

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação Em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais
PPGE3M

Fernanda Harnnecker

**PREPARAÇÃO DE MEMBRANAS DE POLISULFONA (PSU) PELA TÉCNICA DE
INVERSÃO DE FASES UTILIZANDO A CINZA VOLANTE DO CARVÃO COMO
FORMADOR DE PORO**

Porto Alegre

2023

Fernanda Harnnecker

**PREPARAÇÃO DE MEMBRANAS DE POLISULFONA (PSU) PELA TÉCNICA DE
INVERSÃO DE FASES UTILIZANDO A CINZA VOLANTE DO CARVÃO COMO
FORMADOR DE PORO**

Trabalho realizado no Departamento de Materiais da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia. Área de Concentração: Ciência e Tecnologia de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Orientador: Carlos Arthur Ferreira

Porto Alegre

2023

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do título de Mestre em Engenharia, área de concentração de Ciência e Tecnologia dos Materiais e aprovada em sua forma final, pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientador: Carlos Arthur Ferreira

Banca Examinadora:

Denise Maria Lenz

Franciéli Müller

Tatiane Benvenuti

Prof. Rodrigo de Lemos Peroni

Coordenador do PPGE3M

*Na Natureza nada se cria,
nada se perde,
tudo se transforma".*
Lavoisier

DEDICATÓRIA

À minha família,
pelo seu amor incondicional.

AGRADECIMENTOS

O meu reconhecimento, a todos que participaram direta ou indiretamente na elaboração deste trabalho.

Principalmente ao professor Dr. Carlos Arthur Ferreira e o Dr. Alexandre Giacobbo pela dedicação e orientação deste trabalho.

À aluna de iniciação científica Helena Ferreira e aos colegas do LACOR-UFRGS. Palavras de agradecimento são ínfimas para retribuir a ajuda fornecida por estas pessoas.

As minhas filhas Nicole e Luiza pela motivação para superar todos os desafios, sem elas nada disso teria acontecido.

Ao meu marido, Rafael Augusto Wecker, por todo o seu apoio e por estar sempre ao meu lado nos momentos mais difíceis.

TRABALHOS PUBLICADOS

- Fernanda Harnnecker, Helena Ferreira, Alexandre Giacobbo e Carlos Arthur Ferreira: Modificação de Membranas de Polisulfona (PSU) com cinza volante de carvão (*Fly Ash*) sinalizada com viniltrietoxissilano (VTES). 24º CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS-CBCIMAT, Águas de Lindóia, novembro de 2022.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	17
2. OBJETIVO	19
2.1. Objetivo Geral	19
2.2. Objetivos Específicos	19
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
3.1. Evolução das Membranas no Processo de Separação por Fase (PSM)	20
3.2. Morfologia	21
3.3. Preparo de Membranas Poliméricas	23
3.3.1. Técnica de Inversão de Fases	23
3.3.1.1. Precipitação térmica	25
3.3.1.2. Precipitação por evaporação de solvente	25
3.3.1.3. Precipitação pela presença de vapores de não-solvente	26
3.3.1.4. Precipitação por imersão	26
3.4. Materiais para Membranas	28
3.4.1. Polisulfona (PSU)	28
3.4.2. Polivinilpirrolidona (PVP)	30
3.4.3. Agente de Acoplamento - Viniltrietoxissilano (VTES)	31
3.4.4. Cinza Volante do Carvão (<i>Fly Ash</i>)	32
3.4.5. Classificação das Membranas Quanto ao Tamanho de Poro	33
3.4.6. Tipos de Filtração	34
3.4.7. Características das Membranas	35
3.4.7.1. Espessura	36
3.4.7.2. Porosidade	36
3.4.7.3. Seletividade	37
3.4.7.4. Permeabilidade	38
4. EXPERIMENTAL	40
4.1. Componentes das Membranas	40
4.2. Métodos	40
4.2.1. Difração de Raio X (DRX)	40
4.2.2. Preparo da Solução de Viniltrietoxissilano (VTES)	40

4.2.3. Preparo das Membranas Poliméricas.....	41
4.2.4. Instalação e Limpeza do Equipamento para Realização dos Ensaios de Filtração	41
4.2.5. Operação da PAM – Membranas Seletivas	44
4.2.6. Compactação das Membranas.....	45
4.2.7. Permeabilidade Hidráulica	45
4.2.8. Molecular <i>Weight Cut-Off</i> – Limite de Retenção (MWCO) ou Massa Molecular de Corte	46
4.2.9. Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	48
4.2.10. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	48
4.2.11. Teor de Água em Equilíbrio - <i>Equilibrium Water Content</i> (EWC)	48
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	50
5.1. Caracterização da Cinza Volante de Carvão por Difração de Raio X	50
5.2. Caracterização das Membranas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	50
5.3. Caracterização das Membranas por Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	56
5.4. Permeabilidade Hidráulica e Teor de Água em Equilíbrio - <i>Equilibrium Water Content</i> (EWC)	57
5.5. Limite de Retenção - Molecular <i>Weight Cut-Off</i> (MWCO).....	60
6. CONCLUSÕES	62
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	64
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	65

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Classificação das membranas quanto à morfologia.....	22
Figura 2: Esquema da morfologia da seção transversal de diferentes membranas..	23
Figura 3: Processos envolvidos na formação de membranas por inversão de fases	24
Figura 4: Etapas envolvidas na preparação de membrana por imersão em banho de não-solvente.....	26
Figura 5: Ilustração esquemática do caminho de composições de uma solução polimérica espalhada em uma placa de vidro após a imersão em banho de não-solvente no processo de formação de membranas: t – topo (camada seletiva); f – fundo (em contato com a placa de vidro)	28
Figura 6: Estrutura química da Polissulfona.....	29
Figura 7: Estrutura Química do PVP	30
Figura 8: Representação esquemática da filtração frontal e tangencial. Filtração frontal (FF), filtração tangencial (FT), membrana (M), suspensão (S) e permeado (P).....	35
Figura 9: Desenho esquemático de uma membrana inorgânica com multicamadas	36
Figura 10: Equipamento de filtração de bancada fabricado pela PAM – Membranas Seletivas.....	42
Figura 11: Representação esquemática do equipamento PAM. 1- Tanque de Alimentação, 2- Trocador de calor acoplado a um banho ultra termostático, 3- Válvula esfera, 4- Bomba de diafragma, 5- Válvula de by-pass, 6- Manômetro, 7- Membrana, 8- Célula de permeação, 9- Saída do permeado, 10- Válvula reguladora de pressão, 11- Rotâmetro	43
Figura 12: Exemplo de determinação da MWCO das membranas. (♦) coeficiente de rejeição, (◦) representação $\log (f/(1-f))$	47
Figura 13: Difratoograma da cinza volante. Velocidade angular de $0,05^\circ/\text{s}$ e ângulos de Bragg (2θ) variando de 5° a 75°	50
Figura 14: Morfologia da membrana PSU1-PVP. a) Seção transversal e b) Superfície	52
Figura 15: Morfologia da membrana PSU2-CS. a) Seção transversal e b) Superfície	52
Figura 16: Morfologia da membrana PSU3-C. a) Seção Transversal e b) Superfície	52

Figura 17: Espectros das membranas e PSU	56
Figura 18: Permeabilidade hidráulica das membranas	58
Figura 19: Teor de água em equilíbrio das membranas.....	59

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Classificação das membranas quanto ao tamanho do poro.....	34
Tabela 2: Denotação das membranas e suas respectivas composições	41
Tabela 3: Banda com modos vibratórios atribuídos ao espectro de FTIR das membranas de PSU e do PSU.....	56
Tabela 4: Permeabilidade Hidráulica, MWCO e EWC das membranas	61

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

CA	Acetato de Celulose
EWC	<i>Equilibrium Water Content</i>
DMAc	N, N - Dimetil Acetamida
DMF	N,N- Dimetilformamida
DRX	Difração de Raio X
FLY ASH	Cinza Volante do Carvão Mineral
HEMA	2-hidroxi-etil metacrilato
Jp	Fluxo de Permeado L.m ⁻² .h ⁻¹
Lp	Permeabilidade Hidráulica L.m ⁻² .h ⁻¹ .bar ⁻¹
MCM-41	Sílica Mesoporosa
MF	Microfiltração
MMM	Membrana de Matriz Mista
Mn	Massa Molecular Numérica Média
MULITA	3Al ₂ O ₃ .2SiO ₂
Mw	Massa Molar Ponderal Média
MWCO	Molecular Weight Cut-Off – Limite de Retenção
NF	Nanofiltração
NMP	N-Metil-Pirrolidona
MF	Microfiltração
ODS	Objetivo de Desenvolvimento Sustentável
ONU	Organização de Nações Unidas
PAN	Poliacrilonitrila
PEG	Poli(etilenoglicol)
PERS -RS	Plano Estadual de Resíduos Sólidos do Rio Grande do Sul
PEO	Poli(óxido de etileno)
PGRS	Plano de Gerenciamento de Resíduos Sólidos
PES	Polietersulfona
PSM	Processo Separação por Membranas
PSU	Polisulfona
PTM	Pressão Transmembrana [bar]

PVA	Poli(álcool vinílico)
PVDF	Poli (fluoreto de vinilideno)
PVP	Polivinilpirrolidona
RO	Osmose Reversa
RSI	Resíduo Sólido Industrial
TITÂNIA	TiO ₂
VTES	Viniltrietoxissilano
UF	Ultrafiltração

RESUMO

As usinas termelétricas movidas a carvão mineral geram toneladas de resíduos provenientes da combustão, entre eles as cinzas volantes. Neste trabalho, foi investigada a utilização de cinzas volantes de carvão, com e sem tratamento com viniltrietoxissilano (VTES), como aditivo formador de poros em membranas poliméricas, substituindo a polivinilpirrolidona (PVP), aditivo de grande importância comercial. Através do método de inversão de fases, foram preparadas três membranas à base de polisulfona (PSU). As membranas foram caracterizadas por espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Foi realizada a compactação e a posterior caracterização das membranas quanto à permeabilidade hidráulica e molecular, *weight cut-off* (massa molecular de corte), sendo as três classificadas como membranas de ultrafiltração (UF). A membrana com cinza volante de carvão com tratamento com VTES apresentou permeabilidade hidráulica de 154 L/m².h.bar; a membrana sem o tratamento apresentou 148 L/m².h.bar enquanto a membrana com PVP apresentou uma permeabilidade hidráulica de 340 L/m².h.bar. Esta diferença pode indicar que, possivelmente, a membrana com PVP tem tamanho de poro maior e/ou maior porosidade, o que, foi possível verificar no ensaio de teor de água em equilíbrio - *equilibrium water content* (EWC). A análise por FTIR identificou as bandas características da PSU, PVP e cinzas volantes de carvão, e as diferentes morfologias apresentadas pelas membranas foram caracterizadas por MEV. O estudo realizado indicou ser viável a utilização de cinzas volantes como aditivo formador de poros em membranas de PSU, sendo esta, uma estratégia importante para valorização deste subproduto, promovendo a economia circular.

ABSTRACT

The coal-fired thermoelectric power plants generate tons of waste from combustion, including fly ash. In this work, the use of coal fly ash was investigated, with and without vinyltriethoxysilane (VTES), as a pore-forming additive in polymeric membranes, replacing polyvinylpyrrolidone (PVP), an additive of great commercial importance. Using the phase inversion method, three membranes based on polysulfone (PSU) were prepared. The membranes were characterized by Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) and scanning electron microscopy (SEM). Compaction and subsequent characterization in terms of hydraulic permeability and molecular weight cut-off were performed on the membranes, and the three were classified as ultrafiltration membranes. Membranes with coal fly ash and the treated ones with vinyltriethoxysilane showed hydraulic permeability of 154 L/m².h.bar and 148 L/m².h.bar the sample without the treatment. The membrane with PVP presented a hydraulic permeability of 340 L/m².h.bar, this difference indicates that possibly it has larger pores or a higher porosity, where it was possible to verify in the test of de equilibrium water content (EWC). By FTIR analysis, it was possible to identify the characteristic bands of PSU, PVP and coal fly ash, and by SEM it was possible to verify the different morphologies presented by the membranes. The study indicated that it is possible to use fly ash as a pore-forming additive in PSU membranes, which is an important strategy for valuing this by-product, promoting the circular economy.

1. INTRODUÇÃO

Em setembro de 2015, a Organização das Nações Unidas reuniu-se com os governantes e chefes de Estado do mundo e adotou a Agenda 2030 para o Desenvolvimento Sustentável, a qual inclui 17 objetivos de desenvolvimento que devem ser implementados por todos os países até 2030. Um dos quais tem a finalidade de reduzir substancialmente a geração de resíduos por meio da prevenção, redução, reciclagem e reuso (PNUD, 2019). Por isso, é necessária a busca por alternativas para utilização de resíduos provenientes de diferentes processos industriais, que têm sido objeto de pesquisa em diversas instituições, sejam elas públicas ou privadas. O Plano Nacional de Resíduos Sólidos, em seu artigo 13, define os resíduos sólidos industriais (RSI) como aqueles gerados em processos produtivos e instalações industriais (PERS- RS, 2015 -2034).

As usinas termelétricas movidas a carvão mineral representam 7,23% de geração de energia no estado do Rio Grande do Sul (SIGA, 2022), produzindo toneladas de resíduos advindos do processo de combustão do carvão mineral, como as cinzas volantes. Com a crise hídrica, a geração de energia termelétrica aumentou em 2020, ocasionando também um aumento na geração de resíduos nas termelétricas. Atualmente, as cinzas volantes têm sido utilizadas como matéria-prima na fabricação de cimento Portland. No entanto, esse produto não é capaz de absorver todo o volume do resíduo gerado nas termelétricas (ELIAS, BORGUETTI E SOUZA, 2021). Aproximadamente 30% da cinza leve gerada é comercializada (ROHDE, 2016) e por isso, é necessário que se pesquise outras formas de usar esse resíduo, por exemplo, em membranas poliméricas.

A fim de evitar o descarte inadequado de cinzas volantes, pesquisas recentes estão focadas em sua máxima utilização em algumas tecnologias inovadoras, e a tecnologia de separação por membrana é uma dessas áreas de interesse. A filtração por membrana é uma alternativa eficiente para vários processos de separação, pois oferece inúmeras vantagens. A filtração por membrana é uma tecnologia limpa com uso zero de produtos químicos e é bastante acessível com baixo custo de capital (GOSWAMI, 2022).

Considerando a transição de economia linear para circular e a Lei 15047 de 29/11/2017, que estabelece projetos de aproveitamento das cinzas geradas na

queima do carvão mineral, este trabalho tem como objetivo utilizar as cinzas volantes do carvão como aditivo formador de poro através da incorporação em membranas poliméricas à base de polisulfona (PSU). Além disso, o uso de cinzas volantes na fabricação de membranas é atraente como um processo de conversão de resíduos em um material valioso que pode ainda ser utilizado para purificar água contaminada (GOSWAMI, 2022). Membranas formadas pela mistura de materiais orgânicos e inorgânicos são interessantes para produzir novos materiais com propriedades novas ou aprimoradas, como alta permeabilidade, boa hidrofiliçidade e excelente resistência à incrustação em comparação com membranas orgânicas ou inorgânicas simples (YANG *et al*, 2006).

2. OBJETIVO

2.1. Objetivo Geral

Este trabalho tem como objetivo estudar a utilização de cinzas volantes resultantes da queima do carvão em termelétricas como aditivo formador de poros através da incorporação em membranas poliméricas à base de polisulfona (PSU).

2.2. Objetivos Específicos

Preparar as membranas poliméricas através da técnica de inversão de fases.

Caracterizar as membranas preparadas no laboratório através da permeabilidade hidráulica, molecular *weight cut-off* – limite de retenção (MWCO), espectroscopia na região do infravermelho e teor de água em equilíbrio (EWC).

Classificar as membranas preparadas no laboratório quanto ao tamanho do poro.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O texto discorre sobre a história e evolução das membranas, que podem ser classificadas em densas e porosas com base na estrutura da camada seletiva e no mecanismo de transporte de massa. Além disso, é explicada a técnica de inversão de fase utilizada para preparar membranas isotrópicas e anisotrópicas. A revisão aborda também a classificação de membranas com base no tamanho do poro e descreve dois tipos de processos de filtração de membranas: frontal e tangencial. Por fim, destaca-se o fenômeno de *fouling* que afeta os processos de filtração tangencial e sua prevenção, além de abordar as principais características das membranas e como afetam o processo de filtração.

3.1. Evolução das Membranas no Processo de Separação por Fase (PSM)

A membrana é uma barreira que separa duas fases e limita o transporte de componentes presentes nas fases. O estudo das membranas teve início em 1748, quando o abade francês Nollet emergiu um copo de destilado de vinho em água vedado com uma membrana de origem animal (bexiga) e observou suas características de permeabilidade e seletividade. (HABERT, BORGES & NOBREGA, 2006, p.9). Na década de 50, os Estados Unidos investiram em projetos de pesquisa para a dessalinização das águas por meio de sistemas de osmose reversa HABERT, BORGES & NOBREGA, 2006, p.10). Na década de 60, Loeb e Sourirajan aperfeiçoaram uma técnica para o preparo de membranas que aumentava o fluxo permeado de água, mantendo elevada a retenção de sais. Isso gerou interesse na área, pois melhorar a seletividade e reduzir a resistência ao transporte das espécies permeantes poderia tornar os processos de separação por membranas mais competitivos que os processos de separação tradicionais (TSENG et al, 2022). As membranas desenvolvidas por Loeb e Sourirajan possuíam poros maiores em sua seção transversal em comparação com outras técnicas (HABERT, BORGES & NOBREGA, 2006, p.9). A partir da década de 70, as membranas sintéticas foram aprimoradas para obter características únicas de seletividade e permeabilidade, semelhantes às membranas naturais (HABERT, BORGES & NOBREGA, 2006, p.9).

Na década de 80, a nanofiltração começou a ser instalada em escala comercial para a remoção de dureza de águas subterrâneas nos Estados Unidos e na Noruega, e as membranas de microfiltração e ultrafiltração foram lançadas no mercado para a produção de água potável em grande escala (MAESTRIO, 2007). Atualmente, os sistemas de membranas estão sendo projetados para substituir sistemas convencionais de tratamento de água em grandes escalas em países desenvolvidos. O contínuo aperfeiçoamento dos sistemas de membranas é um fator importante que viabiliza a construção de sistemas em escalas cada vez maiores (MAESTRIO, 2007).

3.2. Morfologia

As membranas podem ser classificadas em densas e porosas com base na estrutura da sua camada seletiva e no mecanismo de transporte de massa que ocorre através dela. As membranas densas são aquelas em que os componentes do fluido são retidos na camada seletiva da membrana através de um mecanismo de adsorção/dissolução e difusão. Nesse tipo de membrana, os poros da camada seletiva são muito pequenos ou ausentes, de forma que o transporte de massa ocorre principalmente pela difusão através do material polimérico. As membranas porosas são aquelas que possuem uma estrutura com poros, canais ou fendas que permitem o transporte de massa do fluido através da camada seletiva. Nesse caso, o transporte de massa ocorre predominantemente pela convecção do fluido através dos poros da camada seletiva, em vez de ocorrer por difusão no material da membrana. As membranas porosas são frequentemente usadas em processos de filtração, microfiltração, ultrafiltração e osmose reversa (MULDER, M. 2012). Quando uma membrana apresentar uma parte densa e uma parte porosa, se faz necessário estender a classificação considerando o tipo de transporte e a característica de sua seção transversal. As membranas podem ser isotrópicas ou anisotrópicas, ou seja, simétricas ou assimétricas que irá depender da variação de densidade ao longo da espessura da membrana (HABERT, BORGES & NOBREGA, 2006, p. 26). A classificação das membranas também deve distinguir o material que constitui as diferentes regiões na seção transversal da membrana, ou seja, o filme superficial denso e a parte porosa. Sendo o mesmo material a membrana é dita integral, caso

contrário denomina-se composta (HABERT, BORGES & NOBREGA, 2006, p. 26). A Figura 1 resume essa classificação.

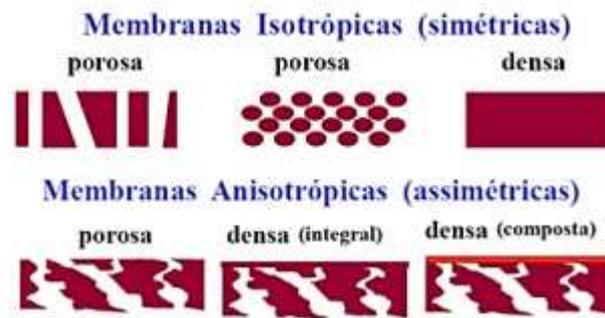


Fonte: Adaptado de FRANÇA, 2022

As membranas isotrópicas são pouco utilizadas devido ao baixo fluxo do permeado associado a altas perdas de carga devido a sua grande espessura, além de ter uma estabilidade relativamente curta pela sua sensibilidade à hidrólise e aos ataques bacterianos. Elas são denominadas de membranas orgânicas de primeira geração. Já as membranas anisotrópicas apresentam boas propriedades mecânicas e proporcionam um melhor fluxo de permeado. Resistem aos ataques químicos e bacterianos, não suportando, porém, altas temperaturas e valores extremos de pH. São membranas normalmente constituídas de um único tipo de polímero e são de segunda geração (MAESTRIO, 2007).

Com o aperfeiçoamento do processo de separação de membranas assimétricas surgiram as membranas de terceira geração que são as membranas compostas. Nesse sistema, a membrana filtrante é depositada na forma de um filme fino sobre a estrutura suporte, que geralmente é uma membrana assimétrica (MAESTRIO, 2007). A Figura 2 ilustra as características das morfológicas mais comuns para membranas.

Figura 2: Esquema da morfologia da seção transversal de diferentes membranas



Fonte: FRANÇA, 2022

3.3. Preparo de Membranas Poliméricas

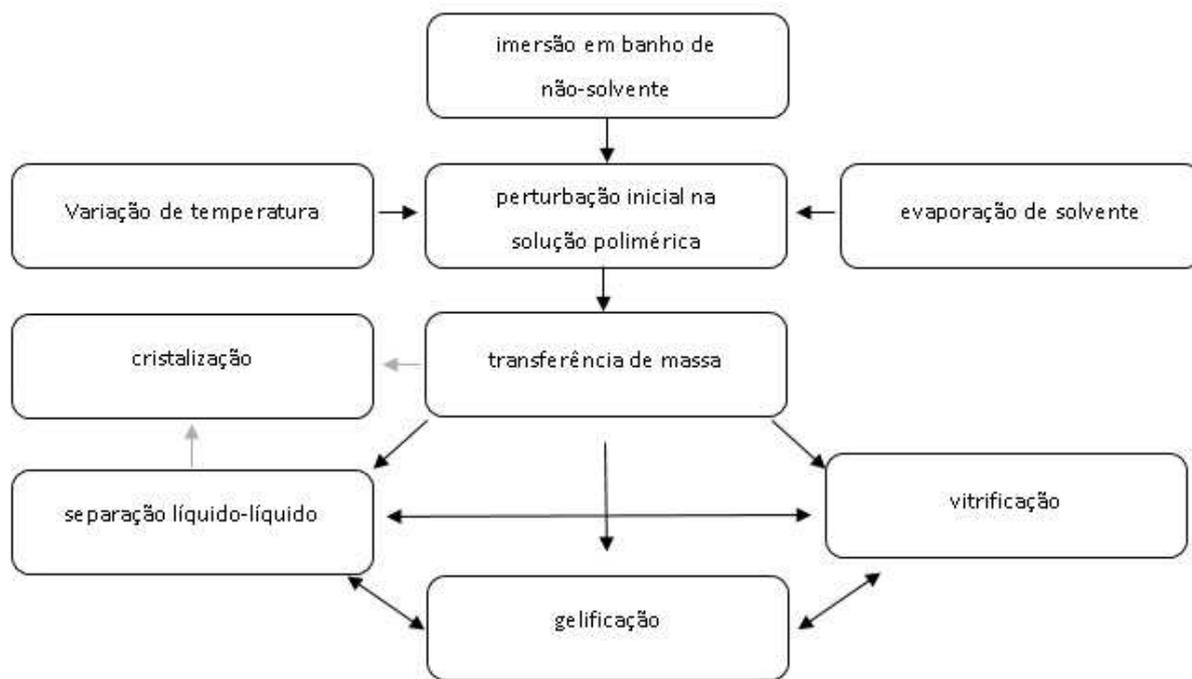
3.3.1. Técnica de Inversão de Fases

A maioria das membranas isotrópicas e anisotrópicas disponíveis comercialmente são produzidas pela técnica de inversão de fases. Essa técnica consiste em dissolver um polímero em um solvente adequado e a solução formada é espalhada formando um filme de espessura uniforme entre 20 a 200 μm . O processo inicia quando ocorre o desequilíbrio da solução polimérica, o que consegue através da indução do estado de supersaturação, pela adição de um outro componente, um não-solvente para o polímero, ou pela mudança da temperatura da solução. A solução, então, torna-se termodinamicamente instável e tende a se separar em pelo menos duas fases líquidas: rica e pobre em polímero (HABERT, BORGES & NOBREGA, 2006, p. 31).

No processo de formação de uma membrana, a fase rica em polímero, responsável pela formação da estrutura da membrana, e a fase pobre em polímero, que forma os poros da membrana. O equilíbrio termodinâmico entre as fases líquidas não é alcançado, o que leva à fixação da estrutura e a formação da membrana. Dependendo da natureza do sistema, podem ocorrer interações físico-químicas entre as cadeias poliméricas, podendo levar à gelificação, ou até mesmo à formação de regiões cristalinas, acelerando a precipitação. A competição destes fenômenos durante a separação de fases resultará na origem de diferentes tipos de membranas.

(HABERT, BORGES & NOBREGA, 2006, p. 32.) Um diagrama esquemático da técnica de preparo de membranas por inversão de fase é apresentado na Figura 3.

Figura 3: Processos envolvidos na formação de membranas por inversão de fases



Fonte: Adaptado de HABERT, BORGES & NOBREGA, 2006

O fenômeno que leva à solidificação do sistema depende do tipo do polímero utilizado. A vitrificação do material, na maioria das vezes, é a principal responsável pela fixação da estrutura da membrana. Este é um processo no qual a viscosidade do sistema aumenta pela redução dos movimentos segmentais do polímero. Este processo evolui até que a viscosidade atinja valores característicos de um sólido (10^{13} Poise), ou seja, o polímero passou para o estado vítreo (HABERT, BORGES & NOBREGA, 2006, p. 32).

Quando se utiliza polímeros semicristalinos para a síntese de membranas existe a possibilidade de ocorrer a cristalização do polímero. Esta transição não depende somente das condições termodinâmicas do sistema, mas também da cinética, uma vez que as moléculas de polímeros necessitam de um certo tempo para se ordenar, devido ao fenômeno de relaxação das cadeias poliméricas (HABERT, BORGES & NOBREGA, 2006, p. 32).

A gelificação pode ser definida como um processo no qual há formação de uma estrutura tridimensional, devido ao aparecimento de interações físico-químicas entre os segmentos de cadeia polimérica e os solutos de baixa massa molar (HABERT, BORGES & NOBREGA, 2006, p. 33).

Dependendo das características do sistema, como a natureza do polímero, do solvente e não-solvente, da presença ou não de aditivos e das condições em que é realizada a precipitação, pode-se controlar o processo, obtendo-se diferentes tipos de morfologia. Desta forma é possível se obter membranas com morfologias adequadas a diferentes aplicações, desde a microfiltração até a separação de gases (HABERT, BORGES & NOBREGA, 2006, p. 33). Habert, Borges & Nobrega (2006) apontam algumas técnicas para induzir a instabilidade do sistema para ocorrer a precipitação das membranas e estão descritas a seguir.

3.3.1.1. Precipitação térmica

Uma solução polimérica é preparada em alta temperatura e então resfriada. Durante a redução de temperatura, a solução pode tornar-se instável, iniciando o processo de separação de fases líquido-líquido. A transferência de massa entre as fases líquidas e a taxa de resfriamento influenciam na morfologia da membrana resultante (HABERT, BORGES & NOBREGA, 2006, p. 33)

3.3.1.2. Precipitação por evaporação de solvente

Nesta técnica utiliza-se uma solução polimérica contendo um não-solvente e um solvente volátil. Sendo o solvente mais volátil que o não-solvente, conforme vai ocorrendo a evaporação do solvente a concentração do polímero na solução aumenta até que a precipitação acontece devido à presença do não-solvente (HABERT, BORGES & NOBREGA, 2006 p. 33).

3.3.1.3. Precipitação pela presença de vapores de não-solvente

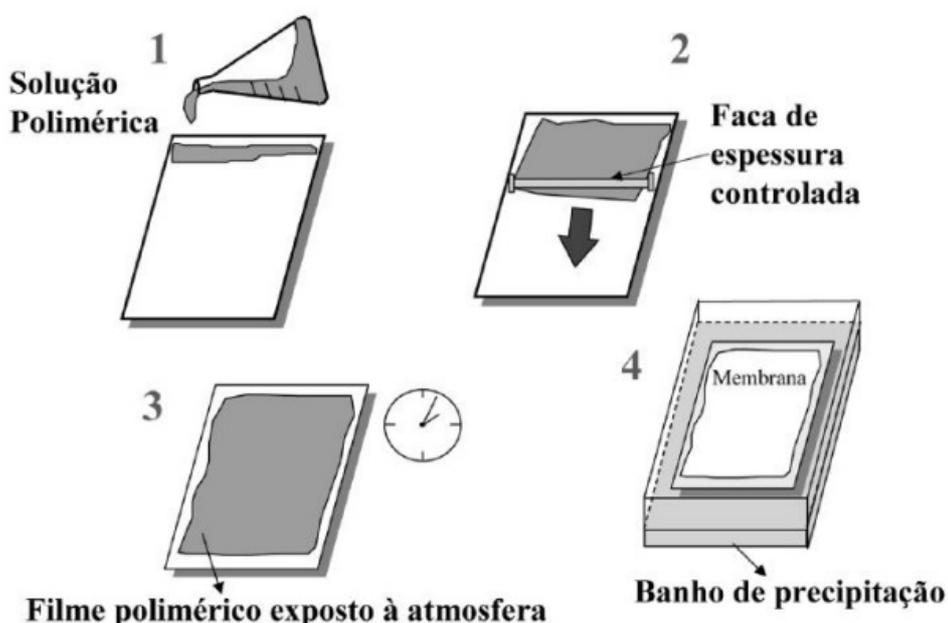
O filme da solução polimérica é exposto a vapores de um não-solvente ao polímero. O vapor irá se difundir pela solução, até que a precipitação ocorra, podendo sintetizar uma membrana microporosa isotrópica (HABERT, BORGES & NOBREGA, 2006, p. 34).

3.3.1.4. Precipitação por imersão

A técnica consiste no preparo da solução polimérica, seu espalhamento sobre uma placa de vidro, controle da evaporação do solvente e posterior precipitação do filme polimérico em um banho de coagulação (GIACOBBO, 2015).

Nesta técnica um filme da solução polimérica é imerso em um banho de precipitação contendo o não-solvente. A solução precipitará devido à difusão do solvente para o banho e do não-solvente para a solução. Dependendo da escolha do solvente e não-solvente, irão ocorrer diferentes variações morfológicas. Na Figura 4 é apresentada uma sequência de etapas envolvidas na formação de membranas por imersão em banho de não-solvente (HABERT, BORGES & NOBREGA, 2006, p.34).

Figura 4: Etapas envolvidas na preparação de membrana por imersão em banho de não-solvente



Fonte: HABERT, BORGES & NOBREGA, 2006

Na inversão de fases por precipitação por imersão há sempre a troca de massa entre o banho de precipitação e a solução polimérica, tendo como força motriz a diferença de potencial químico dos componentes entre o banho e a solução. Uma membrana densa para aplicação de separação de gases pode ser formada dependendo da relação entre os fluxos de solvente e não-solvente, ou seja, a solução polimérica pode ir diretamente para vitrificação não havendo separação de fases líquido-líquido. Caso contrário, será produzida uma membrana contendo poros na superfície aplicável a membranas de microfiltração e ultrafiltração (HABERT, BORGES & NOBREGA, 2006, p.35).

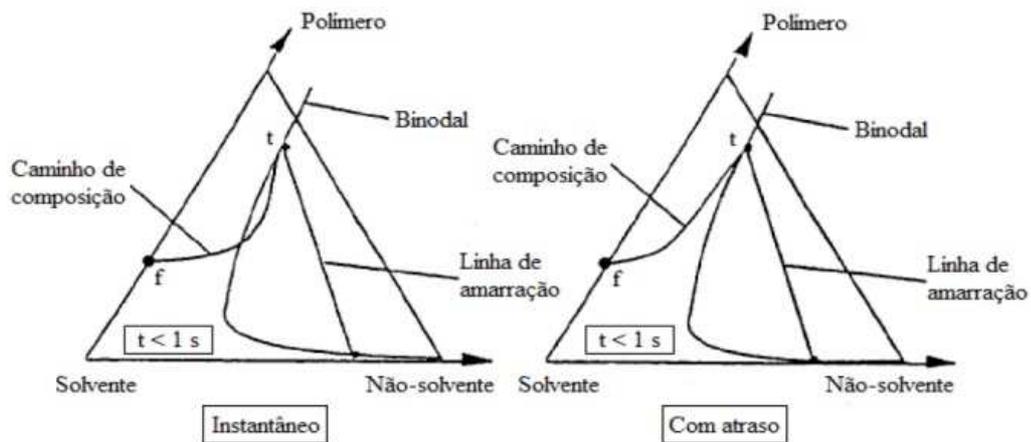
A separação de fases em um sistema multicomponente homogêneo, composto por um sólido (polímero) e um ou mais líquidos (solvente e não-solvente) pode ocorrer de duas maneiras distintas: separação líquido-líquido (L-L) ou separação sólido-líquido (S-L). A separação S-L, ou cristalização, pode exercer influência na formação de membranas especialmente em sistema contendo polímeros semicristalinos, como o Acetato de Celulose (CA) e o PVDF- Poli (fluoreto de vinilideno). A separação L-L ocorre tanto em sistemas contendo polímeros semicristalinos quanto amorfos (NUNES *et al*, 1996).

O processo de formação de uma membrana polimérica pela técnica de inversão de fases é bastante complexo e possui diferentes classificações quanto aos mecanismos que atuam na formação da membrana. A classificação desses mecanismos é realizada de acordo com a natureza da separação de fases entre as espécies envolvidas no sistema e ao tempo necessário para a precipitação do filme polimérico (ZHENG *et al*, 2006).

Cadore (2019) apresentou um esquema ilustrativo com esses dois tipos de mecanismos (instantâneo e com atraso) mostrando o caminho de composição ao longo da espessura do filme após a imersão no banho de não-solvente. O esquema ilustrativo está representado na Figura 5. O início da difusão ocorre no ponto t na interface filme-banho, enquanto o ponto f representa o ponto inferior do filme polimérico que está em contato com a placa de vidro. O mecanismo instantâneo ocorre quando as composições da camada superior (topo) do filme passam pela binodal, fazendo com que a separação L-L ocorra imediatamente após a imersão no banho de não-solvente. No mecanismo com atraso, as composições do topo permanecem por

um tempo na região homogênea, até que atinjam a curva binodal e a separação de fases se forma (CADOIRE, 2019).

Figura 5: Ilustração esquemática do caminho de composições de uma solução polimérica espalhada em uma placa de vidro após a imersão em banho de não-solvente no processo de formação de membranas: t – topo (camada seletiva); f – fundo (em contato com a placa de vidro)



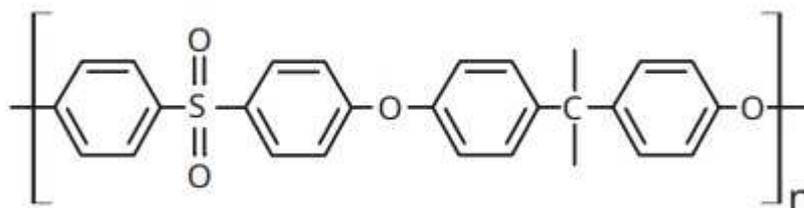
Fonte: CADOIRE, 2019

3.4. Materiais para Membranas

3.4.1. Polissulfona (PSU)

Polissulfona é um dos polímeros mais comuns usados para fazer membranas por processo de inversão de fase. A polissulfona é frequentemente selecionada por causa de sua disponibilidade comercial, facilidade de processamento, características favoráveis de seletividade, permeabilidade e temperatura de transição vítrea, T_g 190°C. Possui boas propriedades mecânicas, térmicas e químicas. A Figura 6 mostra a sua estrutura química (SOLVAY, 2015).

Figura 6: Estrutura química da Polissulfona



Fonte: SOLVAY, 2015

Os solventes mais frequentemente usados para PSU são N- metilpirrolidona, N, N-dimetilacetamida e N,N-dimetilformamida e tetrahidrofurano (SOLVAY, 2015).

Segundo o boletim técnico da Solvay “Solution Processing Guide for Polymer Membranes” (SOLVAY, 2015), os polímeros sulfurados, de uma maneira geral, oferecem uma combinação única de características que permitem sua ampla aplicação nos processos membranares: elevada resistência mecânica e resistência à deformação, estabilidade em uma ampla faixa de pH que vai de 2 a 13, excelente biocompatibilidade e transformação rápida em membranas de MF e UF (fibra oca e membranas planas), oferecendo um alto controle sobre o tamanho do poro e sobre a distribuição de tamanho dos poros. A polissulfona UDEL P-3500 da Solvay apresenta massa molecular numérica média (Mn) de 22×10^3 g/mol e massa molar ponderal média (Mw) variando entre 75 e 81×10^3 g/mol (SOLVAY, 2015).

Os polímeros sulfonados absorvem água, embora sejam hidroliticamente estáveis. Por recomendação do fabricante, a PSU deve ser seca antes de seu uso, pois pode apresentar menor resistência mecânica (SOLVAY, 2015).

Pagidi *et al* (2014) estudaram a natureza hidrofóbica da PSU, que resulta em incrustação na membrana e declínio da permeabilidade. O aumento da hidrofilicidade na superfície da membrana pode aumentar a permeabilidade, inibir gotículas de óleo da adsorção à superfície e diminuir substancialmente a tendência de incrustação da membrana (GEBRESLASE *et al*, 2018).

Yang *et al* (2006) realizaram um estudo para aumentar a hidrofilicidade da membrana de PSU, dividindo os métodos em três grupos:

- (1) mistura com materiais hidrofílicos, tais como polivinilpirrolidona ou alguns minerais, incluindo sílica e dióxido de zircônio (ZrO₂);
- (2) enxertia com monômeros hidrofílicos, como o 2-hidroxi-etil metacrilato (HEMA);

(3) revestimento com polímeros hidrofílicos, como a quitosana.

Entre esses métodos, a mistura com materiais inorgânicos é particularmente interessante devido à sua facilidade de operação e aos resultados satisfatórios obtidos.

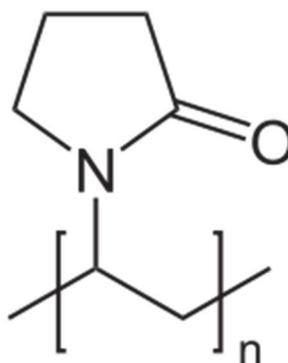
Materiais inorgânicos vêm sendo utilizados como preenchimento em matrizes poliméricas visando reforçar as propriedades dos materiais orgânicos. Adição de carga inorgânica para a produção de membrana polimérica melhora a interconectividade dos poros e o aumento do tempo de vida útil (AERTS, 2000).

Gebreslase *et al* (2018), estudaram várias abordagens para aumentar a hidrofiliabilidade e resistência à incrustação das membranas, tais como, mistura e revestimento resultando em uma membrana menos hidrofóbica e com alta polaridade. Uma superfície de membrana hidrofílica tem baixo ângulo de contato com a água e impede a deposição de substâncias incrustantes.

3.4.2. Polivinilpirrolidona (PVP)

A incorporação de aditivos na solução polimérica é bastante utilizada para modificar a morfologia e as propriedades da membrana, auxiliando na formação de poros e aumentando a interconectividade entre eles, suprimindo a formação de macrovazios, ou até mesmo modificando a hidrofiliabilidade da superfície da membrana. Dentre alguns aditivos, pode-se citar a polivinilpirrolidona (PVP) e o polietilenoglicol (PEG) (CADORE, 2019). A Figura 7 mostra a estrutura química do PVP.

Figura 7: Estrutura Química do PVP



Fonte: SIGMA ALDRICH, 2022

Chakrabarty *et al* (2008) investigaram o efeito do PVP com pesos moleculares 24.000Da, 40.000Da e 360.000Da na estrutura e nas propriedades de permeação de membranas de PSU. As membranas foram preparadas pelo método de inversão de fase usando dois solventes separadamente: NMP e DMAc. Os resultados do estudo mostraram que com o aumento do peso molecular do PVP de 24.000Da para 360.000Da aumenta o teor de água da membrana - EWC, o que pode ser interpretado como uma indicação de aumento da hidrofiliicidade (independente do solvente utilizado), bem como aumento do número de poros das membranas.

Kumar *et al* (2017) desenvolveram membrana de UF via técnica de inversão de fase misturando 15% de PSU, 5% de PVP como aditivo formador de poro e 80% de NMP como solvente. O estudo relatou que a membrana preparada foi eficaz na separação da mistura óleo-água. Os pesquisadores usaram o *zeta-sizer* para estimar o tamanho médio e a distribuição do tamanho das gotículas de óleo. A concentração de óleo na água também pode ser medida usando um espectrofotômetro UV-vis (CHENGHONG, 2017).

3.4.3. Agente de Acoplamento - Viniltriétoxisilano (VTES)

Os trialcóxisilanos apresentam fórmula geral $X_3Si(CH_2)_nY$, onde Y é o grupo organofuncional tal como vinil (-HC=CH₂), mercapto (-SH) ou amino (-NH₂) e X é um grupo alcoóxi hidrolisável da molécula, assim como metóxi (OCH₃) ou etóxi (OC₂H₅). O viniltriétoxisilano é um mono silano funcional de fórmula molecular CH₂=CH-Si(OC₂H₅)₃. Neste estudo foi utilizado o VTES devido ao seu custo-benefício quando comparado aos demais silanos funcionais disponíveis no mercado (SACILOTTO, 2015).

Poli (fluoreto de vinilideno) (PVDF) é um dos materiais de membrana mais utilizados para separação de óleo-água. Membranas de fibras nanocompostas super hidrofóbicas preparadas por meio da eletrofição de um composto feito de nanopartículas de PVDF e SiO₂ modificadas com um agente de acoplamento de silano, bem como membranas porosas super hidrofóbicas revestidas com PVDF/SiO₂ usando uma técnica de pulverização, podem ser usadas para separar misturas óleo-água, mas não são aplicáveis a emulsões água em óleo estabilizadas por surfactante devido ao seu tamanho grande de poro (WEI *et al*, 2018).

3.4.4. Cinza Volante do Carvão (*Fly Ash*)

As cinzas volantes de carvão podem ser um material para diminuir o custo da preparação de membranas, o que permite a gestão deste resíduo, visto que representa um grande problema ambiental no mundo. Quantidades significativas estão sendo usadas em aplicações da engenharia civil, onde as cinzas volantes são usadas como substituto do cimento no concreto. Nos últimos anos, pesquisas têm sido realizadas sobre a utilização das cinzas volantes em substituição das matérias-primas a base de silicatos na fabricação de tijolos e telhas (JEDIDI *et al*,2009).

O estudo de Jo Y. M. *et al* (1996) descreve a preparação de membranas cerâmicas filtrantes a partir de cinzas volantes, um resíduo da combustão de carvão mineral, para a limpeza de gases. Os autores propõem uma técnica de preparação das membranas utilizando um processo de sinterização a altas temperaturas, e avaliam a porosidade, permeabilidade e resistência mecânica das membranas produzidas. Os resultados mostram que as membranas preparadas são eficientes na remoção de partículas sólidas e gases poluentes, apresentando potencial para aplicação em processos industriais de limpeza de gases. Este estudo contribui para a busca de soluções sustentáveis para o gerenciamento de resíduos e redução da emissão de poluentes na indústria.

Jo Y. M. *et al* (1996), afirmam que as membranas cerâmicas filtrantes produzidas a partir de cinzas volantes apresentam potencial para serem utilizadas na limpeza de gases em processos industriais. Eles observam que as membranas são capazes de remover partículas sólidas e gases poluentes com eficiência, além de possuírem boa resistência mecânica. Os autores destacam que a técnica de preparação proposta é relativamente simples e pode ser adaptada para utilização em larga escala, o que pode contribuir para a redução de resíduos e emissões na indústria. No entanto, eles também apontam que são necessários mais estudos para avaliar a durabilidade e estabilidade das membranas a longo prazo, bem como para otimizar as condições de preparação para maximizar a eficiência da remoção de poluentes.

Jedidi *et al* (2009), desenvolveram uma membrana tubular porosa a base de cinza volante de carvão pelo método colagem de barbotina (*slip casting*) utilizando

uma suspensão feita da mistura de cinzas volantes, água e poli (álcool vinílico) (PVA). A membrana foi aplicada no tratamento de efluentes da indústria têxtil e apresentou bons resultados no fluxo e qualidade do permeado comparando com uma membrana de microfiltração de alumina comercial. O processo de colagem de barbotina é um processo empregado na produção de peças cerâmicas e consiste na formação de uma camada colada junto à parede de um molde poroso (gesso) a partir de uma suspensão de partículas cerâmicas (GALVÃO *et al*, 2008).

Shao *et al* (2009) estudaram o efeito da adição de 5%, 10% e 30% de cinza volante como agente formador de poros em membranas cerâmicas porosas de nitreto de silício onde foi possível observar via análise de micrografia eletrônica de varredura que, quanto maior o percentual da cinza, maior a quantidade de poros que foi formada.

Jamalludin *et al* (2016) investigaram os efeitos da sílica da casca de arroz como aditivo anti-incrustante na membrana de polisulfona. A membrana plana de matriz mista de ultrafiltração PSU/sílica de casca de arroz foi preparada pela técnica de inversão de fase em diferentes porcentagens de concentração de sílica (0% a 5%). A pesquisa de Jamalludin *et al* (2016) mostrou que a membrana sem a sílica possui uma estrutura assimétrica que consiste em uma camada superior densa, uma subcamada porosa e uma pequena porção esponjosa na camada inferior. A adição de partículas de sílica aumentou o número de poros semelhantes a dedos na camada superior. Os autores atribuíram esse fenômeno à natureza hidrofílica da sílica que provocou um aumento na taxa de troca solvente/não solvente durante inversão de fase da membrana que, assim, criou estruturas de poros menores em forma de dedo na camada superficial superior.

3.4.5. Classificação das Membranas Quanto ao Tamanho de Poro

As membranas são componentes essenciais de muitos processos de separação e purificação em diversas áreas, como a indústria química, farmacêutica e alimentícia. Uma das principais formas de classificar as membranas é pelo tamanho dos poros, que determina quais substâncias serão retidas por elas. A Tabela 1 apresenta essa classificação, que inclui as membranas de microfiltração (MF), com poros de 0,1 a 0,2 μm , e as membranas de ultrafiltração (UF), com peso molecular de corte (MWCO) entre 1.000 e 100.000 Da que são utilizadas para separação de

partículas. Além disso, existem as membranas de separação molecular, como as membranas de nanofiltração (NF), com MWCO entre 200 e 1.000 Da, e as membranas de osmose reversa (OR), com MWCO menor que 200 Da, que são utilizadas para separação de moléculas em soluções. O conhecimento das características de cada tipo de membrana é fundamental para a seleção adequada de membranas em diferentes aplicações (GIACOBBO, 2010)

Tabela 1: Classificação das membranas quanto ao tamanho do poro

Membrana	Tamanho de Poro/MWCO	Material Retido
Microfiltração (MF)	0,1 – 0,2 μm	Protozoários, bactérias, maioria dos vírus e partículas.
Ultrafiltração (UF)	1.000 – 100.000 Da	Material removido na MF mais coloides e a totalidade dos vírus.
Nanofiltração (NF)	200 – 1.000 Da	Íons divalentes e trivalentes, moléculas orgânicas com tamanho maior que a porosidade média da membrana.
Osmose Reversa (OR)	< 200 Da	Íons e praticamente toda matéria orgânica

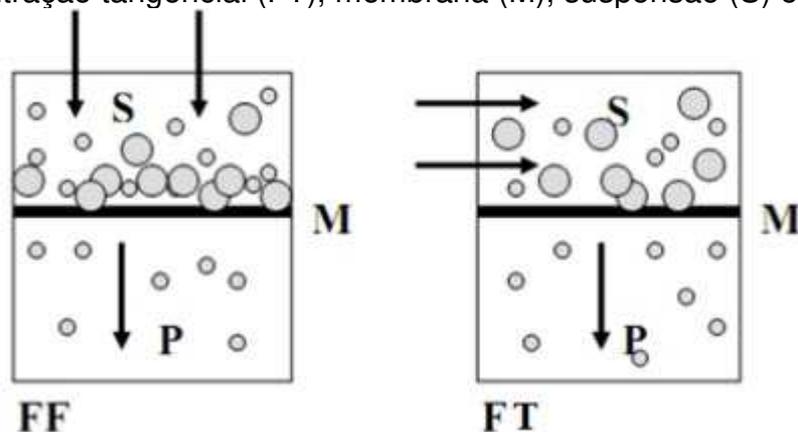
Fonte: GIACOBBO, 2010

3.4.6. Tipos de Filtração

O processo de filtração por membranas é amplamente utilizado em diversos setores industriais, podendo ocorrer de duas formas: frontal ou tangencial, conforme ilustrado na Figura 8. Na filtração frontal, também conhecida como filtração convencional ou direta, a alimentação é forçada perpendicularmente à membrana, o que leva a uma concentração elevada de partículas na região próxima à membrana com o tempo, causando uma queda do fluxo do permeado pelo aumento da resistência. Já na filtração tangencial ou fluxo cruzado, a alimentação é paralela sobre

a membrana, permitindo que parte do fluido seja permeado no sentido transversal à membrana e resultando em uma filtração mais eficiente, uma vez que é menor a quantidade de partículas que se depositam sobre a membrana (GIACOBBO, 2010). No entanto, na filtração tangencial é observado um decréscimo contínuo do fluxo permeado ao longo do tempo, conhecido como fouling, que é um conjunto de fenômenos irreversíveis ou parcialmente irreversíveis capazes de provocar a queda no desempenho da membrana. Os principais fenômenos que contribuem para o fouling são a adsorção de partículas na superfície da membrana e/ou no interior de seus poros e a precipitação de solutos na superfície da membrana, que geram o bloqueio dos poros e reduzem a eficiência da filtração. O conhecimento desses fenômenos é fundamental para a escolha adequada da configuração do processo de filtração e para o desenvolvimento de estratégias de controle e prevenção do fouling (MAESTRIO, 2007).

Figura 8: Representação esquemática da filtração frontal e tangencial. Filtração frontal (FF), filtração tangencial (FT), membrana (M), suspensão (S) e permeado (P).



Fonte: GIACOBBO, 2010

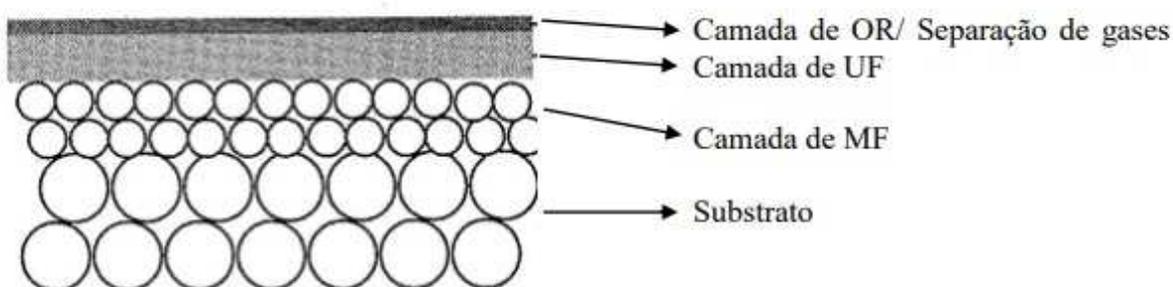
3.4.7. Características das Membranas

O processo por separação por membranas depende das características das membranas. As características mais importantes são: espessura, porosidade, seletividade e permeabilidade. É muito importante conhecer a estrutura da membrana para definir qual processo de separação ela está enquadrada. É necessário caracterizar as membranas para qualquer que seja a técnica empregada.

3.4.7.1. Espessura

Para membranas com as mesmas características morfológicas, quanto maior a espessura da subcamada, maior a sua resistência ao fluxo e menor a taxa de permeação. Para aumentar a resistência das membranas a indústria utiliza suportes macroporosos nas membranas, desta forma, a nova resistência apresentada pelas membranas é sempre inferior à da subcamada. Dessa forma, a camada filtrante, a subcamada e o suporte macroporoso funcionam com resistências decrescentes e em série (PELEGRIN, 2004). A Figura 9 apresenta o desenho esquemático de uma membrana inorgânica com multicamadas.

Figura 9: Desenho esquemático de uma membrana inorgânica com multicamadas



Fonte: GIACOBBO, 2010

3.4.7.2. Porosidade

A porosidade é a relação entre a parte sólida e os poros da membrana e pode ser expressa como a quantidade de vazios em sua estrutura. A porosidade é considerada apenas parte superficial da membrana, camada filtrante, expressa em poros/m². Quanto maior a porosidade da subcamada, menor a resistência ao fluxo do solvente através da membrana. A porosidade de uma membrana relaciona-se diretamente com o processo utilizado em sua preparação ou em seu pós-tratamento (GIACOBBO, 2010).

3.4.7.3. Seletividade

A seletividade depende da distribuição dos diâmetros dos poros. A sua determinação para uma membrana é de fundamental importância para sua caracterização. No entanto, não se encontram membranas com diâmetros de poros únicos, e sim, com uma certa distribuição em torno de um diâmetro médio (PELEGRIN, 2004). Vários são os métodos para determinação do diâmetro médio dos poros de uma membrana, entre os mais utilizados pode-se citar:

a) Medida direta com auxílio do microscópio eletrônico de varredura

Neste método, a imagem é registrada com o uso de um microscópio eletrônico de varredura e com auxílio de uma estação de tratamento de imagens, podendo-se medir os diâmetros dos poros na superfície. Porém, esse método apresenta limitações quando os poros são muito pequenos e com variedade de tamanhos e, também, quando ocorrem fraturas na superfície, que podem ser confundidas com poros (PELEGRIN, 2004).

b) Porosimetria de mercúrio. Este método baseia-se na intrusão de mercúrio nos poros da membrana. A força necessária é diretamente proporcional ao diâmetro dos poros, do ângulo de contato entre o líquido e a membrana e da tensão interfacial do material constituinte da membrana. Desta forma pode-se calcular o perfil de distribuição do diâmetro dos poros empregando a equação [1] (PELEGRIN, 2004).

Onde:

$$r = \frac{2y \cdot \cos\theta}{P}$$

r: raio do poro (m)

y: tensão superficial (Pa.m)

θ : ângulo de contato

P: pressão aplicada (Pa)

Equação [1]

c) Porosimetria de deslocamento de líquido O método utiliza dois líquidos imiscíveis com tensões interfaciais conhecidas, sendo que a membrana é preenchida com um dos líquidos e, o outro, é forçado gradualmente e sob pressão através da membrana. Mede-se o fluxo de permeado e a pressão de equilíbrio. Através da combinação da equação de Cantor com a equação de Hagen-Poiseuille, pode-se

determinar o perfil de distribuição do diâmetro dos poros de uma membrana. Este método apresenta a vantagem de trabalhar com baixas pressões (PELEGRIN, 2004).

d) Uso de soluções de polímeros dispersos. Os poros de uma membrana estão distribuídos de forma binodal em função de seus diâmetros na superfície da membrana. Em vista disso, a retenção de macromoléculas apresenta dependência na forma sigmoideal frente a sua massa molecular. Este método é mais utilizado para determinar a zona e o ponto de corte de uma membrana, sendo que a zona de corte representa a região em que macromoléculas de diferentes massas moleculares são parcialmente retidas e o ponto de corte é expresso como a massa molecular da menor molécula retida. Como todos os demais métodos, este também apresenta limitações, sendo que a principal delas é que a retenção de macromoléculas depende fundamentalmente das condições operacionais do experimento, tais como: temperatura, pressão e turbulência (PELEGRIN, 2004).

3.4.7.4. Permeabilidade

Tomando a membrana como inerte ao solvente e não comprimida pela ação da pressão, o fluxo do permeado de um solvente puro é diretamente proporcional à pressão transmembrana (PTM), média entre a pressão na alimentação e no retido menos a pressão na corrente do permeado, para os PSMs que utilizam gradiente de pressão como força motriz. Assim, determina-se a permeabilidade da membrana. Quando o solvente utilizado é água pura, este parâmetro é denominado de permeabilidade hidráulica (L_p), habitualmente representada por $L.m^{-2}.h^{-1}.bar^{-1}$ (GIACOBBO, 2015).

Em uma operação constante, o fluxo permeado de um solvente puro não varia em função do tempo. Caso ocorra a diminuição do fluxo com o tempo, pode ser atribuída à existência de alguma alteração da membrana, como deformação mecânica, interações físico-químicas com o solvente ou a presença de impurezas no solvente. Se ocorrer decréscimo do fluxo com o tempo por deformação mecânica, este decréscimo é atribuído ao fenômeno de compactação, o qual é função do valor da pressão aplicada e das características estruturais da membrana (GIACOBBO, 2010).

A classificação de membranas é essencial para entender suas propriedades e potenciais aplicações em processos de filtração, microfiltração, ultrafiltração e

osmose reversa. A técnica de inversão de fase é amplamente utilizada para preparar membranas isotrópicas e anisotrópicas, permitindo a obtenção de diferentes morfologias de membranas controlando os parâmetros do processo. O texto também destaca a importância de entender os diferentes processos de filtração de membranas e seus efeitos sobre o fenômeno de fouling, além de discutir as principais características das membranas e sua influência na separação de componentes em um fluido. Em geral, o estudo das membranas é uma área de grande importância na engenharia química, com aplicações práticas em diversas áreas da indústria e da pesquisa científica.

4. EXPERIMENTAL

4.1. Componentes das Membranas

As membranas foram preparadas utilizando polisulfona Udel P 3500, Tg 190°C, da Solvay Advanced Polymers, como polímero; N-metil-pirrolidona (NMP) 99% da NEON como solvente; e água deionizada como não-solvente. Como aditivos formadores de poros, foram utilizados polivinilpirrolidona (PVP) de peso molecular 40.000Da da Aldrich e cinzas volantes de carvão com granulometria < 90 µm doadas do Laboratório de Processos Eletroquímicos e Corrosão (ELETROCORR, com e sem tratamento com viniltriétoxissilano (VTES) 17% da Aldrich.

4.2. Métodos

4.2.1. Difração de Raio X (DRX)

O ensaio de Difração de Raio X foi realizado para determinar as fases cristalinas da cinza, o método foi ensaiado em um difratômetro da marca Phillips, modelo X'Pert MDP (tubo de raios X com radiação Cu K α). Localizado no Laboratório de Materiais Cerâmicos UFRGS - Lacer. A amostra, em pó, foi compactada no porta-amostra e os parâmetros utilizados foram: velocidade angular de 0,05°/s e ângulos de Bragg (2 θ) variando de 5° a 75°. Os picos foram identificados com a utilização do software X'Pert HighScor.

4.2.2. Preparo da Solução de Viniltriétoxissilano (VTES)

Para a reação de hidrólise do VTES foi preparada uma solução com relação percentual de silano/etanol/água de 4/48/48% em volume. O pH da solução foi ajustado para pH 4 com a adição de ácido acético 1 M. A mistura dos reagentes foi realizada com bastão de vidro a temperatura ambiente (SACILOTTO, 2015). Aguardar 2 horas de repouso da solução de silano e, posteriormente, adicionar em placa de petri junto com 20 gramas de cinza volante, deixar na capela e retirar após 24 horas.

4.2.3. Preparo das Membranas Poliméricas

A polisulfona foi inicialmente seca em estufa à 100°C por 4 horas. O polímero foi adicionado lentamente ao solvente NMP à 50°C, sob agitação constante, até total dissolução, seguida pela adição dos formadores de poros. Após 24h nessas condições, as misturas foram submetidas a um banho ultrassônico por 30 minutos para remoção de bolhas de ar. As membranas foram preparadas pelo método de inversão de fases. A mistura foi espalhada de forma rápida em placa de vidro com espessura de 0,10mm, sendo imediatamente mergulhada em um banho de água deionizada, que gera a precipitação da mistura e a formação da membrana. Para garantir a total remoção do solvente, a membrana permaneceu no banho com o não-solvente por 24h, sendo armazenadas em solução de metabissulfito de sódio 1% para evitar ressecamentos e contaminação de bactérias. As composições das formulações estão apresentadas na tabela 2. Para cada membrana foi utilizado 50mL de mistura.

Tabela 2: Denotação das membranas e suas respectivas composições

Membrana	Polisulfona (%)	Polivinilpirrolidona (%)	Cinza Silanizada (%)	Cinza (%)	N-Metil-Pirrolidona (%)
PSU1-PVP	12,5	5	0	0	82,5
PSU2-CS	12,5	0	5	0	82,5
PSU3-C	12,5	0	0	5	82,5

4.2.4. Instalação e Limpeza do Equipamento para Realização dos Ensaios de Filtração

O equipamento adquirido da PAM – Membranas Seletivas (Figura 10) foi utilizado para a realização dos ensaios. O equipamento fica localizado/instalado no LACOR/UFRGS, composto por um tanque de alimentação, uma válvula de esfera, uma bomba de diafragma, um rotâmetro, dois manômetros, células de permeação e por duas válvulas de gaveta, conforme representação esquemática na Figura 11 (GIACOBBO, 2015).

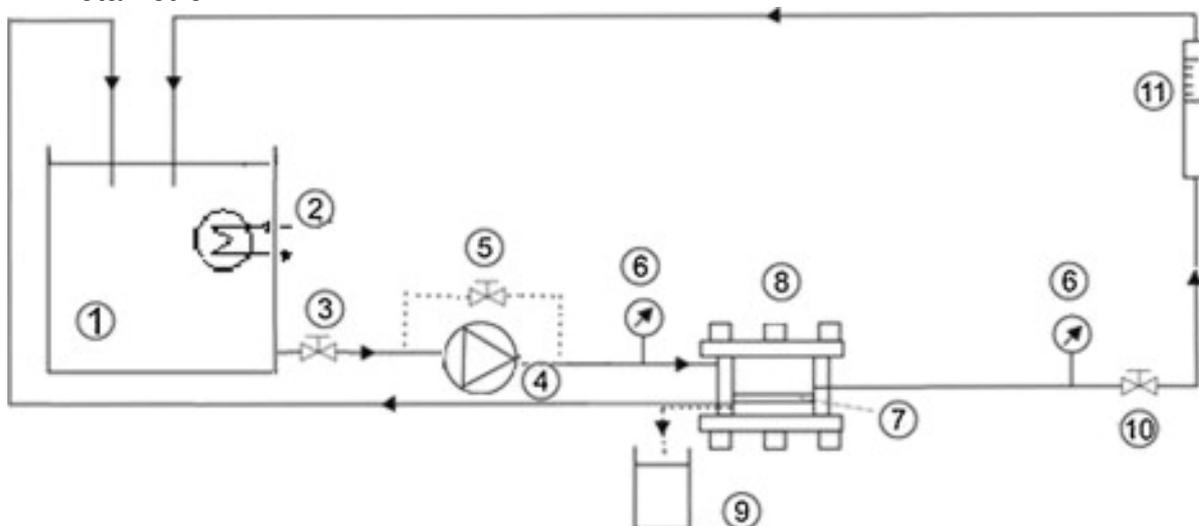
Previamente à realização dos ensaios de filtração com a o equipamento foi limpo durante 20 minutos, com circulação de solução ácida com pH 2,5, a 30°C, água deionizada via *flush* e por 60 minutos com solução alcalina com pH 9,0, a 35°C e novamente água deionizada por *flush*. *Flush* significa que não há circulação da solução para o tanque (GIACOBBO, 2015).

Figura 10: Equipamento de filtração de bancada fabricado pela PAM – Membranas Seletivas



Fonte: GIACOBBO, 2015

Figura 11: Representação esquemática do equipamento PAM. 1- Tanque de Alimentação, 2- Trocador de calor acoplado a um banho ultra termostático, 3- Válvula esfera, 4- Bomba de diafragma, 5- Válvula de *by-pass*, 6- Manômetro, 7- Membrana, 8- Célula de permeação, 9- Saída do permeado, 10- Válvula reguladora de pressão, 11- Rotâmetro



Fonte: GIACOBBO, 2015

O tanque de alimentação consiste em um reservatório com volume de 8L (1). A temperatura do sistema foi mantida em $25^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ por um trocador de calor (2), ou seja, uma serpentina de aço inoxidável, submersa na solução de alimentação, acoplada a um banho ultra termostático (marca Nova Ética, modelo 521/3D) com capacidade de ajuste de temperatura entre -30 e 100°C . A temperatura era monitorada através de um termômetro imerso na solução de alimentação.

Em relação à homogeneização no tanque de alimentação, ela foi produzida pela bomba de diafragma (4) com capacidade de bombeamento de $5,3 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ (marca Flojet, EUA). A pressão transmembrana foi regulada pela válvula de gaveta (10) disposta à jusante das células de permeação (8). A pressão do sistema era monitorada através do manômetro (6), com faixa de operação de 0 a 5,0 bar com 0,1 bar de precisão.

Por fim, a vazão de recirculação da alimentação era ajustada pela combinação da operação de três dispositivos: válvula de *by-pass* (5); válvula de regulação da pressão (10) e controlador de potência (marca Motron), que regula a potência da bomba. O monitoramento da vazão de recirculação se dava por meio de um rotâmetro (11), modelo F-440 fabricado pela *Blue-White Industries* (EUA), faixa de trabalho de $0,8$ a $8 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, instalado no final da linha da corrente de retido (GIACOBBO, 2015).

4.2.5. Operação da PAM – Membranas Seletivas

As membranas foram colocadas na célula de permeação, com uma área de superfície de membrana de $14,6 \times 10^{-4} \text{ m}^2$, de modo que a camada filtrante (pele) não fosse danificada, e em contato com a solução de permeação. Basicamente a operação do equipamento consiste em arranque e desligamento do sistema e coleta de amostras (GIACOBBO, 2015).

Arranque do sistema: adicionar no tanque de alimentação a solução a ser filtrada, acionar o banho termostático para ajustar a temperatura do sistema. Para garantir que a pressão seja mínima, as três válvulas devem estar completamente abertas e, com o controlador de potência posicionado no mínimo. Dar a partida na bomba. Posteriormente, ajustar a vazão de recirculação e a pressão desejada, manuseando o controlador de potência da bomba, a válvula de *by-pass* e a válvula reguladora de pressão. O ajuste da pressão deve ser realizado cuidadosamente, a fim de evitar sobre pressão do sistema e o consequente rompimento da tubulação ou até mesmo das membranas (GIACOBBO, 2015).

Coleta de amostras: em béqueres limpos e secos, previamente pesados, foram coletadas amostras do permeado marcando o tempo com cronômetro. As amostras coletadas foram pesadas em balança analítica (marca Precisa, modelo XT 220 A) com capacidade máxima de 220 g e precisão de 0,001 g para determinar o fluxo mássico.

Desligamento do sistema: para proteger a integridade física das membranas, o desligamento é a ordem inversa do arranque do sistema. Reduz-se a vazão de recirculação e a pressão do sistema, abrindo a válvula reguladora de pressão e a válvula de *by-pass*. Quando o sistema estiver despressurizado a bomba pode ser desligada (GIACOBBO, 2015).

4.2.6. Compactação das Membranas

Quando o único motivo para o decréscimo de fluxo do solvente puro com o tempo é a deformação mecânica, o fenômeno é conhecido como compactação, o qual é função do valor da pressão aplicada e das características estruturais da membrana, incluindo o tipo de polímero utilizado (HABERT, BORGES & NOBREGA, 2006).

A compactação das membranas é realizada para evitar erro de análise pois a compactação pode ser confundida com outros fenômenos que implicam na diminuição de fluxo de permeado, como a polarização por concentração e o *fouling* (BERNARDO, 2017).

Previamente à realização dos ensaios de filtração das membranas, estas foram montadas em suas instalações e, para remover soluções de armazenamento, as membranas foram lavadas, durante 20 minutos, com circulação de solução ácida com pH 2,5, a 30°C. E em seguida passou água deionizada via *flush* e em 60 minutos as membranas foram lavadas com solução alcalina com pH 9,0, a 35°C (GIACOBBO, 2015).

Para verificar que a membrana foi compactada ao máximo na pressão (1 bar a 25°C) foram feitas medidas de fluxo de permeado até que a pressão ficasse constante. Este procedimento geralmente demora 2 a 3 horas (GIACOBBO, 2015).

4.2.7. Permeabilidade Hidráulica

O fluxo de permeado (J_p) é definido como o volume que permeia através da membrana por unidade de área e de tempo, ou seja, vazão (Q_p) por área (A_m), sendo geralmente representado em L/m².h, conforme a equação 2.

$$J_p = \frac{Q_p}{A_m}$$

Equação [2]

Os permeados são recirculados ao tanque de alimentação de modo a possibilitar a estabilização das condições de operação do sistema (GIACOBBO, 2015). Nos ensaios com as membranas sintetizadas PSU1-PVP, PSU2-CS e PSU3-C aprovou-se o tempo de estabilização de 5 minutos.

O tempo de estabilização é necessário para as condições do sistema (PTM, temperatura, vazão de circulação da alimentação e concentrações nas correntes de permeado e o retido) (GIACOBBO, 2015).

A permeabilidade hidráulica foi determinada pela inclinação da reta que relaciona o fluxo de água pura (J_w) e a pressão transmembrana (ΔP), conforme a equação 3.

Onde:

$$P_m = \frac{J_w}{\Delta P} \times 100$$

P_m é a permeabilidade hidráulica ($L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1} \cdot bar^{-1}$)
 ΔP é a pressão transmembrana (bar)
 J_w é o fluxo da água pura ($L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$)

Equação [3]

4.2.8. Molecular *Weight Cut-Off* – Limite de Retenção (MWCO) ou Massa Molecular de Corte

O MWCO de uma membrana é determinado usando dados de permeação obtidos com soluções de solutos orgânicos neutros com massas moleculares crescentes, como por exemplo, o PEG (GIACOBBO, 2015). O PEG, também conhecido como poli(óxido de etileno) (PEO) (SIGMA ALDRICH, 2022). A rejeição (f) do soluto é definida conforme a equação 4.

$$f = \frac{C_{\text{alimentação}} - C_{\text{permeado}}}{C_{\text{alimentação}}}$$

Onde:

$C_{\text{alimentação}}$: é a

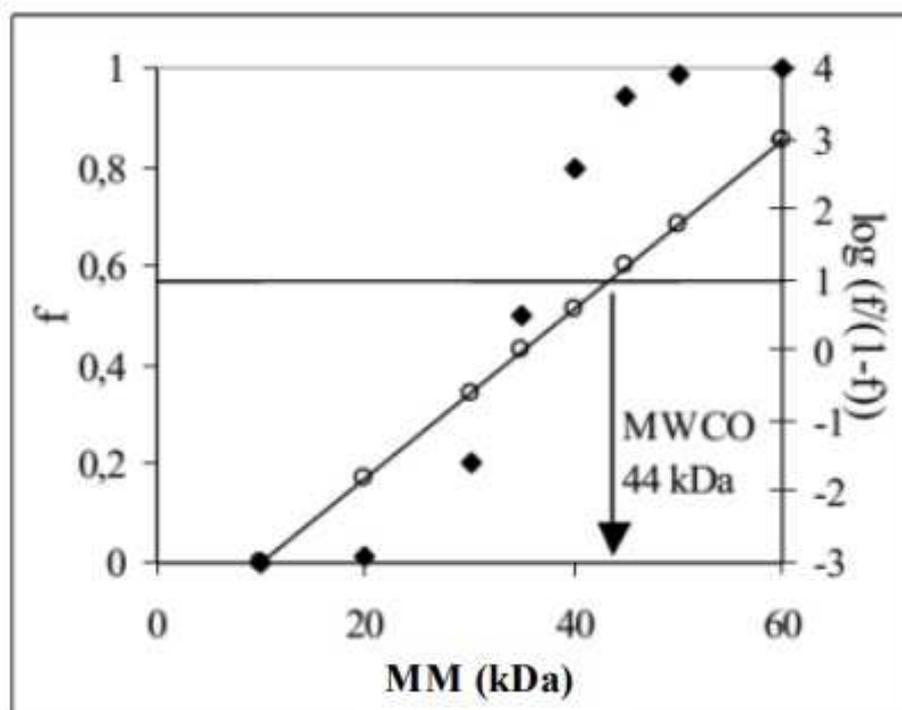
concentração do soluto na
alimentação

C_{permeado} : é a concentração
do soluto no permeado

Equação [4]

A MWCO está relacionada com a massa molecular de um soluto cuja rejeição é superior 90,9%. A MWCO é retirada da intersecção da reta $y = \log [f/(1-f)] = 1$. Uma ilustração do método é apresentada na Figura 12 (GIACOBBO, 2015).

Figura 12: Exemplo de determinação da MWCO das membranas. (♦) coeficiente de rejeição, (◦) representação $\log (f/(1-f))$



Fonte: GIACOBBO, 2015

Para caracterização da massa molar de corte das membranas foram utilizadas soluções de PEG e PEO de diferentes massas moleculares, com concentração inicial de aproximadamente 0,6 g/L. A pressão transmembrana utilizada foi de 1 bar e uma

vazão de 100L/h. Após 30 minutos de operação em reciclo total, foram coletadas amostras da alimentação e do permeado para análise de concentração. Entre cada ensaio de rejeição de solutos, as membranas foram lavadas com água deionizada a 25-30°C até atingir pelo menos 90% do valor inicial medido após a compactação (GIACOBBO, 2015).

4.2.9. Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A estrutura química das membranas foi determinada qualitativamente em espectrofotômetro FTIR Perkin Elmer modelo Spectrum 1000. As amostras foram colocadas em acessório ATR (FTIR-ATR). As leituras foram realizadas por transmitância na faixa de 600 a 4000 cm^{-1} utilizando 32 *scans* e resolução 4 cm^{-1} . Antes do início da análise, as amostras foram secas em estufa por 3 horas à 60°C. A análise foi feita no Laboratório de Polímeros (LaPol) no departamento de Engenharia de Materiais da UFRGS.

4.2.10. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia das membranas foi analisada ou avaliada por meio da microscopia eletrônica de varredura (MEV) JEOL JSM-6060 (20 kV para análise de superfície e 10 kV para análise na seção transversal com recobrimento de ouro). Para análise da seção transversal, as amostras foram fraturadas em N_2 líquido. Os ensaios foram realizados no Centro de Microscopia e Microanálise (CMM) da UFRGS. Antes de iniciar as análises, as amostras foram secas em estufa por 3 horas à 60°C.

4.2.11. Teor de Água em Equilíbrio - *Equilibrium Water Content* (EWC)

O ensaio EWC foi conduzido baseado na norma ASTM D570: 98 (2018)- Método de teste padrão para absorção de água de plásticos, utilizando uma balança semi-analítica modelo AR 2140 e água destilada como líquido de imersão. A EWC é determinada avaliando-se o peso da amostra dentro e fora do líquido de imersão. A

EWC foi calculada utilizando a Eq. [5]. Os corpos de prova possuem dimensões de 20 por 20 mm e espessura média de 0,10mm. O conteúdo de água das membranas é uma indicação direta da hidrofiliicidade e do comportamento do fluxo das membranas. Uma boa membrana porosa deve exibir alta permeabilidade e seletividade (ARTHANAREESWARAN *et al*, 2006).

Onde:

$$EWC = \frac{W_1 - W_2}{W_1} \times 100$$

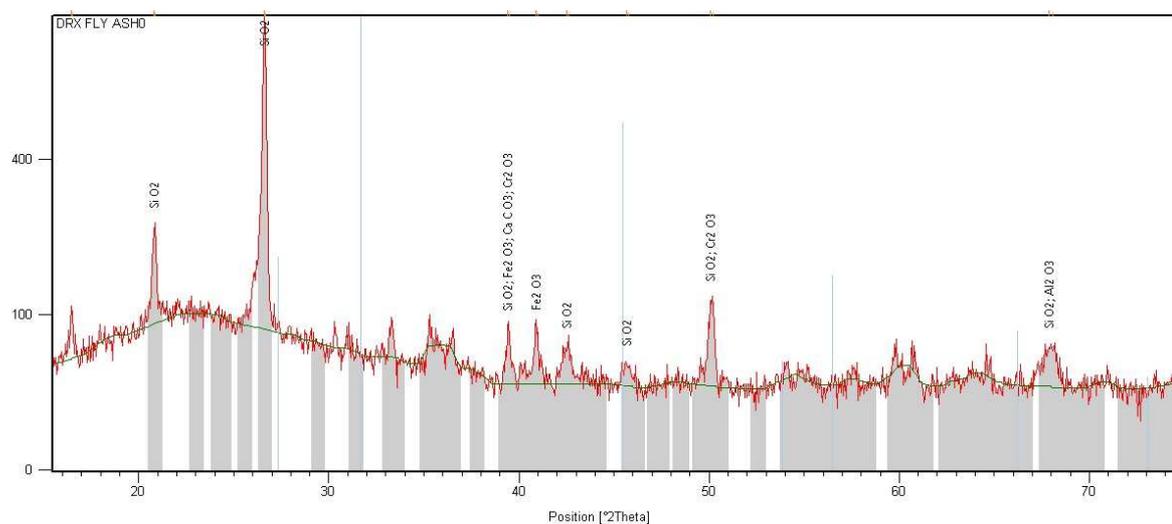
W_1 é o peso da membrana molhada Equação [5]
 W_2 é o peso da membrana seca

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Caracterização da Cinza Volante de Carvão por Difração de Raio X

As fases cristalinas identificadas foram 45% Quartzo (SiO_2), 27% Calcita (CaCO_3), 19% Verde Cromo (Cr_2O_3), 5% Alumina (Al_2O_3) e 4% de Hematita (Fe_2O_3), conforme Figura 13. Os resultados de DRX são corroborados com os dados apresentados no trabalho de Rocha *et al* (2021). O padrão sugere a presença de uma baixa concentração de impurezas na cinza volante de carvão. Isso permite a aplicação potencial de cinza volante de carvão como matéria-prima a ser incorporada em membranas à base de polisulfona e, assim, dar um uso a esse resíduo industrial.

Figura 13: Difratograma da cinza volante. Velocidade angular de $0,05^\circ/\text{s}$ e ângulos de Bragg (2θ) variando de 5° a 75°



Fonte: Autor

5.2. Caracterização das Membranas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

É visto que todas as membranas apresentam uma estrutura tipicamente assimétrica com a presença de poros e macroporos em toda a seção transversal, também verificada por Ferreira (2021). Nas imagens de superfície de topo das membranas de PSU1-PVP, PSU2-CS e PSU3-C é possível observar que as

membranas são porosas. As membranas PSU1-PVP e PSU2-CS, apresentadas nas Figuras 14 (a) e 15 (a) mostraram características de membranas porosas anisotrópica de pele densa com estrutura de dedos com poros alongados (*finger-like*) (CHAKRABARTY *et al*, 2008). A membrana PSU3-C, Figura 16 (a), apresentou morfologia tipo esponja.

Com relação ao tempo para precipitação do filme polimérico, logo após a imersão no banho de não-solvente, dois tipos de mecanismos de separação de fases podem ocorrer, resultando em diferentes estruturas de membranas (instantâneo e com atraso) (CADORE, 2019). Membranas formadas pelo mecanismo instantâneo, como as PSU1-PVP e PSU2-CS, geralmente apresentam estrutura altamente porosa, com a presença de macrovazios e uma camada de topo fina e porosa. O mecanismo com atraso é responsável pela formação de membranas de poros circulares (esponja) na seção transversal sem macrovazios e com uma superfície densa e espessa, estrutura observada na PSU3-C (ZHENG, 2006).

Na revisão de literatura realizada por Guillen *et al* (2011), pesquisaram o diagrama de fase ternário para discutir os processos termodinâmicos de formação das membranas pelo processo instantâneo e com atraso. Onde a precipitação lenta formava membranas com estruturas tipo esponja e o instantâneo tipo dedos "*finger-like*". As membranas tipo esponja geralmente apresentam alta rejeição de sal e baixo fluxo de água. Já a taxa instantânea, resulta em membranas com baixa rejeição de sal e alto fluxo de água. Em geral, mudanças na química de formação da membrana ou nas condições de vazamento que diminuem a taxa de precipitação tendem a produzir uma membrana com morfologia semelhante a uma esponja.

Figura 14: Morfologia da membrana PSU1-PVP. a) Seção transversal e b) Superfície

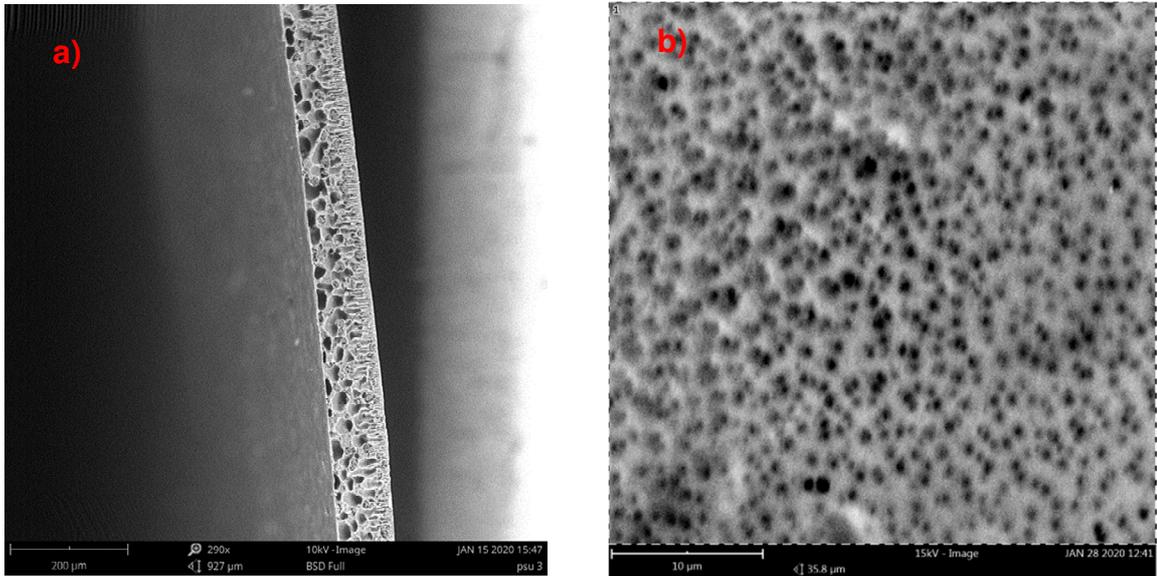


Figura 15: Morfologia da membrana PSU2-CS. a) Seção transversal e b) Superfície

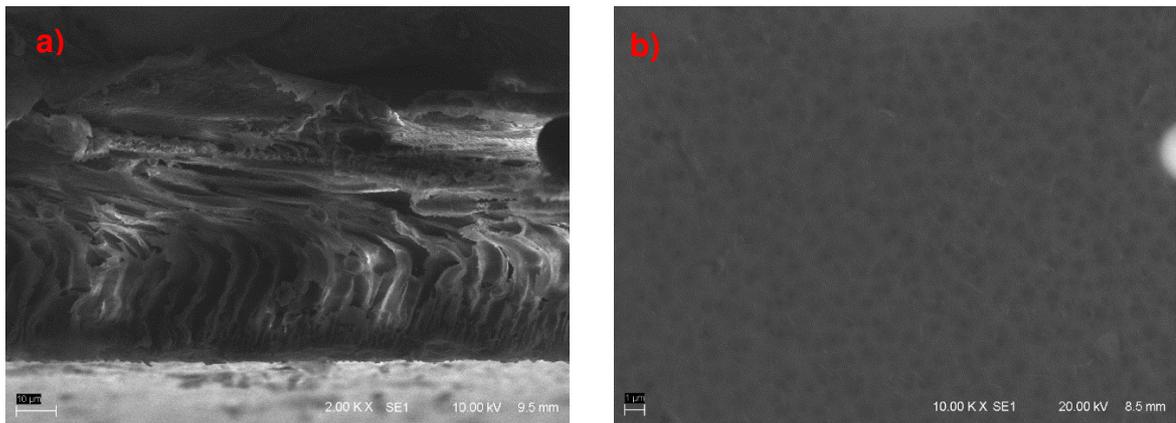
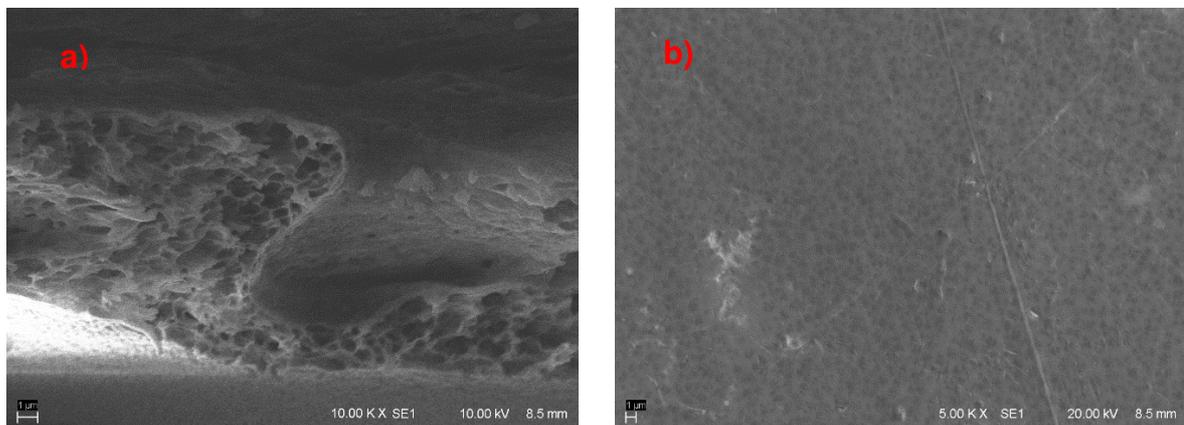


Figura 16: Morfologia da membrana PSU3-C. a) Seção Transversal e b) Superfície



Zhu, L. *et al* (2016) estudaram membranas de microfiltração de fibra oca de compósito de mulita-titânia estruturada em multicamadas, fabricada e utilizada para remover gotículas de óleo em emulsão. A fim de reduzir o custo da membrana, as cinzas volantes de carvão foram usadas para fabricar fibra oca de mulita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) nas quais uma camada de titânia (TiO_2) foi posteriormente depositada. As membranas foram preparadas pela técnica de inversão de fase induzida e a preparação da camada superior hidrofílica de TiO_2 foi realizada pelo método de revestimento por imersão. As membranas foram preparadas com poliétersulfona e PVP dissolvidas em NMP e os pós da mistura de cinzas volantes de carvão e bauxita natural foram adicionados à solução e depois moídos por 48 horas. A suspensão foi desgaseificada, extrusada e imersa em banho-maria para permitir a conclusão do processo de inversão de fases. Por fim, foram sinterizadas em temperaturas entre 1100°C e 1500°C .

As membranas de microfiltração de fibra oca estudadas por Zhu *et al* (2016) apresentaram em sua extensão estruturas semelhantes a dedo (*finger-like*) e a esponja, à medida que a suspensão foi extrusada, a superfície interna entrou em contato com o não solvente (água) mais cedo do que a superfície externa. A técnica de inversão de fase e a formação de dedos (*finger-like*) foram iniciadas, enquanto isso, a superfície externa estava em contato com o ar e a evaporação do solvente e a precipitação do polímero induzida pela umidade do ar contribuiria para um aumento da viscosidade local na superfície externa. À medida que a fibra entrava no banho-maria, o crescimento de vazios em forma de dedos foi inibido na região externa devido ao aumento da viscosidade da área. A troca de solvente e não solvente na superfície externa aumentou ainda mais a viscosidade local e a estrutura de dedos do lado externo da fibra foram assim encerradas.

Jamalludin *et al* (2016), estudaram o efeito da sílica preparada a partir da casca de arroz como aditivo anti-incrustante na membrana de polisulfona. A membrana de ultrafiltração PSU/sílica de casca de arroz foi preparada pela técnica de inversão de fase em diferentes porcentagens de concentração de sílica. Na análise morfológica, os pesquisadores identificaram que a membrana sem adição de sílica possui uma estrutura assimétrica que consiste em uma camada superior densa, uma subcamada porosa e uma parte esponjosa na camada inferior. À medida que foram adicionadas partículas de sílica na membrana, houve efeito na formação da morfologia da

membrana, na qual o número de estruturas de poros semelhantes a dedos na camada superior aumentou com o aumento do teor de sílica de 0% para 5%. Jamalludin *et al* (2016), explicaram esse fenômeno de natureza hidrofílica da sílica, pois esta provoca um aumento na taxa de troca de solvente/não solvente durante a técnica de inversão de fases. O aumento das partículas de hidrofílicidade atraiu mais água para dentro da superfície da membrana e resultou em um aumento de poros em forma de dedos.

Laghaei *et al* (2016) pesquisaram a compatibilidade entre a matriz polimérica e agentes de acoplamento de silano no desempenho de membranas de matriz mista (MMM) com 10% de poliétersulfona e sílica (5, 10, 15 e 20% em peso). Silanos organofuncionais, os membros mais proeminentes dos agentes de acoplamento, podem hidrolisar os grupos de superfície hidroxila de partículas inorgânicas, por exemplo, MCM-41 para formar grupos silanol. Esses grupos silanol, então, reagem com funcionalidades semelhantes durante a reação de condensação, para formar ligações de siloxano estáveis. Ao introduzir as cargas inorgânicas sililadas em uma matriz polimérica, a reatividade dupla do silicone em organosilano serve como ponte entre materiais inorgânicos e orgânicos (LAGHAEI *et al*, 2016).

Laghaei *et al* (2016) relataram que a interação polímero-partícula facilita a penetração de cadeias poliméricas em canais unidimensionais de sílicas mesoporosas (MCM-41). Assim, a difusão de cadeias poliméricas nos mesoporos ao longo dos canais aumentaria o emaranhamento de partículas na matriz. Ambas as interações (adesão interfacial e emaranhamento) levam a uma adesão interfacial polímero-partícula mais forte. A presença de sílicas não modificadas na matriz PES aumenta a densidade dos grupos OH polares na matriz, levando à criação de grupos espaciais polares na interface polímero-partícula. As partículas não modificadas aglomeraram-se intensamente em altas cargas, devido à sua tendência de formar pontes de hidrogênio. Esta dispersão não-uniforme de partículas agravou a adesão interfacial e causou a formação de locais de concentração de tensões térmicas e mecânicas nas membranas compostas preparada por Laghaei *et al* (2016).

Geralmente, a morfologia de membranas assimétricas é controlada por efeitos termodinâmicos e cinéticos do processo de inversão de fase. A estrutura esponjosa obtida pode estar relacionada com a diminuição da taxa de inversão de fase, devido ao aumento da viscosidade da solução polimérica com a cinza volante do carvão. A viscosidade é considerada como o efeito cinético que influencia a difusão mútua de

solvente (na solução de polímero) e não-solvente (no banho de coagulação) durante o processo de inversão de fase. De fato, uma inversão de fase retardada devido à alta viscosidade da solução de polímero, resulta em uma estrutura semelhante a uma esponja (MANSOURIZADEH *et al*, 2014). Este fenômeno não foi observado na membrana PSU2-CS que contém cinza volante de carvão sinalizada com VTES onde adesão entre polímero e carga sinalizada facilitou a troca do solvente e não solvente.

Ferreira *et al* (2021) trabalharam com membranas de fibra oca por extrusão a frio por imersão precipitação de PES e PSU, utilizando duas amostras de argilas e dois tipos de PVP com massas moleculares diferentes. O objetivo da pesquisa do grupo foi produzir membranas utilizando a argila como carga e o PVP como aditivo, a fim de reduzir as incrustações e obter uma morfologia mais refinada para posterior separação de água com emulsão oleosa. Argilas são materiais naturais terrosos formados principalmente por silicatos e hidratos de alumínio, contendo outros elementos como o ferro. Os autores concluíram que a adição da argila e do PVP alterou as características de hidrofiliidade, permeabilidade e morfologia das membranas (tamanho e a uniformidade dos “*fingers*” e macroporos) de PES e PSU.

Marchese *et al* (2002) relataram três causas do aumento da permeabilidade hidráulica adicionando PVP na formulação de membranas:

(a) um incremento na densidade dos poros;

(b) uma diminuição da espessura efetiva da camada densa devido a macrovazios na camada de suporte;

(c) um incremento na hidrofiliidade das superfícies na membrana e no interior dos poros.

Na inversão de fase, a taxa de troca solvente-água no banho de coagulação aumenta na presença de aditivo hidrofílico na dispersão polimérica. Como o PVP é um polímero hidrofílico, a taxa de troca no banho de precipitação aumenta em relação a dispersões que não possuem aditivos hidrofílicos. Por outro lado, o PVP também é um polímero formador de poros solúvel em água. Assim, as membranas produzidas com esse polímero exibem uma estrutura com maiores quantidades de vazios que membranas produzidas sem adição PVP e morfologia tipo dedo “*finger-like*” (BARZIN *et al*, 2014).

5.3. Caracterização das Membranas por Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A estrutura química das membranas e do PSU pode ser observada nos espectrogramas apresentados na Figura 17. As principais frequências de vibração que ocorrem, tanto nos espectros das membranas de PSU, quanto no PSU, estão listadas na tabela 3. A vibração de alongamento da ligação O-Si-O da cinza volante de carvão e do VTES aparece em torno de 1100cm^{-1} , mas é encoberta por bandas de vibração da polisulfona (RAZVAN, 2019).

Figura 17: Espectros das membranas e PSU

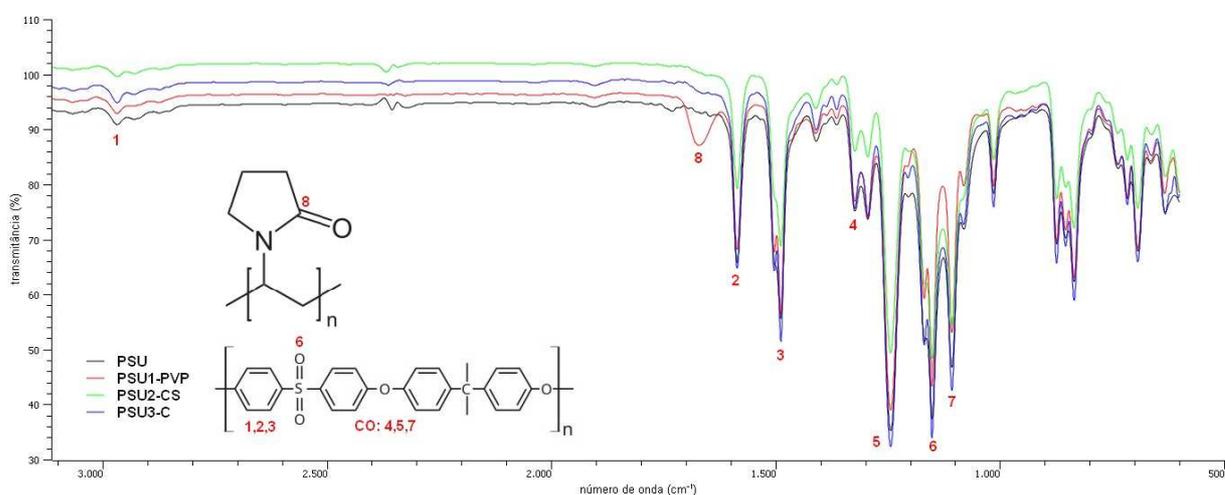


Tabela 3: Banda com modos vibratórios atribuídos ao espectro de FTIR das membranas de PSU e do PSU

Número de onda	Banda
1 – 2967 cm^{-1}	Deformação axial C-H aromático
2 – 1585 cm^{-1}	Deformação axial C=C aromático
3 – 1488 cm^{-1}	Deformação axial C=C aromático
4 – 1323 cm^{-1}	Deformação axial assimétrica CO
5 – 1243 cm^{-1}	Deformação axial assimétrica CO
6 – 1151 cm^{-1}	Deformação axial simétrica R- (SO ₂) -R
7 – 1106 cm^{-1}	Deformação axial simétrica CO
8 – 1669 cm^{-1}	Deformação axial C=O

Resultados similares podem ser encontrados nos estudos de Fernandes *et al* (2018) que encontraram as bandas características da polisulfona em 1162 cm^{-1} (estiramento simétrico da sulfona) e 1236 cm^{-1} do éter aromático.

As membranas PSU2-CV e PSU3-C possuem, em suas composições, cinzas volantes de carvão que, por sua vez, são majoritariamente silicatos. Esses picos também foram observados no trabalho de Chathurappan *et al* (2022) que produziram membranas cerâmicas de ultrafiltração a base de cinzas volantes de carvão.

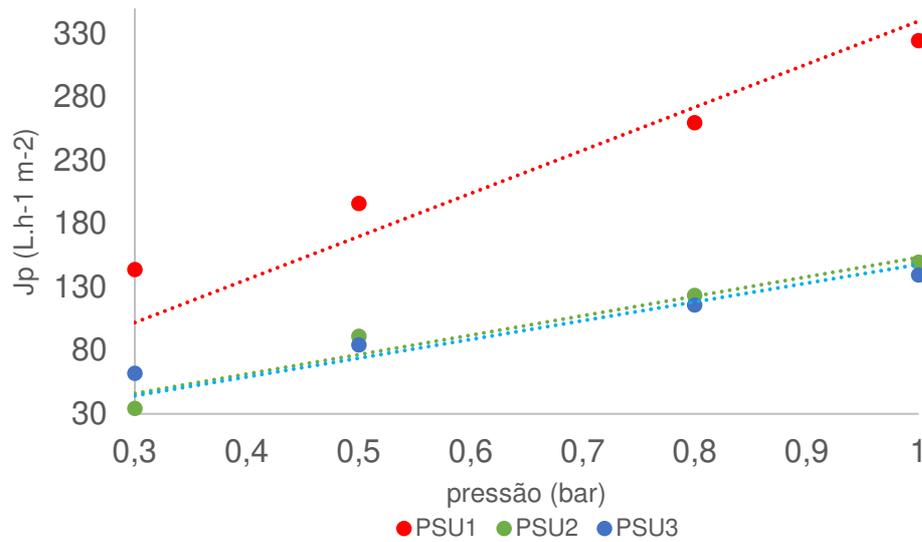
Faria *et al* (2017) observaram o grupo carbonila C=O ligado à amida na cadeia cíclica de carbonos que caracteriza o PVP por meio da banda 1664 cm^{-1} . Na membrana PSU1-PVP, que apresenta PVP em sua composição, é possível observar um pico em torno de 1669 cm^{-1} . Os espectros das membranas estão mostrados na Figura 17.

Vatsha *et al* (2014), pesquisaram membranas pelo método de inversão de fases a base de poliétersulfona com a presença PVP como aditivo formador de poro. As membranas foram feitas de dois tipos de concentração em peso de PES, 16 e 18%, e a concentração de PVP de 2 a 10%. As membranas que continham PVP na formulação apresentaram banda em 1677 cm^{-1} .

5.4. Permeabilidade Hidráulica e Teor de Água em Equilíbrio - *Equilibrium Water Content (EWC)*

A Figura 18 mostra que as membranas PSU1-PVP, PSU2-CS e PSU3-C apresentaram, respectivamente, valores de permeabilidades hidráulicas: 340, 154 e $148\text{ L/m}^2\cdot\text{h}\cdot\text{bar}$.

Figura 18: Permeabilidade hidráulica das membranas



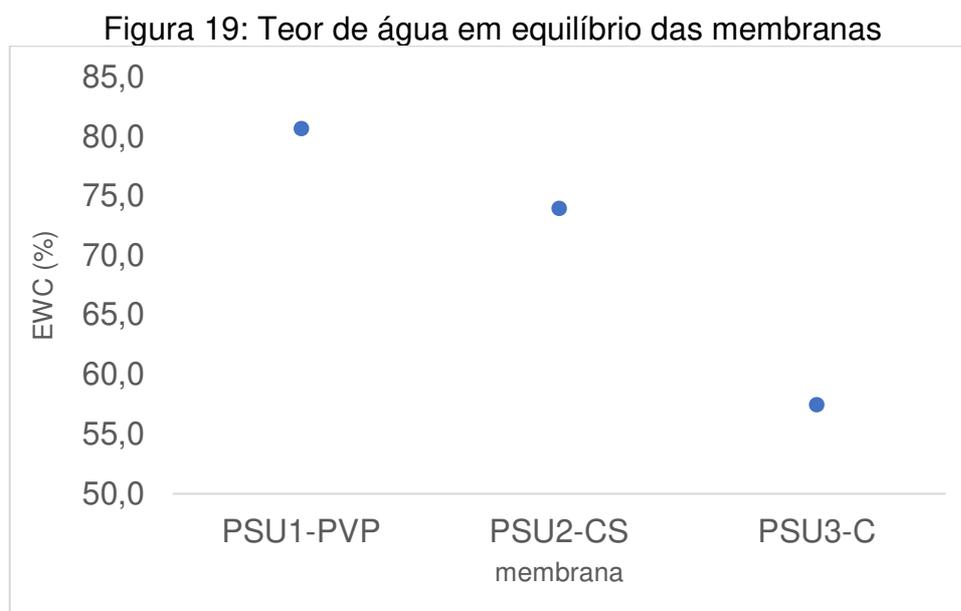
A permeabilidade hidráulica em UF ocorre, em geral, próximo de 200 L/h.m².bar (HABERT, BORGES & NOBREGA, 2006). Esse resultado indica que a membrana PSU1-PVP possivelmente possui tamanho de poro maior e/ou maior porosidade comparada com as membranas PSU2-CS e PSU3-C.

Rocha *et al* (2021), pesquisaram membranas tubulares assimétricas à base de alumina incorporadas com diferentes quantidades de cinza volantes de carvão usando a técnica de fundição por centrifugação seguida de sinterização a 1200°C. A quantidade de cinza volante de carvão adicionada à matriz dos tubos de alumina variou de 10 a 40%. Os pesquisadores caracterizaram a permeabilidade hidráulica das membranas entre 116 e 370 L/m².h.bar usando uma unidade de ultra/microfiltração em escala de bancada. As membranas PSU2-CS e PSU3-C apresentaram permeabilidades hidráulicas de 154 e 148 L/m².h.bar respectivamente.

Neste estudo, foram utilizadas as cinzas volantes de carvão como formador de poro em substituição ao PVP ou PEG comumente utilizado na literatura. Zulkifli *et al* (2020) pesquisaram sobre membranas de cerâmica fibra oca pela técnica de fiação a seco e via úmida via processo de inversão de fases e sinterizadas a 1250°C. As membranas foram produzidas com 40%, 45% e 50% em peso de cinza volante de carvão com a proporção de cerâmica e polímero (poliétersulfona) 8:1. Utilizaram NMP como solvente e água como não solvente. As suspensões cerâmicas foram extrusadas e, à medida que o material em forma de fio sai do bico de extrusão, a membrana entra em contato com a água (não solvente) e o método de inversão de

fase ocorre. Neste estudo, a membrana com 50% de cinza volante de carvão apresentou maior teor de água em equilíbrio em relação as membranas com 40% e 45% de cinza. Os autores indicaram que 50% em peso da carga de cinzas volantes não é adequado para produzir membranas cerâmicas para filtração, porque as cinzas volantes atuam como um formador de poros para a membrana, em vez de se tornar uma base para a membrana cerâmica

O teor de água de equilíbrio está relacionado com a porosidade de uma membrana, indicando indiretamente o grau de hidrofilicidade ou hidrofobicidade da membrana (SHALABY *et al*, 2020). Como mostrado na Figura 19 a membrana PSU1-PVP possui maior teor de água de equilíbrio do que as membranas PSU2-CS e PSU3-C respectivamente.



Gebru *et al* (2017) estudaram o teor de água em equilíbrio em membranas de ultrafiltração a base de acetato de celulose (10,5% em peso) e PVP (4% em peso) como aditivo formador de poro. Gebru *et al* (2017) encontraram 83,7% de teor de água em equilíbrio e atribuíram este resultado à baixa concentração do polímero (10,5% em peso). Os pesquisadores identificaram macrovazios com estrutura microporosa e relacionaram ao comportamento solúvel do PVP em água, resultando em uma fase rica em PVP. Portanto, os autores atribuíram o desenvolvimento de macrovazios devido à rápida penetração de água em alguns da camada superior da membrana,

este resultado também foi identificado na membrana PSU1-PVP que apresentou 80% de EWC.

Polisetti *et al*, (2022) preparam membranas de ultrafiltração pelo método inversão de fases a partir de poliacrilonitrila, PVDF e sílica (0 a 2% em peso). Polisetti *et al* (2022) constaram que até 1% de sílica, o teor de água em equilíbrio aumenta e, a partir disso, resulta uma queda gradual nos valores de EWC. Os pesquisadores Polisetti *et al* atribuíram a queda do teor de água em equilíbrio à densificação das membranas, à medida que o percentual de sílica foi aumentado, onde foi possível observar, pelas imagens morfológicas transversais das membranas.

Singh *et al* (2021) prepararam nanotubos de carbono na superfície de cinzas volantes e os utilizaram para modificar membranas poliméricas de ultrafiltração. O método de inversão de fases foi utilizado para sintetizar membranas de PSU (12% em peso) usando NMP como solvente, PEG (8% em peso) como formador de poros e nanotubos de carbonos produzidos na superfície de cinzas volantes com diferentes proporções (0,1, 0,3, 0,5, 0,7 e 0,9%) como aditivo para diminuir as incrustações. Os autores concluíram que os ângulos de contato das membranas diminuíram à medida que aumentou o percentual de aditivo, reduzindo a sua natureza hidrofílica com presença de nanotubos de carbono produzidos na superfície da cinza volante. O teor de água em equilíbrio (EWC) e o % de porosidade também confirmaram a hidrofiliabilidade da membrana com 0,9% em peso do aditivo nanotubo/cinza. Na análise morfológica, as membranas com e sem aditivo apresentaram estrutura semelhante a dedos (*finger-like*). A ordem crescente de hidrofiliabilidade das membranas preparadas neste estudo foram PSU3-C < PSU2-CS < PSU1-PVP. A membrana PSU1-PVP apresentou maior hidrofiliabilidade do que a membrana PSU2-CS, visto que apresentou maior teor de água em equilíbrio (SINGH *et al*, 2016).

5.5. Limite de Retenção - Molecular *Weight Cut-Off* (MWCO)

As membranas apresentaram limites de retenção de 174 kDa para a PSU1-PVP, 65 kDa para a PSU2-CS e 115 kDa para a PSU3-C. Segundo Giacobbo (2015), essas membranas são classificadas como membranas de ultrafiltração (UF).

Arthanareeswaran *et al* (20098), prepararam membranas orgânico-inorgânica de ultrafiltração pelo método inversão de fases. As partículas de sílica foram adicionadas

ao polímero de acetato de celulose com o incremento de 10% em peso de sílica usando o N,N- Dimetilformamida (DMF) como solvente. Os autores encontraram 35 kDa de limite de retenção para membrana orgânico-inorgânica.

Diel (2010) caracterizou 3 membranas cerâmicas comerciais de ultrafiltração com massas molares de corte de 5 kDa (UF5), 20 kDa (UF20) e 50 kDa (UF50) e duas de microfiltração com tamanhos nominais de poros de 0,1 μm (MF1) e 0,4 μm (MF4). As membranas de microfiltração MF4 e MF1 apresentaram valores de permeabilidade hidráulica 308 e 187 L/m².h.bar, respectivamente. Já as membranas de ultrafiltração apresentaram valores de permeabilidade hidráulica de 101 (UF50), 65 (UF20) e 57 (UF5) L/m².h.bar. Os experimentos foram conduzidos na temperatura de 20°C. Comparando com os resultados deste trabalho (tabela 4), estes diferem para a membrana PSU1-PVP, e, para as membranas PSU2-CS e PSU3-C, os valores apresentam-se na mesma ordem de grandeza.

Tabela 4: Permeabilidade Hidráulica, MWCO e EWC das membranas

	PSU1-PVP	PSU2-CS	PSU3-C
Permeabilidade			
Hidráulica (L/m ² .h.bar)	340	154	148
MWCO (kDa)	174	65	115
EWC (%)	80	74	57

Fonte: Autor

6. CONCLUSÕES

Este trabalho teve como objetivo utilizar as cinzas volantes do carvão como aditivo formador de poros através da incorporação em membranas poliméricas à base de polisulfona (PSU) pela técnica de inversão de fases e relacionar as suas características.

Diante dos resultados obtidos, as seguintes conclusões podem ser delineadas:

- As bandas identificadas na análise espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) das membranas PSU2-CS e PSU3-C referentes à cinza volante do carvão com e sem a adição do silano VTES foram encobertas pelas bandas da polisulfona.
- As membranas PSU1-PVP e PSU2-CS que apresentaram morfologia tipo dedos (*finger-like*) mostraram maior permeabilidade hidráulica do que a membrana PSU3-C que apresentou morfologia tipo esponja.
- As membranas PSU1-PVP e PSU2-CS mostraram maior teor de água em equilíbrio comparado com a membrana PSU3-C.

A membrana contendo PVP na formulação (PSU1-PVP) foi classificada como membrana de ultrafiltração, assim como as membranas contendo cinza volante (PSU2-CS e PSU3-C).

A morfologia das membranas interfere na permeabilidade e na seletividade da solução a ser filtrada. Membranas com morfologia tipo dedo (*finger-like*) possuem alta permeabilidade e baixa seletividade. Enquanto membranas tipo esponja possuem baixa permeabilidade e alta seletividade. Membranas tipo esponja apresentam menores tamanhos de grãos, mas em maior quantidade. Dependendo do tipo de aplicação se escolhe um tipo de membrana a ser usada. As membranas tipo esponja apresentam apenas microporos, enquanto as tipo dedos (*finger-like*) apresentam também macroporos.

A realização desse trabalho indica que o resíduo industrial, cinza volante de carvão, pode atuar como formador de poros na preparação de membranas de ultrafiltração pela técnica inversão de fases a base de polisulfona em substituição ao PVP, amplamente descrito na literatura. Dessa forma, novos estudos devem ser realizados para avaliar com profundidade estes resultados.

Esta aplicação pode contribuir com a sustentabilidade e a minimização do impacto ambiental gerado por este resíduo da geração de energia pela rota termoelétrica utilizando carvão como combustível.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Alguns aspectos não foram completamente elucidados ao longo do desenvolvimento dessa dissertação. Portanto, sugere-se como trabalhos futuros:

- Estudar a influência da cinza volante de carvão com diferentes granulometrias na formação dos poros.
- Estudar a influência da incorporação de outros aditivos semelhantes ao viniltrióxido (VTES) no desempenho de membranas poliméricas;
- Estudar a influência de diferentes solventes nas características de porosidade e permeabilidade de membranas poliméricas;
- Estudar os mecanismos instantâneo e com atraso na preparação das membranas;
- Analisar a viscosidade das soluções preparadas.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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

ARTHANAREESWARAN G.; LATHA C. S.; MOHAN D.; RAAJENTHIREN M.; SRINIVASAN K. Studies on Cellulose Acetate/Low Cyclic Dimmer Polysulfone Blend Ultrafiltration Membranes and their Applications. **Separation Science and Technology**, v. 41:13, p.2895-2912, 2006.

ARTHANAREESWARAN G.; SRIYAMUNA DEVI T.K.; RAAJENTHIREN, M. **Effect of silica particles on cellulose acetate blend ultrafiltration membranes: Part I**. Separation Science and Technology, v. 64, p. 38-47, 2008.

BASSETTI F.J. **Preparação, Caracterização e Aplicação de Membranas Poliméricas Microporosas Assimétricas**. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Universidade Estadual de Campinas Faculdade de Engenharia Química, Campinas, 2002.

BERNARDO G. L. **Avaliação da Variabilidade Experimental nos parâmetros de Resposta de Membranas de Ultrafiltração**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2017.

CADORE, I. R.; **Preparação de Membranas de Poli (tereftalato de etileno) (PET) pela técnica de inversão de fases**. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2019.

CHAKRABARTY B.; GHOSHAL A.K.; PURKAIT M.K. Effect of molecular weight of PEG on membrane morphology and transport properties. **Journal of Membrane Science**. v. 309, p. 209-221, 2008.

CHATHURAPPAN, R.; JAYAPAL, A. Synthesis and characterization of coal fly ash based multipurpose ultrafiltration membrane. **Materialia**. v.25, 2022.

CHENGHONG, A.; YUAN, W.; ZHAO J.; HE, X.; XIAOFANG, Z.; LI, Q.; XIA, T.; ZHANG, W.; LU, C. Superhydrophilic graphene oxide@electrospun cellulose nanofiber hybrid membrane for high-efficiency oil/water separation. **Carbohydrate Polymers**. v 175, p 216- 222, 2017.

DIEL, J. L. **Caracterização Funcional de Membranas Cerâmicas de Micro e Ultrafiltração**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010

ELIAS, D.S.; BORGUETTI SOARES, A; SOUZA, H.P. Caracterização geotécnica de cinzas de carvão mineral e sua utilização como barreiras impermeabilizantes. **Revista Matéria**. v. 26, n.3, 2021.

FARIA, P.C.; MARTIN, A.A.; ALVES, N. P. Caracterização no Infravermelho (IV) e Eletrônica de superfície (MEV) de membranas assimétricas à base de Poli (acrilonitrila-co-acetato de vinila). **Revista Matéria**. v.22, n.1, 2017.

FERNANDES P. M.; MEDEIROS K. M.; ARAÚJO E. M.; ARAÚJO B. A.; FILHO E. A. S. Membranas de polisulfona/argila: influência de diferentes argilas na propriedade de barreira. **Revista Matéria**. v. 23, n.1, 2018.

FERREIRA, R. S. B. **Membranas da Forma de Fibra Oca de Polietersulfona e Polisulfona com Atapulgita Modificadas com a Polivinilpirrolidona**. Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais) – Programa de Pós-Graduação e Ciência e Engenharia Materiais, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2021.

FRANÇA, J. A. M.; CARMO, E. S.; BARBOSA, A.S. Produção de membranas cerâmicas de baixo custo a partir de resíduos industriais para remoção de corantes têxteis. *In*: CONGRESSO NACIONAL DE PESQUISA E ENSINO EM CIÊNCIAS, Anais do VII CONAPESC. Campina Grande: Realize Editora, 2022. Disponível em: <https://editorarealize.com.br/artigo/visualizar/87360>. Acesso em 23/04/2023.

GALVÃO, S. B.; JÚNIOR, H. S.; MACHADO, T.G.; PASKOCIMAS, C.A. Desenvolvimento de membrana cerâmica à base de óxido de alumínio (Al_2O_3) para dessalinização de água. **V CONGRESSO NACIONAL DE ENGENHARIA MECÂNICA**. Salvador, Bahia, 2008.

GEBRU, K. A.; DAS, C. Removal of bovine serum albumin from wastewater using fouling resistant ultrafiltration membranes based on the blends of cellulose acetate, and PVP-TiO₂ nanoparticles. **Journal of Environmental Management**. v. 200, p. 283-294, 2017.

GIACOBBO, A. **Recuperação de Polifenóis e Polissacarídeos de Efluentes Vinícolas através de Processos de Separação por Membranas**. Tese (Doutorado em Engenharia dos Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalurgia e de Materiais. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2015.

GIACOBBO, A. **Biorreator à Membrana Aplicado ao Tratamento de Efluentes**. Dissertação (Mestrado em Engenharia dos Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalurgia e de Materiais. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.

GEBRESLASE, G. A.; BOUSQUET, G.; BOUYER, D. Review on Membranes for the Filtration of Aqueous Based Solution: Oil in Water Emulsion. **Journal of Membrane Science & Technology**. v. 8, p. 188, 2018.

GOEI, R.; DONG, Z.; LIM, T. High-permeability pluronic-based TiO₂ hybrid photocatalytic membrane with hierarchical porosity: Fabrication, characterizations and performances. **Chemical Engineering Journal**. v. 228, p. 1030-1039, 2013.

GOSWAMI, K. P.; PAKSHIRAJAN, K.; PUGAZHENTHI, G. Process intensification through waste fly ash conversion and application as ceramic membranes: A review. **Science of The Total Environment**. v. 808, 2022.

HABERT, A. C.; BORGES, C. P. & NOBREGA, R. **Processos de Separação por Membranas**. Rio de Janeiro: E-papers, 2006.

JEDIDI I.; SAIDI S.; KHMAKEM S.; LARBOT A.; ELLOUMI-AMMAR N.; FOURATI A.; CHARFI A.; BEN AMAR R. New ceramic microfiltration membranes from mineral coal fly ash. **Arabian Journal of Chemistry**. v. 2, p. 31-39, 2009.

JAMALLUDIN, M. R.; HARUN, Z.; HUBADILLAH, S. K.; BASRI, H.; ISMAIL, A. F.; OTHMAN, M. H. D.; SHOHUR, M. F.; YUNOS, M. Z. Antifouling polysulfone membranes blended with green SiO₂ from rice husk ash (RHA) for humic acid separation. **Chemical Engineering Research and Design**. v. 114, p. 268-279, 2016.

JO Y.M.; HUCHINSON R.; RAPER, J.A. Preparation of ceramic membrane filters, from waste fly ash, suitable for gas cleaning. **Waste Management & Research**. v. 14, p. 281-295, 1996.

KUMAR, S.; NANDI, B. K.; GURIA, C.; MANDAL, A. Oil Removal from Produced Water by Ultrafiltration using Polysulfone Membrane. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**. v. 34, p. 583 - 596, 2017.

LAGHAEI M.; SADEGHI M.; GHALEI B.; SHAHROOZ M. The role of compatibility between polymeric matrix and silane coupling agents on the performance of mixed matrix membranes: Polyethersulfone/MCM-41. **Journal of Membrane Science**. v. 513, p. 20-32, 2016.

MADAENI S.S.; BARZIN J.; JOKAR Z. Evaluation of the Morphology and Performance of Polyether Sulfone Reverse Osmosis Composite and Non-composite Membranes. **Polymers and Polymers Composites**. v. 17, 2008

MANSOURIZADEH A.; AZAD, A. J. Preparation of blend polyethersulfone/cellulose acetate/polyethylene glycol asymmetric membranes for oil–water separation. **Journal of Polymer Research**. v. 375, p. 2 -9, 2014

MARCHESE J.; PONCE M.; OCHOA N.A.; PRÁDAMOS P.; PALACIO P.; HERNÁNDEZ A. Fouling Behaviour of Polyethersulfone UF membranes made with diferente PVP. **Journal of Membrane Science**. v. 211, p. 1 -11, 2003.

MAESTRI, R. S. **Biorreator à membrana como alternativa para o tratamento de esgotos sanitários e reuso de água**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental). Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.

MULDER, MARCEL. **Basic Principles of Membrane Technology**. 2nd ed. Springer Netherlands, 2012.

NUNES, S. P.; INOUE, T. Evidence for spinodal decomposition and nucleation and growth mechanisms during membrane formation. **Journal of Membrane Science**. v. 111, p. 93-103, 1996.

ONU. **Cartilha do Programa das Nações Unidas para o Desenvolvimento (PNUD)**. Disponível em < <https://nacoesunidas.org/>> Acesso em 04 junho de 2019.

PAGIDI A.; SARANYA R.; ARTHANAREESWARAN G.; ISMAIL A. F.; MATSUURA T. Enhanced oil–water separation using polysulfone membranes modified with polymeric additives. **Desalination**. v. 344, p. 280–288, 2014.

PELEGRINI, D. C. **Microfiltração tangencial de efluente sanitário após o tratamento biológico**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental). Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2004.

PERS - RS. **Plano Estadual de Resíduos Sólidos do Rio Grande do Sul 2015 – 2034.**

POLISETTI, V.; RAY, P. Hydrophilic modification through incorporation of nanoparticles in ultrafiltration membranes. **Materials Today Proceedings.** v 54, p. 797-809, 2022.

RAZVAN, A.; POPA, D. F.; OPREA, O.; VASILE, E.; DUMITRI, F.; NECHIFOR, G. Ultrafiltration MMMs based on mesoporous silica (MCM-41, HMS) embedded in polysulfone. **Revista de Chimie.** v. 70, p. 3089–3093, 2019.

SIGMA ALDRICH. Disponível em: <https://www.sigmaaldrich.com>. Acesso em: 23 de setembro de 2022.

ROCHA, M. R.; VIRGINIE, M.; KHODAKOV, A.; POLLO, L.D.; MARCÍLIO, N. R.; TESSARO, I.C. Preparation of alumina based tubular asymmetric membranes incorporated with coal fly ash by centrifugal casting. **Ceramics International.** V. 47, p. 4187-4196, 2021.

ROHDE *et al.* **Quantificação das Cinzas de Carvão Fóssil Produzidas no Brasil/** Geraldo Mario Rohde, Claudiomiro de Souza Machado. Porto Alegre: CIENTEC, 2016.

SACILOTTO, D. G. **Obtenção e Caracterização de revestimentos Hidrofóbicos Utilizando Viniltriétoxisilano como Percursor em Solução Sol-Gel sobre o Aço Inoxidável AISI 204 por DIP- Coating.** Dissertação (Mestrado em Engenharia dos Materiais). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2015.

SHALABY M.S.; ABDALLAH H.; CENIAN A.; SOLOWSKI G.; SAWCZAK M.; SHABAN A.M.; RAMADAN R. Laser Synthesized Gold- Nanoparticles, Blend NF Membrane for phosphate Separation from Wastewater, **Separation and Purification Technology,** 2020.

SHAO Y.; JIA D.; LIU B. Characterization of porous silicon nitride ceramics by pressureless sintering using fly ash cenosphere as a pore-forming agent. **Journal of the European Ceramic Society**. v. 29, p. 1529-1534, 2009.

SISTEMA DE INFORMAÇÕES DE GERAÇÃO DA ANEEL, **SIGA**. Disponível em: <https://www.gov.br/aneel/app.powerbi/> matriz por origem de combustível. Acesso em: 02 de agosto de 2022.

SINGH R.; PURKAIT M. K. Evaluation of mPEG effect on the hydrophilicity and antifouling nature of the PVDF-co-HFP flat sheet polymeric membranes for humic acid removal. **Journal of Water Process Engineering**. v. 14, p. 9-18, 2016.

SINGH R.; VOLLI V.; LOHANI L.; PURKAIT M. K. Polymeric ultrafiltration membranes modified with fly ash based carbon nanotubes for thermal stability and protein separation. **Case Studies in Chemical and Environmental Engineering**. v.4, 2021.

SOLVAY SPECIALTY POLYMERS (2015). **Processing Guide for Polymer Membranes**. Desenvolvido em 10/2012 | Revisado em 05/2015 | Versão 4.5.

SONG H.J.; JO Y.J.; KIM S.Y.; LEE J.; KIM C.K. Characteristics of ultrafiltration membranes fabricated from polysulfone and polymer-grafted silica nanoparticles: Effects of the particle size and grafted polymer on the membrane performance. **Journal of Membrane Science**. v. 466, p. 173 -182, 2014.

TSENG H.S; LAU W. J; AL-GHOUTI M.A; AN L. **60 Years of the Loeb-Sourirajan Membrane**. Principles, New Materials, Modelling, Characterization, and Applications. 1 st. Elsevier, 2022.

WEI C.; DAIA F.; LINA L.; ANA Z.; HEA Y.; CHENA X.; CHENA L.; ZHAOA Y. Simplified and robust adhesive-free superhydrophobic SiO₂-decorated PVDF membranes for efficient oil/water separation. **Journal of Membrane Science**, v. 555, p. 220-228, 2018.

YANG Y.; ZHANG H.; WANG P.; ZHENG Q.; LI J. The influence of nano sized TiO₂ fillers on the morphologies and properties of PSF UF membrane. **Journal of Membrane Science**, v. 288, p. 231–238, 2007.

ZHENG QZ.; WANG P.; YANG YN.; CUI DJ. The relationship between porosity and kinetics parameter of membrane formation in PSF ultrafiltration membrane. **Journal of Membrane Science**, v. 286, p. 7-11, 2006.

ZHU L.; CHEN, M.; DONG, Y.; TANG, C.; HUANG, A.; LINGLING, L. A low-cost mullite-titania composite ceramic hollow fiber microfiltration membrane for highly efficient separation of oil-in-water emulsion. **Water Research**. v. 90, p. 277-285, 2016.

ZULKIFLI, S. N. A.; MUSTAFA, A.; OTHMAN, M. H. D.; HUBADILLAH, S. K.; Fabrication and characterisation of hollow fibre ceramic membranes from fly ash. **Malaysian Journal of Fundamental and Applied Sciences**, v. 16, p. 508- 513, 2020.