

Modificação da Morfologia de Membrana de Polietersulfona a Partir da Presença de Argila Montmorilonita

R. S. B. Ferreira¹, S. S. L. Oliveira¹, A. M. D. Leite², E. M. Araújo¹, H. L. Lira¹

¹Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais - UAEMA/CCT/UFCG - CEP: 58429-900, Campina Grande - PB

²Escola de Ciências e Tecnologia (EC&T)/UFRN, CEP: 59078-970, Natal-RN

(Recebido em 15/05/2017; revisado em 21/05/2017; aceito em 31/05/2017)
(Todas as informações contidas neste artigo são de responsabilidade dos autores)

Resumo:

O objetivo deste trabalho é produzir membranas de fibra oca de polietersulfona a partir da formação de híbridos com argila montmorilonita (MMT) (3 e 5 % Brasgel PA), com o intuito de modificar a morfologia e melhorar as propriedades de fluxo da membrana de PES. Inicialmente, foram produzidas membranas planas para caracterização por difração de raios – X (DRX) e ângulo de contato. Por DRX ficou evidente que a produção da membrana e a argila influenciaram na cristalinidade do polímero. A medida do ângulo de contato indicou que a incorporação de argila promoveu uma alteração na hidrofiliabilidade da membrana, sendo mais evidente para a com 3% de MMT. Por meio da microscopia eletrônica de varredura (MEV) ficou evidenciado que a argila modificou a morfologia da membrana, tendo uma melhor distribuição dos poros e também dos “fingers”. Já nas medidas de fluxo foi verificado que a membrana contendo 3% de MMT teve uma maior permeabilidade para água destilada, indicando o seu potencial para o tratamento de efluentes líquidos.

Palavras-chave: Membranas; fibra oca; polietersulfona, argila.

Abstract:

The objective of this work is to produce hollow fiber membranes of polyethersulfone from the formation of hybrids with montmorillonite national clay (3 and 5% Brasgel PA), with the intention of modifying the morphology and improving the flow properties of the PES membrane. Initially, flat membranes were produced for characterization by X-ray diffraction (XRD) and contact angle. By XRD it was evident that membrane production and clay influenced the crystallinity of the polymer. The measurement of the contact angle indicated that the incorporation of clay promoted a change in membrane hydrophilicity, being more evident for with the 3% of MMT. By means of scanning electron microscopy (SEM) it was evidenced that the clay modified the morphology of the membrane, having a better distribution of the pores and the “fingers”. The flow measurements showed that the membrane containing 3% of MMT had a higher permeability to distilled water, indicating its potential for the treatment of liquid effluents.

Keywords: Membranes; hollow fiber; polyethersulfone; clay.

1. Introdução

Membranas são meios filtrantes, onde geralmente são produzidas a partir de materiais poliméricos, que apresentam poros com dimensões variadas. Os poros são os que fazem as membranas possuírem diversas propriedades que podem torná-las viáveis para uma determinada aplicação, tanto para separar partículas quanto para fracionar moléculas de diferentes massas molares. Assim, atuando como uma barreira seletiva na forma de filtro, separando materiais onde não seria possível a utilização de um filtro normal, pois os mesmos não possuem uma capacidade adequada para esse tipo de processo [1-4]. Podendo assim ser empregadas em diversos processos de separação por membranas, como a osmose inversa, microfiltração, ultrafiltração e separação de gás [5].

O desempenho da membrana para uma dada aplicação depende essencialmente das suas características, como a

porosidade, hidrofiliabilidade e a distribuição e tamanho de poros. Com isso, o controle da morfologia é de extrema importância no que se diz respeito à aplicação final escolhida para a membrana. Para que se tenha uma membrana com boas propriedades, foram desenvolvidas técnicas de preparação, como o estiramento, sinterização, gravação (“*track-etching*”) e a inversão de fases [6,7].

Com o avanço da tecnologia, foi visto que seria necessário obter membranas com uma geometria que proporcionasse uma maior eficiência, tanto no processo de fabricação, como também na morfologia final obtida. Sendo assim, as membranas do tipo fibra oca começaram a ser produzidas, através do processo de extrusão a frio (fiação), onde o mesmo é uma variação da inversão de fase [8]. Do ponto de vista da aplicação, a membrana de fibra oca apresenta características aonde às mesmas vêm sendo aplicadas em diversos setores [9,10].

*Email: edcleide.araujo@dema.ufcg.edu.br (E. M. Araújo)

Para a obtenção das membranas de fibra oca vários polímeros vêm sendo utilizados, principalmente a polietersulfona, polisulfona, polieterimida, poliimida, poliéster, entre outros. A polietersulfona (PES) tem sido amplamente utilizada por ter uma boa resistência mecânica, estabilidade térmica, resistência química e também uma excelente precipitação para produção de membranas. Com todas essas vantagens nas suas propriedades, quando a PES é comparada com outros polímeros, apresenta uma grande desvantagem que é a incrustação na membrana [11,12]. Uma alternativa para solução desse problema é a adição de aditivos, produzindo híbridos a partir de materiais argilosos, atribuindo uma maior característica hidrofílica ao polímero [13].

Desta forma, este trabalho tem como objetivo produzir membranas de fibra oca de polietersulfona a partir da formação de híbridos com argila nacional, com o intuito de modificar a morfologia e melhorar as propriedades de fluxo da membrana de PES.

2. Materiais e Métodos

2.1 Materiais

A matriz polimérica utilizada foi a polietersulfona (PES), com nome comercial Veradel® 3000P, adquirida pela Solvay, na forma de pó de coloração branca. A argila montmorilonita Bragel PA (MMT) fornecida pela Bentonit União Nordeste (BUN), sob a forma de pó, granulometria inferior a 74 μm , com CTC = 90 meq/100g, onde foi empregada como nanocarga.

Para produção das membranas foi utilizado o solvente N,N-Dimetilformamida P.A./ACS (DMF) e o viscosificante poli(vinilpirrolidona) (PVP) que foi empregado para controlar a viscosidade da solução polimérica, ambos produzidos pela Labsynth Produtos para Laboratório Ltda.

2.2 Preparação das amostras

A polietersulfona foi seca em estufa a 80 °C por 24 horas para eliminação da água adsorvida.

Inicialmente, o polímero puro e o solvente foram misturados, sob agitação durante o período de 1 h, a uma velocidade de 1200 rpm. Para as duas composições com argila, a solução foi preparada contendo solvente e argila, ficando sob uma agitação por 1 h a 1200 rpm, em seguida, o polímero e o viscosificante foram adicionados à solução ficando por igual período sob a mesma agitação. Quando

finalizado o preparo da solução, a mesma ficou em repouso por um período de 24 h, para a eliminação de bolhas e estabilização da solução.

Para a produção das membranas do tipo fibra oca foram utilizados em torno de 400g de solução para que se tenha um fluxo contínuo durante o processo de fiação. Além disso, foram preparadas utilizando uma extrusora contendo dois orifícios concêntricos, permitindo a extrusão simultânea do líquido interno e da solução polimérica. Após a extrusão, a solução polimérica entrou em contato com o banho de não-solvente (água destilada), onde a mesma permaneceu até completar a precipitação. Logo após, as fibras foram recolhidas e colocadas em água destilada por 24 h, para a eliminação do solvente residual. Com o intuito de realizar algumas caracterizações (DRX e ângulo de contato) que não é possível ser feitas nas fibras, foram obtidas membranas planas para cada composição em estudo. A Figura 1 ilustra o processo de obtenção das membranas de fibra oca.

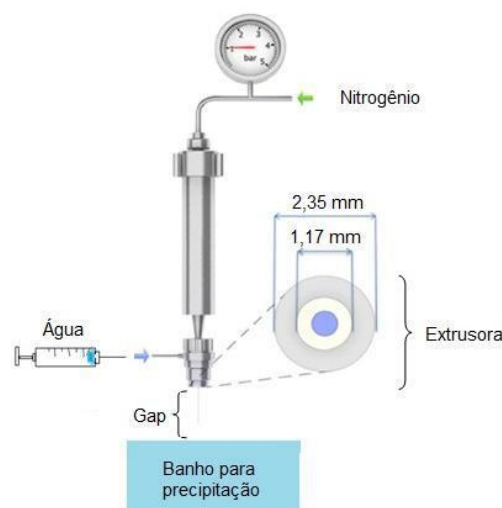


Figura 1. Representação esquemática do processo de obtenção das membranas de fibra oca. Adaptado de Luiten *et al.* [14].

A Tabela 1 apresenta as composições que foram utilizadas para a obtenção das membranas de fibra oca.

Os parâmetros para obtenção das membranas de fibra oca foram definidos através de testes realizados em laboratório, tendo como parâmetros finais os apresentados na Tabela 2.

Esses parâmetros têm uma grande importância nas condições de processamento das membranas.

Tabela 1. Composições das membranas de fibra oca.

AMOSTRA	SOLVENTE (%)	COMPONENTES SÓLIDOS (%)	COMPONENTES SÓLIDOS = POLÍMERO+ARGILA (23%)	ADITIVO (%)
PES Puro	70	23	100/0	7
PES + 3% MMT	70	23	97/3	7
PES + 5% MMT	70	23	95/5	7

Tabela 2. Parâmetros de fiação para obtenção de membranas de fibra oca.

PARÂMETROS	VALORES
Viscosidade da solução	≈ 4200 mPa.s
Temperatura da solução	≈ 26 °C
GAP (Distância da extrusora ao banho)	5 cm
Fluxo do líquido interno	3 g/min
Fluxo da solução	6 g/min

2.3 Caracterização dos materiais

A análise de DRX, para a argila e para as membranas, foram conduzidas em um aparelho D2 PHASER da Bruker, utilizando uma radiação $K\alpha$ (Cu) com tensão de 40kV, corrente de 30mA, varredura entre 2 a 60° e velocidade de varredura de 2°/min, realizado no Laboratório de Materiais Multifuncionais e Experimentação Numérica – LAMMEN da UFRN.

A análise do ângulo de contato para determinar a hidrofobicidade das membranas foi realizada pelo método da gota sésil, através de um ângulo de contato portátil, modelo Phoenix-i da Surface Electro Optics – SEO. A gota foi depositada sobre a membrana fazendo uso de um dosador micrométrico e a imagem captada e analisada no *software* do equipamento. Esta análise foi feita a partir da membrana plana, tendo em vista que não é possível a realização deste ensaio com a membrana de fibra oca. Foi realizada uma análise a partir de 30 fotos, utilizando um intervalo de 10 segundos. A análise foi realizada no Laboratório de Desenvolvimento de Membranas da UFCG.

Para análise da morfologia das membranas de fibra oca, foram realizadas fotomicrografias da seção transversal (ST), o detalhe da seção transversal próximo à superfície externa (STE) e interna (STI). Para análise da seção transversal, as amostras foram fraturadas em nitrogênio líquido para evitar deformação plástica. As superfícies das amostras foram revestidas com ouro com o objetivo de evitar o acúmulo de carga negativa. A análise de MEV foi feita inicialmente para as membranas sem a adição de solvente no líquido interno. As análises foram realizadas no equipamento VEGA 3 – TESCAN, operando-se em 30kV, realizado no Laboratório de Engenharia Mecânica da UFCG.

Para as medidas de fluxo das membranas de fibra oca foram produzidos módulos contendo cada uma 5 membranas. Para a fabricação do módulo foi utilizada uma pipeta de 20 cm. As membranas foram impermeabilizadas para realização da análise com água destilada (Figura 2). Para o sistema de coleta foi utilizado um reservatório para a água, uma bomba centrífuga e um manômetro, para medir a pressão do fluxo de água no sistema. A corrente de alimentação com concentração do soluto C_F é alimentada em escoamento tangencial ao longo da membrana e divide-se em duas correntes, o concentrado ou retido C_R e o permeado C_P . As análises de fluxo foram realizadas no Laboratório de Desenvolvimento de Membranas da UFCG.

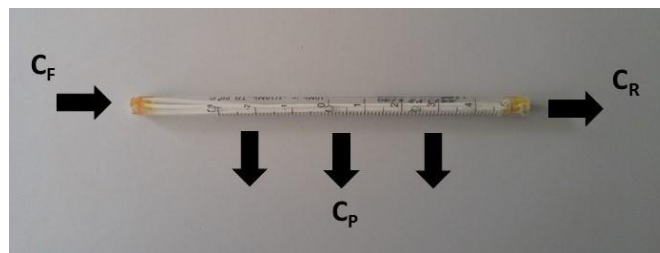


Figura 2. Módulo da membrana com a corrente de alimentação com concentração do soluto.

3. Resultados e Discussão

3.1 Difração de Raios-X (DRX)

A Figura 3 apresenta o difratograma de raios-X da polietersulfona pura. Como encontrado na literatura, já era esperado que o difratograma não apresentasse um padrão cristalino, visto que o polímero é semicristalino. Um pequeno ombro observado na faixa de 15,8° até 21,4° é característico da pequena fase cristalina da polietersulfona [15].

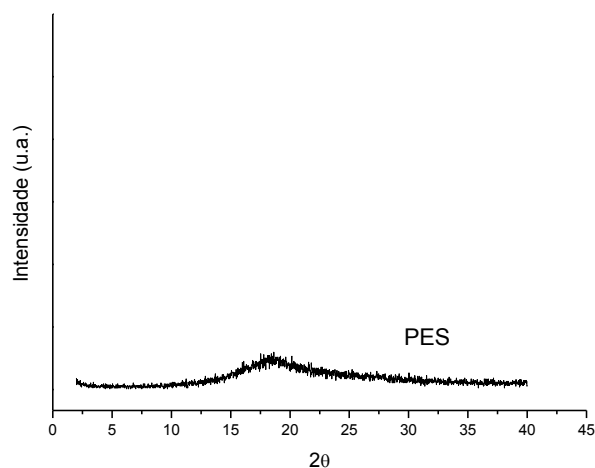


Figura 3. Difratograma de DRX da polietersulfona.

Na Figura 4 estão ilustrados os difratogramas da argila MMT juntamente com os das membranas planas obtidas com o polímero puro e como também as membranas com argila.

A partir da análise do difratograma de raios-X das argilas é possível observar que a MMT apresentou uma distância interplanar basal, d_{001} , de 14,50 Å. Essa distância interplanar é característica das montmorilonitas contendo íons Na^+ na sua estrutura. Pode-se também verificar a presença de picos característicos de bentoníticas contendo alguns materiais constituintes, como por exemplo, o quartzo, no intervalo entre 22-30° [16].

A membrana obtida a partir do polímero puro evidencia que o processamento da mesma influenciou na estrutura da PES. Ficou ilustrado nos difratogramas que o solvente (DMF) influenciou na cristalinidade do polímero e que até a membrana com argila apresentou a mesma cristalinidade, aparentemente.

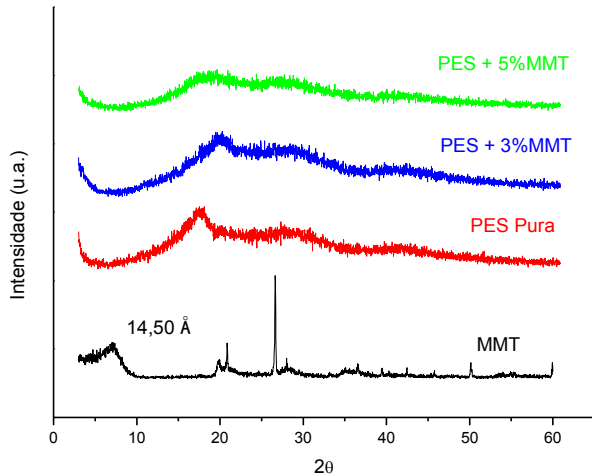


Figura 4. Difratogramas de DRX da argila MMT e das membranas planas de PES pura e PES com 3 e 5% de MMT.

É possível observar que o pico característico da argila montmorilonita não se mostra evidente nas membranas produzidas a partir da argila, isto para os dois percentuais. Isto pode indicar uma possível esfoliação e/ou intercalação do polímero nas lamelas da argila. Segundo Liang *et al.* [15], o não aparecimento do pico característico da montmorilonita pode ser atribuído à uma eficiente intercalação das cadeias de polímero entre as lamelas da argila, gerando uma estrutura esfoliada e/ou parcialmente esfoliada.

Membranas com estruturas esfoliadas também foram observadas na literatura por Ghaemi *et al.* e Wang, Zhang & Ye [17,18], onde foi atribuído tal efeito ao aumento da entropia, quando as camadas da argila são dispersas em DMF. Em seguida, foi adicionada à solução de PES/DMF, a dispersão de DMF/argila, perturbando assim o arranjo das camadas da argila e estas por sua vez estando delaminadas, favorecem à intercalação das cadeias do polímero, com a solução em agitação. Quando o filme é imerso no banho de não solvente, o solvente é continuamente trocado pela água (não solvente), diminuindo assim a taxa de difusão. As cadeias poliméricas entre as camadas da argila formam as estruturas intercaladas/esfoliadas onde a difusão pode ser dificultada pela superfície precipitada.

3.2 Ângulo de Contato

A Figura 5 apresenta a análise de ângulo de contato para as membranas planas produzidas, a fim de poder avaliar o comportamento hidrofílico e tentar explicar o que pode eventualmente ocorrer na membrana de fibra oca.

Para a membrana produzida a partir da PES pura, foi possível observar uma baixa hidrofobicidade da membrana, não a partir do ângulo inicial, mas pelo decorrer do ensaio. A membrana teve uma diminuição de 14% em relação ao ângulo inicial.

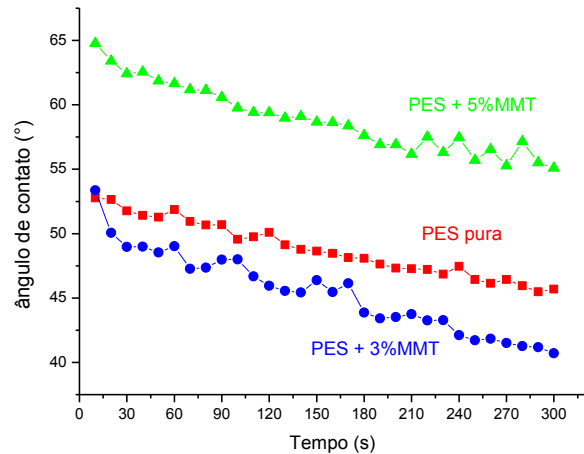


Figura 5. Ângulo de contato para as membranas planas de PES pura e PES com 3 e 5% MMT.

Para a membrana com a presença de argila aconteceu o que era esperado, visto que houve uma maior diminuição do ângulo inicial em relação à membrana de PES, evidenciando assim que a presença da argila atua diretamente aumentando a hidrofobicidade da membrana. Ahmad *et al.* [19] observaram que a adição de diferentes quantidades de ZnO aumentou a característica hidrofílica membrana.

Para as membranas com a argila Brasgel, a percentagem que apresentou uma maior hidrofobicidade foi à de 3%. Houve uma diminuição de cerca de 25% em relação ao ângulo inicial e já para a membrana com 5%, teve uma diminuição de 15%. Isto provavelmente pode ter ocorrido devido à aglomeração da argila, para a composição de 5%, resultando assim na diminuição da hidrofobicidade da membrana em relação à percentagem de 3%. Este comportamento também foi observado por Rahimi *et al.* [20], onde a membrana com a presença de argila teve uma maior hidrofobicidade do que a membrana de PES. Além disso, o ângulo de contato também diminuiu, para todas as membranas produzidas, devido à porosidade, permitindo assim, que a gota fosse preenchendo os poros da superfície da membrana, como pode ser observado nas fotografias presentes nas Figuras de 6 a 8.

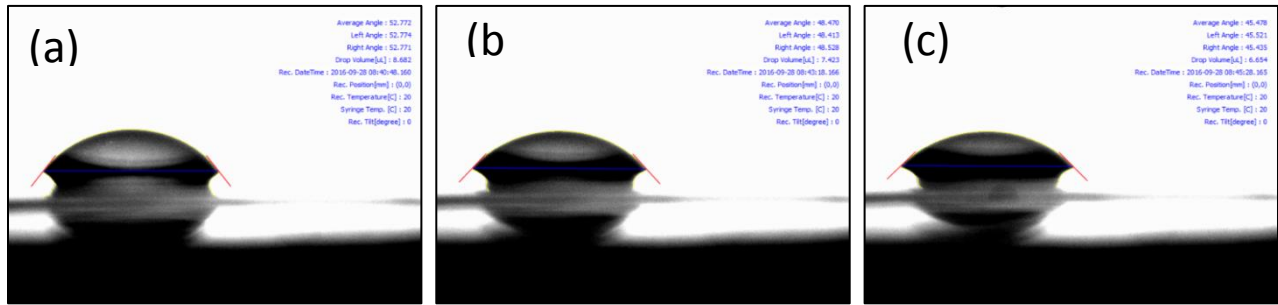


Figura 6. Fotografias do ângulo de contato para a membrana plana de PES Pura com os seguintes tempos: (a) 10s, (b) 150s e (c) 300s.

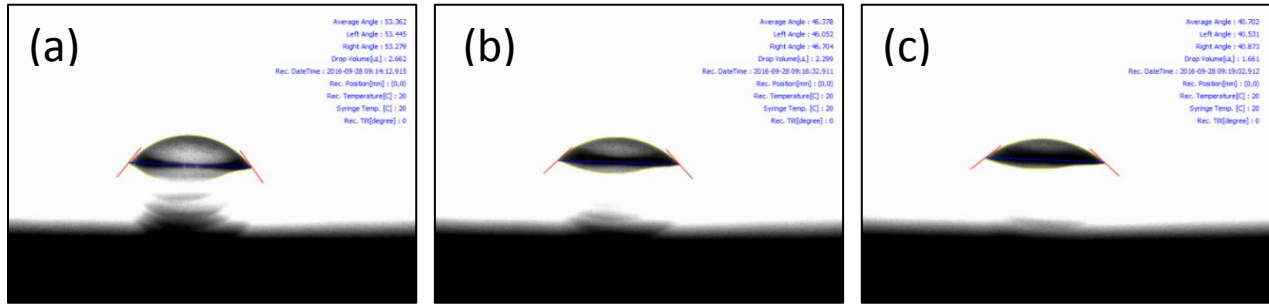


Figura 7. Fotografias do ângulo de contato para a membrana plana de PES com 3% MMT com os seguintes tempos: (a) 10s, (b) 150s e (c) 300s.

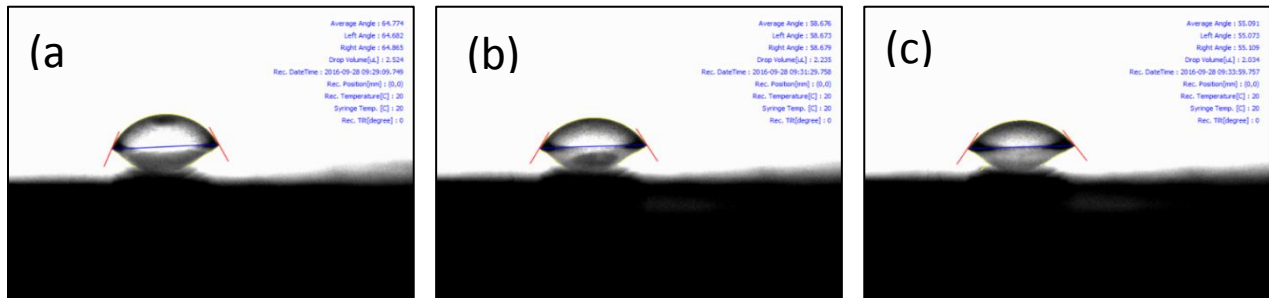


Figura 8. Fotografias do ângulo de contato para a membrana plana de PES com 5% MMT com os seguintes tempos: (a) 10s, (b) 150s e (c) 300s.

3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Nas Figuras de 9 a 11 estão ilustradas as fotomicrografias da seção transversal das membranas em estudo. Todas as membranas apresentaram uma estrutura tipicamente assimétrica com a presença de poros e macroporos em toda a seção transversal.

É possível visualizar uma camada superior extremamente fina e aparentemente densa, para o aumento analisado, onde são sustentados pelo suporte poroso da membrana, com a presença de “fingers”, poros e macroporos. Os “fingers” são formados quando a membrana entra em contato com a água, onde ocorre uma decomposição espinodal com tensões localizadas. Além disso, essa estrutura também depende da viscosidade da membrana [21]. A camada interna da membrana se mostrou semelhante à camada externa. A estrutura observada também foi visualizada por Sun *et al.* e Salahi *et al.* [22,23].

A Figura 9 apresenta as fotomicrografias da seção transversal da membrana de PES, para um aumento de 60x. É

visível a presença de macroporos e também a presença de “fingers” no suporte poroso da membrana. A mesma obteve a camada externa e interna extremamente fina e densa, apresentando uma camada densa no centro do suporte poroso.

As Figuras 10 e 11 ilustram as fotomicrografias das membranas com 3 e 5% de argila MMT, respectivamente. A membrana com 3% MMT (Figura 10), apresentou uma maior uniformidade no suporte poroso, com os “fingers” melhor definidos em toda a seção transversal. A camada densa no centro do suporte poroso teve uma menor espessura em relação à membrana com o polímero puro, mostrando que a argila influenciou na morfologia. A Figura 11 ilustra a seção transversal da membrana com 5% MMT, onde é possível observar que os “fingers” tiveram uma diminuição da sua uniformidade em relação à membrana com 3% de argila MMT. Também ficou evidente que a presença dos macroporos aumentou nesta composição e a camada densa no centro do suporte poroso teve uma maior espessura em relação à membrana com 3% MMT, podendo ser atribuído a presença de uma menor quantidade de argila para a membrana

com 3% MMT. Em geral, a argila favoreceu a uma maior uniformidade e a formação de “fingers” mais alongados. Na membrana com 5% MMT, na verdade, ocorreu um aumento da camada densa no centro do suporte poroso da membrana.

3.4 Medidas de Fluxo

As Figuras de 12 a 14 exibem os resultados do ensaio de medida de fluxo com água destilada, através do suporte poroso da membrana, sob distintas pressões (1,0; 1,5 e 2,0 bar).

A partir do estudo de fluxo com as três pressões para as membranas foi possível observar que para todas as composições, o permeado coletado teve uma tendência a diminuir, o que não implicou a uma redução elevada do fluxo para todas as pressões estudadas. Para todas as composições se teve um tempo de espera para a coleta do permeado entre 10 a 20 minutos, onde isso pode ser atribuído ao preenchimento dos poros da membrana pela água. Quando esses poros foram todos preenchidos é que se iniciou o processo de permeação da membrana.

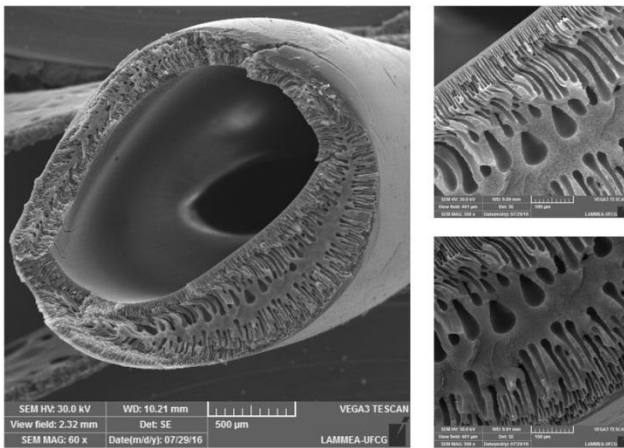


Figura 9. Fotomicrografias de MEV da membrana de fibra oca de PES.

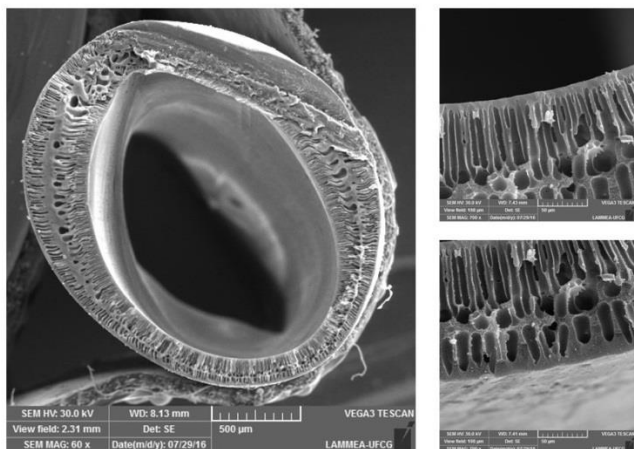


Figura 10. Fotomicrografias de MEV da membrana de fibra oca de PES com 3% MMT.

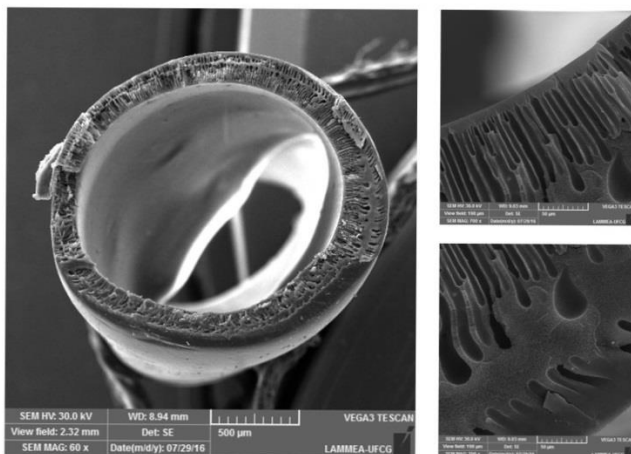


Figura 11. Fotomicrografias de MEV da membrana de fibra oca de PES com 5% MMT.

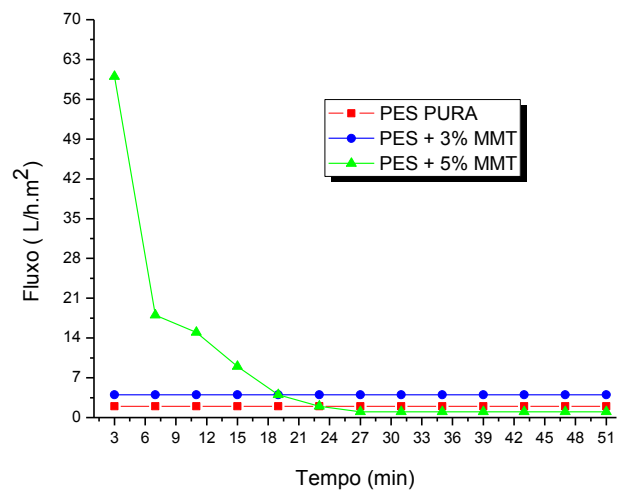


Figura 12. Fluxo de água destilada em função do tempo para as membranas de PES e PES com 3 e 5% MMT na pressão de 1,0 bar.

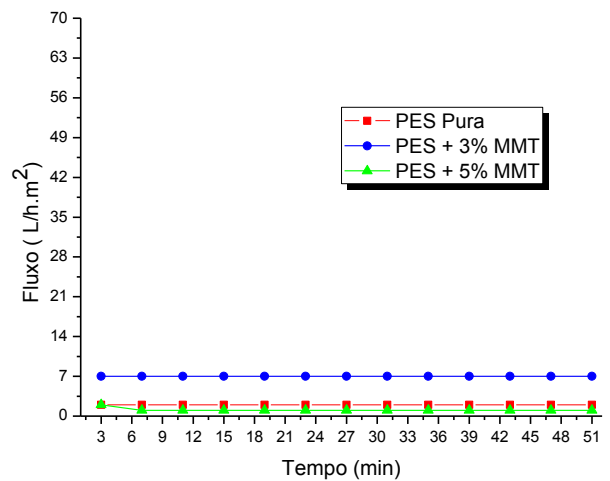


Figura 13. Fluxo de água destilada em função do tempo para as membranas de PES e PES com 3 e 5% MMT na pressão de 1,5 bar.

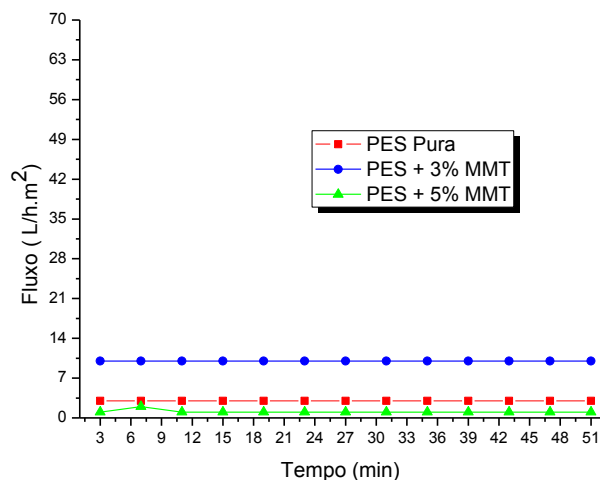


Figura 14. Fluxo de água destilada em função do tempo para as membranas de PES e PES com 3 e 5% MMT na pressão de 2,0 bar.

A membrana que apresentou uma característica estável em todas as pressões foi a PES MMT 3%, mostrando o que já era esperando pelo que foi visto na análise do ângulo de contato, onde a mesma teve uma maior hidrofiliabilidade. A membrana de PES e PES MMT 5% apresentaram um baixo fluxo, corroborando com a medida do ângulo de contato, onde as mesmas ilustraram uma baixa hidrofiliabilidade da mesma. Esse comportamento pode ter ocorrido devido a PES não ter uma elevada característica hidrofílica, não apresentando assim um alto fluxo, como também o aumento da camada densa localizada no centro do suporte poroso da membrana. Já para a membrana com 5% MMT, pode ter ocorrido a presença dos aglomerados de argila na região do suporte poroso, diminuindo assim a quantidade de poros da membrana, favorecendo um baixo fluxo.

O efeito visualizado na membrana 3% MMT pode ser atribuído à interação entre polímero/argila/solvente e pela morfologia da membrana, como também uma maior quantidade de “fingers” mais alongados, bem como uma menor espessura da camada filtrante. Proporcionando assim um caminho tortuoso adequado para que a água preenchesse adequadamente os poros da membrana e tivesse um bom fluxo.

Conclusões

Foram obtidas as membranas de fibra oca de PES e PES/MMT com sucesso. Por DRX ficou evidente que a presença do solvente DMF, juntamente com a argila promoveram alterações na cristalinidade da polietersulfona. Também foi analisada a possível formação de um nanocompósito esfoliado e/ou intercalado. A partir da análise do ângulo de contato, a membrana com 3% MMT obteve uma maior hidrofiliabilidade que as demais, mostrando que a argila em uma determinada quantidade tem uma grande influência na hidrofiliabilidade da membrana. Por MEV, todas as membranas apresentaram estrutura assimétrica com a

presença de poros e macroporos. A adição da argila aumentou a uniformidade dos poros e dos “fingers” e também reduziu a espessura da camada densa no centro do suporte poroso para a membrana com 3% MMT. Para as medidas de fluxo a membrana que obteve um melhor comportamento foi a com a presença de 3% MMT, corroborando assim com os resultados obtidos a partir das análises de ângulo de contato.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao Labmat (Laboratório de Engenharia de Materiais/CCT/UFMG) pelos experimentos realizados, ao MCTI/CNPq, CAPES/PNPD e à CAPES, pelo apoio financeiro.

Referências

- [1] Mulder, M. Basic Principles of Membrane Technology. 2nd Editions. Netherlands: Kluwer Academic Publishers; 1997.
- [2] Anadão, P. Ciência e Tecnologia de Membranas. São Paulo: Artliber Editora Ltda; 2010.
- [3] Leite, A. M. D.; Araújo, E. M.; Lira, H. L.; Paz, R. A.; Medeiros, V. N. Obtenção de Membranas Microporosas a Partir de Nanocompósitos e Poliamida 6/Argila Nacional. Parte 2: Avaliação Microestrutural e de Permeabilidade das Membranas Obtidas. Polímeros: Ciência e Tecnologia, 24 (1), 72-79, 2014.
- [4] Medeiros, K. M., Morais, D. D. S., Kojuch, L. R., Araújo, E. M., & Lira, H. L. Avaliação do comportamento térmico de membranas planas de poliamida/argila obtidas pela técnica de inversão de fases. Revista Eletrônica de Materiais e Processos, 8 (1), 36-43, 2013.
- [5] Liu, F.; Hashim, N. A.; Liu, Y.; Abed, M. R. M.; Li, K. Progress in the production and modification of PVDF membranes. Journal of Membrane Science, 375 (1), 1-27, 2011.
- [6] Wang, X. L.; Qian, H. J.; Chen, L. J.; Lu, Z. Y.; Li, Z. S. Dissipative particle dynamics simulation on the polymer membrane formation by immersion precipitation. Journal of Membrane Science, 311 (1), 251-258, 2008.
- [7] Bakeri, G. H.; Ismail, A. F.; Dashtarzhandi, M. R.; Matsuura, T. Porous PES and PEI hollow fiber membranes in a gas-liquid contacting Process - A comparative study. Journal of Membrane Science, 475, 57-64, 2015.
- [8] Sengur, R.; Lannoy, C. F.; Turken, T.; Wiesner, M.; Koyuncu, I. “Fabrication and characterization of hydroxylated and carboxylated multiwalled carbon nanotube/polyethersulfone (PES) nanocomposite hollow fiber membranes”. Desalination, 359, 123-140, 2015.
- [9] Chung, T. S.; Qin, J. J.; Gu, J. “Effect of shear rate within the spinneret on morphology, separation

- performance and mechanical properties of ultrafiltration polyethersulfone hollow fiber membranes". *Chemical Engineering Science*, 55, 1077-1091, 2000.
- [10] Sun, D.; Yang, Q. C.; Sun, H. L.; Liu, J. M.; Xing, Z. L.; Li, B. B. "Effects of PES support layer structure on pervaporation performances of PDMS/PES hollow fiber composite membranes". *Desalination and Water Treatment*, 57n(20), 9123-9135, 2016.
- [11] Mansourpanah, Y.; Madaeni, S.S.; Rahimpour, A.; Adeli, M.; Hashemi, M. Y.; Moradian, M. R. Fabrication new PES-based mixed matrix nanocomposite membranes using polycaprolactone modified carbon nanotubes as the additive: property changes and morphological studies. *Desalination*, v. 277 (1), 171-177, 2011.
- [12] Ya, L., Rou-Xi, C., Fu-Juan, L. "Comparison between electrospun and Bubbfil-spun Polyether sulfone fibers", *Matéria*, 19 (4), 363-369, 2014.
- [13] Zhu, L.J.; Zhu, L.P.; Jiang, J.H.; Yi, Z.; Zhao, Y.F.; Zhu, B.K.; Xu, Y.Y. "Hydrophilic and anti-fouling polyethersulfone ultrafiltration membranes with poly(2-hydroxyethyl methacrylate) grafted silica nanoparticles as additive". *Journal of Membrane Science*, 451, 157-168, 2014.
- [14] Luiten, M. W. J.; Raaijmakers, M. J. T.; Winnubst, L.; Bor, T. C.; Wessling, M.; Nijmeijer, A.; Benes, N. E. "Towards a generic method for inorganic porous hollow fibers preparation with shrinkage-controlled small radial dimensions, applied to Al₂O₃, Ni, SiC, stainless steel, and YSZ". *Journal of Membrane Science*, 407-408, 155-163, 2012.
- [15] Liang, C. Y.; Uchytel, P.; Petrychkovych, R.; Lai, Y.C.; Friess, K.; Sipek, M.; Reddy, M. M.; Suen, S.Y. A comparison on gas separation between PES (polyethersulfone)/MMT (Na-montmorillonite) and PES/TiO₂ mixed matrix membranes. *Separation and Purification Technology*, v. 92, 57-63, 2012.
- [16] Santos, P. S. *Ciência e Tecnologia de Argilas*. 2ª Edição Revisada e Ampliada. São Paulo: Edgar Blücher; 1989.
- [17] Ghaemi, N.; Madaeni, S.S.; Alizadeh, A.; Rajabi, H.; Daraei, P. Preparation, characterization and performance of polyethersulfone/organically modified montmorillonite nanocomposite membranes in removal of pesticides. *Journal of Membrane Science*, 382, 135-147, 2011.
- [18] Wang, Y.; Zhang, B.; Ye, J. Microstructures and toughening mechanisms of organoclay/polyethersulphone/epoxy hybrid nanocomposites. *Materials Science and Engineering: A*. 528, 7999-8005, 2011.
- [19] Ahmad, A. L.; Abdulkrim, A. A.; Shafie, Z. M. H. M.; Ooi, B. S. Fouling evaluation of PES/ZnO mixed matrix hollow fiber membrane. *Desalination*, 403, 53-63, 2017.
- [20] Rahimi, M.; Zinadini, S.; Zinatizadeh, A. A.; Vatanpour, V.; Rajabi, L.; Rahimi, Z. Hydrophilic goethite nanoparticle as a novel antifouling agent in fabrication of nanocomposite polyethersulfone membrane. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 133 (26), 2016.
- [21] Qin, J. J.; Chung, T. S. Effects of orientation relaxation and bore fluid chemistry on morphology and performance of polyethersulfone hollow fibers for gas separation. *Journal of Membrane Science*, 229, 1-9, 2004.
- [22] Sun, D.; Yang, Q. C.; Sun, H. L.; Liu, J. M.; Xing, Z. L.; Li, B. B. Effects of PES support layer structure on pervaporation performances of PDMS/PES hollow fiber composite membranes. *Desalination and Water Treatment*, 57 (20), 9123-9135, 2016.
- [23] Salahi, A.; Mohammadi, T.; Behbahani, R. M.; Hemmati, M. Asymmetric polyethersulfone ultrafiltration membranes for oily wastewater treatment: synthesis, characterization, ANFIS modeling, and performance. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3 (1), 170-178, 2015.