

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**Desenvolvimento de Membranas de Matriz Mista baseadas em
argilominerais e polímeros condutores para tratamento de água potável e
de reuso**

Maria Antônia Rodrigues de Paulo*

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química, área de concentração: Físico-Química.

Orientador: Prof. Dr. Caio Marcio Paranhos da Silva

***Bolsista CAPES**

São Carlos - SP

2023



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia

Programa de Pós-Graduação em Química

Folha de Aprovação

Defesa de Dissertação de Mestrado da candidata Maria Antônia Rodrigues de Paulo, realizada em 26/07/2023.

Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Caio Marcio Paranhos da Silva (UFSCar)

Prof. Dr. Elton Fabiano Sitta (UFSCar)

Prof. Dr. Daniel Eiras (UFPR)

O relatório de Defesa assinado pelos membros da Comissão julgadora encontra-se arquivado junto ao Programa de Pós-Graduação em Química.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Prof. Dr. Caio Márcio Paranhos da Silva pela oportunidade e por ter aceitado minhas ideias desde o início.

Ao Prof. Dr. Fernando Henrique Cristovan pelos auxílios tanto na área acadêmica quanto na vida pessoal.

Ao grupo LabPol que me ajudou com equipamentos ou apenas uma boa conversa com bolo e café. Aqui referencio a Prof. Dr. Sandra Andrea por ter me adotado, ajudado e me incluído em grupo de pesquisa extremamente unido. À Isabelly pela ajuda com os térmicos e Jéssica e Maciel pela ajuda com o goniômetro.

Ao Arthur Martins que me emprestou o laboratório, ajudou com análises e por me dar conselhos que me ajudaram durante a pesquisa.

Ao LIEC, onde foram realizadas diversas análises.

Ao laboratório de polímeros do DEMA, pela ajuda com a análise de condutividade.

À minha família de sangue, minha mãe, pai e irmã que não pouparam esforços para me ajudar a chegar até aqui, por sempre me apoiarem e me levantarem mesmo nas horas em que eu preferia estar no chão.

À minha família de coração Maria Luiza, tem sido um prazer dividir o apartamento e a vida com você. Ao Marlon Bento que me ajudou a espairecer com as nossas noites de jogos.

Ao meu namorado Afonso Henrique por ter estado ao meu lado mesmo nos momentos caóticos do final do mestrado e por ter acreditado e apostado em mim.

À UFSCar, CNPQ, CAPES e toda a sociedade elo suporte técnico e financeiro.

LISTA DE ABREVIATURAS

- ATR** – Acessório de reflectância total atenuada
- BE** – Base de esmeraldina
- BSA** – Sêrum de albumina bovina
- DBSA** – Ácido dodecilbenzosulfônico
- DEMA** – Departamento de Engenharia de Materiais da UFSCar
- DMDCS** – Dimetildiclorosilano
- FTIR-ATR** – Espectroscopia na região de Infravermelho por Transformada de Fourier por Reflectância total atenuada
- GI** – Grau de intumescimento
- LIEC** – Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica
- LCE** – Laboratório de Caracterização Estrutural
- MEV** – Microscopia eletrônica de Varredura
- MMM** – Membrana de Matriz Mista
- M_S** – Massa seca
- M_U** – Massa úmida
- Nm** – Nanômetro
- NMP** – N-metilpirrolidona
- Pani** – Polianilina
- PES** – Poliétersulfona
- SE** – Sal de esmeraldina
- Sep** – Sepiolita
- UNWATER** – Programa para a Água da Organização das Nações Unidas
- UV-VIS** – Espectroscopia ultravioleta na região do visível
- UV-Sólidos** – Espectroscopia ultravioleta por reflectância atenuada
- TGA** – Análise termogravimétrica

LISTA DE TABELAS

TABELA 2.1 Proporções utilizadas para a obtenção das membranas de PES e PES.Pani.....	20
TABELA 2.2. Valores de condutividade das membranas de PES.Pani.	42
TABELA 2.3. Valores do grau de intumescimento para as membranas de PES e PES.Pani.....	45
TABELA 2.4. Relação do ângulo de contato e do grau de intumescimento para as membranas de PES e PES.Pani.....	46
TABELA 2.5. Valores de concentração de agente incrustante, BSA para as membranas.....	50
TABELA 3.1. Proporções para a obtenção das membranas de PES e sepiolita.	60
TABELA 3.2. Proporções de obtenção das membranas de PES.Pani.Sep.	60
TABELA 3.3. Valores de condutividade das membranas de PES, Pani 0,2% e PES.Pani.Sep com variação da concentração de Sep.....	77
TABELA 3.4. Grau de intumescimento das membranas: PES, PES.Pani e PES.Pani.Sep.....	79
TABELA 3.5. Relação do ângulo de contato e grau de intumescimento das membranas de PES, PES.Pani e PES.Pani.Sep.....	80

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1.1 Representação morfológica da seção transversal de membranas isotrópicas e anisotrópicas.....	4
FIGURA 1.2. Estrutura molecular do poliétersulfona (PES).....	5
FIGURA 1.3. Aspectos gerais dos diferentes tipos de redutores de fluxo em membranas.....	7
FIGURA 2.1. Estrutura molecular da polianilina (Pani).....	11
FIGURA 2.2. Unidades de repetição da Polianilina, a) Estrutura amina (benzenóide), b) imina (quinóide).....	12
FIGURA 2.3. Estados de oxidação da Polianilina, * comprimento de onda com absorção máxima no espectro de ultravioleta.	13
FIGURA 2.4. Estrutura representativa do pôlaron e bipôlaron.	14
FIGURA 2.5. Sistema para destilação e purificação da anilina comercial.	16
FIGURA 2.6. Reator encamisado para banho termostatzado, sistema de obtenção do sal de esmeraldina.	18
FIGURA 2.7. Extensômetro utilizado para obtenção das membranas de PES e PES.Pani ajustado em 150 μm	19
FIGURA 2.8. Imagem da cela para medida de resistência.	22
FIGURA 2.9. Imagens das membranas cortadas para o teste de fouling, a) PES; b) Pani 0,1%; c) Pani 0,2%; d) Pani 0,5%; e) Pani 1,0%; f) Pani 2,0%; g) Pani 5,0%.....	25
FIGURA 2.10. Espectro de Infravermelho com Transformada de Fourier para o sal de esmeraldina (verde) e base de esmeraldina (azul).	27
FIGURA 2.11. Estrutura molecular da Pani-SE.....	28
FIGURA 2.12. Estrutura molecular da Pani-BE.	28
FIGURA 2.13. Imagens da Pani-SE (esquerda) e Pani-BE (direita).	29
FIGURA 2.14. Espectro de UV-Visível para a Base de esmeraldina (azul) e Pani redopada com DBSA (verde).	30
FIGURA 2.15. Estrutura molecular da Pani.DBSA.....	30
FIGURA 2.16.Espectros de Infravermelho com Transformada de Fourier das membranas: (—) PES; (—) Pani 0,1%; (—) Pani 0,2%; (—) Pani 0,5%; (—) Pani 1,0%; (—) Pani 2,0%; e (—) Pani 5,0%.....	31
FIGURA 2.17. Espectros de UV-Vis de amostras sólidas por Reflectância Atenuada para as diferentes concentrações de Pani nas membranas.	32
FIGURA 2.18. Microscopia eletrônica para a membrana de controle, PES, em diferentes magnificações.	33
FIGURA 2.19. Microscopia eletrônica para as membranas contendo Pani em diferentes concentrações: a) Pani 0,1%; b) Pani 0,2%; c) Pani 0,5%; d) Pani 1,0%; e) Pani 2,0%; e f) Pani 5,0%, em diferentes magnificações.	35

FIGURA 2.20. Distribuição de poros para as membranas condutoras de PES.Pani contendo diferentes concentrações de Pani: a) Pani 0,1%; b) Pani 0,2%; c) Pani 0,5%; d) Pani 1,0%; e) Pani 2,0%; e f) Pani 5,0%.....	38
FIGURA 2.21. Imagens de microscopia transversal das membranas: a) PES; e b) Pani 0,2%.....	40
FIGURA 2.22. Análise de Termogravimetria para as membranas.....	41
FIGURA 2.23. Condutividade elétrica de alguns materiais.....	43
FIGURA 2.24. ângulo de contato para as membranas de PES e PES.Pani.	44
FIGURA 2.25. Relação Massa inicial medida antes do primeiro teste de intumescimento(Massa 1) e massa final após o segundo teste de grau de intumescimento (Massa 2).	48
FIGURA 2.26. Espectro de Ultravioleta visível para o sêrum de albumina bovina (BSA).....	49
FIGURA 2.27. Gráfico de absorbância máxima em 270 nm de cada membrana.	49
FIGURA 3.1. Estrutura morfológica da sepiolita.	55
FIGURA 3.2. Sistema de silanização em extrator de Soxhlet da argila sepiolita.	59
FIGURA 3.3. Cella utilizada para análise de fluxo de água.	62
FIGURA 3.4. Espectro de infravermelho com transformada de Fourier para sepiolita comercial (vermelho) e sepiolita silanizada com DMDCS (preto).	63
FIGURA 3.5. Estrutura molecular do DMDCS.	64
FIGURA 3.6. Espectros de Infravermelho com Transformada de Fourier para as membranas de PES, PES.Pani e PES.Pani.Sep. em suas diferentes concentrações (—) Sep 1,0%; (—)Sep 3,0%; (—) Sep 5,0%; (—) Pani; (—) Pani.Sep 1,0%; (—) Pani.Sep 3,0%; (—) Pani.Sep 5,0%; (—) PES.....	65
FIGURA 3.7. Espectro de UV-Vis de sólidos por reflêctância atenuada para as membranas de PES.Sep e PES.Pani em suas diferentes concentrações.	66
FIGURA 3.8. Imagens de Microscopia eletrônica de Varredura para a membrana PES com diferentes magnificações.	67
FIGURA 3.9. Imagens de Microscopia eletrônica de Varredura para a membrana Pani 0,2%.....	68
FIGURA 3.10. Microscopia eletrônica de varredura para as membranas contendo Sep em diferentes concentrações: a) Sep 1,0%; b) Sep 3,0%; e c) Sep 5,0%. ...	68
FIGURA 3.11. Imagens de MEV para as membranas: a) Pani.Sep 1,0%; Pani.Sep 3,0%; c) Pani.Sep 5,0%.	70
FIGURA 3.12. Gráfico de diâmetro de poros das membranas.	72
FIGURA 3.13. Imagens de Microscopia Transversal das membranas: a) PES; b) Pani 0,2%; c) Pani.Sep 1,0%; d)Pani.Sep 3,0%; e) Pani.Sep 5,0%.	73

FIGURA 3.14. Gráfico de análise termogravimétrica.	76
FIGURA 3.15. Ângulo de contato para as membras constituídas de PES, PES.Pani e PES.Pani.Sep.	78
FIGURA 3.16. Relação Massa inicial medida antes do primeiro teste de intumescimento(Massa 1) e massa final após o segundo teste de grau de intumescimento (Massa 2).	82
FIGURA 3.17. Gráfico da relação membrana com o respectivo fluxo de água.	83
FIGURA 3.18. Relação entre membranas e suas respectivas taxas de rejeição de BSA.	84

RESUMO

DESENVOLVIMENTO DE MEMBRANAS DE MATRIZ MISTA BASEADAS EM ARGILOMINERAIS E POLÍMEROS CONDUTORES PARA O TRATAMENTO DE ÁGUA POTÁVEL E DE REUSO. O desequilíbrio entre a demanda e a oferta de água potável para a população tem colocado uma pressão persistente sobre os recursos hídricos disponíveis. Diante desse cenário, o tratamento de água e o desenvolvimento de novas tecnologias que maximizam a purificação de efluentes têm sido destaques de pesquisa. Nesse âmbito, as membranas poliméricas têm estado em evidência devido à versatilidade, eficiência e economia. Porém, há uma limitação na utilização desse material que é a formação de incrustação, o *fouling*. A fim de resolver essa limitação, este projeto propôs o desenvolvimento de Membranas de Matriz Mistas (MMM) com características condutoras. Uma vez que alterações na natureza elétrica da superfície das membranas (forças eletrostáticas) podem repelir os agentes incrustantes. As membranas foram obtidas pelo método de inversão de fase a partir da combinação de poliétersulfona (PES) e o polímero condutor (Pani). Para o estudo da atividade *antifouling*, as membranas foram imersas em uma solução de sêrum de albumina bovina e foram deixadas por 24 horas em agitação, em seguida foram expostas a uma solução aniônica para a dessorção da albumina. A membrana com a melhor atividade anti-incrustante foi a que continha 0,2% de Pani, portanto essa foi selecionada para a continuação do projeto. A concentração de Pani foi fixada e novas membranas foram produzidas com sepiolita silanizada (Sep). A sepiolita foi incorporada na membrana de PES\Pani para se analisar a influência complementar de uma nanopartícula sobre a capacidade *antifouling* em conjunto com a Pani. As MMM's contendo 0,2% de Pani e variando a concentração de Sep tiveram um aumento na hidroflicidade e no grau de intumescimento, conseqüentemente, uma diminuição do ângulo de contato foi vista para este material. Além disso a sinergia desse material resultou no aumento da condutividade das membranas. A membrana contendo 0,2% de Pani e 1% Sep

teve o melhor resultado *antifouling* com uma rejeição da proteína com cerca de 99,76%.

Palavras-chaves: Poliétersulfona, Polianilina, Sepiolita, *fouling*, tratamento de água.

ABSTRACT

DEVELOPMENT OF MIXED MATRIX MEMBRANES BASED ON CLAY MINERALS AND CONDUCTIVE POLYMERS FOR THE TREATMENT OF DRINKING WATER AND REUSE. The imbalance between the demand and supply of drinking water for the population has placed a persistent strain on the available water resources. Given this scenario, water treatment and the development of innovative technologies that maximize the purification of effluents has been a highlight of research. In this context, polymeric membranes have been in evidence due to their versatility, efficiency and economy. However, there is a limitation in the use of this material, which is the formation of fouling. In order to solve this limitation, this project proposed the development of Mixed Matrix Membranes (MMM) with conductive characteristics. Since changes in the electrical nature of the surface of the membranes (electrostatic forces) which can repel the fouling agents. The membranes were obtained by the phase inversion method from the combination of polyethersulfone (PES) and the conductive polymer (Pani). For the study of antifouling activity, the membranes were immersed in a bovine albumin serum solution and left for 24 hours in agitation, then they were exposed to an anionic solution for albumin desorption. The membrane with the best antifouling activity was the one that contained 0.2% Pani, so this was selected for the continuation of the project. The Pani concentration was fixed, and new membranes were produced with silanized sepiolite (Sep). Sepiolite was incorporated into the membrane PES\Pani to analyze the complementary influence of a nanoparticle on the antifouling capacity in conjunction with Pani. MMM's containing 0.2% Pani and varying the Sep concentration had an increase in hydrophilicity and in the degree of swelling, consequently an increase in the contact angle was seen for this material. Furthermore, the synergy of this material resulted in an increase in the conductivity of the membranes. The membrane containing 0.2% Pani and 1% Sep had the best antifouling result with a protein elimination of around 99.76%.

Keywords: Polyethersulfone, Polyaniline, Sepiolite, scale, water treatment.

Sumário

Capítulo 1 – Introdução geral.....	1
1- Introdução	2
1.1- Crise hídrica.....	2
1.2- Membranas no tratamento de efluente	3
1.3- Problema de fouling	6
2- Justificativa	9
Capítulo 2 – Membranas condutoras.....	10
1- Introdução	11
1.1- Membranas condutoras.....	11
1.2- Polianilina.....	11
2- Objetivos	15
2.1 – Objetivos específicos.....	15
3- Materiais e métodos	16
3.1 Materiais	16
3.2 Síntese da Polianilina	16
3.3 – Preparação das membranas.....	19
3.4 – Caracterização	21
4- Resultados e discussão.....	27
4.1 Polianilina.....	27
4.2 – Membranas	31
5- Conclusão Parcial	51
Capítulo 3- Membranas de Matriz Mista	53
1- Introdução	54
1.1- Argilominerais no tratamento de efluentes.....	54
1.2- Sepiolita	54
2- Objetivos	57
2.1 – Objetivos específicos.....	57
3- Materiais e métodos	58
3.1- Materiais	58
3.2 – Silanização da sepiolita	58
3.3 – Obtenção das membranas	59

3.4 – Caracterização	61
4- Resultados e discussão	63
4.1 - Sepiolita.....	63
4.2- Membranas	64
5- Conclusão Parcial	85
Capítulo 4-Conclusão geral.....	88
1- Conclusão geral.....	89
Capítulo 5 – Referências Bibliográficas	92
1- Referências bibliográficas.....	93

Capítulo 1 – Introdução geral

1- Introdução

1.1- Crise hídrica

O exacerbado crescimento populacional, a expansão da atividade agrícola e industrial aliados com a poluição de água doce, têm deixado o cenário hídrico mundial cada vez mais delicado e preocupante (PEREIRA, 2019). O desequilíbrio entre demanda e oferta tem tornado imprescindível a busca por novas tecnologias que podem melhorar o tratamento de água e abranger o acesso à água potável. Até 2050, cerca de 1,8 bilhão de pessoas estarão em regiões com deficiência de água. (ZHANG et al, 2016b)

De acordo com o Programa para a Água da Organização das Nações Unidas (UNWATER), segurança hídrica é “a capacidade da população de proteger o acesso a água confiável, adequada e segura” (FIGUEIREDO, 2020). A urbanização traz consigo problemas com a administração e manejo de recursos hídricos, isso ocorre tanto em países desenvolvidos quanto em países subdesenvolvidos (PAIA, 2017). Em muitos países os efluentes industriais estão sendo descartados em corpos d’água sem nenhum tipo de pré-tratamento adequado, sendo que tal prática acarreta a poluição desses corpos e desperdício de água.

A Organização Mundial da Saúde relata que ambientes insalubres são responsáveis por cerca de 12,6 milhões de mortes anuais pelo globo terrestre. A contaminação do solo e dos recursos hídricos está entre as ameaças mais preocupantes no cenário global devido aos diversos efeitos colaterais que podem surgir, como inaccessibilidade a recurso hídrico seguro, degradação da fauna e flora, além de acarretar diversos problemas de saúde. (HAMID et al., 2021).

O Brasil é um país privilegiado, contendo uma extensa reserva de água doce a qual inclui o maior rio de água doce do mundo, o Rio Amazonas, além de possuir imensos aquíferos subterrâneos, porém nos últimos anos vem enfrentando uma crescente crise hídrica. A redução no volume de água chegou a 267 Km³ entre março e maio de 2021, e isso gera um grande impacto no preço da

energia elétrica (que houve aumento na casa dos 130% entre as datas mencionadas anteriormente), produtos de agropecuária, além de afetar a disponibilidade de água para o consumo. Cerca de 35 milhões de brasileiros não têm acesso a recursos hídricos seguros. Ainda, a desigualdade hídrica é acentuada ao analisar a região Nordeste, visto que, tal região possui apenas cerca de 0,2% de recursos hídricos total das reservas que existem no Brasil, sendo essa região com o menor percentual de água do país. (LOBO, 2022; MACKENZIE, 2023; PEREIRA, 2019; PRIMO et al., 2022).

É importante salientar que mesmo as pessoas com acesso à água tratada não estão seguras, uma vez que os tratamentos convencionais, que consistem em processos como floculação e decantação, acabam por não removerem toxinas, pesticidas ou partículas biológicas, o que acarreta danos diretos à saúde e ao bem-estar da população. Esses contaminantes mais complexos requerem uma atualização das tecnologias para atender à qualidade da água.

Estudos mostram que compostos carcinogênicos e mutagênicos podem ser produzidos durante o tratamento com cloro. Além disso, os chamados contaminantes emergentes trazem uma nova classe de poluentes ao serem removidos durante o tratamento para consumo ou reuso. Manter a segurança hídrica e o acesso a água de um país deve fazer parte do planejamento e gestão dos recursos hídricos (PAIA, 2017; PRIMO et al., 2022). Esse cenário pode ser amenizado buscando novas tecnologias que maximizem a purificação de efluentes e disponibilizem o acesso mais abrangente de água potável a população.

1.2- Membranas no tratamento de efluente

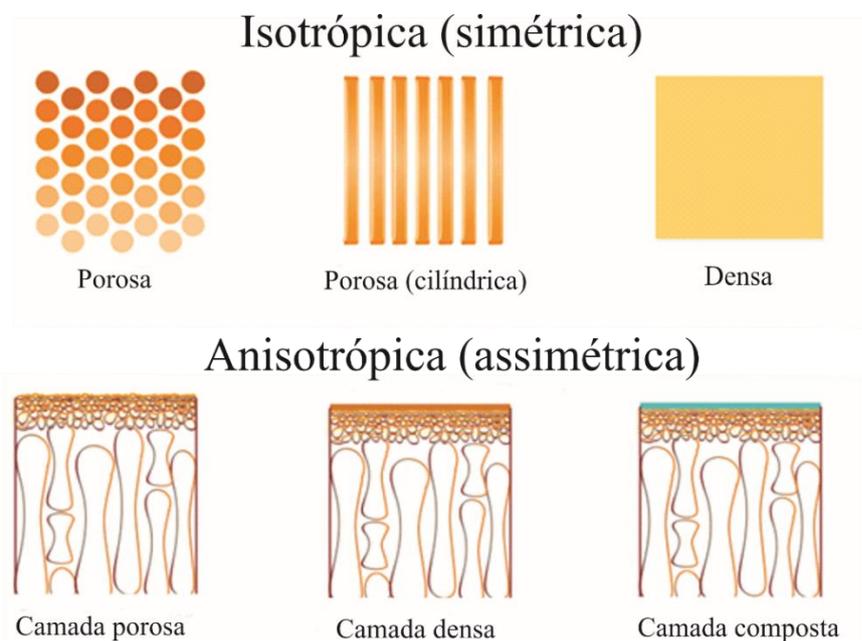
Visualizando uma melhoria no tratamento de água, novas metodologias têm sido estudadas, porém o uso de membranas de ultrafiltração tem predominado o cenário industrial, uma vez que as etapas de produção são mais simples, possuem maior eficiência, versatilidade, além do baixo custo de produção. O termo membrana foi primeiro introduzido durante o século XVIII, e

com o avanço em pesquisas a versatilidade destas foram ganhando destaque. As membranas, dependendo de sua composição podem ser utilizadas na separação de gases, líquido e sólidos (BURUGA et al., 2019; CARVALHO et al., 2017; VALE, 2020).

As membranas de ultrafiltração geralmente são produzidas por materiais poliméricos que diferem no tamanho e quantidade de poros, sendo estes os responsáveis por diversas propriedades das membranas. As alterações no tamanho, quantidade ou perfil do poro estão diretamente ligadas à capacidade da membrana de separar partículas. As membranas acabam por atuar como filtros que restringem a passagem de espécies químicas por tamanho, difusividade ou por exclusão de íons (FERREIRA et al., 2017).

As membranas podem ser classificadas como isotrópicas ou anisotrópicas. As membranas isotrópicas são simétricas, ou seja, apresentam a mesma estrutura por toda a espessura do material, elas podem ser densas ou porosas. Já as membranas anisotrópicas apresentam as duas estruturas em um só material, consistindo em uma camada densa e um suporte poroso (PIAIA, 2017; VALE, 2020). A representação destas estruturas está ilustrada na Figura 1.1.

FIGURA 1.1 Representação morfológica da seção transversal de membranas isotrópicas e anisotrópicas.



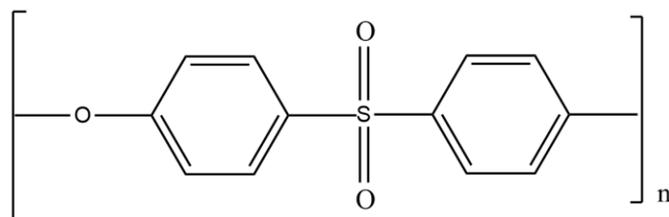
Adaptada de (COSTA et al., 2022).

Para a produção de membranas, há diversas técnicas que podem ser empregadas, como estiramento, extrusão e a inversão de fase. A obtenção das membranas por inversão de fase consiste no espalhamento controlado da solução da membrana, a qual contém o polímero ou blenda de polímeros em uma placa de vidro e a consequente formação de um filme fino ao imergi-la em um banho de coagulação em um não solvente (substância que apresenta imiscibilidade quando em mistura binária com o polímero). O que ocorre é a desestabilização da solução que acaba tendo por resposta a precipitação do polímero, e ocorre então a separação de fases (FERREIRA et al., 2017; PUCCA, 2010; VALE, 2020).

A versatilidade de usar essa técnica para obter as membranas tem sido destaque nos últimos anos, uma vez que pequenas alterações nos parâmetros, como temperatura e velocidade de espalhamento, podem levar a grandes mudanças no perfil morfológico das membranas e por fim podem provocar um aumento na gama de aplicações (FERREIRA et al., 2017; VALE, 2020; ZENI et al., 2011). Entretanto, as membranas de ultrafiltração sofrem com uma limitação operacional ao longo do tempo, que é o surgimento de incrustações, o *fouling*.

No campo de membranas de separação, o poliétersulfona (PES) é um dos materiais mais utilizados como matriz polimérica, pois este origina membranas com boa estabilidade química, resistência mecânica e térmica, com sua temperatura de transição vítrea em torno de 220°C, enquanto sua degradação térmica é em torno de 400°C. (CARVALHO et al, 2017; VALE, 2020). O PES é um polímero amorfo caracterizado por sua dureza e rigidez. A sua estrutura molecular está representada na Figura 1.2.

FIGURA 1.2. Estrutura molecular do poliétersulfona (PES).



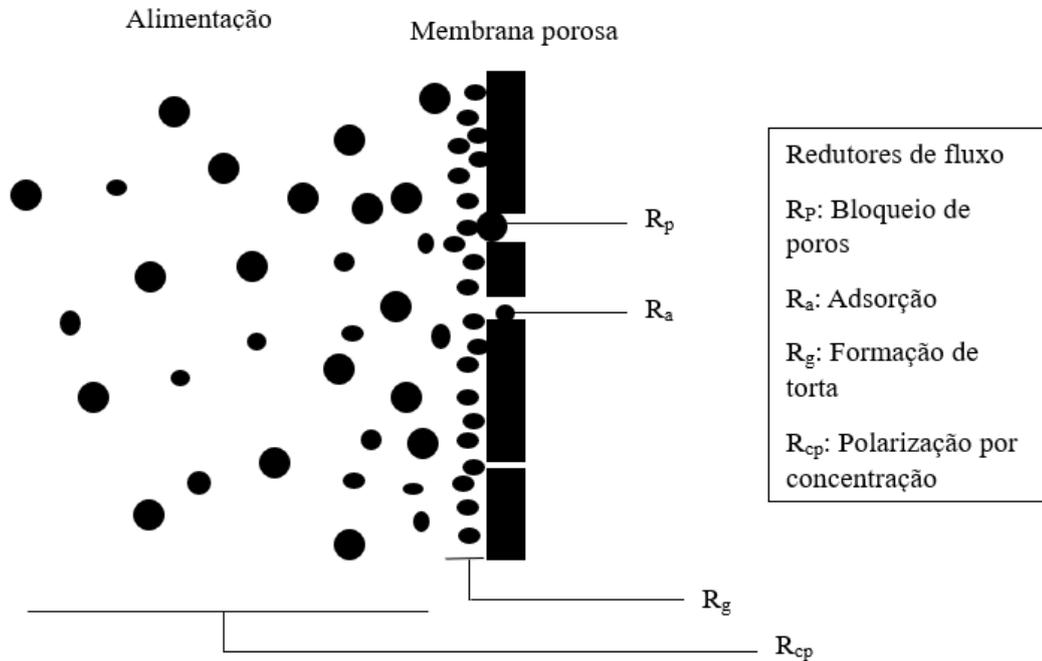
Autoria própria

Devido a todas as suas propriedades, esse polímero tem sido estudado e aplicado em diversas áreas, desde peças de automóveis, dispositivos médicos e em membranas de filtração (GHIGGI, 2014; MEDEIROS, 2016). Porém, membranas de PES podem apresentar severas incrustações em função de sua elevada hidrofobicidade, sendo agravado no caso de membranas assimétricas com elevado grau de porosidade e pequeno tamanho médio de poros. Tal limitação acaba por desacelerar os estudos sobre membranas de ultrafiltração e levam a dificultar sua implementação prática em processo de separação por membranas (FERREIRA et al., 2016; MEDEIROS, 2016; OTTO et al., 2015; PIAIA, 2017).

1.3- Problema de fouling

Apesar de serem eficientes e simples, os processos de separação das membranas acabam por sofrer com o *fouling*, sendo este processo a maior limitação na continuação de estudos e aplicação desta técnica. Vários tipos de incrustações severas podem ocorrer em uma membrana, como por exemplo bloqueio de poros, formação de torta, adsorção de matéria orgânica e incrustação biológica. Todas as membranas utilizadas na purificação de água, tratamento de efluentes industriais e produção de água potável estão suscetíveis ao *fouling* devido ao contato direto com vários tipos de incrustantes na água (ZHANG, et al. 2016b; ZHAO et al., 2017). O *fouling* acaba por interferir na eficiência da separação, reduz o fluxo do filtrado, diminui a qualidade da água, degrada a membrana, e por fim encarece o processo e reduz a vida útil da membrana. (RONG et al., 2018; ZHAO et., 2017). A Figura 1.3 apresenta os principais fenômenos que afetam o fluxo em membranas.

FIGURA 1.3. Aspectos gerais dos diferentes tipos de redutores de fluxo em membranas.



Adaptada de (Mulder 1996)

As alternativas que frequentemente recorrem para a diminuição ou tratamento do *fouling* são: limpeza mecânica, limpeza química, pré-tratamento do filtrado, ou variação nas condições no processo de filtração (DUDCHENKO et al., 2014; OTTO et al., 2015; ZHANG et al., 2016b).

A limpeza mecânica é uma limpeza mais branda, retirando apenas as impurezas superficiais, já a limpeza química promove a remoção de certa parte da incrustação, porém a limpeza não é eficaz, além de custar a interrupção do processo e de poder levar à degradação dos componentes das membranas. O pré-tratamento e variações nas condições acabam por gerar grande custo, além de possuírem um efeito limitado (OTTO et al., 2015; ZHANG et al., 2016a).

Os agentes incrustantes possuem cargas negativas, ficando suscetíveis à repulsão eletrostática na presença de uma membrana carregada negativamente. Com o aumento da repulsão há a redução do bloqueio de poros, diminuindo então a formação de *fouling*. Diante disso, a estratégia mais eficaz e comum ao combate ao *fouling* é a produção de membranas resistentes à

incrustação. Uma rota alternativa que tem estado em voga é a produção das membranas condutoras. (DUDCHENKO et al., 2014)

Neste ponto, a questão de pesquisa que surge é: a incorporação de polímeros condutores elétricos pode contribuir para alterar as características físico-químicas superficiais de membranas poliméricas, contribuindo para mitigar a formação de fouling? E a presença adicional de nanopartículas argilosas pode contribuir aditivamente a essa propriedade?

O escopo da presente pesquisa foi a investigação da incorporação de um polímero condutor elétrico, a polianilina, em uma membrana assimétrica de poliétersulfona sobre as propriedades de transporte de água sobre condições simuladas para a formação de incrustações e a influência da presença de uma nanopartícula argilosa, a sepiolita, sobre estas propriedades.

2- Justificativa

O aumento exacerbado populacional aliado à poluição de água doce acaba gerando um desequilíbrio entre demanda e oferta de água potável, uma vez que a falta de recursos hídricos seguros já é presente em alguns países. Estas problemáticas aliadas a um tratamento de água ineficiente acabam por tornar imprescindível novas tecnologias que possam auxiliar e melhorar o processo de tratamento de água potável e água de reuso. A partir disso, novos materiais devem ser estudados para facilitar e abranger a acessibilidade à água potável.

Entretanto, é importante salientar que para a melhoria da qualidade, rendimento e barateamento do processo é importante focar o estudo na produção de materiais mais resistentes ao processo de *fouling*, ou seja, a incrustação nesses materiais, uma vez que este processo acaba por limitar a utilização dos materiais já existentes.

Diante a isto, a produção de membranas constituídas por polímeros condutores e argilominerais se torna uma alternativa viável, uma vez que polímeros condutores podem repelir impurezas mais complexas, causadores do *fouling*, através de repulsão eletrostática, enquanto a adição de argilomineral se deve para a melhoria no tratamento de água e nas propriedades das membranas.

Capítulo 2 – Membranas conductoras

1- Introdução

1.1- Membranas condutoras

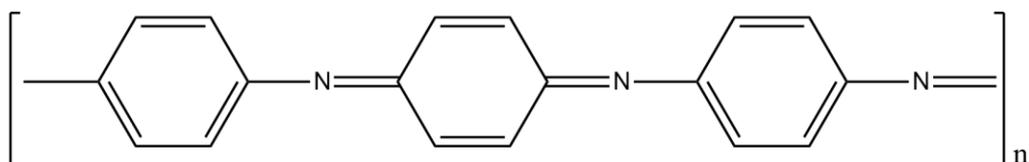
A adição de polímeros condutores nas membranas é realizada devido aos diversos melhoramentos proporcionados às propriedades das membranas, como, por exemplo, o aumento de hidrofiliicidade, aumento da quantidade e tamanho de poros. Além de poderem fornecer forças eletrostáticas que podem repelir os agentes incrustantes, essa alteração nas características das membranas acaba por impedir o acesso dos incrustantes à superfície das membranas, reduzindo então o processo de *fouling* (MCVERRY et al., 2013; WANG et al., 2019)

As membranas condutoras podem ser obtidas tanto pela rota *in situ*, que consiste na adição do polímero matriz na reação de polimerização dos polímeros condutores, quanto pela rota de mistura mecânica do polímero matriz e o polímero condutor. No caso de membranas condutoras contendo Polianilina (Pani) como polímero condutor, normalmente é escolhida a rota de mistura mecânica uma vez que este possui infusibilidade e dificuldade em solubilização quando produzida no estado condutor. (MÜLLER et al., 2011)

1.2- Polianilina

A polianilina (Pani) é um polímero que vem sendo destaque como polímero condutor em membranas devido as diversas vantagens que traz no que tange a um melhor comportamento diante a agentes incrustantes. (WANG et al., 2019). A facilidade de síntese aliada a dopagem economicamente viável, condutividade ajustável e baixo custo do monômero contribuem para este material ser altamente aplicável. (PIAIA, 2017). A Figura 2.1 representa a estrutura molecular da Pani.

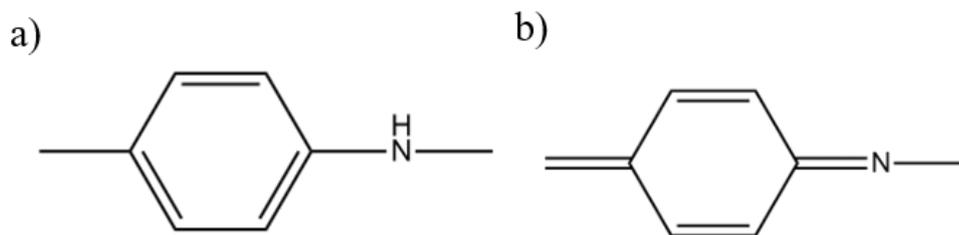
FIGURA 2.1. Estrutura molecular da polianilina (Pani).



Autoria Própria

O primeiro relato de Pani foi feito em meados de 1862 por H. Letherby, após submeter sulfato de anilina a um processo de eletrólise e obteve então um produto de coloração azulado. As unidades de repetição de Pani são amino-fenileno e imino-quinona, as quais podem ser vistas na Figura 2.2 (FILHO, 2020; GOULART, 2019; NEPOMUCENO et al., 2018).

FIGURA 2.2. Unidades de repetição da Polianilina, a) Estrutura amina (benzenóide), b) imina (quinóide).



Autoria Própria.

Na Figura 2.3 apresenta-se uma característica única da Pani: ela pode ser obtida em diferentes estados de oxidação em que cada um tem um comportamento eletrônico e uma coloração única. No estado de oxidação sal de esmeraldina, a Pani possui uma estrutura altamente ordenada, com alternância entre os grupos contendo nitrogênio e fenil, permitindo a mobilidade de cargas ao longo da cadeia (GOULART, 2019; PIAIA, 2017; XU et al., 2019).

FIGURA 2.3. Estados de oxidação da Polianilina, * comprimento de onda com absorção máxima no espectro de ultravioleta.

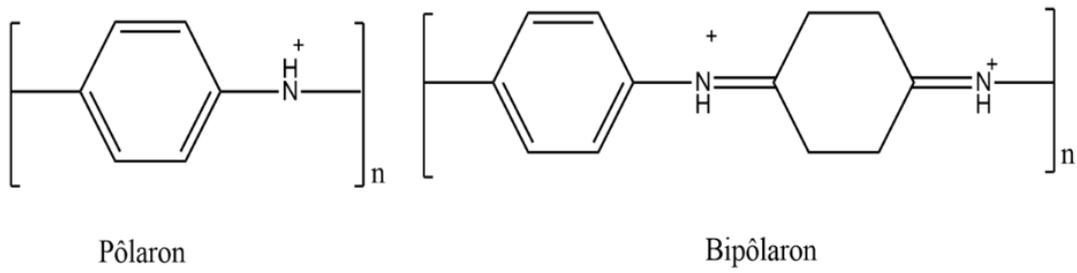
Estado de oxidação	Estrutura	Cor*	Característica
Leucoesmeraldina		amarela 310	isolante completamente reduzida
Sal de esmeraldina		verde 320, 420, 800	condutora parcialmente oxidada
Base esmeraldina		azul 320, 620	isolante parcialmente oxidada
Pernigranilina		púrpura 320, 530	isolante completamente oxidada

Fonte: FAEZ, 2000.

A Pani pode ser obtida pela oxidação química ou eletroquímica da anilina. Pela oxidação tem-se um produto com alta pureza e grande massa molar. Já pela eletroquímica a rota é mais simples, uma vez que não se faz necessário o uso de agente oxidante e catalisador, porém o produto é obtido na forma de filme sobre os eletrodos. A rota é definida conforme a aplicação (GOULART, 2019; ROEDER et al., 2005).

Os átomos de nitrogênio acabam se tornando um centro de oxidação, detendo a carga. Ao remover um elétron é formado um polo positivo na cadeia polimérica, gerando uma modificação na distribuição especial dos átomos. Para que o nitrogênio haja como um detentor de carga, primeiro é necessário um agente oxidante (PIAIA, 2017). Com a remoção de um elétron forma-se um pólaron, sendo estes, cargas transportadoras de condutividade elétrica. Quanto maior a concentração de pôlarons, maior será a condutividade do polímero. Ao remover um segundo elétron há a formação de um bipólaron, com a formação destes há a introdução de níveis energéticos no interior do gap, isso acaba por facilitar a movimentação de elétrons π pela cadeia, aumentando a condutividade. As estruturas formadas pela retirada dos elétrons na cadeia polimérica da Pani podem ser vistas na Figura 2.4.

FIGURA 2.4. Estrutura representativa do pôlaron e bipôlaron.



Autoria Própria.

2- Objetivos

O objetivo deste trabalho foi a produção de membranas condutoras assimétricas baseadas em poliétersulfona contendo como polímero condutor a polianilina para a investigação da possível mitigação do processo de *fouling*.

2.1 – Objetivos específicos

- Síntese, dopagem e caracterização da Polianilina;
- Síntese das membranas assimétricas de PES e PES.Pani;
- Caracterização física e morfológica das membranas produzidas;
- Avaliação do desempenho da membrana em relação à capacidade de atividade *antifouling*.

3- Materiais e métodos

3.1 Materiais

A anilina no seu estado puro foi doada pelo professor Dr. Ernesto Chaves Pereira (LIEC), Dimetildiclorosilano, o permanganato de potássio e a albumina bovina foram adquiridos da Sigma-Aldrich Inc. O poliétersulfona foi comprado pela Solvey Inc. Metanol, ácido clorídrico foram adquiridos pela High Purity. Clorofórmio, hidróxido de amônia e n-metil pirrolidona são advindos da Synth. Todos os reagentes possuem grau de pureza P.A. e foram utilizados como recebidos.

3.2 Síntese da Polianilina

3.2.1- Destilação da anilina

Antes do processo de polimerização, foi necessário submeter o monômero anilina ao processo de destilação a fim de se retirar as possíveis impurezas. Foi necessário um aparato para destilar na anilina, que é ilustrado na Figura 2.5.

FIGURA 2.5. Sistema para destilação e purificação da anilina comercial.



O balão contendo anilina foi mantido em uma manta aquecedora. A coluna de Vigreux 14:20 e o balão foram vedados com papel alumínio afim de melhorar a distribuição de calor no comprimento do tubo, além de proteger da luz, uma vez que esta pode degradar e alterar as propriedades das substâncias de interesse. No lado oposto, no final da destilação, foram colocados dois balões nos quais: no primeiro (1) foram recolhidas as primeiras gotas do material, denominadas de cabeça, e o mesmo aconteceu com as gotas finais de anilina destilada, isso se deve porque a produção de anilina ocorre conforme o valor da temperatura de ebulição, logo em temperaturas mais baixas é produzida anilina oxidada, além de conter possíveis impurezas com temperatura de ebulição próximas com início da destilação. O mesmo ocorre com as últimas gotas do processo, que podem conter contaminantes interferindo novamente na pureza do produto destilado; no segundo balão (2) coletou-se o “meio” do destilado contendo anilina pura com uma menor porcentagem de impurezas.

3.2.2- Polimerização da anilina

A polimerização da anilina foi feita pela rota de oxidação química. O processo iniciou-se com a adição de cerca de 50 mL de uma solução de HCl 1,00 mol.L⁻¹ em um reator encamisado acoplado à um banho termostaticado para o controle da baixa temperatura, banho Ultratermostático Ethik- Criostato 521/4. O reator utilizado para a reação de polimerização da anilina está ilustrado na Figura 2.6.

FIGURA 2.6. Reator encamisado para banho termostatzado, sistema de obtenção do sal de esmeraldina.



Em seguida foi adicionado 2 mL de anilina destilada e deixou resfriar sob agitação constante. Separadamente produziu-se uma solução de agente oxidante (permanganato de potássio, KmnO_4) em 150 mL da solução de ácido clorídrico, HCl $1,00 \text{ mol.L}^{-1}$. A proporção monômero: agente oxidante que foi utilizada foi de 4:1 mol:mol, respectivamente, essa proporção foi selecionada devido a uma melhora significativa na condutividade elétrica do material (CAMPOS et al., 2014; CRISTOVAN, PEREIRA, 2011). É importante ter um controle de temperatura, por isso a solução de agente oxidante em ácido foi ambientada a 5°C . Em seguida o sal de esmeraldina foi lavado e filtrado com uma solução HCl $1,00 \text{ mol.L}^{-1}$ e água destilada e posteriormente foi seco em estufa a 40°C por 24 horas, obteve-se assim a Pani no estado de oxidação sal de esmeraldina (Pani-SE).

O sal de esmeraldina foi tratado com uma solução de NH_4OH $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ sob agitação por 24 horas. Obteve-se a Pani no estado de oxidação base de esmeraldina (Pani-BE), a qual foi lavada e filtrada com água destilada e seca a 40°C por 24 horas.

3.2.3- Dopagem da Pani

Com o intuito de melhorar a condutividade e a solubilidade da Pani nas membranas, a base de esmeraldina foi submetida ao processo de redopagem com ácido dodecilbenzosulfônico, DBSA (CRISTOVAN, 2009). A base de esmeraldina foi macerada e transferida para um béquer, no qual adicionou DBSA e deixou em agitação por 48 horas. Obteve-se uma solução viscosa de coloração esverdeada, logo, a Pani voltou para o estado de oxidação sal de esmeraldina (Pani.DBSA).

3.3 – Preparação das membranas

As membranas foram desenvolvidas a partir do método de inversão de fase por imersão que consiste basicamente em verter a solução polimérica sobre uma placa de vidro de dimensão 15x10 cm e, com auxílio de um extensômetro de 150 μm , a solução é distribuída ao longo da placa de vidro. A placa então foi submersa em água destilada e deixada por 5 minutos, ocorrendo então a inversão de fase. Em seguida a água foi trocada e a membrana foi deixada imersa em água deionizada por 48 horas. Esse procedimento foi realizado para garantir a completa inversão, reduzindo significativamente a presença de solvente residual. Depois das 48 horas as membranas foram secas em temperatura ambiente. Na figura 2.7 pode-se observar o aparato utilizado para a produção das membranas.

FIGURA 2.7. Extensômetro utilizado para obtenção das membranas de PES e PES.Pani ajustado em 150 μm .



3.3.1 – Membranas de controle (PES)

O poliétersulfona (PES) foi seco em estufa a 100°C por 2 horas a fim de retirar a umidade da amostra. O PES foi solubilizado com N-metilpirrolidona, NMP e deixou-se sob agitação e aquecimento a 70 °C por 48 horas. A solução de PES foi levada ao banho ultrassônico por cerca de 10 minutos e em seguida foi submetida ao processo de produção de membranas conforme descrito no item 3.3

3.3.2 – Obtenção das Membranas Condutoras

Para a preparação das membranas de PES.Pani foi fixada a concentração de PES e NMP (20:80, m:m, respectivamente) e variou-se a concentração de Pani com o intuito de observar qual das concentrações teria o melhor comportamento diante à atividade *antifouling*. Para isso foram selecionadas as concentrações 0,1; 0,2; 0,5; 1,0; 2,0 e 5,0% de Pani. As concentrações de Pani foram selecionadas a partir de trabalhos anteriores do grupo. Na Tabela 2.1 encontram-se a proporção e quantidade em massa de cada componente, bem como o nome dado as membranas ao longo do trabalho.

TABELA 2.1 Proporções utilizadas para a obtenção das membranas de PES e PES.Pani.

Amostra	NMP (%)	NMP (mL)	PES (%)	PES (mg)	Pani (%)	Pani (mg)
PES	80	25	20	6,25	0	0
Pani 0,1%	80	25	20	6,25	0,1	0,006
Pani 0,2%	80	25	20	6,25	0,2	0,012
Pani 0,5%	80	25	20	6,25	0,5	0,031
Pani 1,0%	80	25	20	6,25	1,0	0,062
Pani 2,0%	80	25	20	6,25	2,0	0,125
Pani 5,0%	80	25	20	6,25	5,0	0,312

Na produção das membranas condutoras foram feitas 6 soluções de Pani redopadas com DBSA conforme o item 3.2.3, a solução de PES em NMP feita conforme o item 3.3.1 foi vertida na solução de polímero condutor e deixou em agitação por 48 horas em cerca de 50°C. As soluções de membranas foram levadas ao banho ultrassônico por 10 minutos com o propósito de diminuir as

bolhas de ar nas membranas. Após isso, as membranas foram produzidas conforme o procedimento explicado no item 3.3

3.4 – Caracterização

3.4.1 - Espectroscopia de Transmitância na região do Infravermelho com Transformada de Fourier por Refletância Total Atenuada (FTIR-ATR)

Para a averiguação estrutural das membranas e confirmação da obtenção da Pani, foi-se utilizado análises de FTIR-ATR, essa espectroscopia tem por base a incidência de radiação eletromagnética na região do infravermelho sobre a amostra ser analisada.

Os espectros de FTIR-ATR foram obtidos por meio de um espectrofotômetro de infravermelho Bruker modelo Vertex 70, equipado com um acessório de refletância total atenuada (ATR). As varreduras foram realizadas na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} com 32 scans e resolução de 4 cm^{-1} em modo de transmitância.

3.4.2 – Espectroscopia de absorção na região Ultravioleta e Visível

A caracterização das soluções de base de esmeraldina e Pani.DBSA foi realizada a fim de averiguação da eficácia do processo de dopagem do polímero condutor, além disso foram realizadas a análise de todas as soluções das membranas no teste de *fouling*, essas análises foram realizadas por espectroscopia de absorção UV-Vis com um espectrofotômetro Jasco V-660 na faixa de 200 a 800 nm.

3.4.3 – Espectroscopia de absorção na região do Ultravioleta e visível por Reflectância atenuada

Para as análises das interações presentes nas membranas foi feita por espectroscopia de absorção UV-Vis para sólidos em um espectrofotômetro Cary 700, as análises foram feitas na faixa de 200 a 800nm.

3.4.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A análise morfológica da superfície e da seção transversal das membranas foram realizadas por microscopia eletrônica de varredura feitas em um FEI Magellan 400 L com detector de elétrons secundários para análises morfológicas em alto vácuo. Essas análises foram realizadas no Laboratório de Caracterizações Estruturais – LCE na UFSCar.

3.4.5 – Análise Termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica foi empregada a fim de investigar a influência das diferentes concentrações de Pani nos processos de degradação e estabilidade térmica das membranas. As análises foram realizadas em um TG NEZSTCH 209 F3 Tarsus. As análises tiveram as seguintes condições: aquecimento de 40 a 800°C a uma taxa de 10°C/min em atmosfera de ar sintético sob fluxo de 100 mL/min.

3.4.6 – Condutividade

A condutividade das membranas foi medida pelo método duas pontas. Foi medida a condutividade volumétrica usando uma cela fornecida pelo grupo do professor Dr. Ernesto Chaves (LIEC-UFSCar), a cela é representada na Figura 2.8.

FIGURA 2.8. Imagem da cela para medida de resistência.



Para essa medida as amostras foram cortadas em 2x2 cm, foram encaixadas no suporte e foi medida a impedância. A impedância (Z) do material é dada pela Equação 1.

$$Z = \frac{V}{I} \quad \text{Equação 1}$$

Onde V é a diferença de potencial (volts, V) e I é a corrente (ampère, A). A condutividade elétrica de um sólido é expressa pela Equação 2.

$$\sigma = \frac{Il}{AV} \quad \text{Equação 2}$$

Onde l é a espessura do material (cm) e A é a área de contato entre o medidor e a amostra (cm²). Como as amostras tiveram espessura controladas com um espaçador com 150 µm, a área de contato também era fixa em 0,0196 cm², sendo possível então substituir os valores na Equação 2 e a partir da Equação 3 calcular a condutividade das membranas.

$$\sigma = 0,076531 \text{ cm}^{-1} \frac{1}{Z} \quad \text{Equação 3}$$

3.4.7 – Ângulo de contato

O ângulo de contato é uma técnica de caracterização que permite examinar propriedades superficiais, tais como: molhabilidade e caráter hidrofílico ou hidrofóbico de uma determinada amostra devido as interações que ocorrem na superfície do material. A partir dos valores obtidos pode-se estudar a tensão superficial das membranas ao definir as componentes polares e dispersivas. Utilizando-se dos resultados obtidos pode-se avaliar a influência das diferentes concentrações de Pani e sepiolita nas características de superfície das membranas.

A determinação do ângulo de contato foi realizada em um goniômetro Ramé-Hart 260 F4 utilizando-se água destilada como líquido-sonda pelo método de gota sésil. Foram realizadas três medições para cada gota. O processo é realizado em triplicata para cada filme, tendo então , um total de nove medidas para cada amostra.

3.4.8 – Grau de intumescimento

O grau de intumescimento das membranas foi determinado com cerca de 50 mL de água destilada em temperatura ambiente por 24 horas. Pequenas amostras (2x2 cm) de cada membrana foram pesadas secas (M_s) e em seguida foram imersas em água. A pesagem das membranas úmidas (M_u) foi realizada após retirar o excesso de água da superfície da membrana com um papel de filtro. O grau de intumescimento foi calculado de acordo com a Equação 4:

$$GI (\%) = \frac{(M_u - M_s)}{M_s} * 100 \quad \text{Equação 4}$$

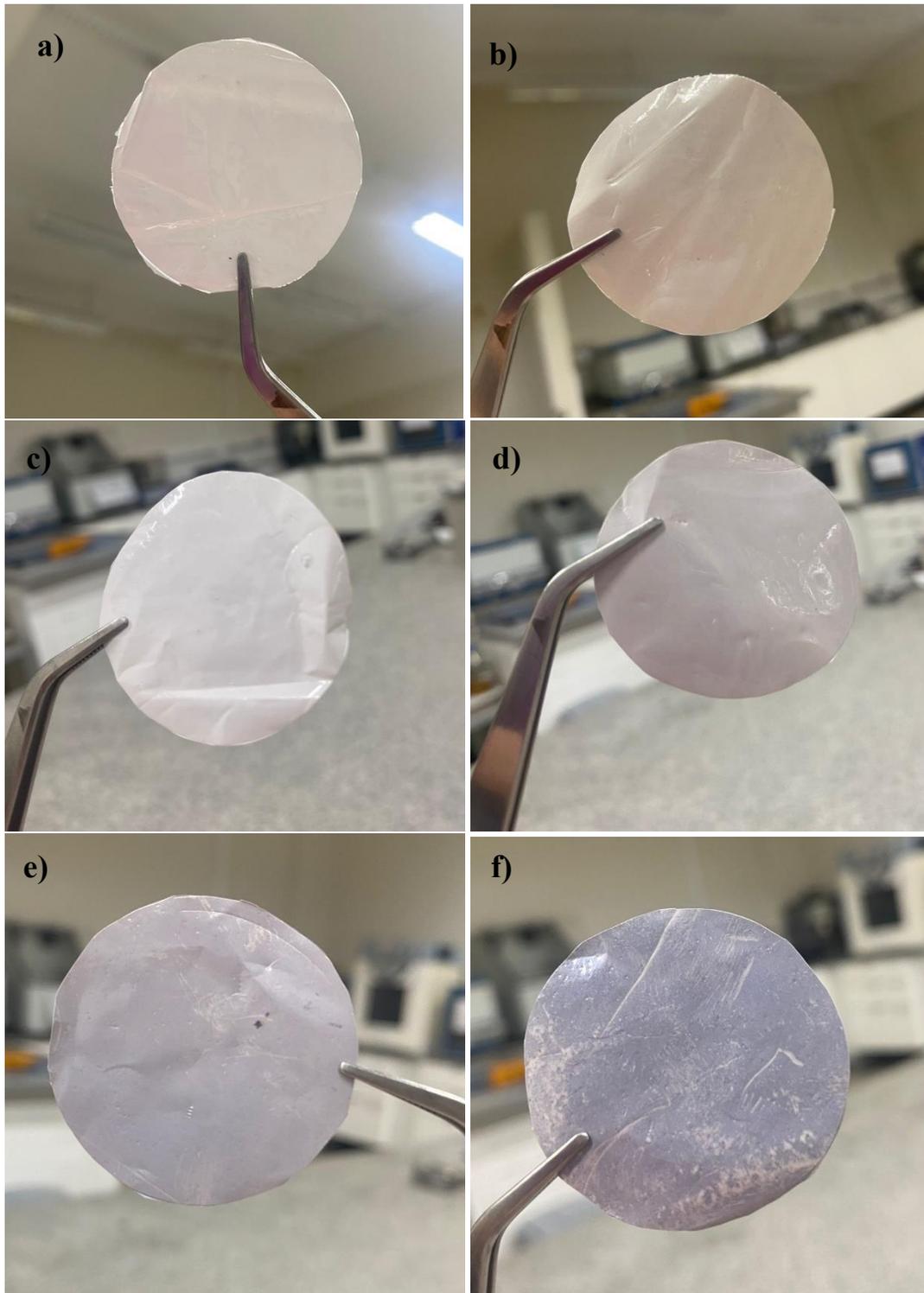
Depois de pesadas as membranas foram secas em temperatura ambiente e depois levadas a um dessecador por 24 horas, posteriormente foram pesadas novamente e submetidas ao mesmo processo mais uma vez.

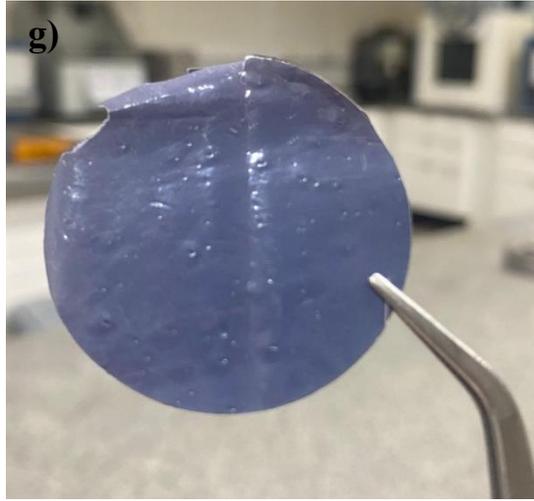
3.4.9 - Teste de *fouling*

Foi realizado um teste preliminar a fim de selecionar dentre as membranas contendo apenas PES e Pani qual tinha o melhor comportamento *antifouling*. Pesou-se o sêrum de albumina bovina (BSA) e a solubilizou em uma solução tampão de fosfato (PBS) preparada anteriormente. Cortou as membranas nas dimensões 2x2 cm e as transferiu para potes nos quais adicionou-se a solução com BSA e deixou em agitação em uma Incubadora Shaker SL-222 SOLAB em cerca de 35°C por 24 horas. Posteriormente as membranas foram lavadas com a solução tampão de PBS e água destilada, em seguida foram transferidas para uma solução aniônica para que ocorresse a dessorção da albumina bovina. A solução aniônica era constituída de 2% de dodecil sulfato de sódio (SDS) e NaOH 0,05 mol.L⁻¹. As membranas submersas na solução aniônica foram levadas à Incubadora Shaker e deixou em agitação por mais 24 horas. Retirou-se uma alíquota da solução aniônica pós dessorção e levou ao UV-Vis afim de estudar qual membrana teve a melhor dessorção da proteína.

As imagens das membranas separadas para a análise de *fouling* podem ser vistas na Figura 2.9.

FIGURA 2.9. Imagens das membranas cortadas para o teste de *fouling*, a) PES; b) Pani 0,1%; c) Pani 0,2%; d) Pani 0,5%; e) Pani 1,0%; f) Pani 2,0%; g) Pani 5,0%.





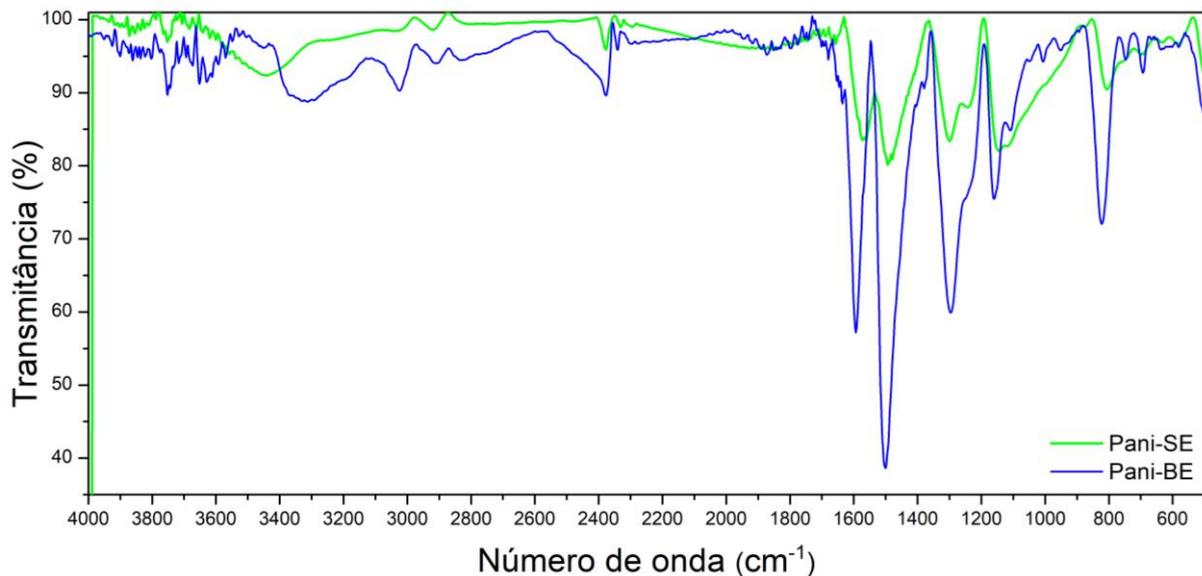
4- Resultados e discussão

4.1 Polianilina

4.1.1 – Espectroscopia de Transmitância na região do Infravermelho por Transformada de Fourier por Refletância Total Atenuada (FTIR-ATR)

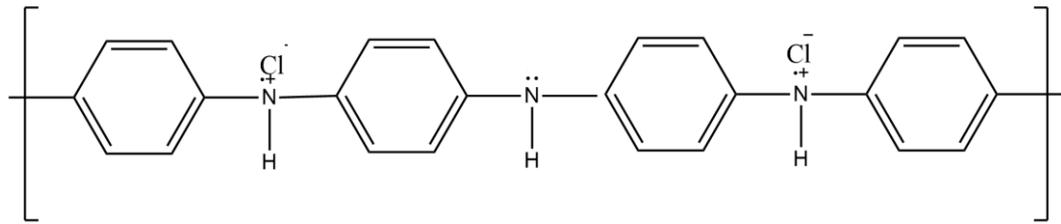
Nas análises de FTIR observou-se bandas de absorção referentes às deformações e vibrações nos planos das ligações interatômicas. A Figura 2.10 mostra o espectro de infravermelho do sal de esmeraldina (Pani-SE) e a base de esmeraldina (Pani-BE), obtidos na polimerização da Pani.

FIGURA 2.10. Espectro de Infravermelho com Transformada de Fourier para o sal de esmeraldina (verde) e base de esmeraldina (azul).



Ambos os espectros de FTIR estão de acordo com os valores encontrados na literatura (CRISTOVAN, 2009). Para o espectro de Pani-SE, em verde, é possível visualizar bandas de absorção entre 3440 e 2930 cm^{-1} , as quais são referentes à deformação simétrica de hidrogênio nos grupos N-H e C-H, enquanto a ligação C=C da forma benzenóide dos anéis aromáticos caracteriza a banda em 1580 cm^{-1} , a estrutura molecular da Pani-SE pode ser visualizada na Figura 2.11.

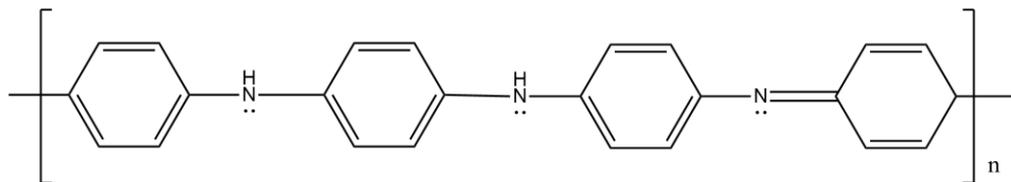
FIGURA 2.11. Estrutura molecular da Pani-SE.



Autoria Própria

O espectro da Pani-BE, em azul, apresenta um perfil espectral diferente do espectro da Pani-SE, alguns picos característicos desse estado de oxidação da polianilina são: 3313 cm^{-1} atribuída ao estiramento N-H da amina secundária, 3028 cm^{-1} atribuído ao estiramento da ligação C-H de anel aromático, a ligação N-benzenóide-N tem seu estiramento confirmado no número de onda em 1500 cm^{-1} , o estiramento da ligação C-N⁺ é visto em 1290 cm^{-1} , e em 1159 cm^{-1} é visto a deformação angular C-H de anel aromático 1,4 distribuído no plano e para as mesmas posições fora do plano a banda referente é em 830 cm^{-1} . A estrutura molecular da Pani-BE pode ser vista na Figura 2.12.

FIGURA 2.12. Estrutura molecular da Pani-BE.



Autoria Própria.

Observa-se que através do espectro de infravermelho presente na Figura 2.10 as amostras são de fato Pani-SE e Pani-BE, alguns picos como em 1290 e 1582 cm^{-1} representam a transformação de alguns anéis benzenóides para anéis quinóides durante o processo de oxidação da Pani, indicando então a conversão de SE para BE. Na Figura 2.13 tem-se imagens da Pani-SE e Pani-BE.

FIGURA 2.13. Imagens da Pani-SE (esquerda) e Pani-BE (direita).

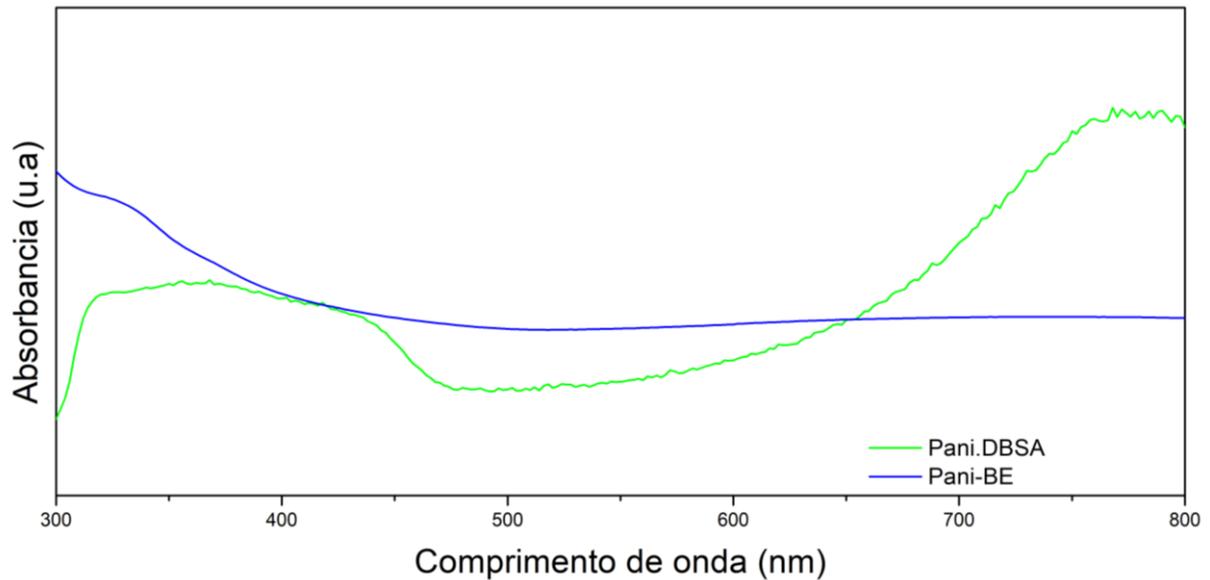


A conversão de sal de esmeraldina em base de esmeraldina é de suma importância uma vez que o sal apesar de ter uma boa condutividade, também baixa solubilidade em solventes orgânicos, este composto é solúvel apenas em ácido sulfúrico isso acaba por limitar sua aplicabilidade e processabilidade, então se faz necessário seguir uma outra rota para melhorar essa limitação, obtém-se então, a base de esmeraldina que é solúvel em diversos solventes orgânicos mais comuns como por exemplo o clorofórmio, facilitando pôr fim a utilização da Pani.

4.1.2 – Espectroscopia de absorção na região do Ultravioleta e visível

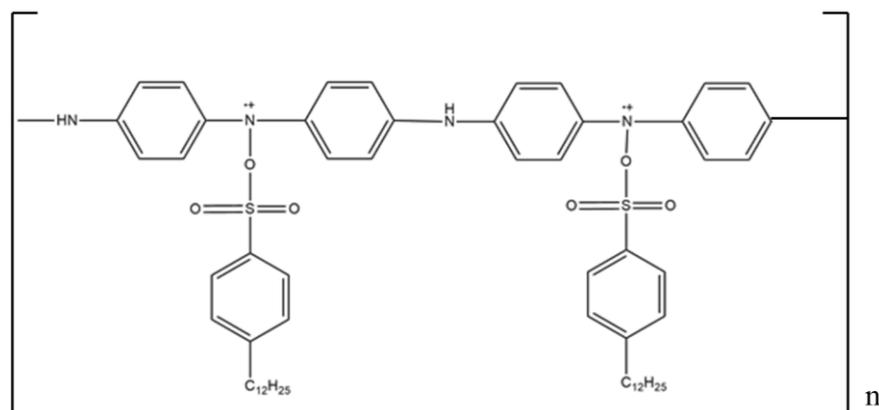
A Figura 2.14 apresenta os espectros da Pani-BE e da Pani dopada com DBSA.

FIGURA 2.14. Espectro de UV-Visível para a Base de esmeraldina (azul) e Pani redopada com DBSA (verde).



É possível observar que após a dopagem há o aparecimento de bandas referentes ao processo de redopagem da Pani. A banda em 320 nm é característica das transições $\pi-\pi^*$ dos anéis benzenóides, essas bandas referem-se a dopagem do material. A banda em torno de 760 nm é referente à formação de pôlarons deslocalizados, logo o aparecimento dessa banda mostra que o produto obtido é a Pani convenientemente dopada no estado de oxidação condutor. Na Figura 2.15 há a estrutura molecular da Pani dopada com o DBSA.

FIGURA 2.15. Estrutura molecular da Pani.DBSA.



Autoria Própria.

A redopagem da base de esmeraldina em Pani.DBSA é importante uma vez que essa pesquisa tem enfoque nas propriedades condutoras da

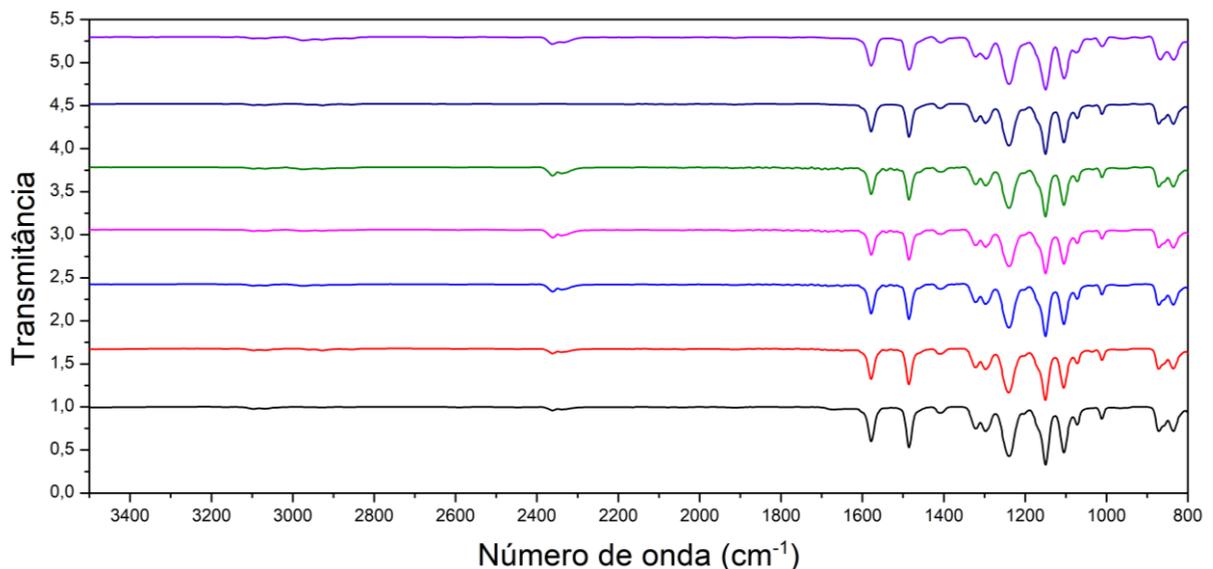
membrana, porém a base de esmeraldina é o estado de oxidação da polianilina em que esta tem por característica ser isolante. Diante disso a base é redopada com DBSA para obter a Pani em seu estado de oxidação com característica condutora além de ter uma boa solubilidade em diversos solventes.

4.2 – Membranas

4.2.1 – Espectroscopia de Transmissão na região do Infravermelho por Transformada de Fourier por Refletância Total Atenuada (FTIR-ATR)

Na Figura 2.16 estão os espectros de FTIR da membrana de controle (PES) e das membranas modificadas com Pani. Nota-se que não há variação dos espectros entre as amostras, o perfil espectral que se perpetua para todas as membranas é característico do PES, os picos em 1578 e 1483 cm^{-1} são atribuídos ao alongamento do anel benzênico, já o pico em 1153 cm^{-1} representa as bandas sulfonas.

FIGURA 2.16. Espectros de Infravermelho com Transformada de Fourier das membranas: (—) PES; (—) Pani 0,1%; (—) Pani 0,2%; (—) Pani 0,5%; (—) Pani 1,0%; (—) Pani 2,0%; e (—) Pani 5,0%.



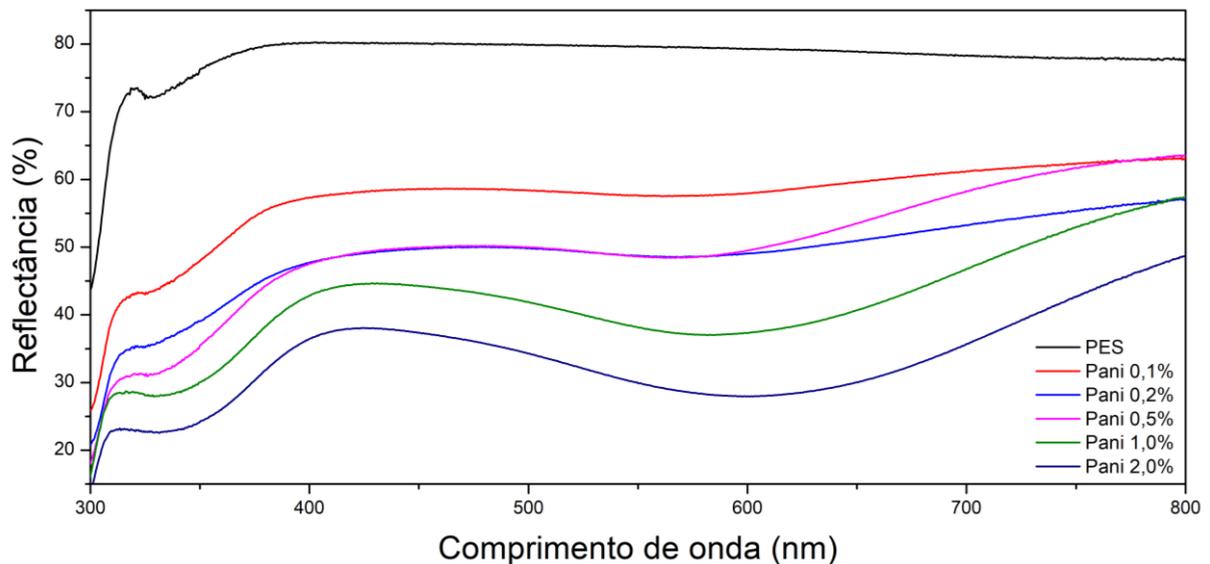
Era esperado visualizar algumas bandas características da Pani, por exemplo as bandas de absorção entre 3440 e 2930 cm^{-1} as quais são referentes à deformação simétrica de hidrogênio nos grupos N-H e C-H, não estão presentes no espectro de nenhuma das amostras mesmo para a amostra com uma

concentração mais elevada da Pani (5,0%) isso leva a crer que não há ligações químicas entre as moléculas de Pani.DBSA e PES, porém estas podem estar interagindo através de interações intermoleculares, como por exemplo, ligações de hidrogênio, isso pode ser explicado pelo teor de Pani incorporado foi abaixo da capacidade de detecção do FTIR. Outro pressuposto é que algumas bandas características da Pani em menores números de onda estão sendo sobrepostas pelas bandas de PES nos mesmos números de onda.

4.2.2 – Espectroscopia de absorção no Ultravioleta e visível por reflectância atenuada

Como a espectroscopia de FTIR não foi capaz de possível averiguar a presença de Pani na membrana, foi necessário realizar a espectroscopia de Ultravioleta na região do visível para amostras sólidas. Na Figura 2.17 encontra-se o espectro de UV-Vis para as membranas.

FIGURA 2.17. Espectros de UV-Vis de amostras sólidas por Reflectância Atenuada para as diferentes concentrações de Pani nas membranas.



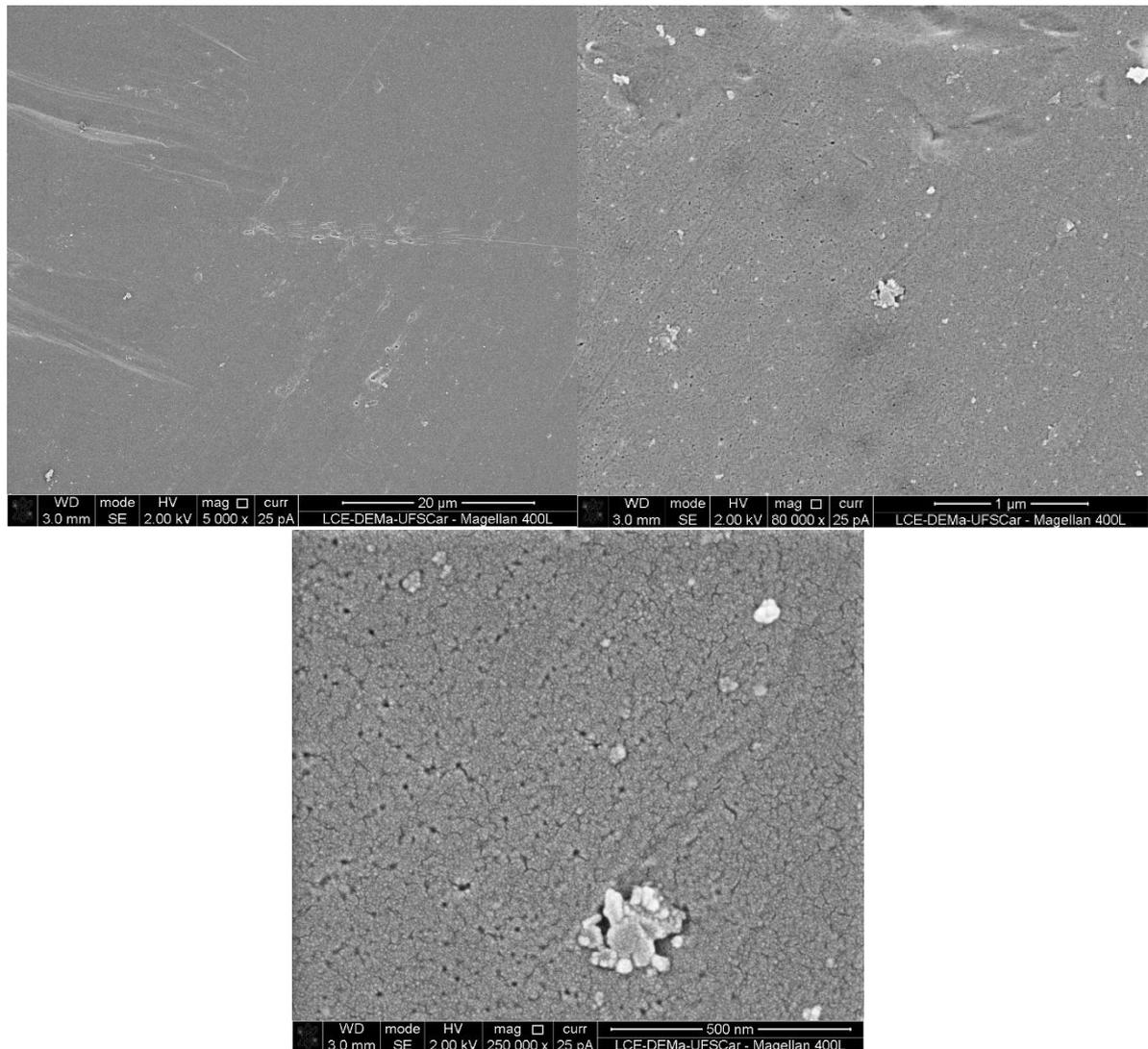
Nos espectros contendo Pani é possível observar uma banda em torno de 600 nm, a qual vai aumentando a absorção à medida que se aumenta a concentração de Pani na membrana, essa banda não é visualizada na membrana de controle contendo apenas PES, pois esta é referente à banda de pôlarons, ou seja, essa banda evidencia a presença de um polímero na forma condutora nas

membranas. Também é possível constatar uma banda em torno de 300 nm, tal banda é caracterizada pelas transições π - π^* nos anéis benzenóides. O PES também conta com a presença de anéis benzenóides, por isso é possível observar uma pequena banda em seu espectro, com o aumento da concentração de Pani nas membranas, aumenta a absorção nessa área devido ao aumento de concentração de anéis benzenóides presentes nas membranas. Essa relação entre concentração e absorbância pode ser feita devido à Lei de Lambert-Beer, que diz que a absorção de luz de uma determinada solução é diretamente proporcional à concentração molecular do soluto presente nela. Logo quanto maior a concentração de um componente, maior será a absorção deste na região do Ultravioleta Visível.

4.2.3 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As imagens de microscopia eletrônica de varredura foram obtidas para a membrana de controle e para as membranas modificadas com Pani. Na Figura 2.18 é possível observar as microscopias da superfície da membrana de controle.

FIGURA 2.18. Microscopia eletrônica para a membrana de controle, PES, em diferentes magnificações.

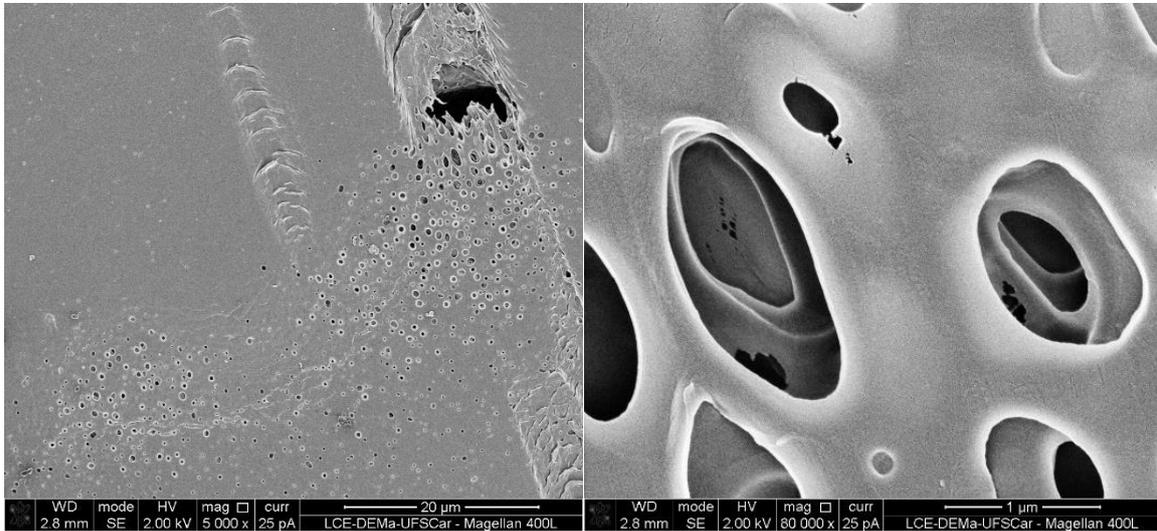


Analisando a Figura 2.18 é visto que os poros da membrana PES só conseguem ser vistos a partir da magnificação de 250.000x, logo os poros desta membrana são muito pequenos isso pode acarretar uma menor hidrofiliçidade do material. Além disso também consegue-se visualizar pequenos aglomerados dispersos pela membrana que podem ser relacionados à presença de Pani.

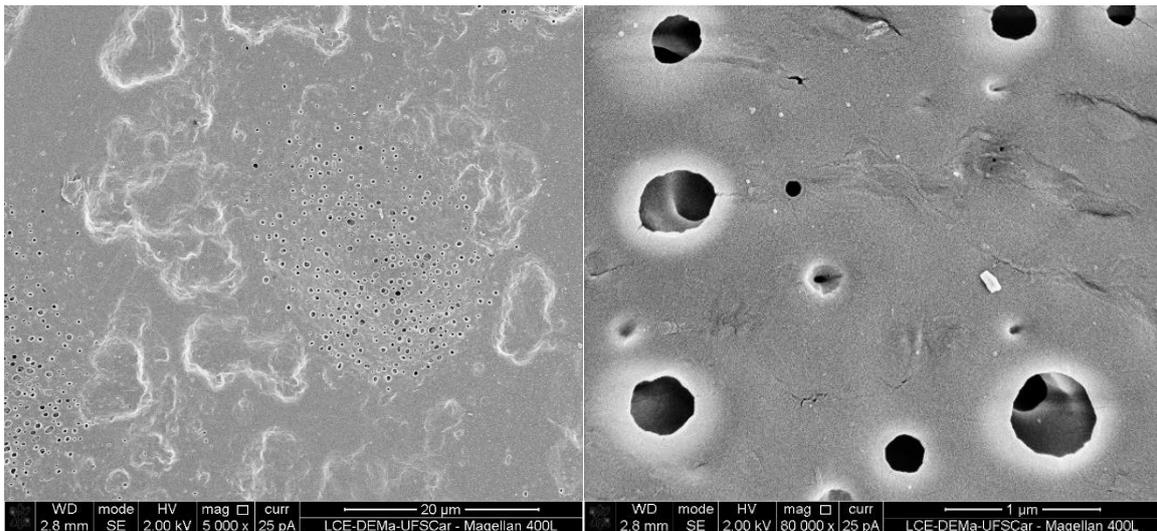
Para as membranas condutoras na Figura 2.19 (a)-(f) é possível visualizar um maior número de poros e uma maior distribuição destes ao longo do comprimento das membranas, a partir de microscopias na mesma magnificação.

FIGURA 2.19. Microscopia eletrônica para as membranas contendo Pani em diferentes concentrações: a) Pani 0,1%; b) Pani 0,2%; c) Pani 0,5%; d) Pani 1,0%; e) Pani 2,0%; e f) Pani 5,0%, em diferentes magnificações.

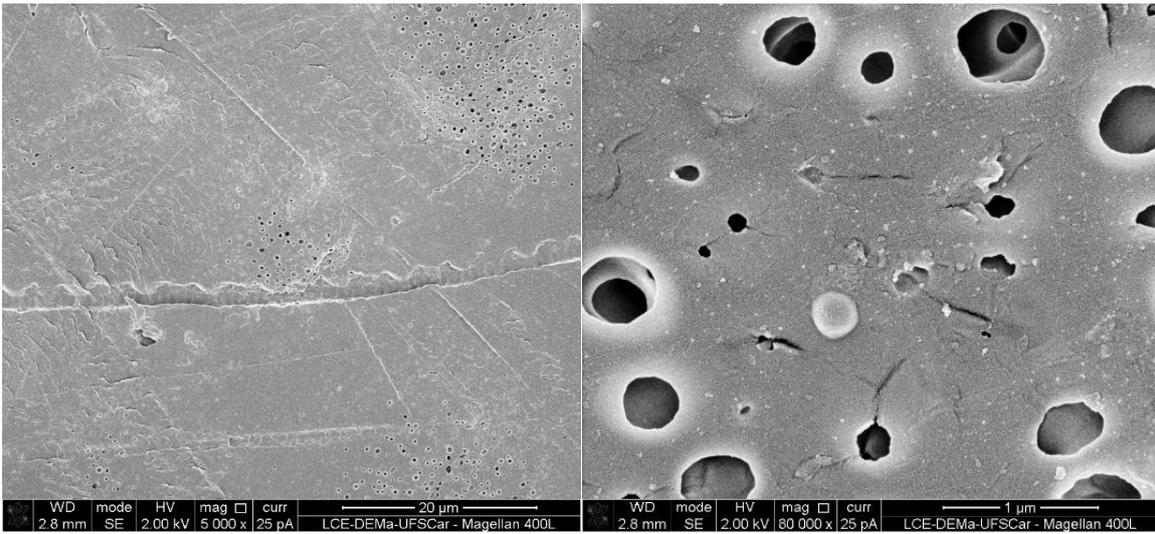
a)



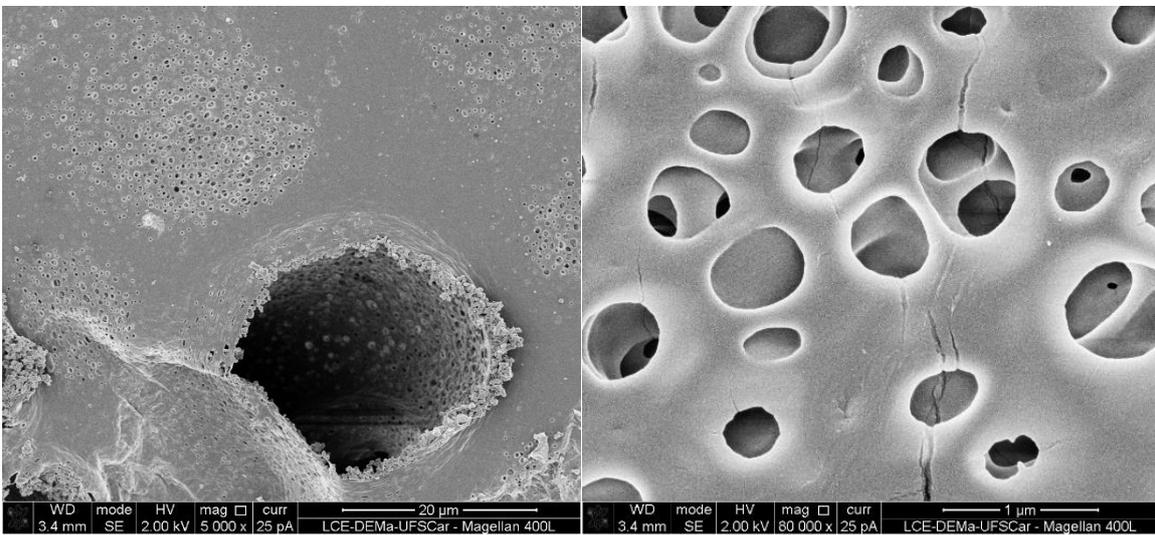
b)



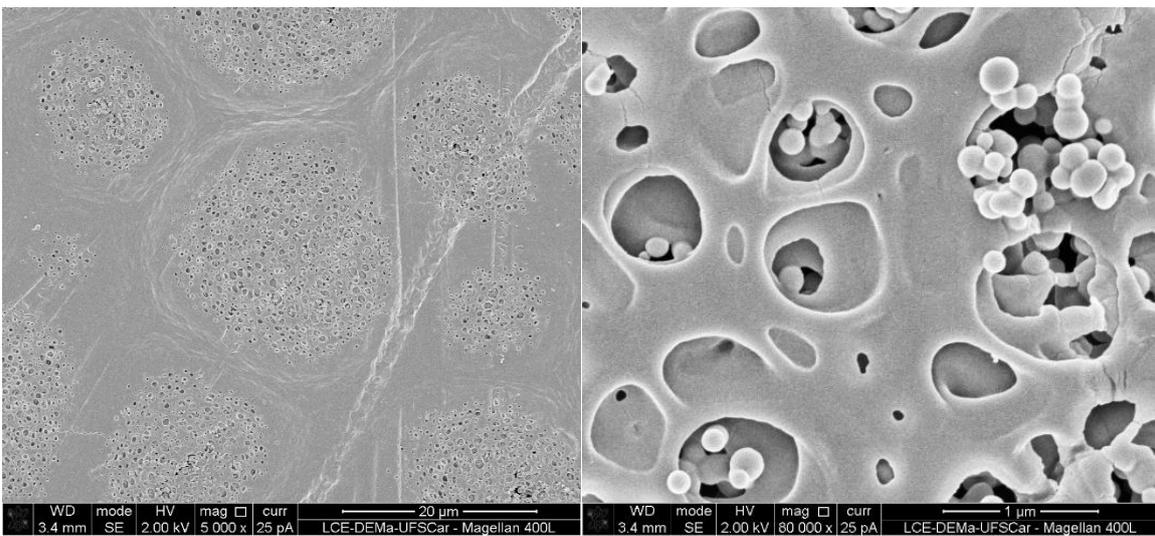
c)



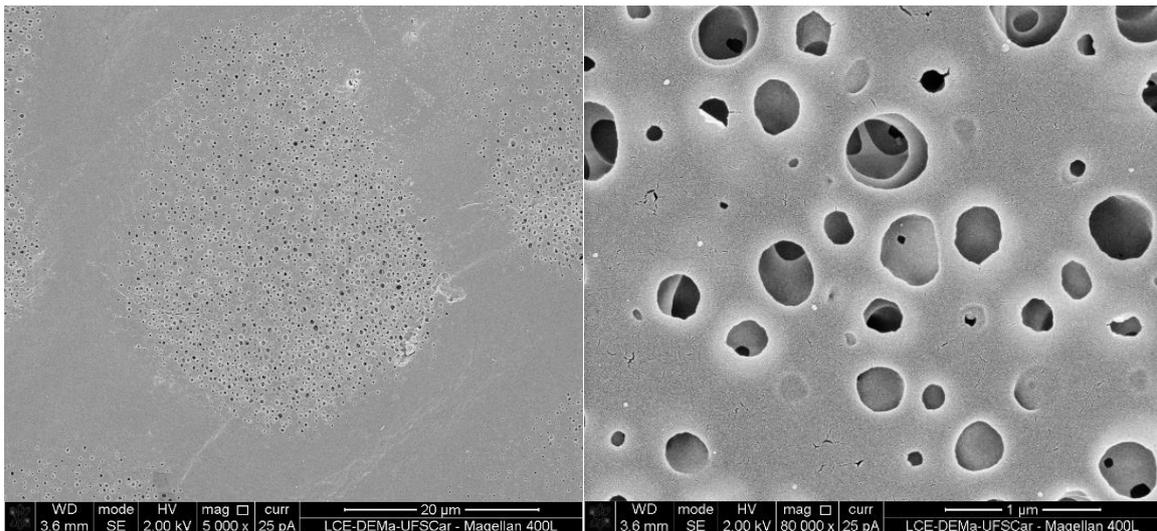
d)



e)



f)



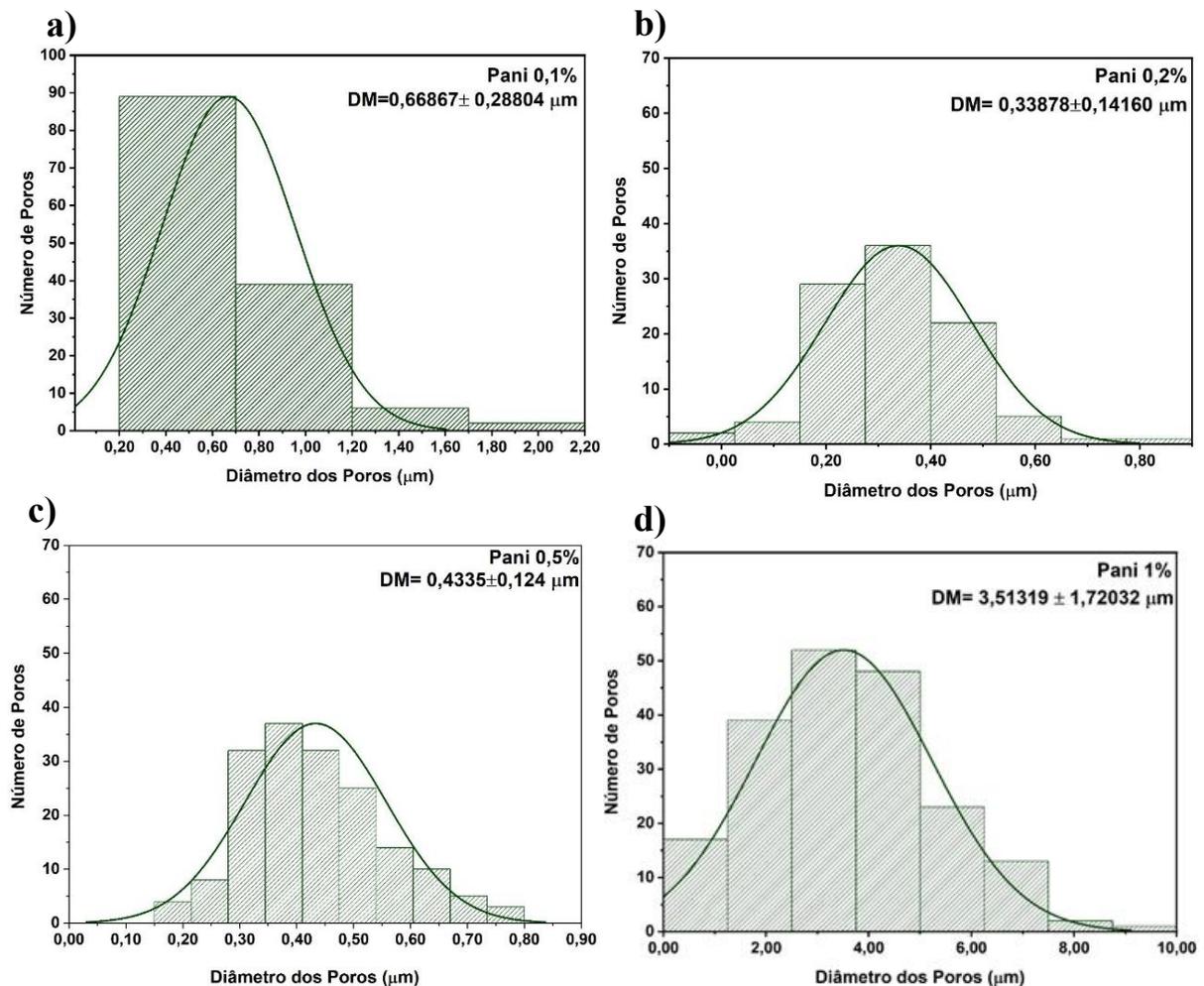
Na Figura 2.19a são vistas algumas imperfeições nas membranas, porém um grande número de poros presentes nela mesmo em uma magnificação pequena. Ao comparar com as imagens de microscopia da membrana contendo apenas PES, os poros presentes nesta membrana possuem diâmetros e formas variadas. O fato de ter diversos poros espalhados pela membrana pode conferir a essa amostra um maior caráter hidrofílico. Na Figura 2.19b referente à amostra Pani 0,2% são vistas regiões bem definidas com quantidade de poros, os poros desta amostra aparentam ter menor variação de diâmetros.

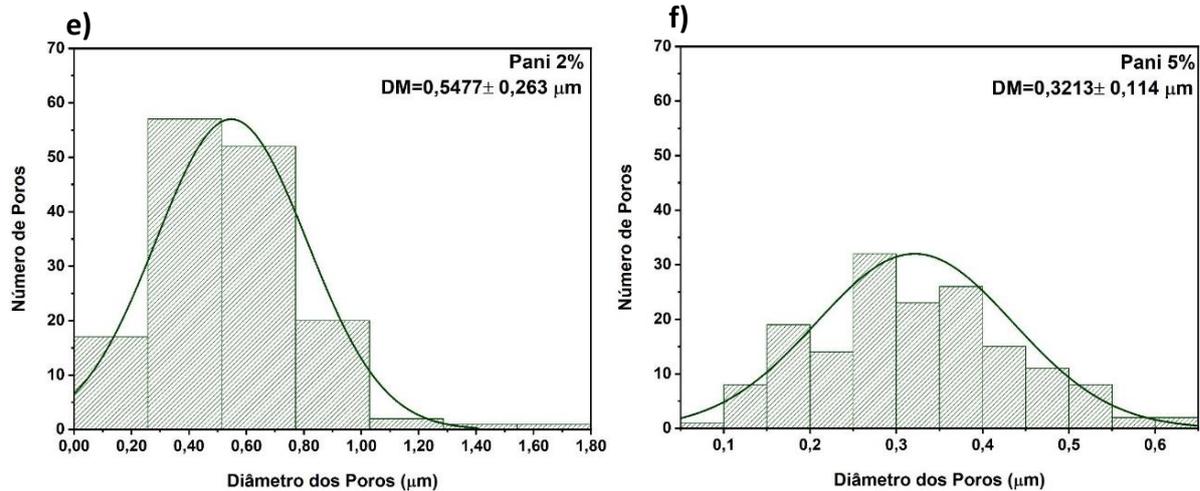
Na Figura 2.19c os poros são vistos em uma magnificação menor que no caso da membrana de controle, porém nota-se uma menor quantidade de poros. Na microscopia da membrana Pani 1,0%, 2.19d, são vistos poros que aparentam ser maiores em termos de diâmetro. Na Figura 2.19e são vistas regiões bem definidas com muitos poros concentrados nessas regiões, são vistas também partículas aglomeradas que podem ser atribuídas à Pani. Por último, a membrana Pani 5,0% tem sua microscopia mostrada na Figura 2.19f e nela também são vistas regiões bem definidas, porém no caso dessa membrana essas regiões possuem um tamanho maior, e os poros dessa membrana, por sua vez, possuem pequenos diâmetros.

As partículas aglomeradas presentes nas imagens de microscopia podem ser atribuídas ao polímero condutor que não foi solubilizado inteiramente ou bem distribuído ao longo da membrana.

Para averiguar quantitativamente os diâmetros médios das membranas elas foram submetidas a uma investigação do tamanho de poros com o auxílio do software Image J 1,53t, para isso foi realizada uma amostragem com 100 poros e foram medidos os diâmetros, para então obter-se uma média confiável. Os dados obtidos podem ser vistos nas Figuras 2.20 (a)-(f) abaixo.

FIGURA 2.20. Distribuição de poros para as membranas condutoras de PES.Pani contendo diferentes concentrações de Pani: a) Pani 0,1%; b) Pani 0,2%; c) Pani 0,5%; d) Pani 1,0%; e) Pani 2,0%; e f) Pani 5,0%.



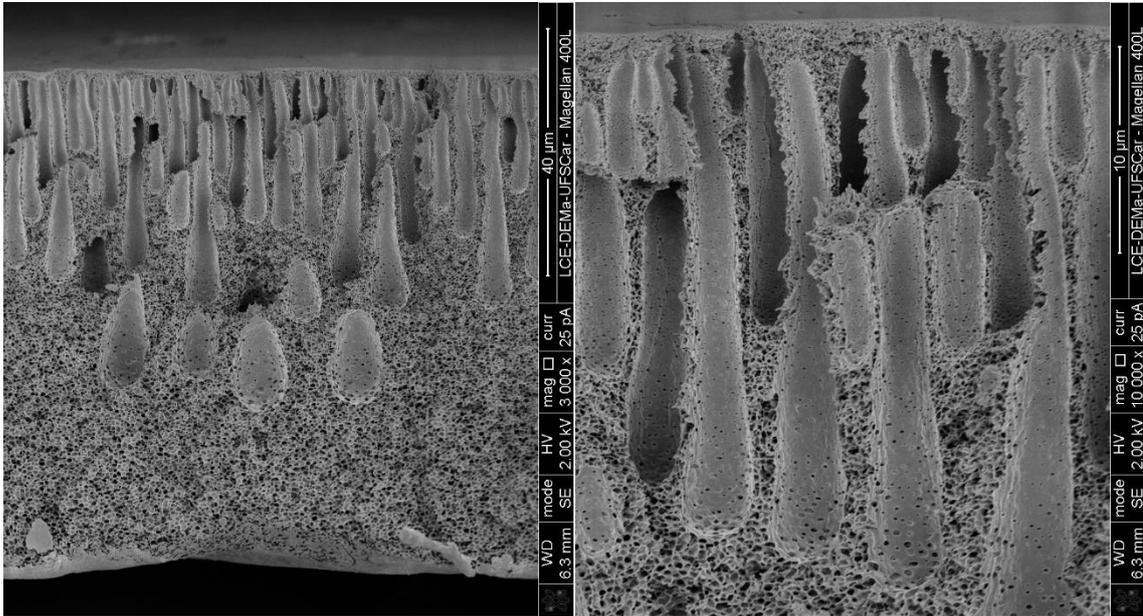


Analisando 2.20 nota-se que as membranas contendo 0,1; 0,5; e 2,0 possuem diâmetros médios de 0,669; 0,433; e 0,548, respectivamente. Esses diâmetros são medianos se comparados com as outras membranas. Isso pode acarretar membranas com boa hidrofilicidade e que podem ser mais resistentes ao processo de *fouling*. Ao analisar os gráficos das membranas com 0,2 e 5,0% de Pani, é visto que estas possuem os menores diâmetros dentre as membranas produzidas, o que leva a crer que estas possuirão os melhores valores de hidrofilicidade e podem ser melhores diante ao efeito de mitigação do *fouling*. A Figura 2.19d mostra que a membrana Pani 0,1% têm um diâmetro 10x maior do que a membrana Pani 5,0%, que possui o menor diâmetro de todas as membranas produzidas. Esse alto valor para o diâmetro pode levar a essa membrana ter características mais hidrofóbicas e não ter um bom comportamento anti-incrustante.

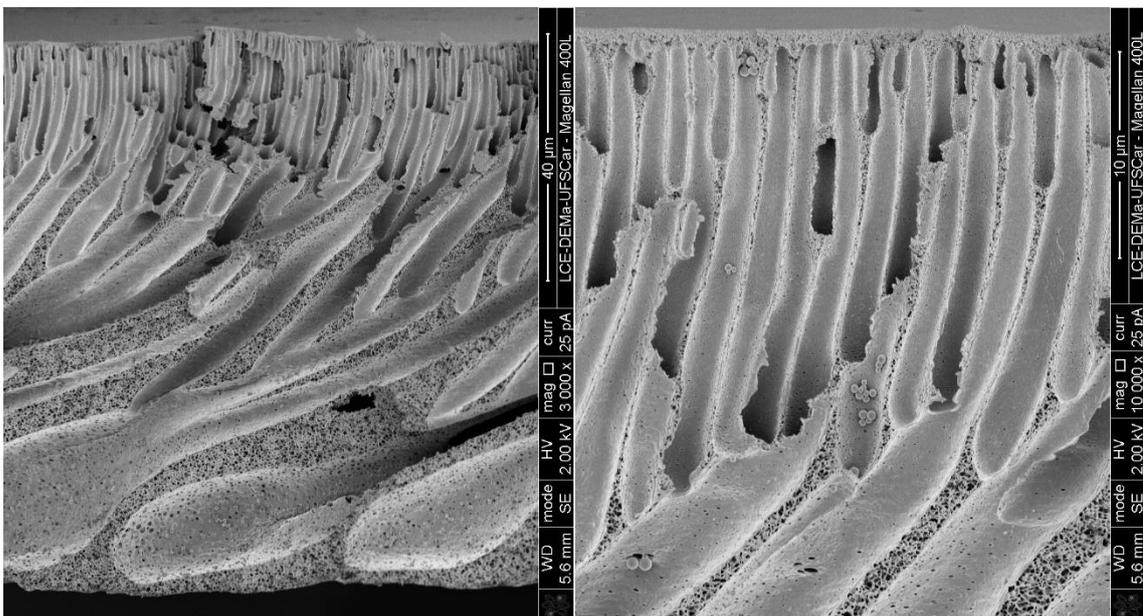
A fim de visualizar o perfil anisotrópico de algumas das membranas produzidas, as membranas PES e Pani 0,2% foram submetidas a uma análise transversal, as quais podem ser vistas na Figura 2.21. Essas membranas foram selecionadas por ser a membrana de controle, no caso da membrana PES e a membrana Pani 0,2% foi selecionada devido ao seu melhor desempenho diante a diminuição de *fouling* que será discutida nos próximos tópicos.

FIGURA 2.21. Imagens de microscopia transversal das membranas: a) PES; e b) Pani 0,2%.

a)



b)



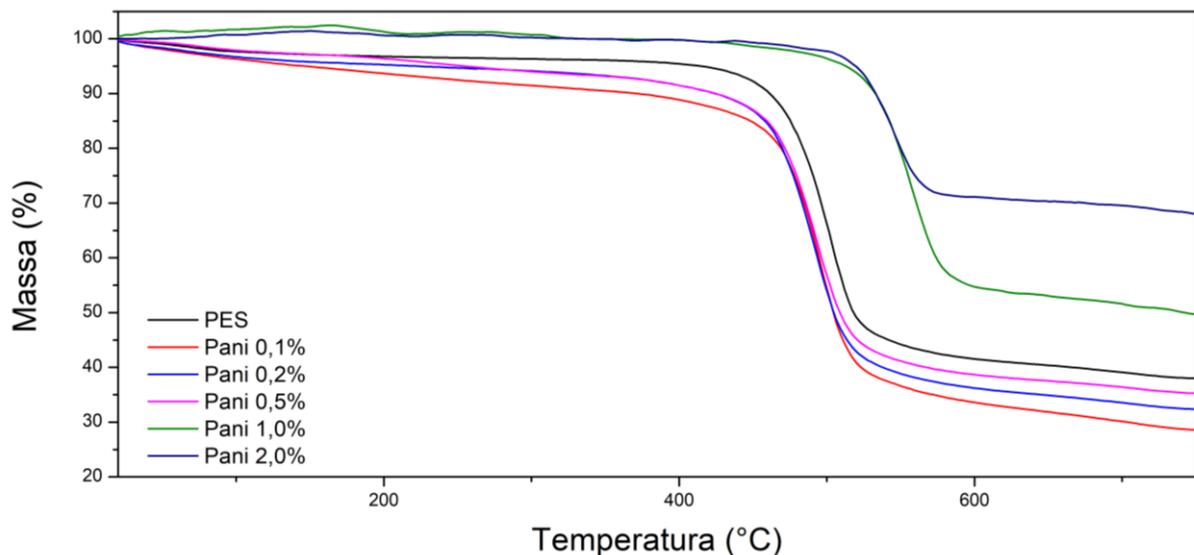
Na Figura 2.21a é possível notar que a membrana contendo PES teve um perfil característico de uma membrana produzida pelo método de inversão de fases, tal perfil consiste em uma pequena camada seletiva localizada na parte superior da membrana e um perfil de poros que são mais estreitos no topo e mais largos na base. Já na membrana contendo 0,2% de Pani observa-se uma menor

camada seletiva superior, o que pode justificar uma maior permeabilidade, além disso há uma maior quantidade de poros que são maiores e mais profundos. Os poros na membrana com Pani, assim como na membrana de controle contendo apenas PES, possuem o topo mais estreito e mais largos na base. (PIAIA, 2017).

4.2.4 – Análise termogravimétrica (TGA)

A análise de TGA foi utilizada para investigar a estabilidade térmica das membranas. Na curva termogravimétrica da Figura 2.22 é possível observar que o início da degradação para a membrana contendo apenas PES ocorre em torno de 410°C e tem por fim 60% de decomposição, o que corresponde aos valores encontrados na literatura. Após a incorporação da Pani as membranas apresentam comportamentos térmicos diferentes do apresentado pela membrana de controle.

FIGURA 2.22. Análise de Termogravimetria para as membranas.



Para as membranas contendo 0,5; 1,0; e 2,0% de Pani há uma pequena perda de peso inicial entre 160-210°C, isso pode ser atribuído à evaporação da água e depleção do dopante. As membranas contendo 1,0 e 2,0% de polianilina apresentaram uma melhora na estabilidade térmica uma vez que o ponto de degradação foi de 410°C da membrana de controle, PES, para 450°C para a membrana Pani 1,0% e 500°C para a Pani 2,0%.

Além disso essas membranas tiveram uma menor perda de massa ficando com 72% da massa para a Pani 2,0% e 55% da massa para a Pani 1,0%. Para as membranas com 0,1; 0,2; e 0,5% de Pani houve uma maior perda de massa quando comparadas à membrana de PES, tendo 30, 33 e 36% de massa final, respectivamente, as mesmas membranas tiveram temperaturas de degradação de 425, 421 e 421°C respectivamente. No entanto, essas pequenas modificações no comportamento térmico não afetam muito as propriedades que agem como *antifouling*.

4.2.5 – Condutividade

Os valores de condutividade calculados para as membranas encontram-se na Tabela 2.2.

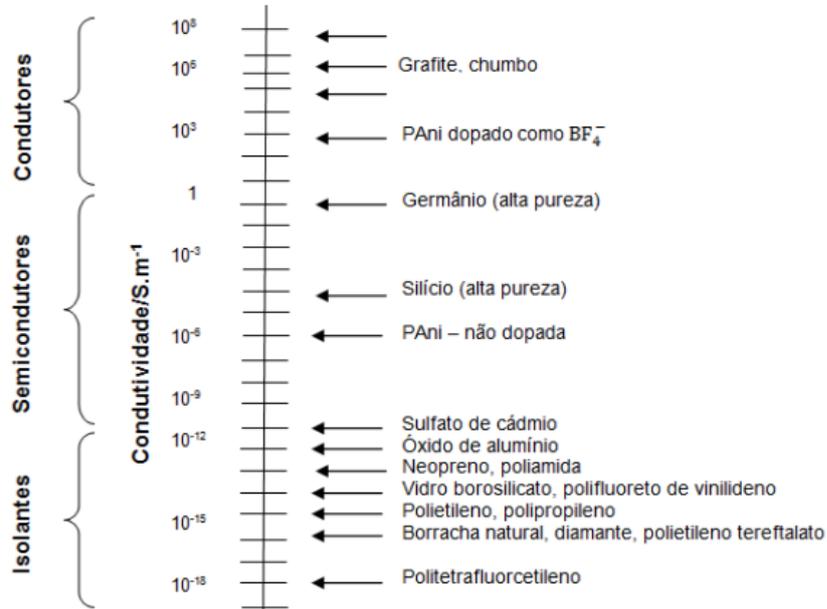
TABELA 2.2. Valores de condutividade das membranas de PES.Pani.

Amostra	Condutividade (10^{-8}S.cm^{-1})
PES	$8,39 \pm 1\text{E-}8$
Pani 0,1%	$6,78 \pm 4\text{E-}8$
Pani 0,2%	$1,54 \pm 5\text{E-}11$
Pani 0,5%	$5,49 \pm 3\text{E-}8$
Pani 1,0%	$6,30 \pm 7\text{E-}8$
Pani 2,0%	$3,62 \pm 3\text{E-}8$
Pani 5,0%	$7,67 \pm 6\text{E-}10$

Com o aumento da concentração de Pani, é esperado o aumento do valor da condutividade. Porém, um comportamento que se desvia dessa premissa é visto nas membranas contendo 0,1 e 2,0% de Pani, e isso pode ser atribuído à dispersão do polímero condutor na membrana, ocasionando uma diminuição ou aglomeração do polímero condutor em uma certa região da membrana. Os valores encontrados para a condutividade desses materiais condizem com os encontrados

na literatura para a condutividade de semicondutores que podem ser vistas na Figura 2.23.

FIGURA 2.23. Condutividade elétrica de alguns materiais.

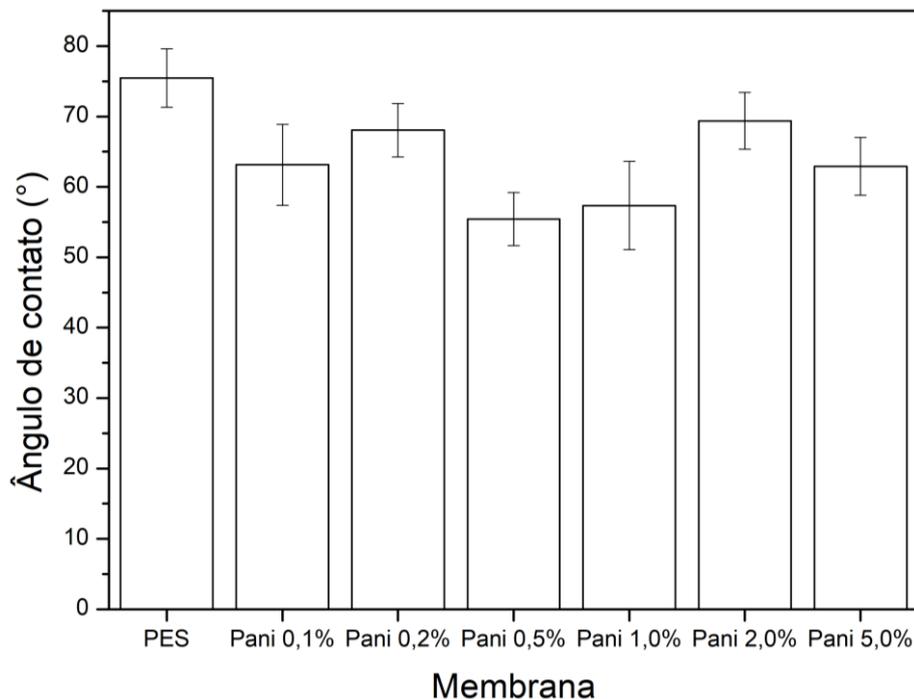


Fonte: Canevarolo, 2004.

4.2.6 – Ângulo de contato

Para estudar a hidrofiliicidade das membranas foi feito o ângulo de contato. A Figura 2.24 apresenta os resultados obtidos na análise de ângulo de contato.

FIGURA 2.24. ângulo de contato para as membranas de PES e PES.Pani.



O ângulo de contato da membrana de controle, PES, teve maior média de 75°, dando a esse material características mais hidrofóbicas se comparados com as outras membranas produzidas. Com a adição do polímero condutor é possível observar a diminuição do ângulo de contato, logo, há o aumento de hidrofiliicidade. Os valores médios de ângulo de contato das membranas foram: 63, 68, 55, 57, 69 e 62° para as membranas Pani 0,1%; Pani 0,2%; Pani 0,5%; Pani 1,0%; Pani 2,0%; e Pani 5,0%, respectivamente. Os valores de hidrofiliicidade podem ser atribuídos à quantidade de poros e ao tamanho destes, então há mais espaços na estrutura da membrana para armazenamento de água.

4.2.7 – Grau de intumescimento

O fenômeno de intumescimento advém de 3 ideias principais: 1) variação de entropia pela difusão das moléculas do solvente para a rede polimérica; 2) variação de entropia conformacional devido ao relaxamento das cadeias dos polímeros causado pelo processo de hidratação; e 3) entalpia da mistura solvente-polímero. Então para as membranas o intumescimento é

relacionado ao grau de interação entre as moléculas de solvente, no caso água, e as moléculas da membrana (BRUM et al., 2021, NAGAR 2019).

O grau de hidratação das membranas está diretamente ligado à sua estabilidade dimensional e à afinidade entre o material e a água. Quanto maior a afinidade da membrana pela água, menor é a resistência ao transporte destas moléculas e a outras espécies carregadas pela água, como íons e moléculas de baixa massa molar (NAGAR, 2019). Os valores obtidos para o grau de intumescimento das membranas podem ser visualizados na Tabela 2.3

TABELA 2.3. Valores do grau de intumescimento para as membranas de PES e PES.Pani.

Amostra	Grau de intumescimento (%)
PES	38,0 ± 7,2
Pani 0,1%	220,6 ± 20,3
Pani 0,2%	234,8 ± 48,4
Pani 0,5%	264,9 ± 8,5
Pani 1,0%	262,8 ± 18,6
Pani 2,0%	220,8 ± 21,4
Pani 5,0%	349,7 ± 31,3

O aumento do grau de intumescimento das membranas contendo a Pani era esperado uma vez que o aumento deste polímero condutor também aumenta a hidrofiliabilidade da membrana. Isso porque grupos fortemente ácidos irão favorecer a absorção de água, ou seja, quanto maior o grau de sulfonação maior o grau de intumescimento (AOUADA et al., 2009; MÜLLER et al., 2011; RAMANI et al., 2004).

Além disso, foi visto no tópico 4.2.3 que pelas imagens de microscopia era esperado esse aumento na hidrofiliabilidade das membranas, uma vez que a membrana de controle possuía poros tão pequenos que só foram vistos após uma magnificação de 250.000x, enquanto mesmo para a membrana contendo

a menor concentração de Pani (Pani 0,1%) havia uma maior quantidade de poros distribuídos pela membrana que foram visíveis em uma magnificação de 5.000x.

Para as membranas contendo 1,0 e 2,0% há um desvio do que era esperado, estas amostras tiveram uma ligeira diminuição nos valores de ângulo de contato, essa alteração nos resultados pode ser relacionada à distribuição heterogênea de Pani na matriz de PES.

Para se obter resultados mais sólidos, no que tange a hidrofiliicidade desses materiais, foi relacionando o grau de intumescimento com ângulo de contato, ambas caracterizações visam extrair dados da superfície hidrofílica ou hidrofóbica dos materiais estudados. Os resultados estão apresentados na Tabela 2.4.

TABELA 2.4. Relação do ângulo de contato e do grau de intumescimento para as membranas de PES e PES.Pani.

Amostra	Ângulo de contato (°)	Grau de intumescimento (%)
PES	75,4 ± 4,1	38,0 ± 7,2
Pani 0,1%	63,1 ± 5,7	220,6 ± 20,3
Pani 0,2%	68,0 ± 3,8	234,8 ± 48,4
Pani 0,5%	55,4 ± 3,8	264,9 ± 8,5
Pani 1,0%	57,3 ± 6,3	262,8 ± 18,6
Pani 2,0%	69,4 ± 4,0	220,8 ± 21,4
Pani 5,0%	63,0 ± 4,1	349,7 ± 31,3

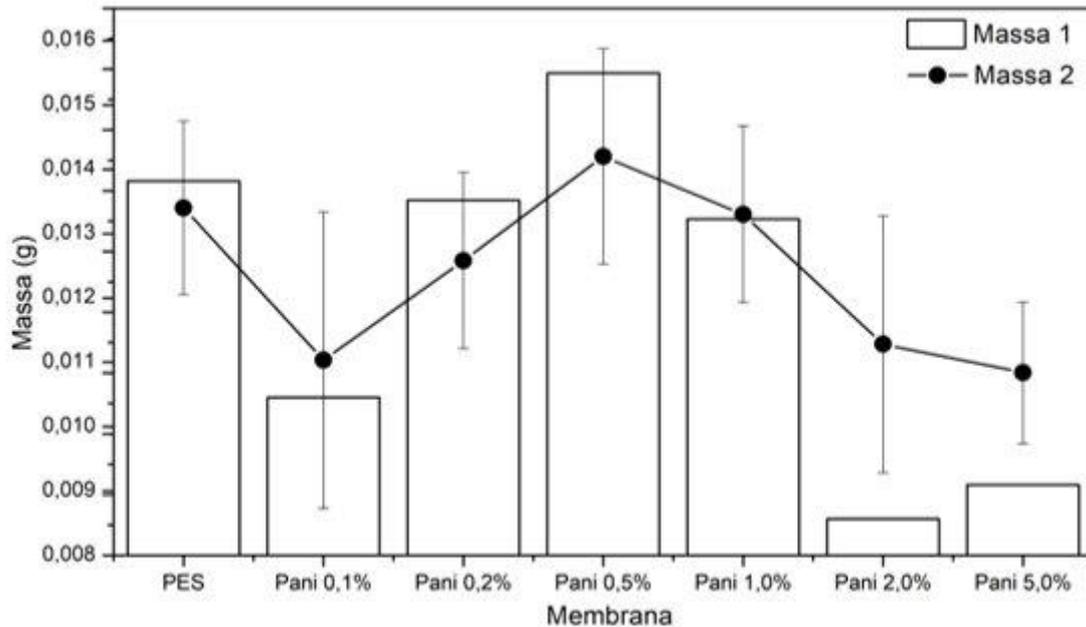
Com a diminuição do ângulo de contato é esperado um aumento no grau de inchamento, indicando então uma maior hidrofiliicidade da membrana. É visto que o maior ângulo de contato (75,4°) é do PES e o menor grau de intumescimento (38%) também, esses resultados comprovam a hidrofobicidade desta membrana esse resultado pode ser explicado pelas imagens de microscopias na Figura 2.17a que mostram a existência de poros com pequeno tamanho médio de poros que acabam por dificultar a passagem de água pela membrana.

As membranas Pani 0,2% e Pani 2,0% possuem valores de ângulo de contato bem próximos (68,0 e 69,4°, respectivamente), esse comportamento é visto novamente nos resultados do grau de intumescimento (234,8 e 220,8%), essa mesma similaridade é vista nas amostras contendo 0,5 e 1,0% de Pani, que possuem 55,4 e 57,3° como valor de ângulo de contato para as amostras Pani 0,5% e Pani 1,0% e 264,9 e 262,8 % para seus respectivos valores de intumescimento. Essas similaridades entre esses valores contribuem na justificativa da alta hidrofiliabilidade desse material.

Há um desvio desse comportamento se comparado as amostras contendo 0,1 e 5,0%. Apesar de ambas possuírem o ângulo de contato muito próximo, o grau de intumescimento é discrepante entre as duas amostras, e isso pode estar relacionado a dispersão da Pani no polímero matriz e ao caráter dos poros, uma vez que a membrana Pani 5,0% possui poros com o menor diâmetro médio, com cerca de 0,32 μm , além de estarem mais distribuídos.

O teste do grau de intumescimento foi feito novamente para analisar a possibilidade de as membranas voltarem à massa inicial, a relação entre a massa inicial antes das membranas serem submetidas ao processo pela primeira vez, e a massa final após as membranas serem submetidas ao processo pela segunda vez pode ser vista na Figura 2.25.

FIGURA 2.25. Relação Massa inicial medida antes do primeiro teste de intumescimento (Massa 1) e massa final após o segundo teste de grau de intumescimento (Massa 2).

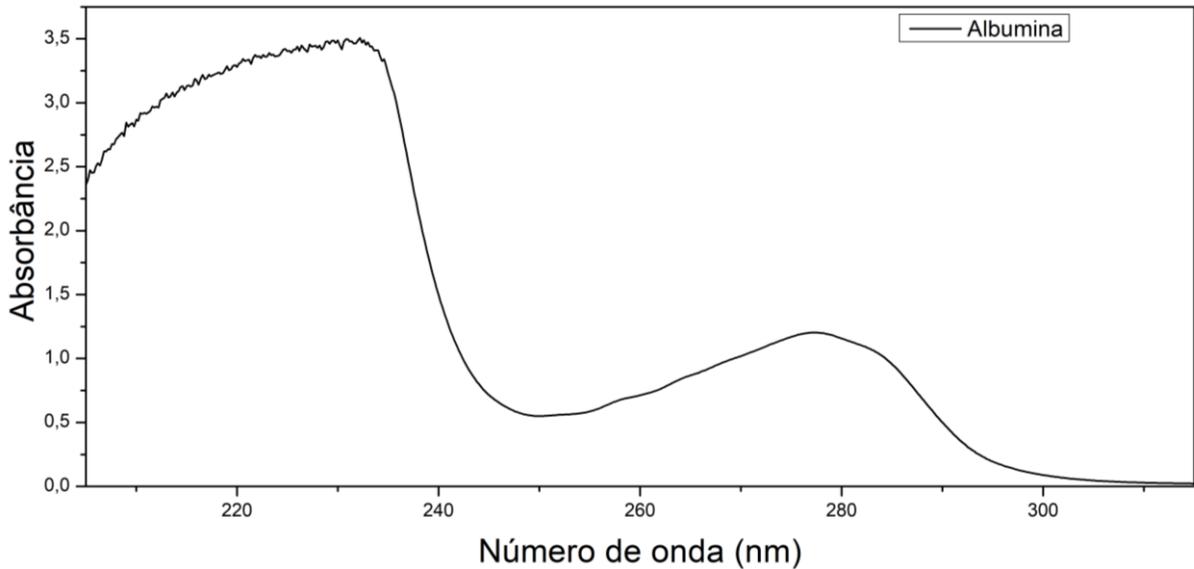


Para algumas das amostras é visto que a massa final tem valor menor que a massa inicial, e esse déficit da massa é relacionado ao fato de as membranas terem tido sua massa final pesada após 48 horas no dessecador. Esse resultado leva a crer que as membranas podem ser reutilizadas, uma vez que possuem tendência a voltarem a sua massa inicial. As amostras Pani 0,1%; 2,0%; e 5,0% possuíram a massa final superior à massa inicial. Esses valores discordam com os outros valores descritos nas imagens, e isso pode ser ligado a possíveis erros de leitura dos dados.

4.2.8 – Teste *antifouling*

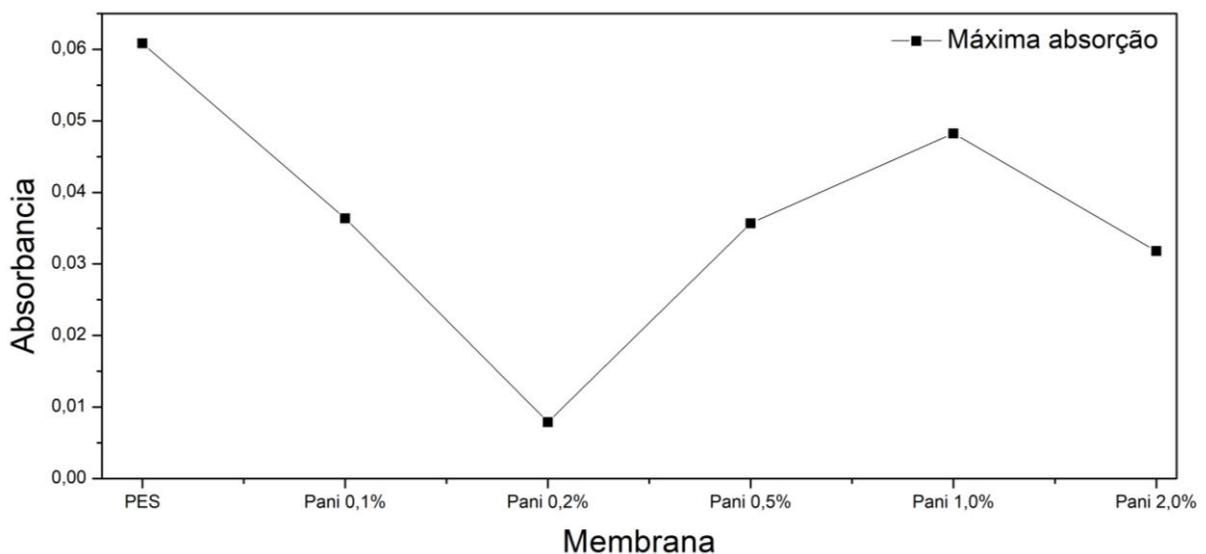
Para o teste de *fouling*, primeiro a solução contendo sêrum de albumina bovina (BSA) foi submetida ao Ultravioleta para ver o perfil espectral da albumina, o qual pode ser visto na Figura 2.26.

FIGURA 2.26. Espectro de Ultravioleta visível para o s erum de albumina bovina (BSA).



A partir do espectro apresentado na Figura 2.26 e de levantamento bibliogr fico a curva com pico em torno de 277 nm foi selecionada para estudar a concentra o de albumina bovina nas solu es das membranas. Foi obtido ent o o gr fico contido na Figura 2.27 que relaciona as membranas com o pico m ximo de absor o para o n mero de onda selecionado anteriormente.

FIGURA 2.27. Gr fico de absor ncia m xima em 270 nm de cada membrana.



A lei de Lambert-Beer estabelece uma rela o entre a absor ncia de uma solu o e a sua concentra o, conforme visto na Equa o 5.

$$Abs = a * b * c$$

Equação 5.

Onde Abs é absorvância, a é absorvidade molar, b é o caminho óptico e c é a concentração da amostra. Logo quanto maior a absorvância maior a concentração de uma solução. Então no caso das membranas após a adição de Pani a absorvância diminui consideravelmente, logo a concentração de albumina na solução era menor como pode ser visto na Tabela 2.5.

TABELA 2.5. Valores de concentração de agente incrustante, BSA para as membranas.

Amostra	Concentração ($\mu\text{mol.L}^{-1}$)
PES	1,54
Pani 0,1%	0,92
Pani 0,2%	0,20
Pani 0,5%	0,90
Pani 1,0%	1,22
Pani 2,0%	0,80

Dentre as membranas produzidas, a membrana contendo 0,2% de Pani foi a que teve a menor concentração de albumina com apenas $0,2\mu\text{mol.L}^{-1}$. Tal resultado pode ser atribuído aos seus poros com um dos menores diâmetros médios que estavam mais distribuídos ao longo da membrana, conforme observado pelas análises de MEV. Esse resultado também pode ser explicado pela distribuição de Pani pela membrana, uma vez que impurezas causadoras do processo de *fouling* podem ser repulsadas através de repulsão eletrostática advinda do polímero condutor, ou seja, ao provocar uma alteração na carga da superfície da membrana pode levar a uma maior repulsão dos agentes incrustantes, logo dando a essa membrana um maior poder de mitigar o processo de *fouling*.

5- Conclusão Parcial

Foi possível obter a polianilina através da síntese sugerida. Após a redopagem obteve-se um polímero condutor com uma boa solubilidade, o que facilitou o seu processamento e a sua utilização como dopante das membranas, a obtenção tanto do sal de esmeraldina quanto da base foi confirmada por espectroscopia de infravermelho, a qual mostrou bandas características para ambos os materiais. A redopagem foi verificada por espectroscopia de ultravioleta visível, a qual mostrou um aparecimento de uma banda em 320 nm banda das transições $\pi-\pi^*$ referente à dopagem e ao aparecimento de uma banda em 760 nm que é correspondente a presença de pólaron, logo o produto obtido está na sua forma condutora.

As membranas foram produzidas e caracterizadas morfologicamente, termicamente e por último ao teste de *fouling*. Com os dados de microscopia eletrônica foi possível confirmar o aumento de poros nas membranas. Com a análise térmica observou-se que houve um aumento da temperatura de degradação indo de 410°C da membrana de controle, PES, para até 500°C para a membrana Pani 2,0%. A condutividade das membranas aumentou-se à medida que aumentava a concentração do polímero condutor indo de $1,57 \cdot 10^{-8}$ S.cm⁻¹ para Pani 0,1% para $7,67 \cdot 10^{-8}$ S.cm⁻¹ para Pani 5,0%. A membrana Pani 2,0% obteve um desvio de comportamento que pode ser relacionado à sua distribuição na membrana.

Com os dados do teste *antifouling* foi possível escolher a porcentagem do polímero condutor, no caso Pani, que obteve o melhor resultado *antifouling*. Tal resultado foi comprovado por análise no ultravioleta. A membrana Pani 0,2% obteve apenas 0,2 $\mu\text{mol.L}^{-1}$ de concentração de albumina, sendo a menor concentração de agente incrustante se comparada com todas as membranas sintetizadas. Para a membrana PES a concentração de BSA foi de 1,54 $\mu\text{mol.L}^{-1}$ tendo uma diminuição de quase 8x de concentração do incrustante. É importante salientar que todas as membranas contendo Pani obtiveram uma menor

concentração do agente incrustante. Tais dados são relacionados ao aumento de hidrofobicidade do material, que podem ser comprovados nos resultados de ângulo de contato que diminuíram com o aumento de Pani indo de $75,4^\circ$ para a membrana de controle até em $55,4^\circ$ no caso da membrana Pani 0,5% e o grau de intumescimento que aumento de 38,0% do PES para 349,7% para a membrana Pani 5,0%.

Capítulo 3- Membranas de Matriz Mista

1- Introdução

1.1- Argilominerais no tratamento de efluentes

As membranas constituídas apenas por materiais poliméricos, mesmo apresentando inúmeras vantagens, ainda apresentam algumas limitações como por exemplo, dependência do pH, fragilidade e baixa molhabilidade, então se faz necessário a inserção de um segundo material para melhorar essas propriedades (BURUGA et al., 2019).

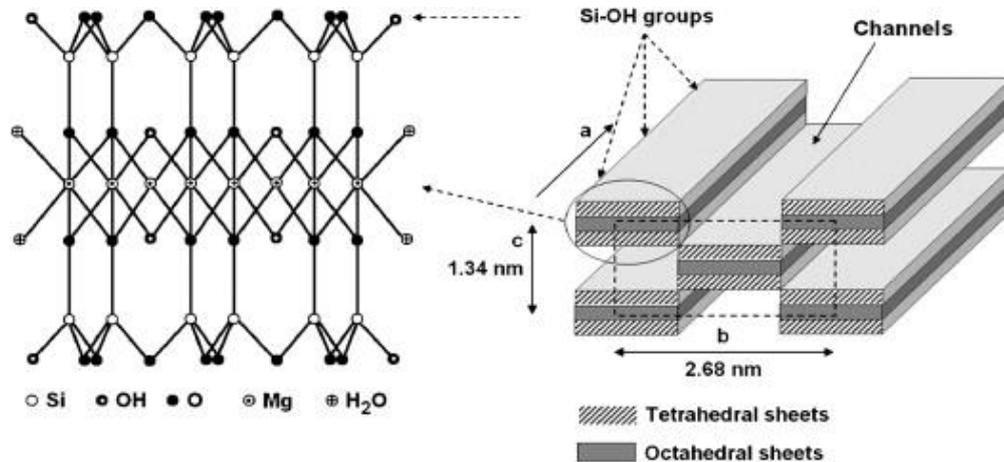
As argilas são matérias primas do silicato, e tem sua aplicação conhecida e estudada há séculos, como em produção de cerâmicas, na área da construção, cosméticos e entre outros. Porém, nos últimos anos os argilominerais têm sido destaque em pesquisas como adsorventes de contaminantes de água devido a algumas de suas propriedades como por elevada área de superfície, alta capacidade de troca de cátions, além disso esses materiais possuem abundância natural, estando presente no solo e em sedimentos oceânicos, dando outra vantagem para sua utilização (RUIZ et al., 2023). Além disso, esse material tende ao melhoramento de outras propriedades como por exemplo as propriedades térmicas e mecânicas (DYARTANTI et al., 2018; KHALIL et al., 2020). Uma partícula inorgânica que vem se destacando devido às suas propriedades, além de seu baixo custo, é a sepiolita.

1.2- Sepiolita

A sepiolita é um filossilicato fibroso de magnésio com a fórmula $\text{Si}_{12}\text{O}_{30}\text{Mg}_8(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Este mineral é amplamente encontrado em solos e em sedimentos, geralmente é encontrado em regiões áridas. É conhecida também como silicato hidratado de magnésio com folhas tetraédricas (HAMID et al., 2021 LUO et al., 2021). A sepiolita tem um arranjo estrutural único, que consiste em folhas alternadas de T-O-T (tetraédrica-octaédrica-tetraédrica). A folha central octaédrica é formada por óxido de magnésio enquanto as duas folhas tetraédricas são compostas por sílica, formando um túnel, além de possuir uma alta área superficial (0,4cm³/g e 400 m²/g, respectivamente)

(HAMID et al., 2021; LUO et al., 2021; RUIZ et al., 2023). Sua estrutura pode ser vista na Figura 3.1.

FIGURA 3.1. Estrutura morfológica da sepiolita.



Fonte: CHOUDHURY, 2009

A sepiolita tem estado em voga como um tipo de adsorvente viável com potencial para descontaminação de solos, por exemplo, e isso se deve à sua versatilidade a qual é relacionada à sua boa capacidade de adsorção e propriedades reológicas. Sua adsorção é associada ao alto teor de óxidos de magnésio e de silício (HAMID et al., 2021; KHAN et al., 2022).

A adição de sepiolita dá aos compósitos poliméricos uma melhoria nas propriedades mecânicas, flexão, tração e resistência ao impacto. O fato de ter grupos silanóis pode levar a atração de moléculas orgânicas carregadas positivamente (KHAN et al., 2022). Estudos mostram que a adição da sepiolita em materiais de gerenciamento de temperatura tem mostrado grande potencial, uma vez que esta tem um bom desempenho de termorregulação (LUO et al., 2021).

Para uma membrana nanocompósita é necessário que haja uma sinergia entre a matriz polimérica e as partículas de reforço. Para isso a sepiolita é modificada quimicamente para melhorar a compatibilidade entre os componentes orgânicos e inorgânicos da membrana. O alto teor de grupos silanóis em sua superfície pode ser utilizado em rotas para modificações químicas, a

funcionalização da sepiolita por meio de um modificador orgânico, como por exemplo o amino-silano dá a esse mineral uma maior compatibilidade com outras moléculas apolares (BURUGA et al., 2019; HERRERA-ALONSO et al., 2009).

2- Objetivos

O objetivo deste capítulo é o desenvolvimento de Membranas de Matriz Mista com polímero condutor, polianilina, e argilomineral, sepiolita, para a avaliação do desempenho de mitigação da formação de *fouling* em condições de tratamento de água potável e de água de reuso.

2.1 – Objetivos específicos

- Modificação organofílica da sepiolita;
- Produção das membranas PES e PES.Pani com diferentes teores de sepiolita;
- Caracterização físico-química e morfológica das membranas produzidas;
- Avaliação do desempenho da membrana em relação à capacidade de atividade *antifouling* e tratamento de água;
- Verificar a influência de sepiolita nas membranas.

3- Materiais e métodos

3.1- Materiais

O Dimetildiclorosilano e albumina bovina foram adquiridos da Sigma-Aldrich Inc. A argila natural sepiolita foi adquirida da Fluka. O poliétersulfona foi comprado na Solvay Inc. Tolueno foi adquirido da Vetec Química S.A. Metanol, ácido clorídrico foram adquiridos High Purity. Todos os reagentes têm grau de pureza P.A. e foram utilizados como recebidos.

3.2 – Silanização da sepiolita

A fim de promover uma melhor interação ou adesão de um argilomineral em um material compósito, entre reforço e matriz, a sepiolita foi submetida à um processo de silanização. A silanização da sepiolita foi realizada segundo proposto por Alkan e colaboradores. Uma quantidade da argila foi seca em estufa à vácuo a 130°C por 1 hora e então foi colocada em um “cartucho” feito com papel filtro e isolado com grampos nas laterais para a contenção do argilomineral. O cartucho contendo a sepiolita foi inserido em um Soxhlet e no balão continha uma solução de Dimetildiclorosilano, DMDCS em tolueno (30% v/v) essa reação foi deixada sob refluxo em um extrator de Soxhlet por 6 horas. Após o refluxo a argila silanizada foi continuamente lavada com clorofórmio e metanol, alternadamente. Por fim, a argila silanizada foi seca primeiramente em temperatura ambiente por 48 horas e depois foi seca em uma estufa a 100°C por 2 horas. O sistema utilizado nesse processo está ilustrado na Figura 3.2.

FIGURA 3.2. Sistema de silanização em extrator de Soxhlet da argila sepiolita.



3.3 – Obtenção das membranas

As membranas foram preparadas a partir do método de inversão de fase descrito no Item 3.3 do Capítulo 2.

3.3.1- Membranas de Matriz Mista PES.Sep

A sepiolita silanizada foi seca em estufa a 100°C por 1 hora e foi levada ao dessecador até atingir a temperatura ambiente. Novamente foi fixada a proporção de PES e NMP (20:80, respectivamente) e variou-se a concentração de sepiolita para o estudo de influência de concentração da adição do argilomineral nas membranas poliméricas. Foram selecionadas três concentrações de sepiolita: 1,0; 3,0; e 5,0%. Tais concentrações foram selecionadas devido a estudos anteriores do grupo de pesquisa. Na Tabela 3.1 encontra-se a porcentagem e a massa de cada componente da membrana.

TABELA 3.1. Proporções para a obtenção das membranas de PES e sepiolita.

Nome	NMP (%)	NMP (mL)	PES (%)	PES (mg)	Sep (%)	Sep (mg)
Sep 1%	80	25	20	6,25	1	0,062
Sep 3%	80	25	20	6,25	3	0,187
Sep 5%	80	25	20	6,25	5	0,312

Na produção das membranas com argilomineral foram feitas 3 soluções de sepiolita silanizada com NMP e foram levadas ao banho ultrassônico por 1 hora e em seguida verteu-se na solução de PES.NMP, deixou-se em agitação por 48 horas em cerca de 70°C. As soluções de membranas foram levadas ao banho ultrassônico por 10 minutos com o propósito de diminuir as bolhas de ar nas membranas. Após isso as membranas foram produzidas conforme o item 3.3.

3.3.1 – Membranas de Matriz Mista

As membranas condutoras foram submetidas a diversas caracterizações para escolher a membrana com a porcentagem de polímero condutor que apresentasse melhor comportamento *antifouling*, sua proporção foi fixada, assim como as proporções de PES e NMP, e variou as concentrações de sepiolita utilizando as mesmas concentrações utilizadas nas membranas com PES.Sep 1,0; 3,0; e 5,0%. Na Tabela 3.2 encontram-se os dados das membranas compostas pelo polímero matriz, polímero condutor e argilomineral.

TABELA 3.2. Proporções de obtenção das membranas de PES.Pani.Sep.

Nome	NMP (%)	NMP (mL)	PES(%)	PES (mg)	Pani (%)	Pani (mg)	Sep (%)	Sep (mg)
Pani.Sep 1%	80	25	20	6,25	0,2	0,0125	1	0,062
Pani.Sep 3%	80	25	20	6,25	0,2	0,0125	3	0,187
Pani.Sep 5%	80	25	20	6,25	0,2	0,0125	5	0,312

Na produção das Membranas de Matriz Mista foram realizadas 3 soluções diferentes. A solução 1 era composta por PES.NMP, essa solução foi preparada em triplicata. A solução 2 foi feita com Pani e DBSA também em triplicata, e a solução 3 tinha como componente principal a sepiolita modificada solubilizada em NMP, porém foram feitas com três porcentagens diferentes sendo elas: 1,0; 3,0; e 5,0% de sepiolita.

As 3 soluções de sepiolita silanizada com NMP foram levadas ao banho ultrassônico por uma hora em seguida verteu-se uma solução de cada uma das triplicatas de PES.NMP nas soluções contendo o argilomineral e deixou em agitação por 48 horas em cerca de 70°C. Posteriormente as soluções contendo PES.Sep foram vertidas nas soluções de Pani e deixou mais 48 horas em agitação a 50°C. Por último as soluções de membranas foram levadas ao banho ultrassônico por 10 minutos e produzidas conforme o item 3.3.

3.4 – Caracterização

As técnicas de caracterizações foram feitas idênticas às descritas no Capítulo 2.

3.4.1 – Análise de Fluxo de água

Para a medição de fluxo de água foi utilizado uma cela para a medição mostrada na Figura 3.3. As membranas foram cortadas e deixadas submersas em água destilada por no mínimo 48 horas. Em seguida foram inseridas na cela para o teste de fluxo, onde adicionou-se 10 mL de água deionizada e mediu o tempo que levou para todo o volume de água permear a membrana. Para todas as amostras utilizou-se nitrogênio gasoso como força motriz.

FIGURA 3.3. Cella utilizada para análise de fluxo de água.



O fluxo de água (F_a) foi calculado utilizando a seguinte equação:

$$F_a = \frac{V}{A \cdot \Delta t} \quad \text{Equação 6}$$

Onde o F_a (mL/cm²s) é referente ao fluxo de água deionizada, V é o volume de água permeada (mL), A (cm²) é a área da membrana e Δt é o tempo de permeação da água (s).

3.4.2 – Rejeição da proteína

Para avaliar a capacidade da membrana de rejeitar a proteína sêrum de albumina bovina (BSA) as membranas foram testadas utilizando uma solução tampão, com pH 7 e, BSA (2g/L). As concentrações de proteína foram medidas usando o ultravioleta visível. A rejeição foi calculada utilizando a Equação 7:

$$\%R = \left(1 - \frac{C_f}{C_i}\right) * 100 \quad \text{Equação 7}$$

Onde C_i e C_f são referentes às concentrações de albumina antes e depois do processo de permeação.

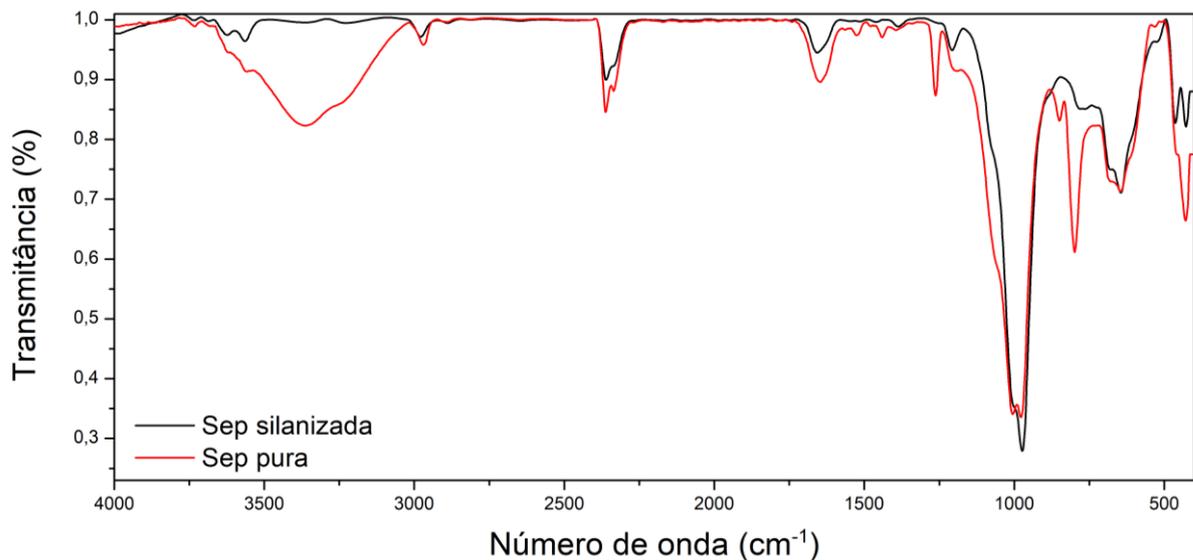
4- Resultados e discussão

4.1 - Sepiolita

4.1.1- Espectroscopia de Transmitância na região do Infravermelho com Transformada de Fourier por Refletância Total Atenuada (FTIR-ATR)

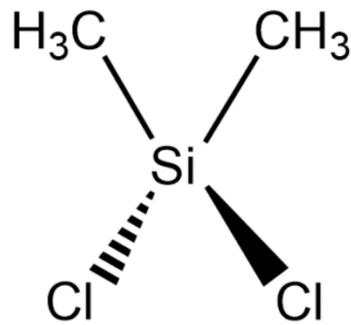
A fim de avaliar se o processo de silanização foi eficiente, a sepiolita pura, comercial, e a sepiolita após a modificação foram submetidas a FTIR. O espectro de infravermelho da sepiolita comercial e a sepiolita silanizada está apresentado na Figura 3.4.

FIGURA 3.4. Espectro de infravermelho com transformada de Fourier para sepiolita comercial (vermelho) e sepiolita silanizada com DMDCS (preto).



É possível analisar a presença de bandas características principalmente no espectro da sepiolita pura. Para a sepiolita comercial a presença da banda observada em torno de 3562 cm^{-1} é atribuída aos estiramentos da ligação Mg_3OH . A banda em 1260 cm^{-1} representa o estiramento Si-O. No espectro da sepiolita silanizada a banda em 2974 confirma a presença de DMDCS adsorvido, tal banda é relativa ao estiramento C-H. A estrutura molecular do Dimetildiclorosilano, DMDCS, pode ser visualizada na Figura 3.5

FIGURA 3.5. Estrutura molecular do DMDCS.



Autoria Própria.

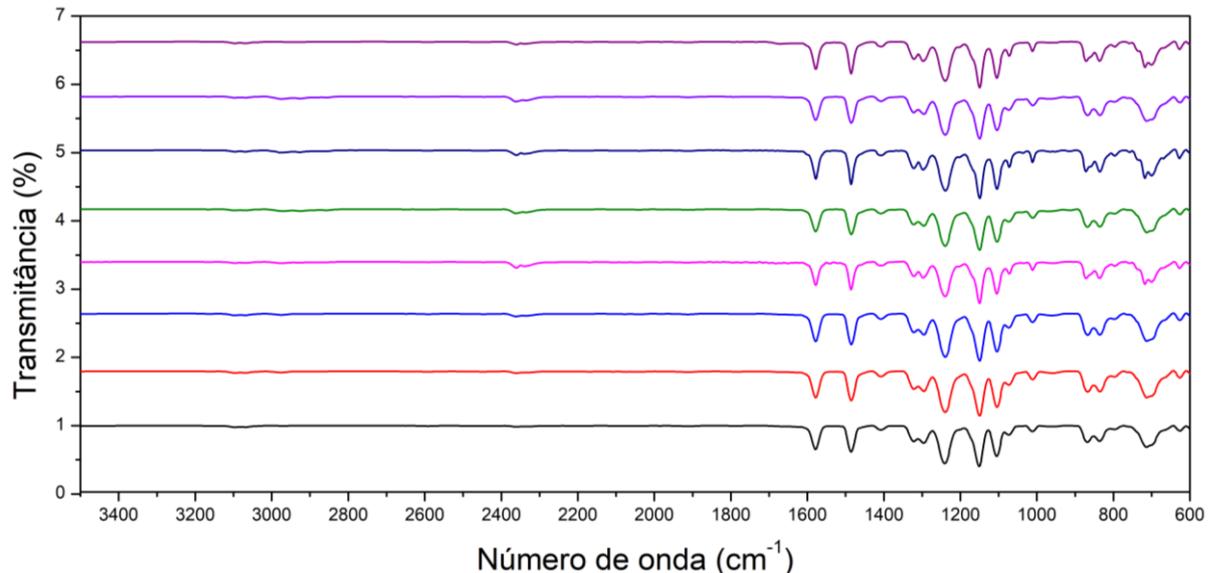
Observa-se uma diferença espectral na Figura 3.4, essas diferenças com bandas específicas de cada molécula dá um indício de que a modificação química a qual a sepiolita foi submetida foi eficaz. Essa modificação é de suma importância, uma vez que é visada a sinergia entre os materiais. Para isso, a silanização do argilomineral melhora a compatibilidade entre os possíveis componentes inorgânicos e orgânicos presentes na membrana.

4.2- Membranas

4.2.1 - Espectroscopia de Transmitância na região do Infravermelho com Transformada de Fourier por Refletância Total Atenuada (FTIR-ATR)

Na Figura 3.6 estão os espectros de FTIR das membranas de controle, PES e modificadas com sepiolita silanizada, Sep e com Pani. Nota-se que não há variação dos espectros entre as amostras, o perfil espectral que se perpetua para todas as membranas é característico do PES, os picos em 1578 e 1483 cm^{-1} são atribuídos ao alongamento do anel benzênico, já o pico em 1153 cm^{-1} representa as bandas sulfonas.

FIGURA 3.6. Espectros de Infravermelho com Transformada de Fourier para as membranas de PES, PES.Pani e PES.Pani.Sep. em suas diferentes concentrações (—) Sep 1,0%; (—) Sep 3,0%; (—) Sep 5,0%; (—) Pani; (—) Pani.Sep 1,0%; (—) Pani.Sep 3,0%; (—) Pani.Sep 5,0%; (—) PES.



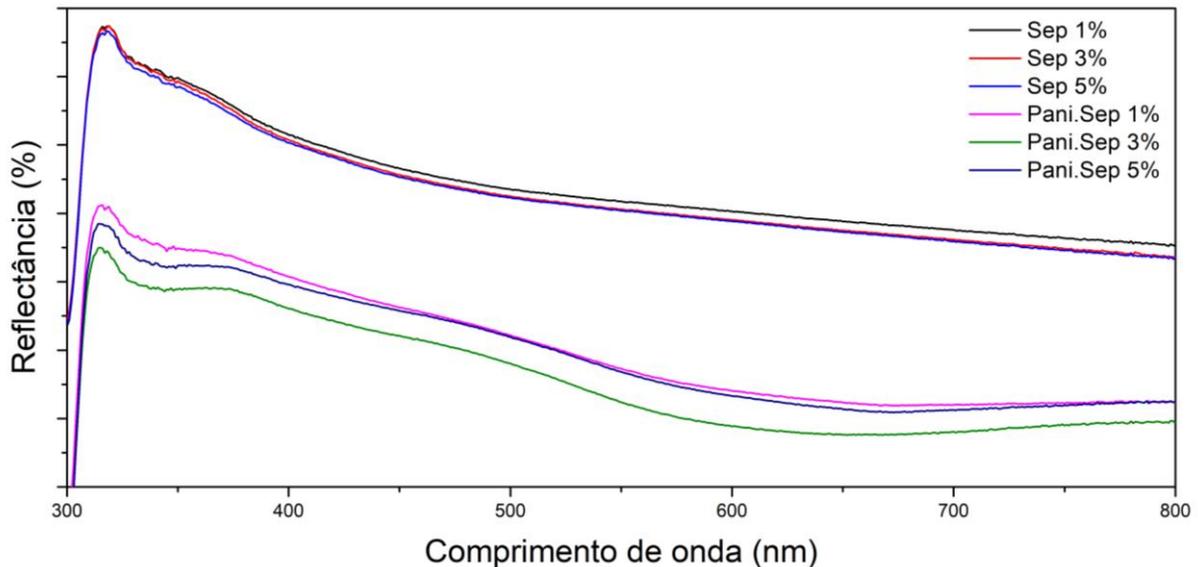
Era esperado visualizar algumas bandas características da Pani e da Sep, como as bandas características de Pani entre 3440 e 2930 cm^{-1} que são referentes à deformação simétrica de hidrogênio nos grupos N-H e C-H. Para a Sepiolita seria esperado bandas em torno de 3000 cm^{-1} referente às vibrações da ligação Mg-OH e 1670 cm^{-1} químicas entre as moléculas, concernente à água zeolítica. As bandas características de cada componente não são vistas mesmo em amostras com maiores teores de Sep (5,0%), isso pode ser relacionado à falta de ligações entre as moléculas que compõe as membranas, entretanto as moléculas podem estar interagindo através de interações intermoleculares. Outro fator que pode ter levado à falta de bandas de Pani e Sep no espectro é a concentração ser abaixo da capacidade de detecção do FTIR. Além disso há algumas bandas que podem estar sendo sobrepostas pelas bandas de PES.

4.2.2- Espectroscopia de absorção na região Ultravioleta e visível por reflectância atenuada

Como a espectroscopia de FTIR não foi possível averiguar a presença de polianilina na membrana, foi necessário realizar a espectroscopia de

Ultravioleta na região do visível para amostras sólidas. Na Figura 3.7 encontra-se o espectro de UV para as membranas.

FIGURA 3.7. Espectro de UV-Vis de sólidos por refletância atenuada para as membranas de PES.Sep e PES.Pani em suas diferentes concentrações.



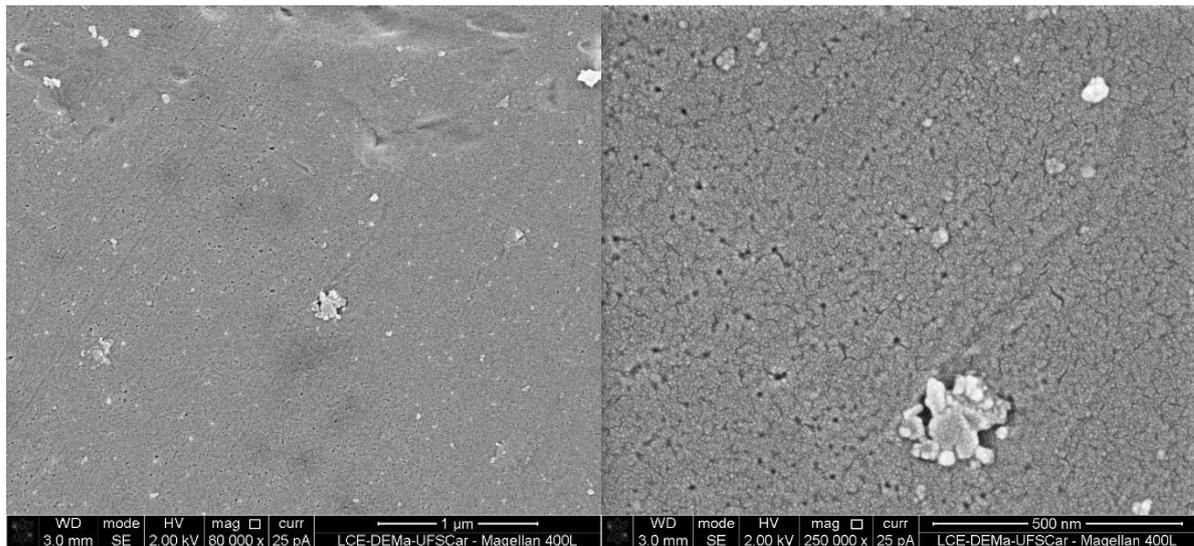
Novamente o mesmo comportamento visto nas amostras do capítulo 2 são vistas nas MMM's. Nos espectros contendo Pani é possível observar uma banda em torno de 600 nm. Essa banda não é visualizada na membrana de controle contendo apenas PES, pois esta é referente a banda de pôlarons. Esse é um indício então que há Pani nas membranas. Além disso uma banda em torno de 320 nm também é visualizada, essa banda caracteriza as transições π - π^* nos anéis benzenóides. O PES contém esses anéis por isso é possível observar essa banda em seu espectro, com o aumento de Pani nas membranas aumenta a absorção nessa área, devido ao aumento no teor de anéis benzenóides. Conforme demonstrado na Equação 5 essa relação entre concentração e intensidade de absorção pode ser feita a partir da Lei de Lambert-Beer, que diz que a concentração é diretamente proporcional à absorção da molécula na região do Ultravioleta-visível.

4.2.3- Microscopia eletrônica de varredura

As imagens de microscopia eletrônica de varredura foram obtidas para a membrana de controle, e para as membranas modificadas com a

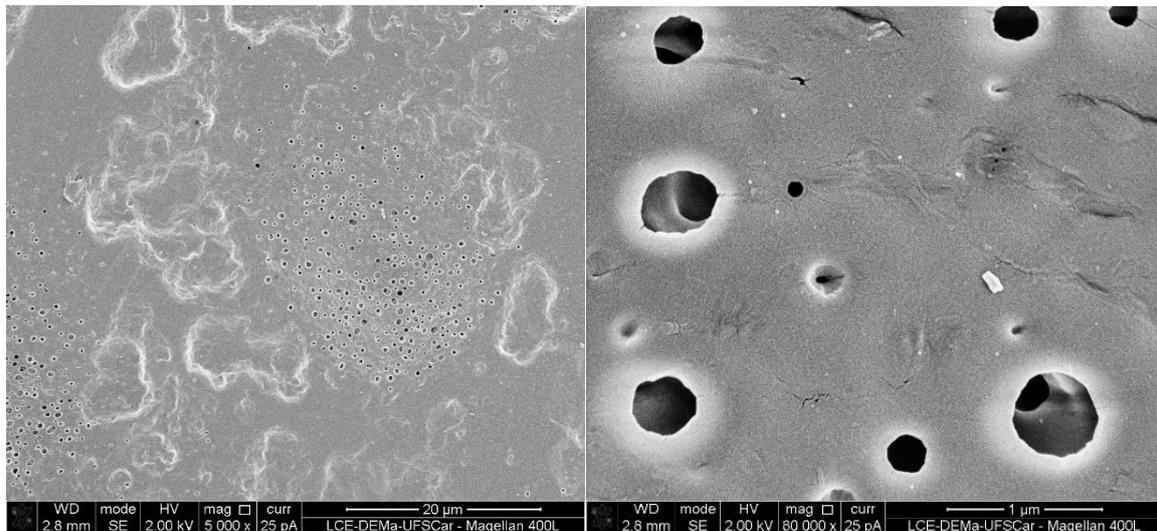
concentração fixada de Pani em 0,2% e com a variação de Sep. Na Figura 3.8 é possível observar a microscopia da superfície da membrana de controle, a qual só é possível visualizar os poros das membranas a partir da magnificação de 250.000x, ou seja, os poros dessa membrana possuem pequenos diâmetros, e isso pode acarretar uma menor hidrofiliabilidade do material.

FIGURA 3.8. Imagens de Microscopia eletrônica de Varredura para a membrana PES com diferentes magnificações.



Na Figura 3.9 tem-se a imagem de microscopia da membrana contendo apenas 0,2% de Pani. Nesta membrana é notória o aumento de quantidade de poros. Além disso, é visível regiões bem definidas com uma alta concentração de poros.

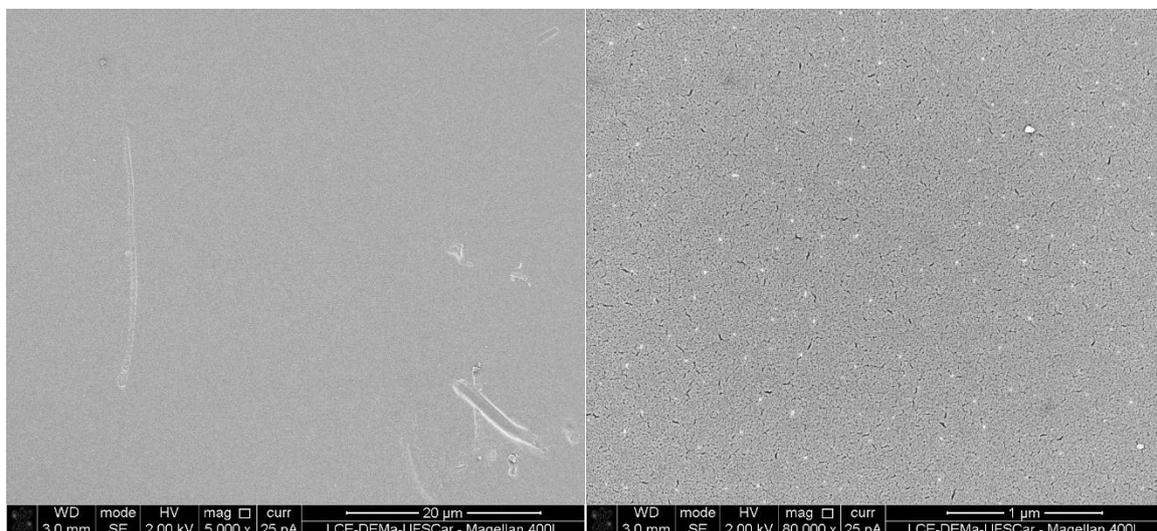
FIGURA 3.9. Imagens de Microscopia eletrônica de Varredura para a membrana Pani 0,2%.



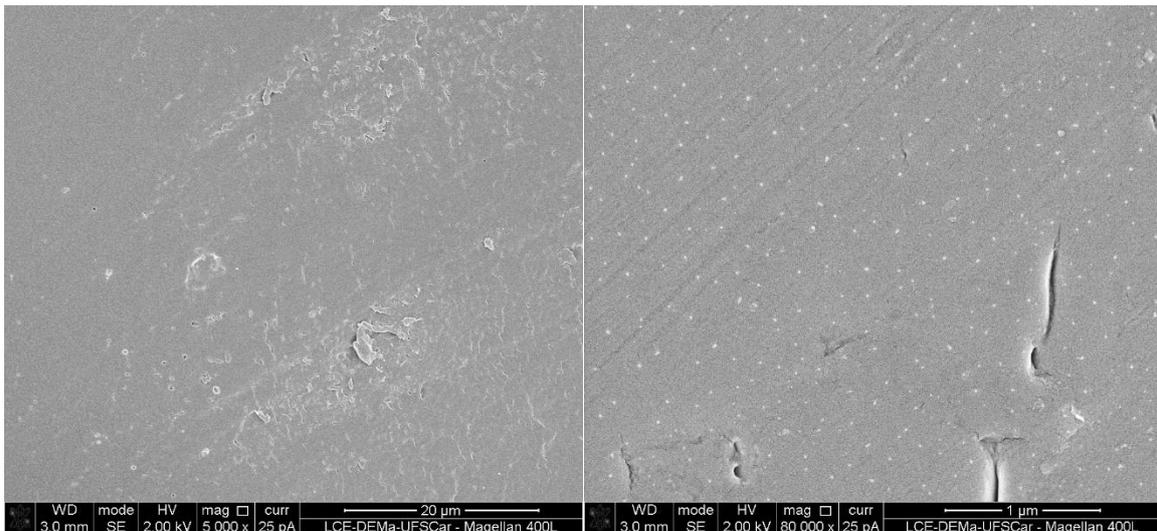
Para as membranas contendo apenas o argilomineral, Sep, e o polímero matriz PES, as imagens de microscopia encontram-se na Figura 3.10.

FIGURA 3.10. Microscopia eletrônica de varredura para as membranas contendo Sep em diferentes concentrações: a) Sep 1,0%; b) Sep 3,0%; e c) Sep 5,0%.

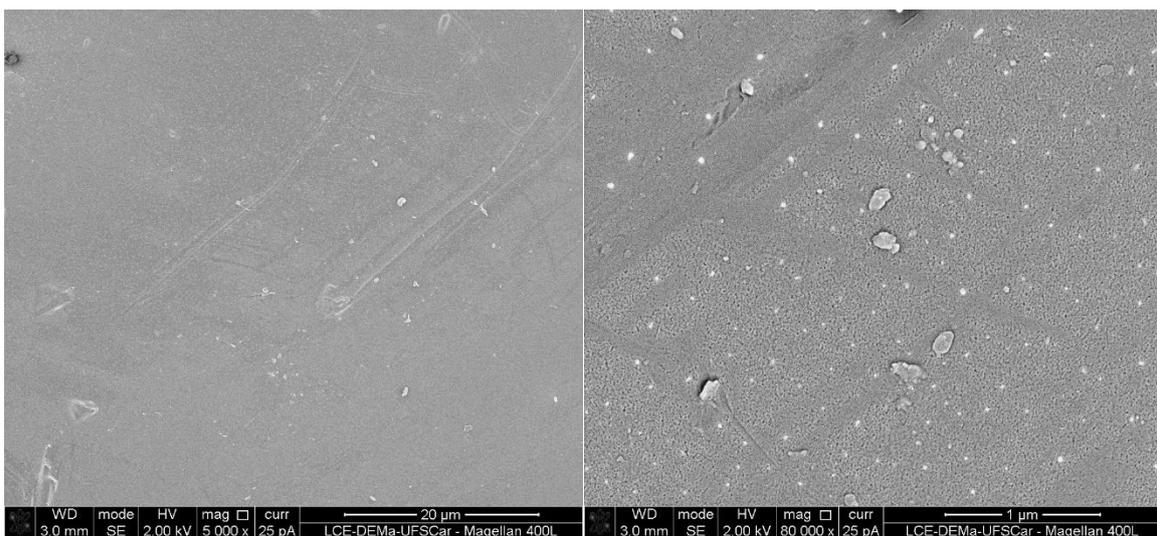
a)



b)



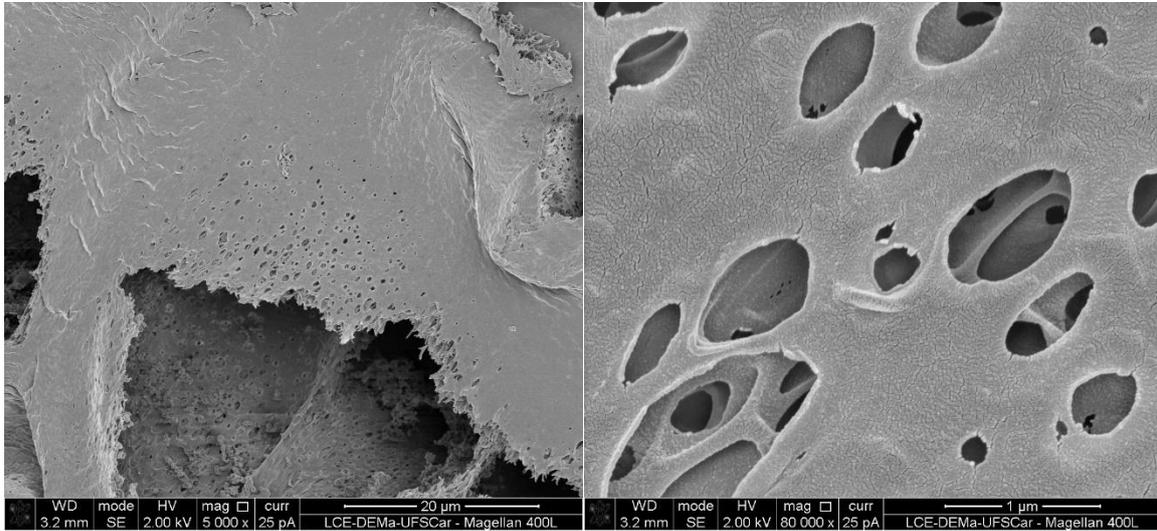
c)



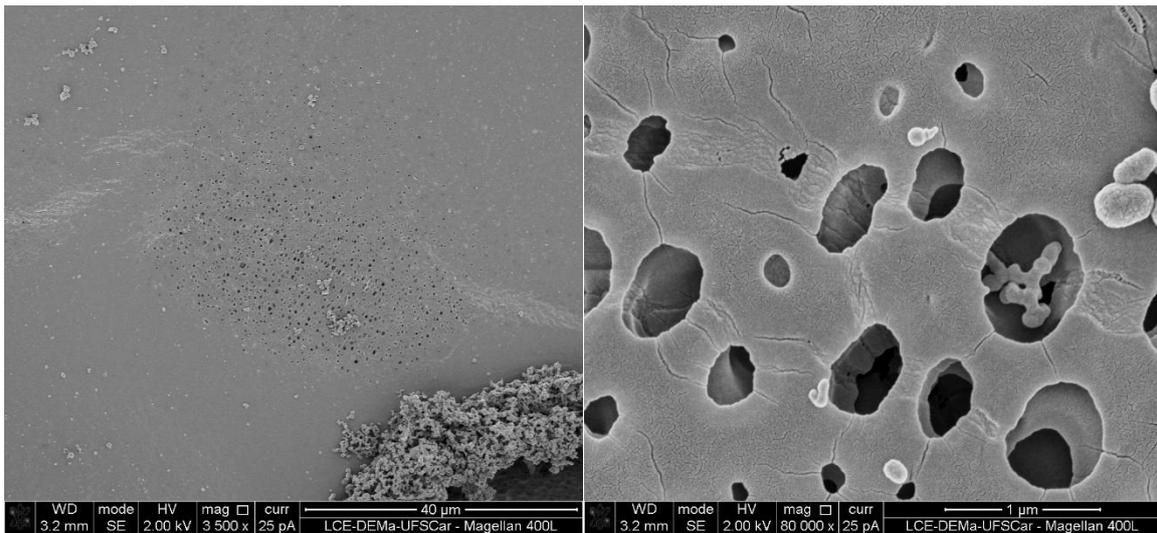
Analisando as imagens da contida na Figura 3.10 é possível concluir que os poros não são visíveis para nenhuma das membranas contendo o argilomineral modificado, sepiolita silanizado, mesmo para a alta magnificação de 80.000x. Os poros podem existir nessas membranas, porém possuem diâmetros tão pequenos que acabam por impossibilitar o transporte de água através das membranas. Isso acarreta, então, no caráter hidrofóbico visto nessas membranas, esse caráter é visto nos tópicos 4.2.6 e 4.2.7, os quais estudam diretamente o caráter hidrofílico e hidrofóbico das membranas. Na Figura 3.11 consta as imagens de MEV para as MMM's.

FIGURA 3.11. Imagens de MEV para as membranas: a) Pani.Sep 1,0%; Pani.Sep 3,0%; c) Pani.Sep 5,0%.

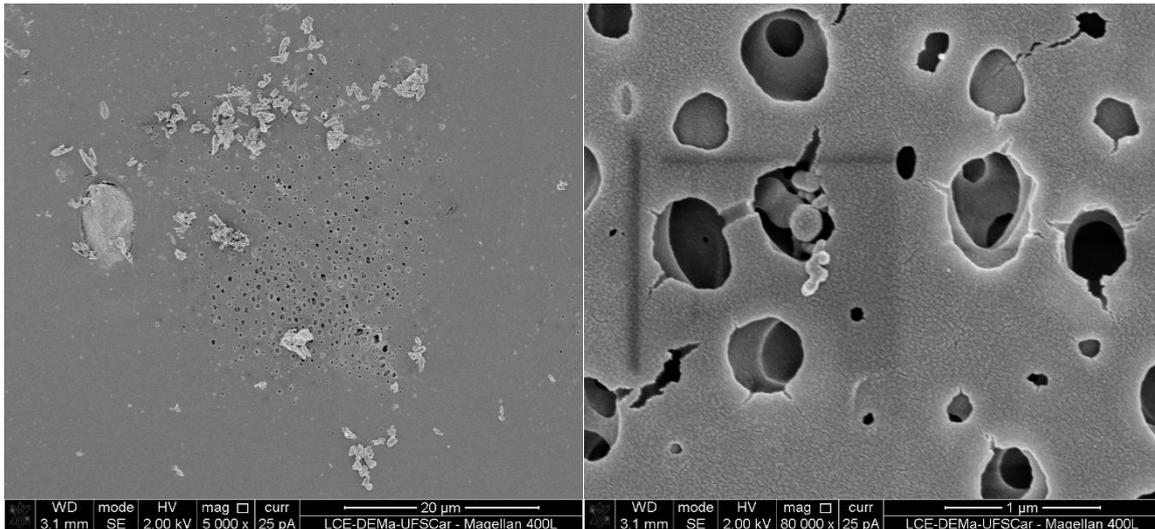
a)



b)



c)



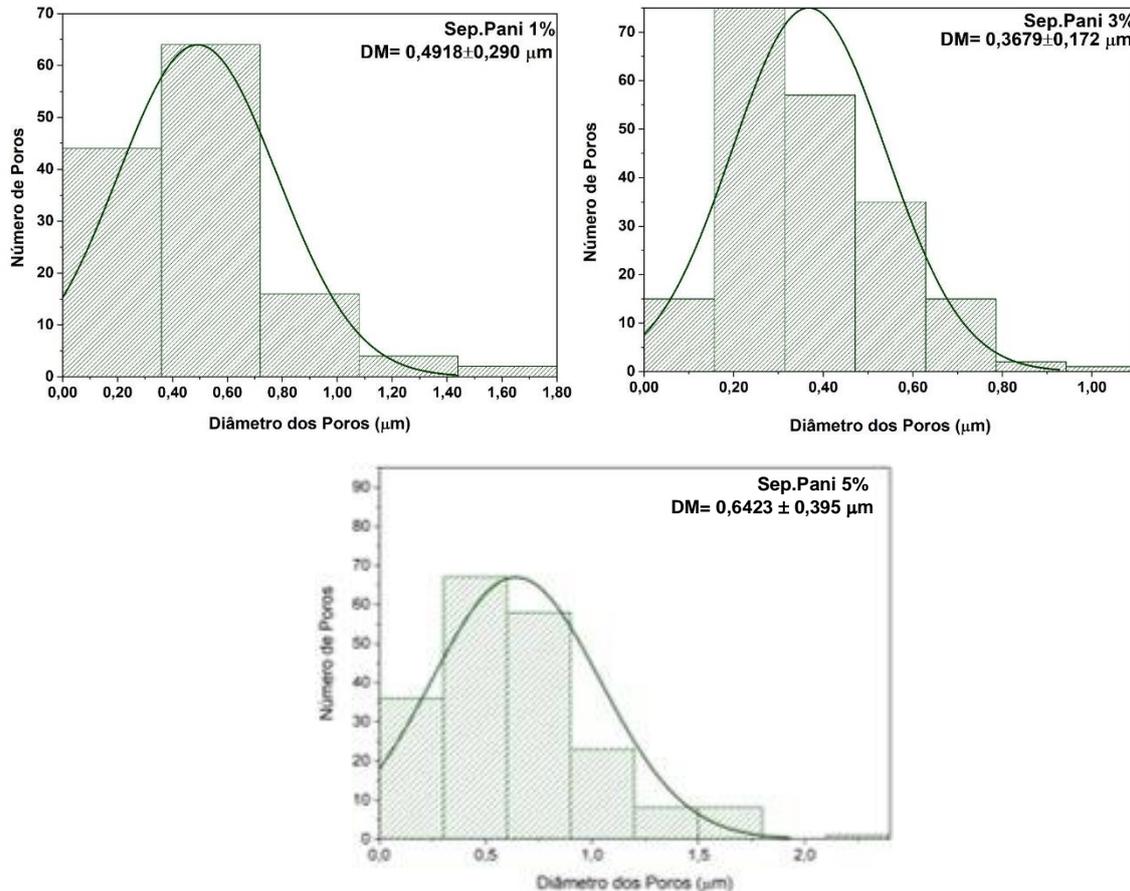
Na Figura 3.11a é possível constatar algumas imperfeições pela membrana, porém um grande número de poros tanto na superfície quanto por dentro dessas imperfeições. Há uma maior quantidade de poros se comparada com as imagens de microscopia na Figura 3.7b é visto uma região bem definida com poros concentrados nessa região, além disso há partículas aglomeradas que podem ser advindas de uma solubilização incompleta do polímero condutor no polímero matriz. Na Figura 3.11 c é visto o mesmo caso da Figura 3.11b, uma região bem definida com uma concentração de poros, além disso também são vistas partículas aglomeradas que podem ser advindas tanto do polímero condutor quanto do argilomineral uma vez que este tem sua estrutura conhecida como no “formato de uma agulha”, ainda nessa figura é visto também poros com tamanhos e diâmetros variados.

Comparando a Figura 3.11 com a Figura 3.10, é visto que a adição de um polímero condutor mesmo que em baixa concentração corrobora a teoria de que a incorporação de um polímero condutor contribui para o aumento de poros, elevando então a hidrofiliabilidade do material.

Na Figura 3.12 tem a análise dos diâmetros dos poros para as membranas de matriz mista, tais membranas foram submetidos a análise utilizando o software Image J 1,53t, para que os resultados tivessem uma boa

amostragem foram contados 100 poros e então mediu-se os diâmetros de cada um deles para então obter-se uma média confiável. Os dados obtidos encontram-se nas imagens abaixo.

FIGURA 3.12. Gráfico de diâmetro de poros das membranas.

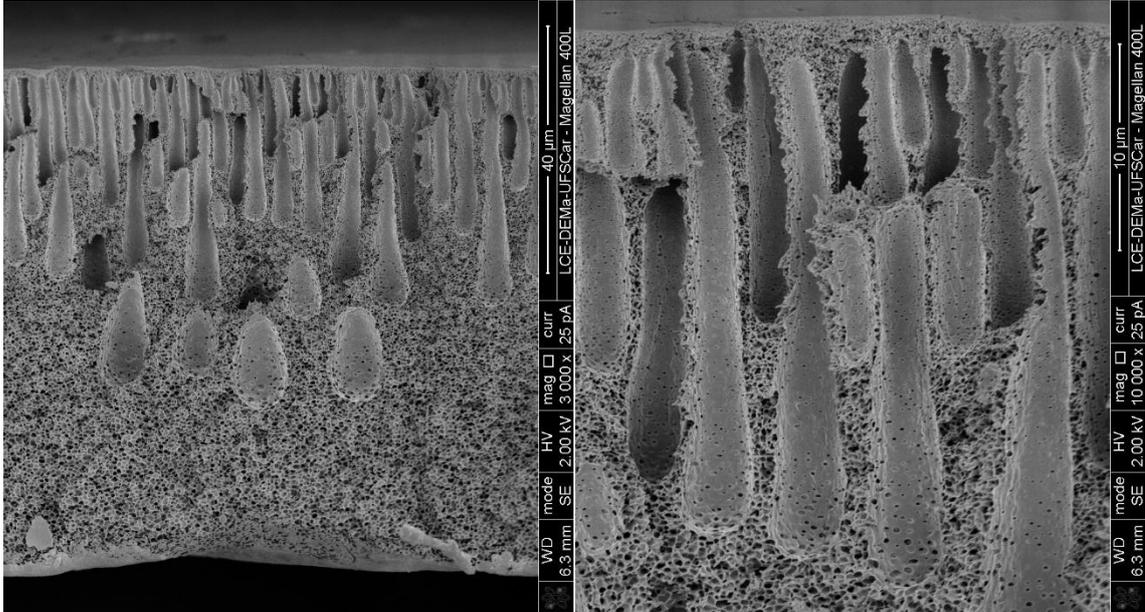


Ao observar esses gráficos nota-se eu não um comportamento retilíneo nos diâmetros médios dos poros, uma vez que o menor diâmetro é visto na membrana Pani.Sep 3,0% no valor de 0,368 µm, enquanto o maior é referente às membranas Sep.Pani 5,0% de 0,642 µm, a membrana Pani.Sep 1,0% têm um diâmetro de 0,491 µm ficando entre as duas membranas anteriores. É importante ressaltar que a membrana Pani.Sep 3% tem um diâmetro médio bem próximo ao diâmetro visto na membrana Pani 0,2% (0,339 µm). Para tais valores de diâmetros é esperado uma boa hidrofiliicidade destes materiais e consequentemente uma boa atividade antifouling uma vez que esses resultados são próximos ao valor do diâmetro encontrado na membrana Pani 0,2%, a qual teve um ótimo resultado diante ao teste de *fouling*.

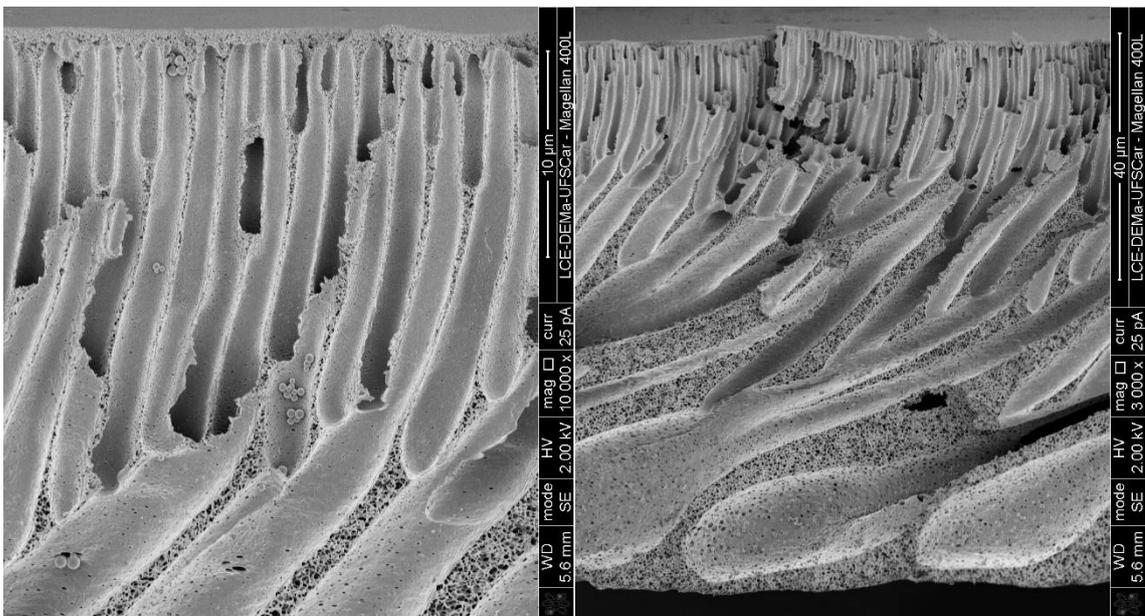
A fim de visualizar o perfil anisotrópico das MMM's as amostras foram submetidas a uma análise transversal que as quais podem ser vistas na Figura 3.13.

FIGURA 3.13. Imagens de Microscopia Transversal das membranas: a) PES; b) Pani 0,2%; c) Pani.Sep 1,0%; d)Pani.Sep 3,0%; e) Pani.Sep 5,0%.

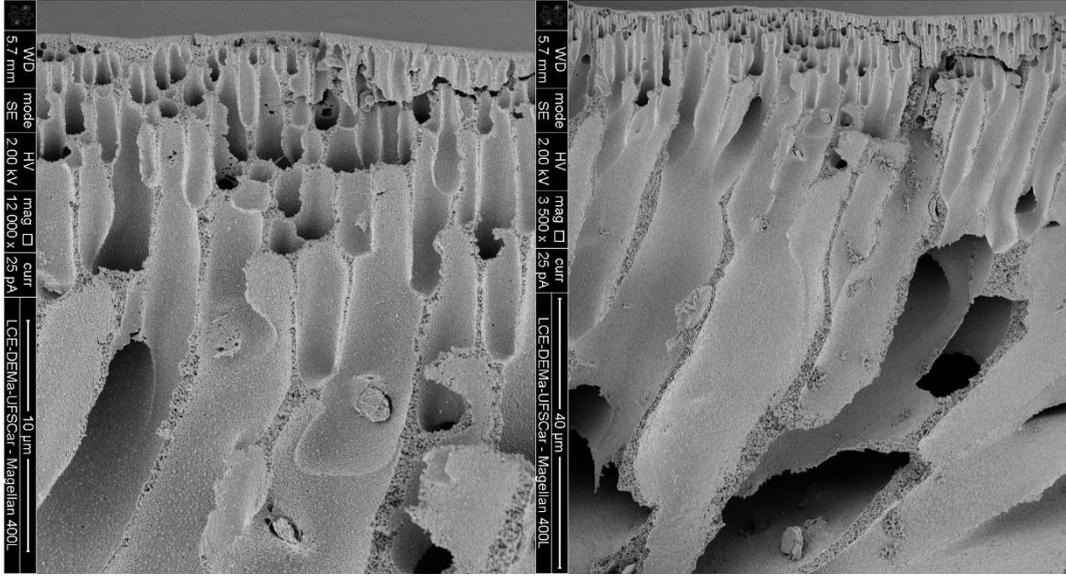
a)



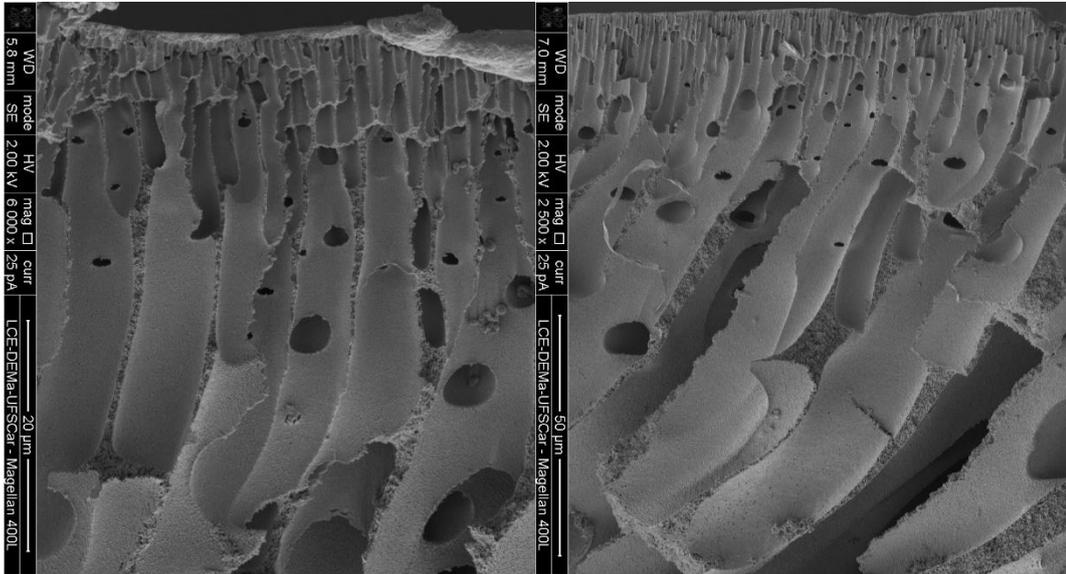
b)



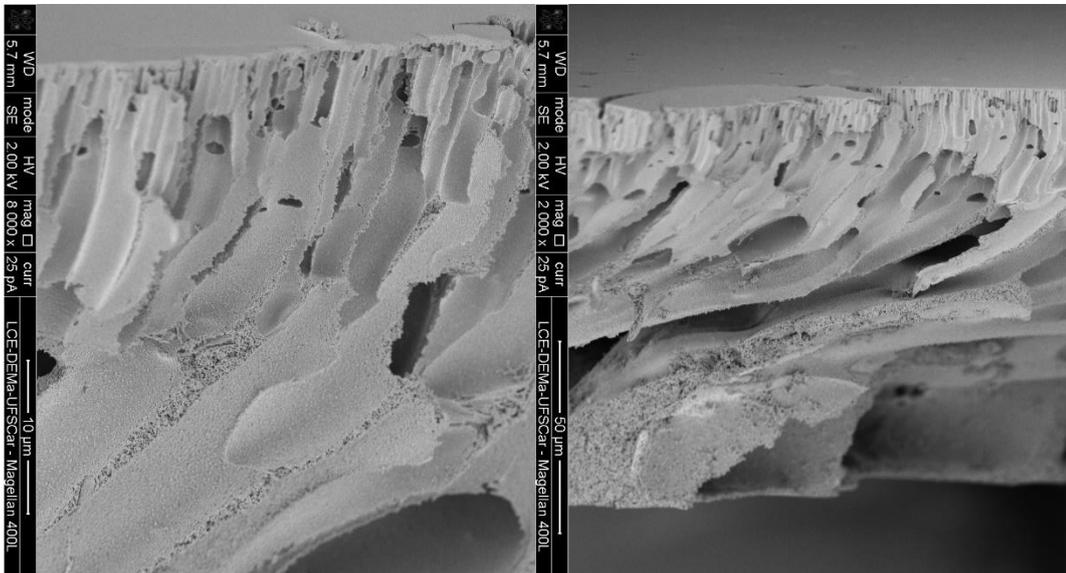
c)



d)



e)

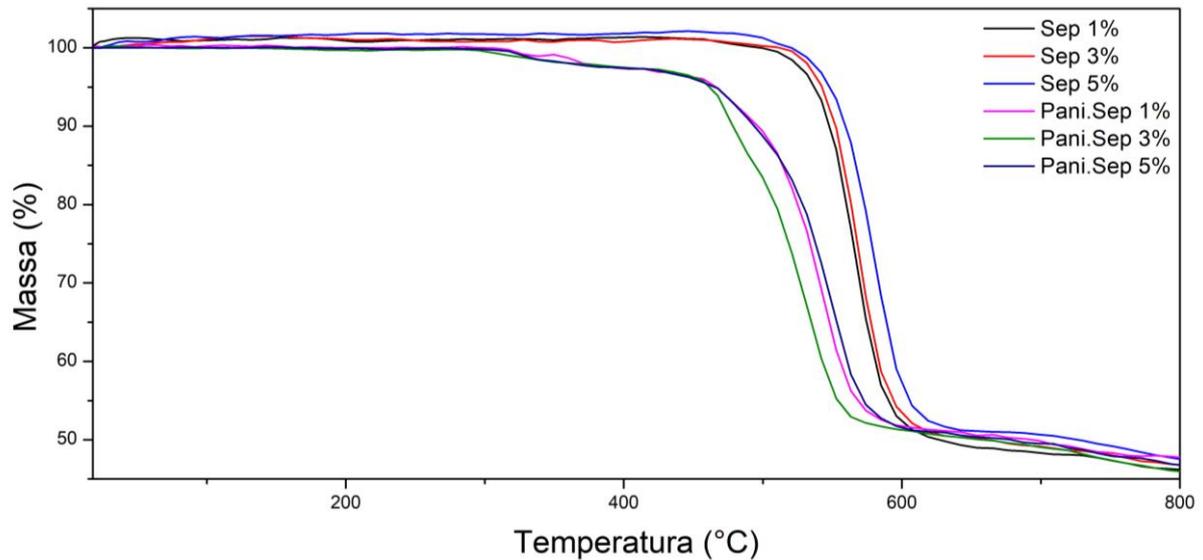


Ao averiguar as imagens anteriores é visto que o perfil da membrana ainda continua característico de uma membrana que passou pelo processo de produção pelo método de inversão de fases. Esse perfil consiste em uma pequena camada seletiva localizada na parte superior da membrana e poros mais estreitos no topo e mais largos na base, esse perfil é visto nas membranas com diferentes concentrações de Sep. O que se altera é a aparência dos poros que agora possuem um aspecto mais “arenoso”. Além do que para as MMM's é visto “bolsas” dentro dos poros que podem armazenar ainda mais líquido, dando a esses materiais um maior caráter hidrofílico.

4.2.4- Análise Termogravimétrica

A análise de TGA foi utilizada para investigar a estabilidade térmica das membranas. Na curva termogravimétrica da Figura 3.14 é possível observar que o início da degradação para as membranas contendo apenas Sep ocorre em torno de 450°C e tem por fim cerca de 50% de decomposição, as 3 membranas produzidas tiveram o comportamento bem próximo com variações indiferentes entre si, logo é possível fazer esta aproximação para as 3. Para a membrana de controle contendo apenas PES, o início da degradação é visto em 410°C esse leve aumento na temperatura e confere à essas membranas uma melhoria na estabilidade térmica, a pequena diferença na degradação pode ser relacionada ao pequeno teor de Sep. O aumento da temperatura de degradação das membranas é esperado uma vez que os argilominerais têm por propriedade principal uma maior estabilidade térmica. Com a incorporação da Pani, porém, há uma leve alteração no comportamento térmico das membranas.

FIGURA 3.14. Gráfico de análise termogravimétrica.



Para as membranas contendo 0,2% de Pani e com variação de Sep há uma pequena perda de peso inicial entre 284-380°C, isso pode ser atribuída à evaporação da água e depleção do dopante advindos do polímero condutor, em virtude de nas análises das membranas com apenas a Sep não ser vista essa perda de peso. A segunda perda de massa ocorre em torno de 415°C. Além disso essas membranas tiveram também cerca de 50% de perda de massa. No entanto, essas pequenas modificações no comportamento térmico não afetam diretamente as propriedades que agem como *antifouling*.

4.2.5- Condutividade

Os valores de condutividade calculados para as membranas encontram-se na Tabela 3.5. Com a adição do argilomineral houve um aumento da condutividade quando comparada com a membrana contendo apenas polianilina, é importante salientar que a concentração, tanto da membrana condutora quanto da membrana contendo Sep, é fixada em 0,2% de Pani.

TABELA 3.3. Valores de condutividade das membranas de PES, Pani 0,2% e PES.Pani.Sep com variação da concentração de Sep.

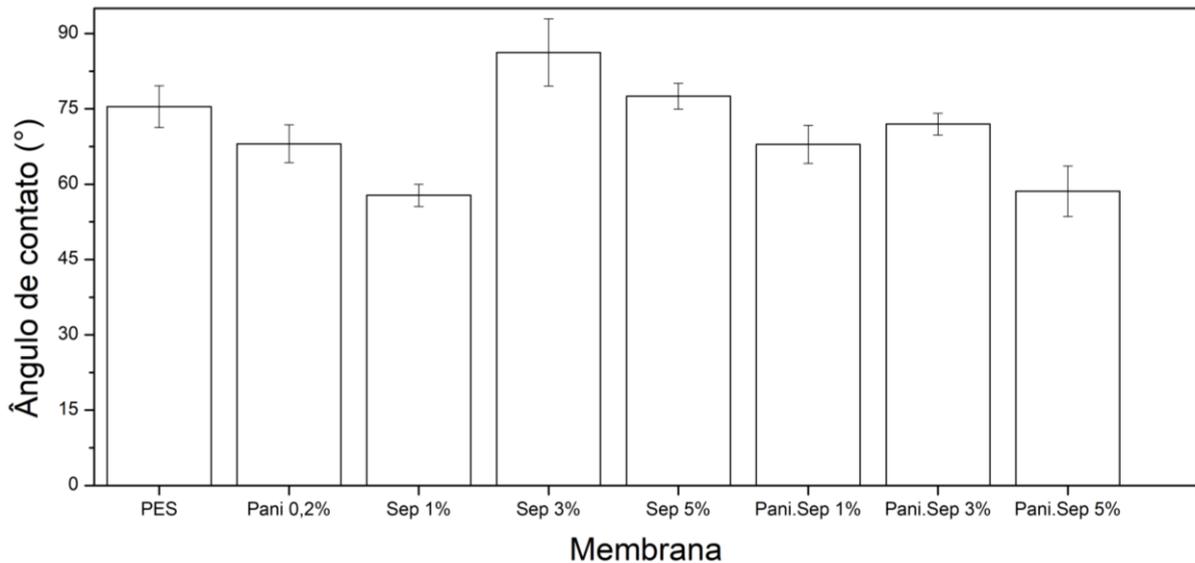
Amostra	Condutividade (10^{-8}S.cm^{-1})
PES	$8,39 \pm 1\text{E-}8$
Pani 0,2%	$1,54 \pm 5\text{E-}11$
Pani.Sep 1,0%	$7,74 \pm 2\text{E-}9$
Pani.Sep 3,0%	$7,77 \pm 2\text{E-}10$
Pani.Sep 5,0%	$7,71 \pm 7\text{E-}10$

O aumento da condutividade pode ser relacionado a sinergia dos materiais das membranas. A sinergia entre o argilomineral modificado e o polímero condutor acarreta o aumento em torno de 7 x no valor de condutividade, o valor de condutividade “estabiliza” para as MMMs tendo apenas leve alterações entre uma membrana e outra.

4.2.6- Ângulo de contato

A fim de analisar como a hidrofilicidade das membranas era afetada com a adição de argilomineral foi realizada a análise de ângulo de contato. A Figura 3.12 apresenta os resultados obtidos de ângulo de contato tanto da membrana de controle e das membranas modificadas, como relatado anteriormente a membrana de controle, contendo apenas PES teve maior média de ângulo, com o valor de 75° dando a esse material características mais hidrofóbicas se comparados com as outras membranas produzidas. As membranas que continham apenas PES e Sep modificada tiveram o ângulo elevado isso é provavelmente à ligação covalente entre o grupo silano, advindo da silanização, e o grupo silanol presente na superfície da sepiolita, tal ligação confere ao material características mais hidrofóbicas. Para tais membranas os valores médios de ângulo foram 58° , 86° e 77° para as membranas Sep 1,0%, Sep 3,0%, Sep 5,0%, respectivamente.

FIGURA 3.15. Ângulo de contato para as membras constituídas de PES, PES.Pani e PES.Pani.Sep.



A discrepância no valor do ângulo da membrana contendo Sep 1,0% pode ser relacionado a menor dispersão da sepiolita no polímero matriz. Com a adição de Pani o valor médio do ângulo é diminuído, os valores encontrados foram: 68, 64 e 59° para as membranas Pani.Sep 1,0%, Pani.Sep 3,0% e Pani.Sep 5,0%, respectivamente. A redução do ângulo era esperada uma vez que a adição de um polímero condutor na membrana aumente a hidrofiliabilidade desta, uma vez que a Pani atribui as membranas uma maior quantidade e tamanho de poros, logo há mais espaços para armazenar água na estrutura da membrana.

4.2.7- Grau de intumescimento

Como foi relatado no capítulo anterior, o grau de intumescimento está ligado diretamente à hidrofiliabilidade do material, logo quanto maior o grau de intumescimento da membrana maior a hidrofiliabilidade desta. No caso das membranas compostas apenas pelo polímero matriz e o argilomineral há uma considerável diminuição do grau de intumescimento isso pode ser relacionado a dois fatores: 1) a ligação covalente entre o grupo silano, advindo da silanização, com o grupo silanol, presente na superfície da sepiolita comercial, o que confere

a membrana caráter mais hidrofóbico; 2) a possível reticulação entre os componentes da membrana. Ambos os fatos são endossados uma vez que com o aumento da concentração da sepiolita no material há a diminuição do grau de intumescimento.

Para as membranas com a Pani há um aumento considerável do grau de intumescimento das membranas, o que pode ser explicado pela sinergia entre os materiais. A membrana Pani.Sep 5,0% obteve o maior grau de intumescimento dentre todas as membranas produzidas ao longo deste projeto. Os valores do grau de intumescimento das membranas estudadas estão apresentados na Tabela 3.6.

TABELA 3.4. Grau de intumescimento das membranas: PES, PES.Pani e PES.Pani.Sep.

Amostra	Grau de intumescimento (%)
PES	38,0 ± 7,2
Pani 0,2%	234,8 ± 48,4
Sep 1,0%	46,1 ± 13,4
Sep 3,0%	45,3 ± 7,9
Sep 5,0%	32,2 ± 11,1
Pani.Sep 1,0%	245,8 ± 15,7
Pani.Sep 3,0%	358,4 ± 29,4
Pani.Sep 5,0%	370,6 ± 27,0

Na Tabela 3.6 fica fácil ver que as membranas contendo apenas Sep possuem um caráter mais hidrofóbico se comparado ao restante de amostras produzidas a amostra Sep 1,0% e 3,0% tiveram o grau de intumescimento bem próximos 46,1 e 45,3%, enquanto a membrana Sep 5,0% teve o menor grau de 32,2%, esse grau foi inclusive menor que o encontrado para a membrana de controle, PES, com 38,0%.

Com a adição da Pani há um aumento do grau de intumescimento a membrana Pani.Sep 1,0% teve um grau relativamente próximo a da membrana Pani 0,2%, sendo de 245,8 e 234,8%, enquanto as membranas seguintes tiveram seu grau de intumescimento aumentado conforme o teor de Sep aumentava. Isso

pode ser associado à sinergia entre esses materiais, uma vez que sozinhos a Pani teve um bom grau de intumescimento e a Sep teve um baixo grau de intumescimento, enquanto a mistura desses provocou a um excelente valor de intumescimento, esse resultado é definido como excelente uma vez que o intumescimento está diretamente ligado a hidrofiliicidade do material e, a hidrofiliicidade está relacionada a capacidade do material ser resistente ao processo de *fouling*.

Relacionando o grau de intumescimento com o ângulo de contato, para conferir os resultados que discernem sobre a hidrofiliicidade do material foi conferida a Tabela 3.7. Com a diminuição do ângulo de contato há o aumento do grau de intumescimento, por fim o aumento de hidrofiliicidade da membrana. É visto que o maior ângulo de contato é da membrana Sep 5,0% no valor de 77,5° e o menor grau de intumescimento também é referente a esta mesma membrana com um valor de 38%.

TABELA 3.5. Relação do ângulo de contato e grau de intumescimento das membranas de PES, PES.Pani e PES.Pani.Sep.

Amostra	Ângulo de contato (°)	Grau de intumescimento (%)
PES	75,4 ± 4,1	38,0 ± 7,2
Pani 0,2%	68,0 ± 3,8	234,8 ± 48,4
Sep 1,0%	57,8 ± 2,2	46,1 ± 13,4
Sep 3,0%	86,1 ± 6,7	45,3 ± 7,9
Sep 5,0%	77,5 ± 2,5	32,2 ± 11,1
Pani.Sep 1,0%	67,9 ± 3,8	245,8 ± 15,7
Pani.Sep 3,0%	64,1 ± 2,1	358,4 ± 29,4
Pani.Sep 5,0%	58,6 ± 5,0	370,6 ± 27,0

Quando se analisa os valores de ângulo de contato aliados aos valores de grau de intumescimento é possível correlacionar os dois, uma vez que ambos estão relacionados com fenômenos de superfície, mais precisamente com o caráter hidrofílico ou hidrofóbico da amostra.

Para as membranas contendo apenas a sepiolita há a diminuição do grau de intumescimento e aumento no ângulo de contato, logo essas membranas possuem um caráter mais hidrofóbico que as demais membranas. Para a amostra Sep 1,0% há um comportamento que difere tanto dos dados teóricos quanto dos demais dados apresentados na tabela, uma vez que era esperado que essa amostra tivesse um alto valor de ângulo de contato que fosse condizente com o baixo valor de grau de intumescimento. Além disso, para as membranas contendo apenas o polímero matriz e o argilomineral as imagens de MEV mostram que os poros são tão pequenos que a passagem de água pela membrana seria dificultada o que acabaria levando a um maior caráter hidrofóbico deste material, portanto esse valor que se encontra na tabela pode ser desconsiderado, o erro pode ser atribuído a falhas durante o processo de caracterização.

Quando se adiciona a Pani o ângulo de contato diminui enquanto o grau de intumescimento aumenta. Ao se analisar mediante ao teor de Sep, é visto que com o aumento da argila há um aumento no grau de intumescimento e diminuição no ângulo de contato, dando a esse material um caráter hidrofílico. Essa afirmativa pode ser verificada com a análise das imagens de microscopia, sendo que com a adição da Pani há o surgimento de poros nas membranas que possuem diâmetros médios com valores próximos ao valor da membrana Pani 0,2%.

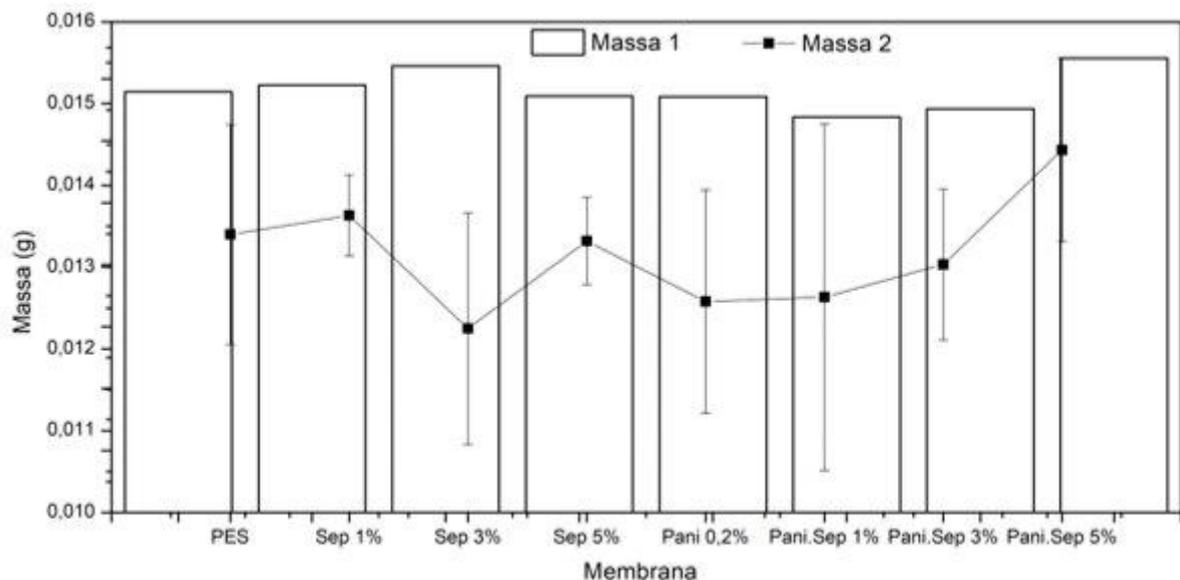
A melhoria dos resultados pode ser atribuída à sinergia entre esses materiais, uma vez que isolados os resultados para as membranas com Sep são ruins e para a Pani são bons, enquanto ao juntá-los obtém uns dados excelentes para a hidroflicidade do material.

Esses dados concernentes a hidroflicidade dos materiais é de suma importância, uma vez que esse caráter está diretamente ligado à capacidade desses materiais serem mais resistentes ao processo de incrustação, isso é devido ao fato da hidroflicidade reduzir a formação de *fouling* devido à interação termodinâmica existente entre a superfície do material hidrofílico com a água, quanto maior esta

interação, maior será o impedimento de partículas presentes na água aderirem a superfície da membrana.

O teste do grau de intumescimento foi feito uma segunda vez para conferir a possibilidade das membranas de voltarem à massa inicial. A relação entre a massa inicial antes das membranas serem submetidas ao processo pela primeira vez e, a massa final após as membranas serem submetidas ao processo pela segunda vez pode ser vista na Figura 3.16

FIGURA 3.16. Relação Massa inicial medida antes do primeiro teste de intumescimento (Massa 1) e massa final após o segundo teste de grau de intumescimento (Massa 2).



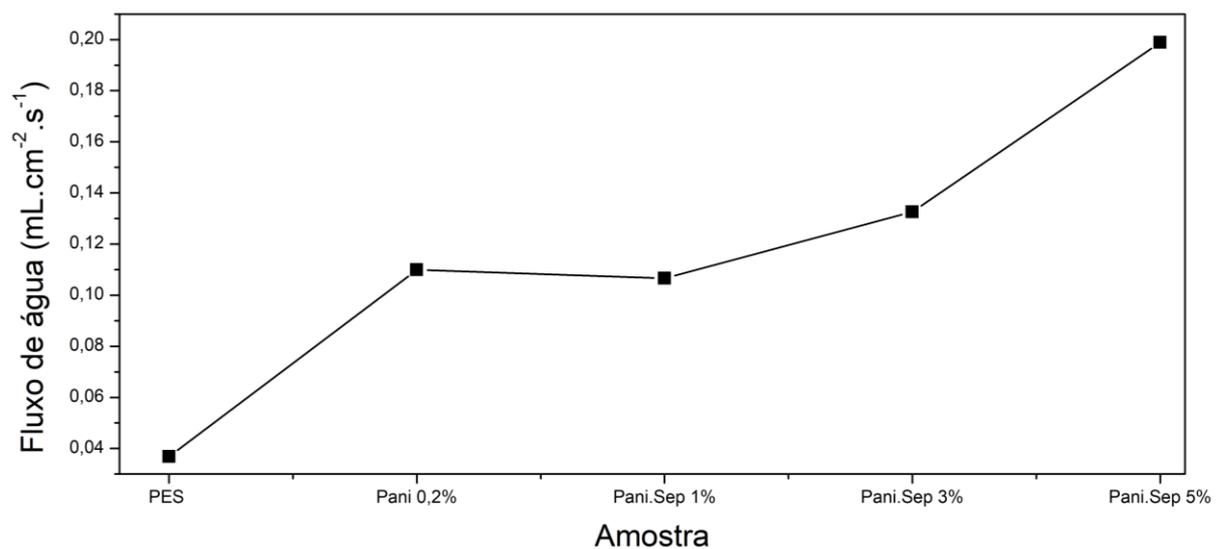
Para todas as amostras é visto que a massa final tem valor menor que a massa inicial, esse déficit da massa é relacionado ao fato de as membranas terem sua massa final pesada após 48 horas no dessecador. Esse resultado leva a crer que as membranas podem ser reutilizadas uma vez que tendem a voltar à sua massa inicial.

4.2.8- Fluxo de água

A Figura 3.17 mostra a relação entre o fluxo de água e as amostras analisadas. Ao comparar com a membrana de controle contendo apenas PES,

todas as membranas produzidas apresentam um melhoramento no fluxo de água, esse melhoramento é provavelmente devido ao aumento da hidrofilicidade relativo ao aumento na quantidade, tamanho, distribuição e perfil de poros das membranas, vistos e discutidos anteriormente. A membrana de PES possuía poros tão pequenos que só foram possíveis de serem vistos a partir da magnificação de 250.000x enquanto as MMM possuíam poros bem distribuídos ao longo do comprimento da membrana e esses poros possuíam diâmetros variados.

FIGURA 3.17. Gráfico da relação membrana com o respectivo fluxo de água.

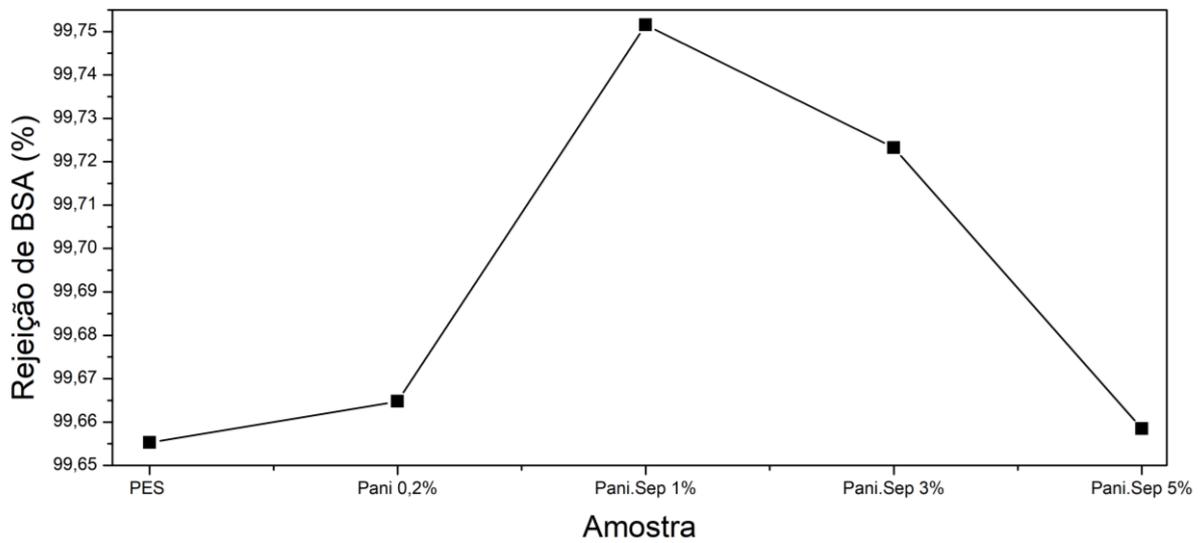


Ao relacionar a Figura 3.17 com a Tabela 3.7 é possível observar a correlação entre os resultados do fluxo de água com os valores de ângulo de contato das membranas. Para as amostras Pani 0,2% e Pani.Sep 1,0%, os quais possuem valores bem próximos 68,0 e 67,9° respectivamente, e os valores para o fluxo de água são próximos 0,110 e 0,107 mL.cm⁻².s⁻¹, respectivamente. Para a amostra contendo 5,0% de Sep obteve-se o maior valor de fluxo de água 0,200 mL.cm⁻².s⁻¹ o que confere com os resultados vistos na Tabela 3.7, essa mesma amostra teve o menor valor de ângulo de contato e o maior grau de intumescimento 58,6° e 370,6%, respectivamente.

4.2.9- Rejeição de BSA

Na Figura 3.18 tem-se a relação entre a amostra e a rejeição do sêrum de albumina bovina (BSA) o agente incrustante.

FIGURA 3.18. Relação entre membranas e suas respectivas taxas de rejeição de BSA.



Na Figura 3.18 é visto que todas as amostras sintetizadas tiveram uma porcentagem de rejeição de BSA maior do que o valor encontrado para a membrana de controle. A membrana Pani 0,2% teve um resultado melhor que a membrana de controle, porém a diferença é pequena de apenas 0,01. As MMM's obtiveram resultados melhores de rejeição à proteína, a amostra de Pani.Sep 1% teve o melhor resultado com uma rejeição de 99,75%, logo esta membrana possui o melhor comportamento *antifouling*.

5- Conclusão Parcial

As Membranas de Matriz Mista foram sintetizadas e caracterizadas. A presença de Pani foi confirmada após a análise por espectroscopia de ultravioleta na região do visível após ser possível visualizar a banda característica referente aos pôlarons em torno de 600 nm.

A fim de melhorar a compatibilidade dos materiais, a Sepiolita teve sua superfície modificada pelo processo de silanização com DMDCS. Essa modificação foi confirmada através de espectroscopia na região do infravermelho, e pode-se visualizar bandas características como, por exemplo, a presença de uma banda em 2974 cm^{-1} referente ao estiramento C-H confirma a presença do grupo silano adsorvido na superfície, tal grupo é advindo do solvente DMDCS.

As membranas foram produzidas com diferentes teores de argilomineral a fim de estudar a influência da nanopartícula nas propriedades de mitigação da atividade anti-incrustante, as amostras foram caracterizadas morfologicamente, termicamente e foi feita a análise de atividade *antifouling*. A morfologia das membranas foi estudada a partir de microscopia eletrônica de varredura a qual constatou que membranas contendo apenas o material argiloso possuíam poros tão pequenos que são invisíveis a uma alta magnificação, porém com o acréscimo de sepiolita nas membranas que já detinham do polímero condutor, foi visto que houve um aumento de números de poros com diâmetros médios com valores próximos ao diâmetro médio da membrana contendo apenas Pani, com valor de $0,34\mu\text{m}$, o que leva a crer que a sepiolita não influencia no diâmetro dos poros, mas na quantidade e distribuição destes, já que os valores foram $0,49$, $0,37$ e $0,64\mu\text{m}$ para as membranas Pani.Sep 1,0%; Pani.Sep 3,0%; e Pani.Sep 5,0%, respectivamente.

Também foi feito o estudo térmico das membranas, o que constatou que com a adição de sepiolita há o aumento da temperatura de degradação das membranas indo de 410°C para a membrana de controle, PES, e chegando até 450°C , constatando então uma maior estabilidade térmica. Com adição de Pani a

temperatura de degradação chega em apenas 415°C o que confere à essas membranas uma temperatura de degradação bem próxima à da membrana de controle.

A respeito da condutividade com a adição de sepiolita nas membranas que já contavam com a presença de Pani, foi observado um aumento de quase 7x no valor de condutividade das membranas, a condutividade da membrana Pani 0,2% foi de $1,54 \cdot 10^{-8} \text{ S.cm}^{-1}$, enquanto para as MMM's os valores de condutividade encontrados foram de 7,74; 7,77; 7,71 S.cm^{-1} para Pani.Sep 1,0%; Pani.Sep 3,0%; e Pani.Sep 5,0%. Esse aumento considerável no valor de condutividade pode ser referente à sinergia desses materiais, uma vez que a sepiolita não possui características condutoras, então a condutividade é de responsabilidade da Pani. Porém, com a adição de sepiolita, mesmo com o aumento no teor deste argilomineral, há uma estabilização dos valores de condutividade, corroborando com a hipótese de que a condutividade não advém da Sep.

As membranas contendo apenas o argilomineral modificado, sepiolita silanizada, mostraram um aumento no caráter hidrofóbico das membranas o qual foi confirmado pelos altos valores de ângulo de contato, como por exemplo para a membrana Sep 5% a qual teve o valor de ângulo de $77,5^\circ$ um valor superior ao da membrana PES que teve $75,4^\circ$, esse caráter é novamente visualizado quando se analisa os pequenos valores para o grau de intumescimento de 33,2% para Sep 5% e 38% para PES. As demais membranas contendo apenas PES e Sep tiveram um grau de intumescimento baixo e um alto valor para o Ângulo de contato, isso confirma que as membranas contendo apenas os argilominerais tem um maior caráter hidrofóbico.

As membranas contendo tanto o polímero condutor, polianilina, e o argilomineral, sepiolita, pode-se observar um aumento no caráter hidrofílico das membranas, esse resultado é explicado pelos baixos valores de ângulo de contato

e aumento do grau de intumescimento chegando em $58,6^\circ$ de Ângulo de contato para a membrana Pani.Sep 5% e 370,6% de grau de intumescimento para a mesma membrana, isso pode ser explicado pelo fato do polímero condutor adicionar poros e aumentar o diâmetro destes, esses dados são confirmados pelas imagens de microscopia eletrônica de varredura, nessas imagens são vistos diversos poros com diâmetro médio em torno de $0,64 \mu\text{m}$, para essa membrana.

A capacidade anti-incrustante das membranas foi vista através do estudo de fluxo de água e de rejeição do agente incrustante sêrum de albumina bovina, foi visto que a membrana contendo 0,2% de Pani e 5% de Sep obteve o maior valor de fluxo de água com cerca de $0,200 \text{ mL.cm}^{-2}\text{s}^{-1}$, porém a membrana com 0,2% de Pani e 1% de Sep teve o melhor comportamento *antifouling*, com rejeição do agente incrustante em 99,76%. Verificou-se que o argilomineral, Sep, tem influência direta na atividade anti-incrustante, uma vez que adição deste acarreta a melhoria a rejeição da proteína pelas membranas.

A partir dos dados levantados e discutidos nesse capítulo é possível concluir que a adição de uma nanopartícula argilosa influencia diversas propriedades das membranas. O acréscimo de Sep nas membranas provoca uma sinergia com a Pani e eleva a quantidade de poros presentes nas membranas, melhora o caráter hidrofílico, aumenta consideravelmente a condutividade elétrica do material, além de pôr fim aumentar a atividade anti-incrustante das amostras diante ao teste de *fouling*.

Capítulo 4-Conclusão geral

1- Conclusão geral

Até o presente momento não é de conhecimento nenhum estudo de uma Membrana de Matriz Mista contendo poliétersulfona, polianilina e sepiolita. O que confere a este projeto uma inovação tecnológica.

O polímero condutor foi obtido após a destilação seguida do processo de polimerização da Pani, a redopagem deste material foi realizada com ácido dodecilbenzosulfônico, assim obteve-se um polímero com boa e ajustável condutividade e boa solubilidade facilitando então seu processamento. A obtenção da Pani foi confirmada pelas bandas características na espectroscopia de infravermelho para confirmar a conversão de Pani-SE em Pani-BE e a espectroscopia na região do ultravioleta foi realizada para confirmar a eficácia da dopagem do polímero condutor.

As membranas condutoras foram produzidas com PES e Pani em diversas concentrações sendo que tais membranas tiveram um maior caráter hidrofílico confirmado tanto pela diminuição dos valores de ângulo de contato quanto pelo aumento do grau de intumescimento, além disso foi possível conferir que a adição de um polímero condutor a um polímero matriz acaba por conferir a membrana uma maior quantidade de poros e com diâmetros variados.

Após o teste de *fouling*, a membrana contendo 0,2% de Pani foi selecionada como a melhor membrana com atividade anti-incrustante, devido a esta possuir a menor concentração de albumina bovina na solução, para esta membrana a concentração de BSA foi de $0,20 \mu\text{mol.L}^{-1}$ um resultado excelente se comparado com a membrana de controle que possuía $1,54 \mu\text{mol.L}^{-1}$ do agente incrustante, esse resultado pode ser relacionado a maior quantidade e distribuição de poros pela membrana.

As membranas de Matriz Mista (MMM) foram caracterizadas pela espectroscopia de infravermelho, a qual não pode validar a presença de ligações químicas entre o polímero matriz, PES, e os outros componentes, porém a

presença da Pani foi confirmada por espectroscopia na região do ultravioleta pelo método de reflectância atenuada, essa confirmação foi devido ao aparecimento da banda em torno de 600 nm que se refere a presença de pôlarons, logo, a presença de polímero condutor na amostra.

A morfologia das membranas foi estudada pela microscopia eletrônica de varredura a que constatou que a adição de polímero condutor aumenta a quantidade de poros com diâmetros variados os quais ficam limitados em certas regiões da membrana, com a adição da sepiolita ocorre uma maior quantidade de poros além de estarem mais distribuídos pelas membranas, o diâmetro dos poros não se desviam do valor encontrado para a membrana de Pani 0,2% (0,34 μm), os valores dos diâmetros médios das MMM's foi de 0,49; 0,37; 0,64 μm , para as amostras Pani.Sep 1,0%; Pani.Sep 3,0%; Pani.Sep 5,0%; respectivamente.

O estudo térmico das membranas mostrou que a adição de apenas a sepiolita aumenta a temperatura de degradação das membranas de 410°C, para a membrana de controle, para 450°C para as membranas contendo Sep. Porém, quando houve a adição de argilomineral e do polímero condutor na mesma amostra notou-se que a temperatura de degradação não sofre uma diferença significativa.

As membranas produzidas tiveram ótimos resultados quando se trata de hidroflicidade, a sinergia dos materiais também provocou um aumento na condutividade das membranas e diminuição no ângulo de contato. As MMM's tiveram os maiores grau de intumescimento dentre todas as amostras produzidas ao longo do projeto, com valor médio de 370% de intumescimento para a membrana contendo 0,2% de Pani e 5% de Sep, essa mesma membrana também teve o menor grau de Ângulo de contato, conferindo a esta membrana uma maior hidroflicidade, isso é verificado pela análise do fluxo de água.

Por fim, para estudar a capacidade *antifouling* das membranas estas foram submetidas ao teste de fluxo de água e de rejeição de BSA, o agente incrustante. Foi verificado que a membrana contendo apenas Pani teve um aumento no fluxo de água e uma maior rejeição de BSA. O resultado se torna ainda melhor quando adicionado a sepiolita, o qual influencia diretamente o fluxo de água que tende a aumentar com o aumento no percentual de sepiolita. Já no que se refere a rejeição de BSA a membrana Pani.Sep 1% teve o melhor resultado uma vez que esta rejeitou 99,76% do agente incrustante.

Portanto, os resultados obtidos mostram que as MMM's produzidas possuem uma aplicabilidade promissora nos estudos de atividade *antifouling*, visto que a problemática de acesso e disponibilidade de recursos hídricos seguros está cada vez mais iminente e crescente.

Capítulo 5 – Referências Bibliográficas

1- Referências bibliográficas

- ASAWAFTAH, N. et al., **A comprehensive review on membrane fouling mathematical modelling, prediction, diagnosis, and mitigation.** Water (Switzerland) MDPI AG, 1 maio 2021.
- ALKAN, M et al., FTIR and zeta potencial measurements of sepiolite treated with some organosilanes. *Microporous and Mesoporous Materials*. V. 84, p. 75-83, 2005.
- AOUADA, F. A. et al., Correlação entre parâmetros da cinética de intumescimento com características estruturais e hidrofílicas de hidrogéis de poli(acrilamida e metil celulose). **Quim. Nova**, v. 32, n. 6, p. 1482-1490, 2009.
- BRUM, F. J. et al. Membranas condutoras de prótons a partir de copolímeros estirênicos sulfonados. Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2008.
- BURUGA, K. et al. A review on functional polymer-clay based nanocomposite membranes for treatment of water. **Journal of Hazardous Materials**, v. 379, 5 nov. 2019.
- CAMPOS, M. et al., Investigations of the electrical conduction mechanisms of polyaniline-DBSA/poly (acrylonitrile-butadiene styrene) blends. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 131, n. 17, p. 8585-8592, 5 ago. 2014.
- CANEVAROLO JÚNIOR, S. V. Técnicas de caracterização de polímeros. São Paulo: Artliber Editora, 2004. p. 263-284
- CARVALHO, T. C. et al. Membranas de poli(étersulfona)/argila e sua permeabilidade à água. **Revista Matéria**, v. 22, n. 2, 2017.
- CHOUDHURY, A., BHOWMICK, A. K., ONG, C. Novel role of polymer-solvent and clay-solvent interaction parameters on the thermal, mechanical and optical properties of polymer nanocomposites. **Polymer**, v. 50, p. 201-210, 2009.
- COSTA, J. A. et al. Membranas Poliméricas, p. 233-274. **Nanotecnologia Aplicada a Polímeros**. São Paulo: Blucher, 2022. ISBN:9786555502527, DOI 10.5151/9786555502527-07.
- CRISTOVAN, F. H. **Preparação e caracterização de blendas de PANI/ABS**. Tese de Doutorado – São Carlos: Universidade Federal de São Carlos, 2009.
- CRISTOVAN, F. H., PEREIRA, E. C. Polymeric varistor based on PANI/ABS composite. **Synthetic Metals**, v. 161, n. 17-18, p. 2041-2044, set. 2011.
- DUDCHENKO, A. V. et al. Organic fouling inhibition on electrically conducting carbon nanotube-polyvinyl alcohol composite ultrafiltration membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 468, p. 1-10, 15 out. 2014.

DYARTANTI, E. R. et al. Ionic conductivity and cycling stability improvement of PVDF/nano-clay using PVP as polymer electrolyte membranes for LiFePo₄ batteries. **Membranes**, v. 8, n. 3, 1 jul. 2018.

FAEZ, R. et al. Propriedades Condutores. **Revista Química Nova na Escola**, n. 11, p. 13-18, 2000.

FERREIRA, R. S. B. et al. Modificação da Morfologia de membrana de poliétersulfona a partir da presença de argila montmorilonita. **Revista eletrônica de Materiais e Processos**, n. 11, p. 171-178, 2016.

FERREIRA, R. S. B. et al. Coagulation bath in the production of membranes of nanocomposites polyamide 6/Clay. **Materials Research**, v. 20, n. 1, p. 117-125, 2017.

FFIGUEIRESO, L. M. M. **A universalização do acesso a água no Brasil não pode ser alcançada sem garantia da segurança hídrica**. Dissertação de Mestrado- São Paulo: Fundação Getúlio Vargas, 2020.

FILHO, J. F. **Polímeros semicondutores – uma breve introdução ao assunto**. Trabalho de conclusão de curso – Sorocaba: Universidade Federal de São Carlos, 2020.

GHIGGI, F. F. **Preparo e caracterização de membranas de ultrafiltração de poliétersulfona/ftaloil-quitosana com propriedade antifouling**. Dissertação de Mestrado – Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2014.

Goulart, B. H. F., **Síntese e caracterização da polianilina por diferentes métodos**. Trabalho de conclusão de curso – Londrina: Universidade Tecnológica do Paraná, 2019.

HAMID, Y. et al. **Sepiolite clay: A review of its applications to immobilize toxic metals in contaminated soils and its implications in soil-plant system**. **Environmental Technology and Innovation**. Elsevier B. V., 1 ago. 2021.

HERRERA-ALONSO, J. M. et al. Polymer/clay nanocomposites as VOC barrier materials and coatings. **Polymer**, v. 50, n. 24, p. 5744-5748, 16 nov. 2009.

KHAN, Z. I. et al. **Mechanical and thermal properties of sepiolite strengthened thermoplastic polymer nanocomposites: A comprehensive review**. Alexandria Engineering Journal Elsevier B.V., 1 fev. 2022.

KHALIL, A. M.; KENAWY, S. H. Hybrid membranes based on clay-polymer for removing methylene blue from water. **Acta Chimica Slovenica**, v. 67, n. 1, p. 96-104, 20 mar. 2020.

LOBO, F. O Brasil precisa priorizar seu recurso mais precioso: a água – Centro de Pesquisa em Ciência, Tecnologia e Sociedade. Disponível em: <<https://ipea.gov.br/cts/pt/central-de-conteudo/noticias/noticias/300-o-brasil-precisa-priorizar-seu-recurso-mais-precioso-a-agua>>. Acesso em: 29 jun. 2023.

LUO, Y. et al. Preparation, characterization and performance of paraffin/sepiolite composite as novel shape-stabilized phase change materials for thermal energy storage. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 231, 1 out. 2021.

MACKENZIE. **Crise hídrico no Brasil: as quais são as causas e os impactos?** Disponível em: <<https://blog.mackenzie.br/vestibular/atualidades/crise-hidrica-no-brasil-quais-sao-as-causas-e-os-impactos/>>. Acesso em: 21 jun. 2023.

MCVERRY, B. T. et al. Fabrication of low-fouling ultrafiltration membranes using a hydrophilic, self-doping polyaniline additive. **Chemistry of Materials**, v. 25, n. 18, p. 3597-3602, 24 set. 2013.

MEDEIROS, V. DA N. **Desenvolvimento de membranas de poliétersulfona por inversão de fases**. Tese de Doutorado- Campina Grande: Universidade Federal de Campo Grande, 18 ago. 2016.

MÜLLER, F. et al. Desenvolvimento de membranas e filmes autossuportados a partir de polianilina: Síntese, caracterização e aplicação. **Polímeros**, v.21, n. 4, p. 259-264, 19 dez. 2011.

NAGAR H> et al. Surface modification of sulfonated polyethersulfone membrane with polyaniline nanoparticles for application in direct methanol fuel cell. **Renewable Energy**, v. 146, p.1262-1277, 10 jul. 2019.

NEPOMUCENO, N. et al. Síntese e caracterização de nanocompósitos de polianilina/nanofibras de celulose (pani/cnf). **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 13, n. 3, p. 177-183, 2018.

OTTO, C. et al. Solvente-Free preparation of electrically conductive polyetherimide membranes using carbon nanotubes. **Macromolecular Materials and engineering**, v. 300, n. 12, p. 1246-1256, 1 dez. 2015.

PARANHOS, C. M. et al. Preparo e caracterização de membranas poliméricas de matriz mista nanocompósito baseadas em policarbonato. 10º Congresso Brasileiro de Polímero. **Anais**. Foz do Iguaçu. Out, 2009

PEREIRA, J. S. Balanço patrimonial dos recursos hídricos: a situação das regiões hidrográficas do Brasil. **Águas Subterrâneas**, v. 33, n. 1, p. 68-75, 6 mar. 2019.

PIAIA, A. **Síntese e caracterização de membrana condutiva para tratamento de água e efluentes**. Dissertação de Mestrado – São Paulo: Universidade de São Paulo, 2017.

PRIMO, C. C. et al. **Insegurança hídrica no Brasil**. 19º Congresso Nacional de Meio Ambiente. **Anais**. Poços de Caldas: Meio Ambiente, 22 set. 2022.

PUCCA, P. T. P. **Produção e caracterização de membranas de microfiltração e ultrafiltração pelo método de inversão de fases, utilizando polisulfona como matéria-prima**. Dissertação de Mestrado – São Paulo: Universidade de São Paulo, 8 out. 2010.

RAMANI, V.; KUNZ, H.R.; FENTON, J. M. Investigation of Nafion®/HPA composite membranes for high temperature/low relative humidity PEMFC operation. **Journal of Membrane Science**, v. 232, n. 1-2, p. 31-44, 15 mar. 2004.

ROEDER, J. et al. Mixed conductive blends of SPEEK/PANI. **Solid State Ionics**, v. 176, n. 15-16, p. 1411-1417, 12 maio 2005.

RONG, G; ZHOU, D.; PANG, J. Preparation of high-performance antifouling polyphenylsulfone ultrafiltration membrane by the addition of sulfonated polyaniline. **Journal of Polymer Research**, v. 25, n. 66, p. 1-9, 1 mar. 2018.

RUIZ, A. I; RUIZ-GARCÍA, C.; RUIZ-HITZKY, E. From old to new inorganic materials for advanced applications: The paradigmatic example of the sepiolite clay mineral. **Applied Clay Science**, v. 235, 1 abr. 2023.

VALE, R. DA S. **Estudos do método de obtenção de membranas assimétricas de poliétersulfona contendo complexos de polieletrólitos**. Tese de Doutorado-São Carlos: Universidade Federal de São Carlos, 2020.

WANG, K. et al. Development of polyaniline conductive membrane for electrically enhanced membrane fouling mitigation. **Journal of Membrane Science**, v. 570-571, p. 371-379, 15 jan. 2019.

XU, L. L. et al. Electrically responsive ultrafiltration polyaniline membrane to solve fouling under applied potential. **Journal of membrane science**, v. 572, p. 442-452, 15 de fev. 2019

ZENI, M. et al. Preparation and characterization of polymeric membranes from blended polysulfone/polyurethane. **Polímeros**, v. 21, n. 3, p. 229-232, 10 dez. 2011.

ZHANG, R. et al. Antifouling membranes for sustainable water purification: strategies and mechanisms. **Chemical Society Reviews**, v. 45, n. 21, p. 5888-5924, 5 ago 2016a.

ZHANG, R. et al. Antifouling membranes for sustainable water purification: strategies and mechanisms. **Chemical Society Reviews**. Royal Society of Chemistry, 7 nov. 2016b.

ZHAO, S. et al. Antifouling and antibacterial behavior of polyethersulfone membrane incorporating polyaniline@silver nanocomposites. **Environmental Science: Water Research and Technology**, v. 3, n. 4, p. 710-719, 1 jul. 2017

