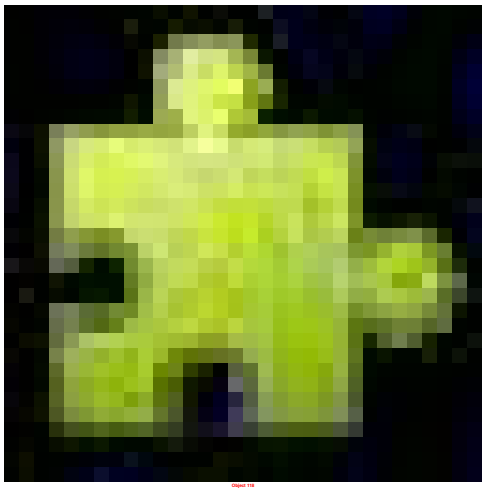

Object 105

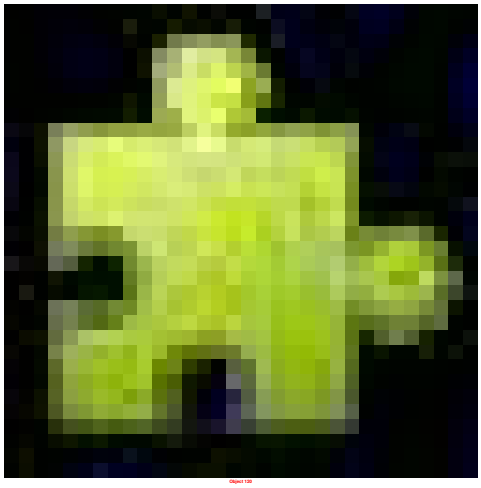

Object 107

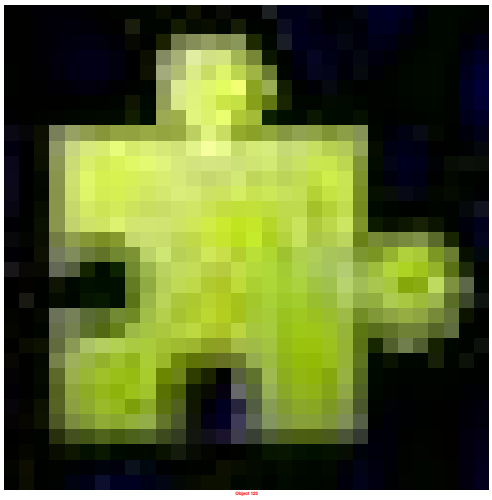

Object 110

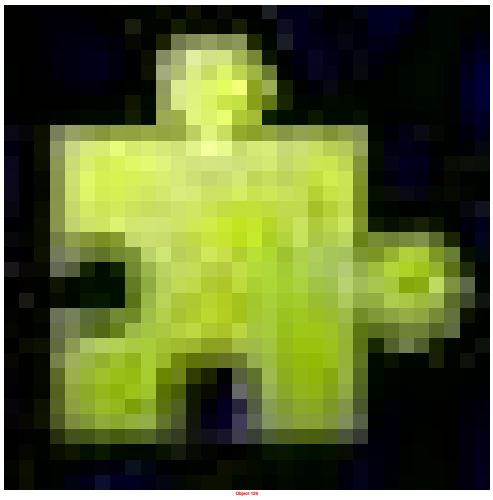

Object 113

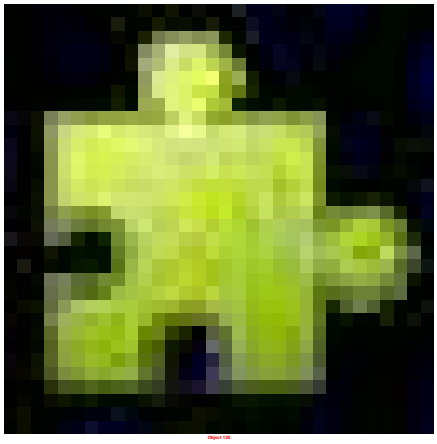

Object 116

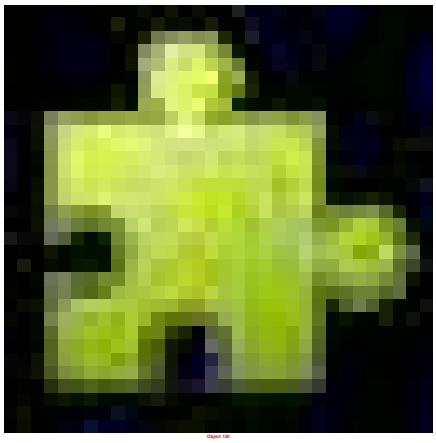

Object 119


Object 120


Object 123


Object 124


Object 125


Object 126

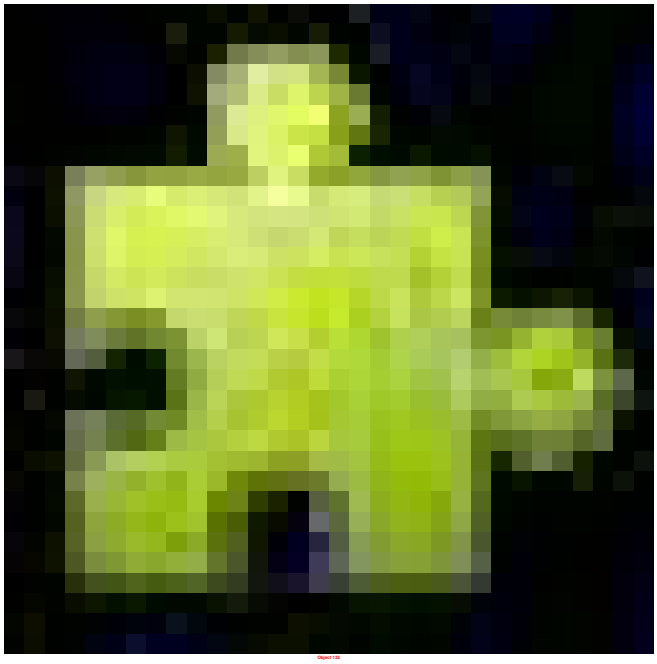
APÊNDICE E – Tentativa de otimizar as membranas compostas com pele densa produzidas a partir das dispersões com concentração 2,5% m/v.

Numa tentativa de melhorar a performace das membranas compostas com pele densa produzidas a partir das dispersões 2,5% m/v, algumas membranas foram preparadas a partir de duas passagens pelo aparato portátil com as seguintes combinações sequenciais de dispersão: C1 2,5% m/v + C1 5% m/v; B1 2,5% m/v + B1 5% m/v; C2 5% m/v + C2 2,5% m/v; C1 5% m/v + C1 5% m/v; C2 5% m/v + C2 5% m/v.

As combinações escolhidas não atingiram uma condição de fluxo constante, nas condições experimentais estudadas. Observa-se a pouca interação da dispersão C1 com o suporte poroso. O recobrimento ficou heterogêneo a olho nu, semelhante à Figura 33, onde a cobertura do suporte foi feita com uma passagem pelo aparelho portátil. O fluxo foi excessivo das duas combinações escolhidas, não permitindo que a pressão fosse elevada até 8 bar. As combinações escolhidas para as dispersões B1 e C2 produziram camadas seletivas que com poucos minutos em contato com a água destilada a permeação tornou-se nula. Foi aguardado um tempo de 80 minutos. Nenhuma membrana produzida pelas combinações acima se mostrou adequada para ser utilizada na etapa de permeação hidráulica. É possível que o aumento de pressão favoreça a permeação, porém aumentaria o custo de trabalho.

APÊNDICE F – Dados da segunda análise de remoção do bisfenol-A, feitas a partir do espectrofotômetro Agilent.

Curva de calibração (concentração x absorbância) – Bisfenol-A. Espectrofotômetro Agilent.



Dados utilizados para produção da curva de calibração concentração x absorbância do bisfenol-A - Espectrofotômetro Agilent.

Concentração de bisfenol-A (mg/L)	Absorbância (276 nm)
20,0	0,294
10,0	0,148
5,0	0,069
2,5	0,028
1,25	0,014
0,625	0,006
0,325	----

Fonte: O autor, 2017.

Dados referentes à remoção do bisfenol-A, utilizando membranas compostas com pele densa - Espectrofotômetro Agilent.

Membrana	Média das absorbâncias	Concentração de bisfenol-A residual (mg/L)	Percentual de bisfenol-A removido
B1 5% m/v	0,0875	6,25	36,8 %
C2 5% m/v	0,0843	6,02	40,1 %

Fonte: O autor, 2017.