






## Preparo e caracterização de membranas poliméricas de matriz mista a partir de SAN e argila organofílica

### Preparation and characterization of mixed matrix polymeric membranes from SAN and organophilic clay

Carollina Marques<sup>1</sup> , Bruna Selau<sup>1</sup> , Thays Machado<sup>1</sup> ,  
Guilherme Bernardo<sup>2</sup> , Janice Hamm<sup>1</sup> 

<sup>1</sup>Universidade La Salle, Laboratório de Estudos Ambientais e Nanocompósitos, Canoas, RS, Brasil.

<sup>2</sup>Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Central Analítica do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Porto Alegre, RS, Brasil.

e-mail: carollinafmarques1@hotmail.com, brunaselau24@gmail.com, Thays\_Pinheiro@outlook.com, Janice.hamm@unilasalle.edu.br, gui\_bernar@hotmail.com

#### RESUMO

A contaminação da água devido ao descarte de poluentes emergentes como antibióticos, pesticidas, aditivos alimentares entre outros poluentes orgânicos tem efeitos adversos na saúde humana e é um problema ambiental mundial que necessita de ação imediata. A tecnologia de membrana é uma alternativa eficaz e atraente para esse tratamento, por oferecer alta eficiência de separação, baixo consumo de energia, e maior flexibilidade operacional. Além disso, uma grande atenção tem sido concedida à nanotecnologia, a qual, permite a produção de materiais com propriedades como, hidrofiliçidade, permeabilidade e resistência. O presente trabalho tem como objetivo o preparo e caracterização de membranas poliméricas de matriz mista. Estas foram preparadas pela técnica de inversão de fases, utilizando como precursor polimérico o copolímero de estireno e acrilonitrila (SAN), com a adição de argila organofílica (0, 1,5 e 3,0% (m/m)) e como solvente N-metil-2-pirrolidona (NMP). A partir da análise dos resultados de MEV constatou-se que as membranas apresentaram uma estrutura assimétrica, compostas por uma fina camada seletiva no topo, macrovazios na forma de finger-like que se prolongam através da membrana, com poucos ou nenhum defeito na superfície. Já ao observar-se o efeito da adição de argila, percebeu-se que o mesmo causou um aparente aumento na camada seletiva e a diminuição na camada porosa. Ademais, na adição da argila para concentração de 3% percebeu-se uma maior formação de defeitos aparentes, tornando-a quebradiça. Baseado nos resultados da análise de BJH concluiu-se que as membranas apresentaram uma vasta distribuição de poros na faixa de meso, macro ou microporos.

**Palavras-chave:** Membranas; Nanocompósito; Argila; SAN.

#### ABSTRACT

Water contamination due to the disposal of emerging pollutants such as antibiotics, pesticides, food additives and other organic pollutants has adverse effects on human health and is a global environmental problem that needs immediate action. Membrane technology is an effective and attractive alternative to this treatment, offering high separation efficiency, low energy consumption, and greater operational flexibility. In addition, great attention has been paid to nanotechnology, which allows the production of materials with properties such as hydrophilicity, permeability and resistance. The present work aims at the preparation and characterization of mixed matrix polymeric membranes. These were prepared by the phase inversion technique, using the copolymer of styrene and acrylonitrile (SAN) as polymeric precursor, with the addition of organophilic clay (0, 1.5 and 3.0% (m/m)) and as a solvent N-methyl-2-pyrrolidone (NMP). From the analysis of the SEM results, it was found that the membranes presented an asymmetrical structure, composed of a thin selective layer on top, finger-like macroempty that extend through the membrane, with few or no defects in the membrane surface. When observing the effect of the addition of clay, it was noticed that it caused an apparent increase in the selective layer and the decrease in the porous layer, it was observed that the addition of clay to a concentration

of 3% caused the formation of apparent defects, making it brittle. Based on the results of the BJH analysis, it was concluded that the membranes showed a wide distribution of pores in the range of meso, macro or micropores.

**Keywords:** Membranes; Nanocomposite; Clay; SAN.

## 1. INTRODUÇÃO

O crescimento populacional e a acelerada expansão industrial levou há um aumento na poluição das águas. Nelas encontram-se poluentes tais como, metais pesados (por exemplo, cromo, mercúrio, chumbo), substâncias orgânicas, microrganismos, corantes industriais e poluentes emergentes [1, 2]. Os poluentes emergentes são compostos químicos novos sem estatuto regulamentar e que apresentam difícil detecção devido suas baixas concentrações ( $\text{mg. L}^{-1}$  –  $\mu\text{g. L}^{-1}$ ), estas substâncias são classificadas em grupos, incluindo produtos farmacêuticos, drogas ilegais, separadores endócrinos, retardadores de fogo, etc. Estão presentes em vários ambientes e sua toxicidade e/ou persistência é capaz de alterar o metabolismo de um ser vivo [3, 4].

Na década de 1950, as estações de tratamento de efluentes (ETEs) eram construídas para tratar efluentes com um certo grau de pureza, e então, a água era disponibilizada a população. Nestas estações estavam presentes tratamentos primários e secundários [5]. Os tratamentos convencionais apresentam, basicamente, coagulação, floculação, decantação e filtração [6]. No entanto, mesmo esses processos atendendo a maioria das especificações exigidas pela legislação, acabam por não ser eficientes contra poluentes emergentes devido a suas baixas concentrações, em nível de traços, tornando as ETEs existentes obsoletas e ineficazes [5, 7].

Neste sentido, tem ocorrido um interesse crescente na exploração e desenvolvimento de tecnologias para o tratamento de águas residuais que venham a solucionar este grave problema mundial que afeta a saúde populacional e o meio ambiente [8]. Inúmeras estratégias foram criadas e identificadas para um melhor tratamento, dentre elas, destaca-se a adsorção [9, 10], troca iônica [11, 12], coagulação e sedimentação [13, 14], e tecnologia de membranas [15, 16]. Os processos de separação por membranas veem se destacando por atender tanto a questão ambiental quanto a econômica [17]. Estes processos apresentam elevada seletividade à contaminantes orgânicos, inorgânicos e microbiológicos, independentemente das variações de qualidade que possam existir na água [18–20]. Além disso, apresentam baixo consumo de energia, redução do número de etapas dos processos, fácil operação, e menor impacto ambiental [21].

As membranas são definidas como uma fina camada porosa que atua como meio filtrante [22]. Na indústria, as membranas mais utilizadas são as chamadas de segunda geração, desenvolvidas a partir de polímeros sintéticos, como as poliamidas, polisulfonas, poliácridonitrila, policarbonatos, polieterimida, poli(fluoreto de vinilideno), entre outros [13, 18]. Elas apresentam alta resistência ao calor e elevada estabilidade química [23]. Podem ser classificadas segundo o tamanho de poros, sua simetria e uniformidade, parâmetros estes, que auxiliam a indicar possíveis aplicações [21].

No entanto, devido a algumas limitações nesta classe de membranas, novos materiais, tais como, os nanocompósitos, têm sido vastamente estudados e utilizados. Estudos recentes têm reportado que partículas inorgânicas incorporadas na matriz de polímero podem melhorar a sua hidrofiliabilidade, permeabilidade, a resistência do material e assim, melhorar o desempenho das mesmas [24–26]. Os polímeros reforçados com baixa porcentagem de argila (1–5% m/m) têm despertado interesse no ambiente acadêmico e industrial, devido à considerável melhoria das propriedades físicas e mecânicas [27, 28].

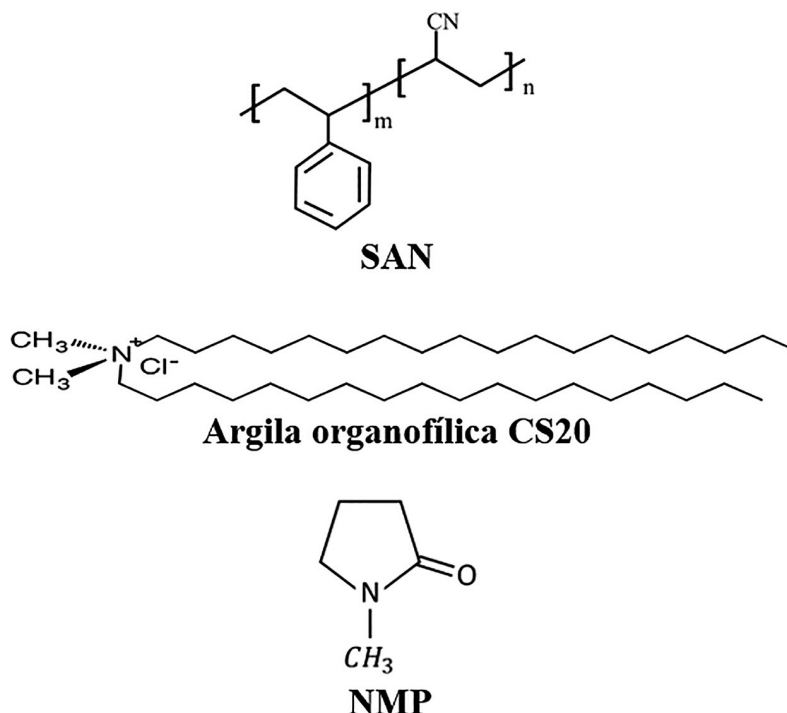
## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1. Materiais

No preparo das membranas poliméricas foi utilizado como precursor polimérico o copolímero de estireno e acrilonitrila – SAN (GELOY® CR7020), o copolímero é uma adição aleatória formada por coligações de estireno e acrilonitrila (20%). A argila utilizada foi a organofílica CS20. Como solvente foi utilizado o N-metil-2-pirrolidona – NMP (99,92% de pureza – Neon) – substância que apresenta alta afinidade com a água e elevada temperatura de ebulição (202 °C a 760 mmHg). A Figura 1 apresenta a estrutura química do SAN, da argila organofílica e do solvente NMP.

### 2.2. Preparo da solução polimérica

As soluções poliméricas foram preparadas a partir de 10% (m/m) de SAN, utilizando como aditivo diferentes concentrações de argila organofílica CS20 (0,5%, 1,5% e 3% (m/m)), os quais foram solubilizados em NMP. A solução foi mantida sob agitação (680 rpm) a temperatura ambiente de 22 °C por 8 horas, utilizando um agitador magnético (Fisatom – Brasil), até sua completa solubilização.



**Figura 1:** Fórmulas estruturais do copolímero (SAN), da argila organofílica e do solvente (NMP) empregados no preparo das soluções poliméricas (Adaptado de [27, 29, 30]).

### 2.3. Preparo das membranas poliméricas

As etapas envolvidas no processo de preparo das membranas poliméricas de matriz mista estão aqui descritas. Estas foram obtidas pelo processo de inversão de fases utilizando a técnica de evaporação do solvente seguida da imersão em banho de não solvente. Após o preparo da solução, esta foi vertida em uma placa de vidro e espalhada com o uso da faca de espalhamento com espessura controlada de 0,50 mm. Por conseguinte, esperou 1 minuto e a membrana foi exposta a duas metodologias distintas para realização da inversão de fases: (i) banho em não-solvente (água) por 24 horas e (ii) banho em não-solvente por 6 horas seguido de secagem por 24 horas em estufa a temperatura de 40 °C para a evaporação do solvente (Adaptado de [22, 23]).

### 2.4. Caracterização da membrana

A morfologia, a distribuição dos tamanhos de poros e a área superficial específica das membranas, foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), pelo método de Barrett-Joyner-Halenda (BJH) e pela técnica de BET (Braunauer, Emmet e Teller), respectivamente.

#### 2.4.1. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A morfologia das membranas foi analisada com o auxílio do MEV, a partir das imagens da seção transversal e da superfície. O microscópio eletrônico de varredura utilizado foi o Phenom World PRO X (Phenom World – Holanda). Álcool isopropílico PA-ACS e hexano PA-ACS (LabSynth – Brasil), foram utilizados para realizar a secagem das amostras pela técnica de troca de solventes. As amostras foram imersas em álcool isopropílico por dez minutos. Logo após, as mesmas foram imersas em hexano por mais dez minutos e então, acondicionadas em dessecador. Antes da análise de MEV as membranas secas foram fraturadas em nitrogênio líquido e recobertas com ouro.

#### 2.4.2. BET/BJH

A técnica de BET é uma das mais utilizadas para a caracterização de membranas porosas, para a determinação de área superficial com o uso de adsorção-dessorção, para gerar um resultado específico expresso em unidades de área por massa de amostra [31].

As isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio foram obtidas na temperatura de ebulição do nitrogênio utilizando um analisador NOVA 4200e (Quantachrome Instruments – US). As amostras foram pré-tratadas a 120 °C sob vácuo durante 16 horas para remover umidade.

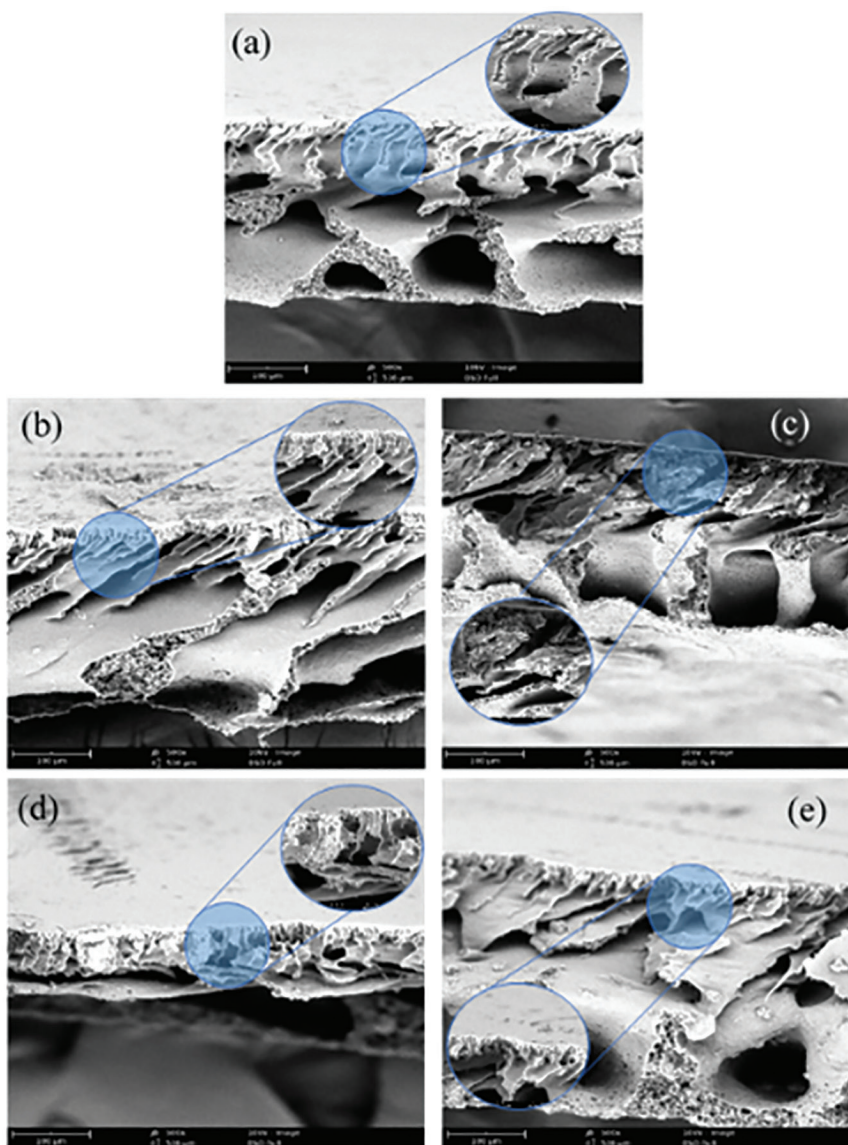
A área específica e a distribuição de tamanho de poros foram obtidas pelos métodos Braunauer, Emmet and Teller (BET) e Barret, Joyner and Halenda (BJH), respectivamente.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1. Microscopia Eletrônica de Varredura

A Figura 2 (a), (b), (c), (d) apresentam as imagens MEV referentes a seção transversal para a membrana de SAN puro e também para as preparadas com diferentes concentrações de argila organofílica (0,5%, 1,5% e 3%).

Observando-se a Figura 2 (a), percebe-se que a membrana composta apenas por SAN apresentou uma estrutura assimétrica, composta por uma fina camada seletiva no topo e macrovazios na forma de finger-like que se prolongam através da membrana. As mesmas características também foram notadas nas membranas com adição de argila organofílica, Figura 2 (b), (c), (d) e (e). No entanto, foi possível visualizar que para as mesmas, ocorreu um aumento da camada seletiva e uma aparente diminuição da estrutura na forma de finger-like. Este efeito foi mais visual nas membranas de matriz mista que apresentam maior concentração de argila, isto é, 3%, independente da metodologia utilizada para a inversão de fase. Resultados obtidos por Rodrigues *et al.*, 2019 [32], ao adicionarem argila em uma matriz polimérica, se assemelham ao encontrado no presente trabalho.

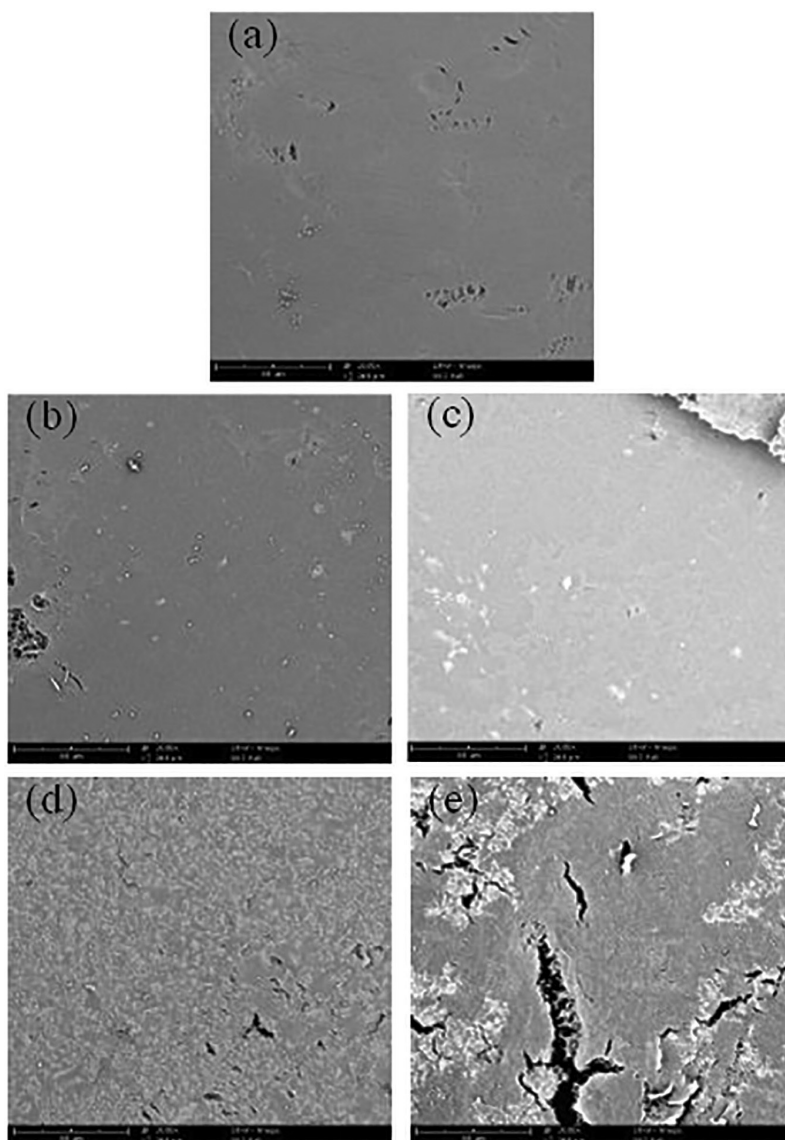


**Figura 2:** Micrografias obtida por MEV para a seção transversal das membranas de copolímero de estireno e acrilonitrila com e sem argila organofílica com magnitude de 500x e uma ampliação de 2000x: (a) SAN puro 24 h no não-solvente (b) SAN/0,5% argila organofílica 24 h no não-solvente (c) SAN/0,5% argila organofílica 24 h na estufa (d) SAN/3% argila organofílica 24 h no não-solvente (e) SAN/3% argila organofílica 24 h na estufa.

Os autores produziram uma membrana de matriz mista a partir do polímero polisulfona e de argila Montmorilonita e visualizaram um aumento de aproximadamente 54,5%.

Segundo a Mukhopadhyay *et al.* [33], o aumento da camada seletiva e a diminuição de camada porosa presente nas membranas preparadas com a adição de argila possivelmente se deve a interação entre o polímero e o silicato. Tal interação causa a redução da comunicação entre as cadeias poliméricas, o que provavelmente reduz a velocidade de precipitação do polímero. Os autores ainda mencionam que uma das possíveis causas é a hidrofobicidade do polímero, ocasionando a redução na taxa de troca entre o solvente e o não-solvente no banho de coagulação, levando ao atraso da precipitação na presença da argila e provocando o aumento da camada densa. Ainda, pode-se atribuir esta diferença na estrutura devido ao processo de inversão de fases [3], pois a técnica permite a confecção de membranas de diferentes morfologias, devido a formação de duas fases (rica e pobre em polímero) durante a imersão no banho de coagulação, gerando instabilidade termodinâmica. Assim, o aumento da viscosidade da solução, promovida pelo acréscimo da argila, eleva a concentração na fase rica em polímero, que é responsável pela formação da estrutura da membrana [23, 32].

As micrografias da superfície superior das membranas são apresentadas na Figura 3 (a), (b), (c), (d). Para a membrana de SAN pura Figura 3 (a), percebe-se uma estrutura homogênea com poucos defeitos. As Figuras 3 (b) e (c), a qual continha 0,5% de argila, apresentaram uma estrutura semelhante a obtida para a



**Figura 3:** Micrografias obtidas por MEV para a superfície superior das membranas de copolímero de estireno e acrilonitrila com e sem argila organofílica com magnitude de 500x: (a) SAN puro 24 h no não-solvente (b) SAN/0,5% argila organofílica 24 h no não-solvente (c) SAN/0,5% argila organofílica 24 h na estufa (d) SAN/3% argila organofílica 24 h no não-solvente (e) SAN/3% argila organofílica 24 h na estufa.

membrana composta apenas por SAN para ambos os métodos de inversão de fase utilizados. Já as membranas com a maior concentração de argila organofílica, Figuras 3 (d) e (e), foi observada uma superfície bastante heterogênea e com defeitos aparentes. Este resultado está de acordo com os obtidos nas imagens de MEV da seção transversal (Figura 4) onde a redução da interação entre as cadeias poliméricas e o solvente, devido a presença de argila em uma maior quantidade, pode ter reduzido a velocidade de precipitação do polímero e ainda, levado a uma menor interação das cadeias poliméricas com o nanomaterial, justificando assim, a formação de defeitos [23].

Ainda, comparando-se as Figuras 3 (d) e (e) preparadas a partir de diferentes métodos de inversão de fases, percebe-se que as membranas que foram colocadas em estufa, por 24 horas, para evaporação do solvente apresentaram defeitos mais acentuados na superfície externa. Este método de preparação, juntamente com a maior quantidade de argila organofílica, formou membranas mais frágeis e aparentemente mais rugosas, sendo possível visualizar ranhuras e rachaduras na superfície. Acredita-se que este fenômeno esteja relacionado com as propriedades térmicas da argila organofílica, que a temperaturas elevadas apresenta perda de peso devido a desidratação, prejudicando sua elasticidade [34] e com caminhos preferenciais formados pela saída do solvente da estrutura da membrana.

Por fim, observando-se as micrografias da superfície das membranas preparadas, não foi possível visualizar a presença de poros, o que pode indicar a formação de uma membrana meso, ultra ou nanoporosa.

### 3.2. BET/BJH

A área superficial específica é um parâmetro que tem importância significativa para a análise, pois o tamanho dos poros e possíveis partículas presentes no material podem causar mudanças consideráveis nas características e no desempenho da membrana [35]. O método BET é o mais comumente empregado, o qual se baseia na determinação da adsorção de nitrogênio, pela medição da adsorção da superfície acessível pelo gás, a baixas temperaturas.

A Figura 4 apresenta as isotermas de sorção e dessorção de N<sub>2</sub> a 77 K obtidas para a membrana de SAN puro.

Analisando-se a isoterma presente na Figura 4 (SAN pura), acredita-se que a mesma seja característica de uma isoterma de tipo IV. Segundo recomendações da IUPAC as isotermas deste tipo IV são características de pressões relativas mais baixas (no caso da adsorção de nitrogênio de 77 K) para as pressões relativas mais altas. Nelas é possível visualizar um platô de saturação cujo comprimento é muito variável (às vezes reduzido a um ponto de inflexão). Esta isoterma de adsorção é obtida com adsorventes mesoporosos, nos quais, ocorre condensação capilar. A dessorção do nitrogênio condensado por capilaridade nos mesoporos não é reversível, observando-se assim, uma histerese da dessorção em relação à adsorção [26]. Este resultado vem ao encontro do observado no item 3.1, o qual acredita-se ter-se uma estrutura meso, ultra ou nanoporosa.

A Figura 5 (a) e (b) apresenta as isotermas de adsorção e dessorção de N<sub>2</sub> em amostras das membranas de SAN 0,5% em 24 h no não solvente e na estufa por 24 h, respectivamente.

Na Figura 5 (a) e (b) percebe-se que as membranas com adição de 0,5% de argila organofílica em diferentes métodos de retirada do solvente apresentaram isotermas diferentes entre si. A membrana, o qual, o solvente foi retirado na presença de um não-solvente (água) 24 h apresentou uma isoterma possivelmente do tipo V. A curvatura do início da isoterma de adsorção, interpretada pelo fato de que as interações adsorventes/adsorvíveis são fracas, é observada no caso da adsorção de vapor de água por uma superfície hidrofóbica [36]. Já a isoterma presente na Figura 5 (b) aparentemente apresenta-se como uma isoterma do tipo IV, isto é, obtida com

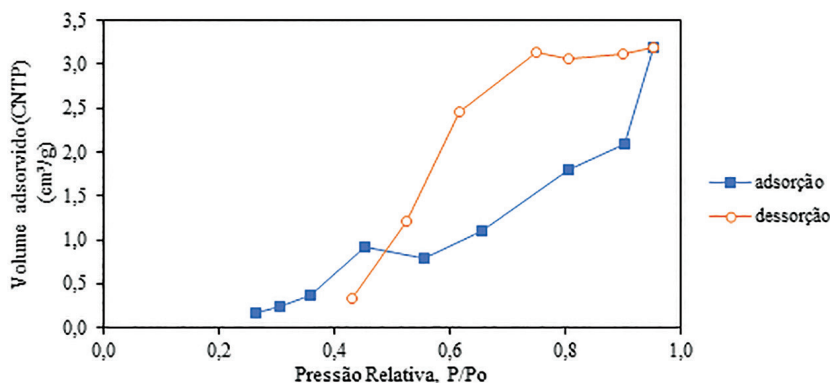
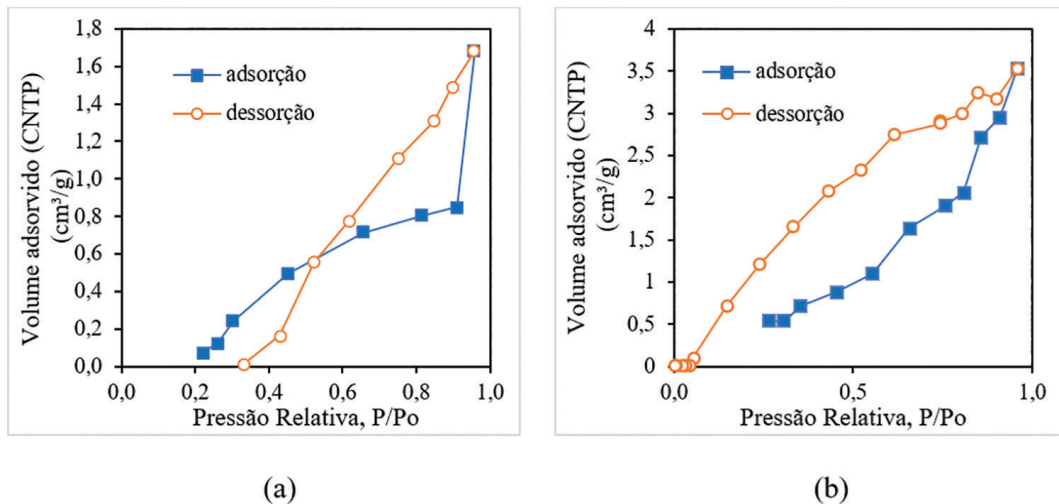
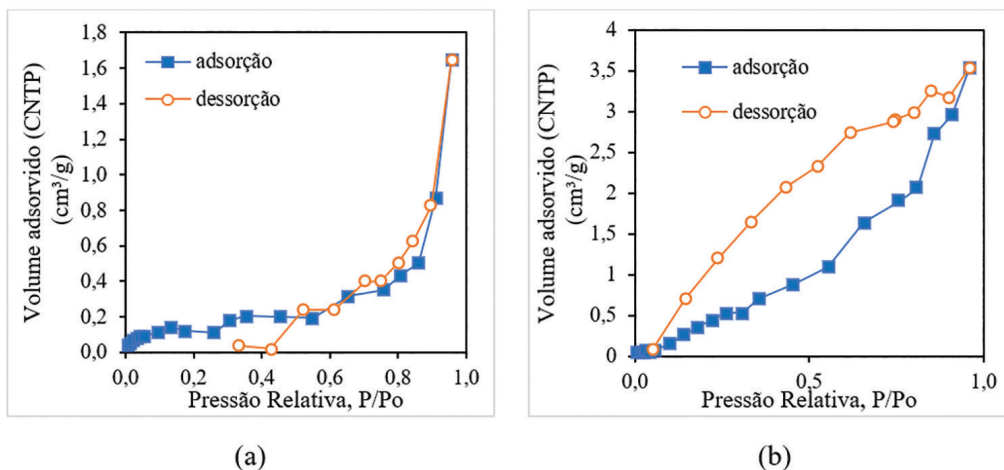


Figura 4: Isotermas de adsorção e dessorção de N<sub>2</sub> em amostras da membrana de SAN puro.



**Figura 5:** Isotermas de adsorção e dessorção de  $N_2$  em amostras da membrana de SAN/0,5% argila organofílica obtidas pelo processo de troca de solventes em (a) banho de não solvente por 24h e (b) em estufa por 24h.



**Figura 6:** Isotermas de adsorção e dessorção de  $N_2$  em amostras da membrana de SAN/3% argila organofílica obtidas pelo processo de troca de solventes em (a) banho de não solvente por 24 h e (b) em estufa por 24 h.

adsorventes mesoporosos. Neste sentido, percebe-se que a modificação na técnica de retira do solvente, influenciou fortemente na formação da matriz porosa.

Observando-se a Figura 6 (a) e (b), visualiza-se que as isotermas obtidas para as membranas com adição de 3% de argila organofílica, em diferentes métodos de retirada do solvente, apresentaram isotermas de tipos diferentes. A Figura 6 (a) acredita-se que o tipo seja III, que comumente representa adsorbatos que tem maior interação entre si do que com o sólido [36]. Isto é, as interações entre os adsorventes/adsorvíveis são fracas. Já a Figura 6 (b) aparentemente apresenta-se como uma isoterma do tipo IV, assim como a isoterma apresentada na Figura 5 (b).

Por fim, tendo em vista as Figuras 4, 5 e 6, podemos concluir que as isotermas apresentadas não chegaram até o ponto final de adsorção, uma vez que, não se apresenta um platô de constância. As curvas de dessorção em sua maioria apresentaram formação de histerese, dessorvendo praticamente todo o gás ao qual foi exposto. Inicialmente, a dessorção foi mais lenta e conforme a pressão relativa diminuiu a dessorção tornou-se mais rápida.

A Figura 7 apresenta a distribuição de tamanho de poros obtida com o auxílio do método BJH para a membrana de SAN puro. Pode-se concluir que há uma grande variação no tamanho de poros destas membranas, apresentando uma distribuição de poros extensa, onde inicialmente, tem-se uma primeira variação na faixa de aproximadamente, 5,5 a 31,56 Å com alto volume de poros e uma segunda faixa entre 60 e 150 Å, com volume

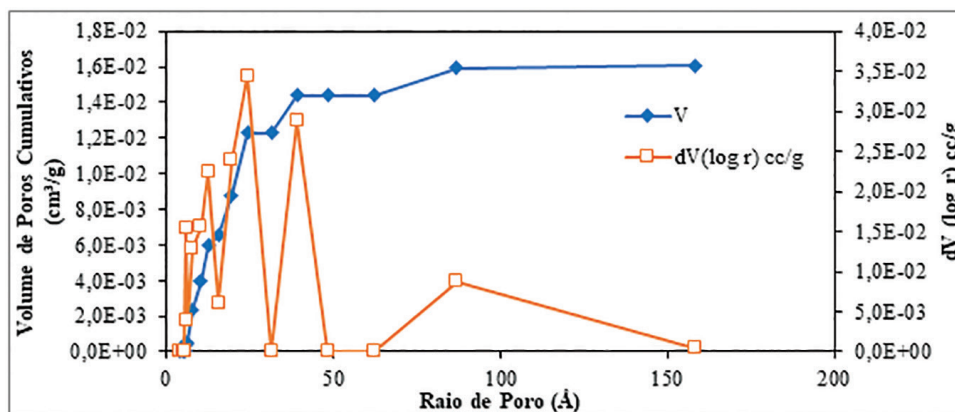


Figura 7: Distribuição do tamanho de poros determinada pelo método BJH para a amostra da membrana de SAN puro.

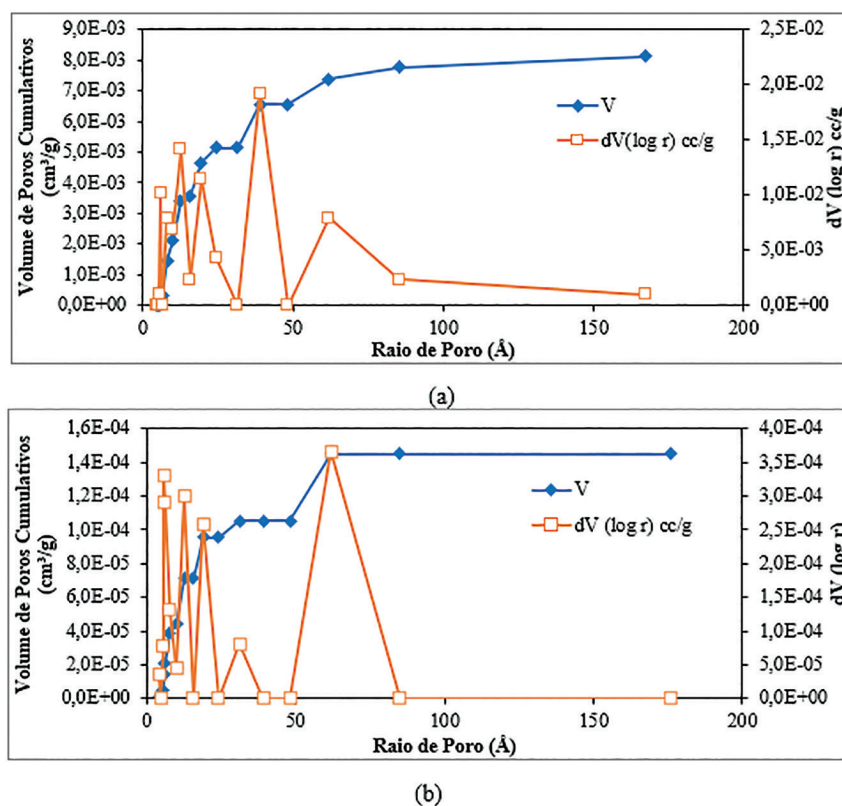


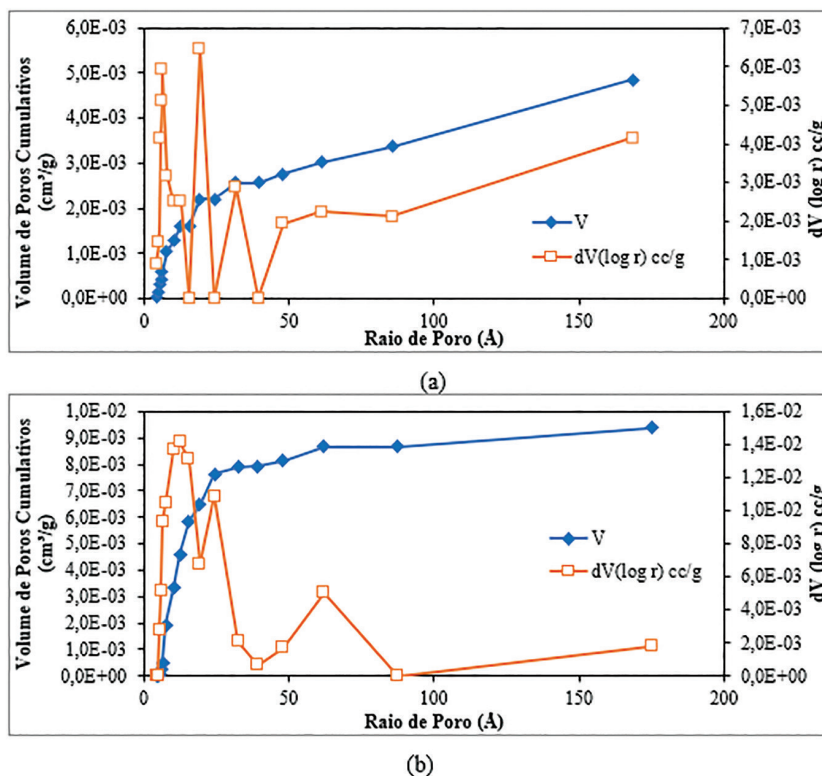
Figura 8: Distribuição do tamanho de poros determinada pelo método BJH para a amostra da membrana de SAN/0,5% argila organofílica obtidas pelo processo de troca de solventes em (a) banho de não solvente por 24 h e (b) em estufa por 24 h.

menor. Este resultado vem ao encontro do mencionado no item 3.1, no qual, a Figura 4 apresenta uma estrutura heterogênea. Além disso, há elevada dispersão de poros, leva a queda da seletividade da membrana. Neste sentido, devida a elevada faixa de poros que as membranas produzidas apresentaram, acredita-se que a mesma possa vir a ter aplicabilidade para efluentes que apresentem em sua composição moléculas maiores, como macro ou micromoléculas.

A Figura 8 (a) e (b) apresenta as distribuições de tamanho de poros obtidas com o auxílio do Método BJH para a membrana de SAN 0,5% de argila organofílica com a inversão de fases realizada a partir da imersão da membrana por 24 h no não solvente e 24 h na estufa, respectivamente.

As Figuras 8 (a) e (b) apresentam a distribuição de poros para as membranas com adição de 0,5% de argila organofílica nos diferentes métodos de retirada do solvente, o qual, foi possível observar padrão semelhante de distribuição de poros dividida em duas grandes faixas, sendo a primeira entre 4 e 39 Å e a segunda entre 48 e 84 Å. Embora, observa-se que para a membrana com o uso de não-solvente água o volume de poros





**Figura 9:** Distribuição do tamanho de poros determinada pelo método BJH para a amostra da membrana de SAN/3% argila organofílica obtidas pelo processo de troca de solventes em (a) banho de não solvente por 24 h e (b) em estufa por 24 h.

se apresentou maior. Resultados semelhantes foram obtidos por De Medeiros, 2017 [37], que utilizou diferentes concentrações de argila em filmes de poliamida6. Considerando a segunda distribuição de poros para ambos os métodos de inversão e comparando-se com a membranas sem o uso de argila organofílica na sua composição, observa-se que a utilização deste nanomaterial favoreceu a formação de poros maiores.

A Figura 9 (a) e (b) apresentada as distribuições de tamanho de poros obtidas com o auxílio do Método BJH para a membrana de SAN 3% de argila organofílica na presença de 24 h no não solvente e 24 h na estufa, respectivamente.

A Figura 9 (a) e (b) apresentam a distribuição de poros para as membranas com adição de 3% de argila organofílica nos diferentes métodos de retirada do solvente, onde foi possível observar diferença no padrão de poros. A Figura 9 (a) apresenta uma grande faixa entre 15,50 e 24,19 Å. Já a Figura 9 (b) apresenta sua maior faixa entre 4,89 e 39,43 Å. Ambas as amostras apresentaram curtas faixas de poros. Posto que, em comparação com a membrana com o uso de não-solvente água, a membrana com o uso da estufa apresenta a formação de poros maiores.

#### 4. CONCLUSÕES

Através do presente estudo foram possíveis o preparo e a caracterização de membranas poliméricas de matriz mista utilizando como precursor o copolímero de estireno e acrilonitrila (SAN) com a adição de argila organofílica. Concluiu-se que o nanomaterial utilizado como aditivo levou a modificação da estrutura das membranas.

Os resultados de MEV demonstram que a membrana apresenta uma estrutura assimétrica, com uma fina camada seletiva no topo, macrovazios na forma de finger-like que se prolongam através da membrana, com poucos ou nenhum defeito na superfície. A adição da argila para concentração de 3% possivelmente levou a formação de defeitos aparentes. Ainda, a metodologia de inversão de fases com o uso da estufa por 24 h se mostrou pouco satisfatória quanto as propriedades físicas da membrana, tornando-a mais frágil e quebradiça, no que tange a adição de argila na matriz polimérica, devido as propriedades térmicas deste material.

Nos ensaios de BJH, percebeu-se que as isotermas não chegaram até o ponto final de adsorção. As curvas de dessorção em sua maioria apresentaram formação de histerese. Até onde foi possível averiguar com o auxílio do método BJH, a estrutura de poros formada apresentou-se bastante heterogênea, isto é, vasta faixa de tamanho de poros, estando entre meso, macro ou microporos.

## 5. BIBLIOGRAFIA

- [1] COHA, M., FARINELLI, G., TIRAFERRI, A., *et al.*, “Advanced oxidation processes in the removal of organic substances from produced water: Potential, configurations, and research needs”, *Chemical Engineering Journal*, v. 414, 128668, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.128668>
- [2] SARAVANAN, A., KUMAR, P.S., JEEVANANTHAM, S., *et al.*, “Effective water/wastewater treatment methodologies for toxic pollutants removal: Processes and applications towards sustainable development”, *Chemosphere*, v. 280, 130595, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130595>
- [3] HARO, N.K., DEL VECCHIO, P., MARCILIO, N.R., *et al.*, “Removal of atenolol by adsorption – Study of kinetics and equilibrium”, *Journal of Cleaner Production*, v. 154, pp. 214–219, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.03.217>
- [4] SHI, P., ZHANG, Y., SONG, J., *et al.*, “Response of nitrogen pollution in surface water to land use and social-economic factors in the Weihe River watershed, northwest China”, *Sustainable Cities and Society*, v. 50, 101658, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.scs.2019.101658>
- [5] MANCUSO, P., DOS SANTOS, H., *Reuso de água*. Barueri: NISAM – USP, 2003.
- [6] LIBÂNO, M., *Fundamentos de qualidade e tratamento de água*. Campinas: Atomo, 2010.
- [7] ROSTAM, A.B., TAGHIZADEH, M., “Advanced oxidation processes integrated by membrane reactors and bioreactors for various wastewater treatments: A critical review”, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 8, n. 6, 104566, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104566>
- [8] BURUGA, K., SONG, H., JIN, S., *et al.*, “A review on functional polymer-clay based nanocomposite membranes for treatment of water”, *Journal of Hazardous Materials*, v. 379, 20584, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.04.067>
- [9] DELGADO, N., CAPPARELLI, A., NAVARRO, A., *et al.*, “Pharmaceutical emerging pollutants removal from water using powdered activated carbon: Study of kinetics and adsorption equilibrium”, *Journal of Environmental Management*, v. 236, pp. 301–308, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.01.116>
- [10] SOPHIA, C.A., LIMA, E.C., “Removal of emerging contaminants from the environment by adsorption”, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v. 150, pp. 1–17, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.12.026>
- [11] LÓPEZ-ORTIZ, C.M., SENTANA-GADEA, I., VARÓ-GALVAÑ, P.J., *et al.*, “Effect of magnetic ion exchange (MIEX®) on removal of emerging organic contaminants”, *Chemosphere*, v. 208, pp. 433–440, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.05.194>
- [12] WANG, L., LIU, L., ZHANG, Z., *et al.*, “17 $\alpha$ -Ethinylestradiol removal from water by magnetic ion exchange resin”, *Chinese Journal of Chemical Engineering*, v. 26, n. 4, pp. 864–869, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2017.08.006>
- [13] GANGULY, S., CHAKRABORTY, S., “Sedimentation of nanoparticles in nanoscale colloidal suspensions”, *Physics Letters, Section A: General, Atomic and Solid State Physics*, v. 375, n. 24, pp. 2394–2399, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.physleta.2011.04.018>
- [14] XING, Z.P., SUN, D.Z., “Treatment of antibiotic fermentation wastewater by combined polyferric sulfate coagulation, Fenton and sedimentation process”, *Journal of Hazardous Materials*, v. 168, n. 2–3, pp. 1264–1268, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.03.008>
- [15] DHARUPANEEDI, S.P., NATARAJ, S.K., NADAGOUDA, M., *et al.*, “Membrane-based separation of potential emerging pollutants”, *Separation and Purification Technology*, v. 210, pp. 850–866, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.09.003>
- [16] ROSMAN, N., SALLEH, W.N.W., MOHAMED, M.A., *et al.*, “Hybrid membrane filtration-advanced oxidation processes for removal of pharmaceutical residue”, *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 532, pp. 236–260, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.07.118>
- [17] ZHANG, Y., WEI, S., HU, Y., *et al.*, “Membrane technology in wastewater treatment enhanced by functional nanomaterials”, *Journal of Cleaner Production*, v. 197, n. 1, pp. 339–348, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.06.211>
- [18] BASSETTI, F.D.E.J. *Preparação, Caracterização e Aplicação de Membranas Poliméricas Microporosas Assimétricas*, Tese (Doutorado em Ciências), Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 2002.
- [19] JACANGELO, J.G., TRUSSELL, R.R., WATSON, M. “Role of membrane technology in drinking water treatment in the United States”, *Desalination*, v. 113, n. 2–3, pp. 119–127, 1997.
- [20] ZULARISAM, A.W., ISMAIL, A.F., SALIM, R. “Behaviours of natural organic matter in membrane filtration for surface water treatment – a review”, *Desalination*, v. 194, n. 1–3, pp. 211–231, 2006. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2005.10.030>

- [21] JONOBI, M., ASHORI, A., SIRACUSA, V. “Characterization and properties of polyethersulfone/modified cellulose nanocrystals nanocomposite membranes”, *Polymer Testing*, v. 76, pp. 333–339, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2019.03.039>
- [22] HABERT, A.C., BORGES, C.P., NOBREGA, R. *Processos de separação por membranas*. 1 ed. Rio de Janeiro: COPPE/UFRJ, 2006.
- [23] CARVALHO, T.C., MEDEIROS, V.N., ARAÚJO, E.M., *et al.*, “Morphological analysis of membranes of PES/commercial clay”, *Materials Science Forum*, v. 869, pp. 835–839, 2016. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.869.835>
- [24] DE CAVALHO, T.C., MEDEIROS, V. da N., LEITE, A.M.D., *et al.*, “Membranas de poliétersulfona/argila e sua permeabilidade à água”, *Matéria (Rio de Janeiro)*, v. 22, n. 2, 2017. <https://doi.org/10.1590/S1517-707620170002.0157>
- [25] FERNANDES, P.M., MEDEIROS, K.M., ARAÚJO, E.M., *et al.*, “Membranas de polisulfona/argila: Influência de diferentes argilas na propriedade de barreira”, *Matéria (Rio de Janeiro)*, v. 23, n. 1, e-11981, 2018. <https://doi.org/10.1590/S1517-707620170001.0317>
- [26] TEIXEIRA, V.G., COUTINHO, F.M.B., GOMES, A.S., “Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno”, *Química Nova*, v. 24, n. 6, pp. 808–818, 2001.
- [27] OSORIO, I.P., MARTÍNEZ, F., PEÑA, M.A., *et al.*, “Solubility, dissolution thermodynamics and preferential solvation of sulfadiazine in (*N*-methyl-2-pyrrolidone + water) mixtures”, *Journal of Molecular Liquids*, v. 330, 15693, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.115693>
- [28] FERREIRA, R.S.B., PEREIRA, C.H., SANTOS FILHO, E.A., *et al.*, “Coagulation bath in the production of membranes of nanocomposites polyamide 6/Clay”, *Materials Research*, v. 20, suppl. 1, pp. 117–125, 2017. <https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2017-0428>
- [29] MCKEEN, L.W., Styrenic Plastics, In: *The Effect of Creep and Other Time Related Factors on Plastics and Elastomers*. London: Elsevier Ltd., 2009.
- [30] YANG, J., CAO, Q., HE, Z., *et al.*, “The poly(styrene-co-acrylonitrile) polymer assisted preparation of high-performance inverted perovskite solar cells with efficiency exceeding 22%”, *Nano Energy*, v. 82, 105731, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2020.105731>
- [31] AKBARNEZHAD, S., MOUSAVI, S.A., SARHADDI, R., “Sol-gel synthesis of alumina-titania ceramic membrane: Preparation and characterization”, *Indian Journal of Science and Technology*, v. 3, n. 10, pp. 1048–1051, 2010. <https://doi.org/10.17485/ijst/2010/v3i10.4>
- [32] RODRIGUES, R., MIERZWA, J.C., VECITIS, C.D. “Mixed matrix polysulfone/clay nanoparticles ultrafiltration membranes for water treatment”, *Journal of Water Process Engineering*, v. 31, 100788, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2019.100788>
- [33] MUKHOPADHYAY, R., BHADURI, D., SARKAR, B., *et al.*, “Clay–polymer nanocomposites: Progress and challenges for use in sustainable water treatment”, *Journal of Hazardous Materials*, v. 383, 21125, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121125>
- [34] EL MESSABEB-OUALI, A., BENNA-ZAYANI, M., KBIR-ARIGUIB, N., *et al.*, “Physicochemical characterization of organophilic clay”, *Physics Procedia*, v. 2, n. 3, pp. 1031–1037, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.phpro.2009.11.059>
- [35] GIBSON, N., KUCHENBECKER, P., RASMUSSEN, K., *et al.*, “Volume-specific surface area by gas adsorption analysis with the BET method”, In: Hodoroaba V.D., Unger W., Shard AG., *Characterization of Nanoparticles*. 1 ed. Amsterdam: Elsevier Inc., 2020.
- [36] ROUQUEROL, F., LUCIANI, L., *et al.*, “Texture des matériaux pulvérulents ou poreux”, *Techniques de l'Ingénieur*, v. P1050, pp. 1–24, 2003.
- [37] MEDEIROS, K.M., ARAÚJO, E.M., LIRA, H.L., *et al.*, “Membranas microporosas híbridas assimétricas: Influência da argila na morfologia das membranas”, *Revista Materia*, v. 22, n. 2, e11812, 2017. <https://doi.org/10.1590/S1517-707620170002.0144>