



SISTEMAS PARA PREPARO DE FIBRAS OCAS COMPOSTAS ACOPLANDO
INVERSÃO DE FASES E POLIMERIZAÇÃO INTERFACIAL SIMULTÂNEAS

Nicolas Roger Jean-Daniel Mermier

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Cristiano Piacsek Borges

Rio de Janeiro

Maio de 2012

SISTEMAS PARA PREPARO DE FIBRAS OCAS COMPOSTAS ACOPLANDO
INVERSÃO DE FASES E POLIMERIZAÇÃO INTERFACIAL SIMULTÂNEAS

Nicolas Roger Jean-Daniel Mermier

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO
LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA
(COPPE) DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE
DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE
EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA QUÍMICA.

Examinada por:

Prof. Cristiano Piacsek Borges, D.Sc

Prof. Alberto Cláudio Habert, Ph.D.

Dr. Roberto Bentes de Carvalho, D.Sc

Dr. Marcel Vasconcelos Melo, D.Sc

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

MAIO DE 2012

Mermier, Nicolas Roger Jean-Daniel

Sistemas para Preparo de Fibras Ocas Compostas Acoplando Inversão de Fases e Polimerização Interfacial Simultâneas / Nicolas Roger Jean-Daniel Mermier. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2012.

XXI, 145 p.: il.; 29,7 cm.

Orientador: Cristiano Piacsek Borges

Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Química, 2012.

Referências Bibliográficas: p. 136-140.

1. Membranas Planas e do Tipo Fibras Ocas. 2. Inversão de Fase. 3. Polimerização Interfacial. 4. Osmose Inversa I. Borges, Cristiano Piacsek II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

Je dédicace ce travail,

*À mon père, Jean-Daniel, dont l'image est une source d'inspiration éternelle.
Papa, tu me manques.*

*À ma mère, Béatrice, qui malgré la distance, réside constamment dans mon
cœur et dans mes pensées. Merci pour l'éducation et les valeurs que tu as su me
transmettre durant toutes ces années.*

*À ma sœur adorée, Christel, pour qui je souhaite les plus grandes réussites
personnelles et professionnelles. On va encore partager beaucoup d'aventures
ensemble.*

*À ma belle-mère, Margareth, qui m'accueille toujours les bras ouverts, me
considérant comme son propre fils.*

*À ma femme chérie et partenaire dans la vie, Sulamita, qui m'a appuyé, soutenu
et motivé à chaque instant. Ton amour est ma plus grande source d'énergie. Je
t'aime pour toujours.*

AGRADECIMENTOS

Ao professor Cristiano Piacsek Borges, pela preciosa orientação, auxiliando-me sempre nos momentos cruciais desse trabalho. Sua disponibilidade, objetividade e interesse foram essenciais ao sucesso desse trabalho. Obrigado pela oportunidade e pelo apoio.

Ao Felipe e Gisele, meus amigos e colegas da sala 26. Tive muito prazer compartilhar essa etapa da minha vida com vocês. Espero que isso vá continuar.

Ao doutor e amigo Walter, por ter me guiado através dos ensaios de síntese de membranas e pelos seus conselhos altamente proveitosos.

A doutora Cristina Cardoso Pereira, gerente do laboratório PAM, sempre a disposição para atender aos meus pedidos e perguntas.

Ao Flávio, sempre presente para quebrar meu galho. Sua disponibilidade, paciência, gentileza e talento são somente algumas das suas inúmeras qualidades.

Ao Bob e Mariana, pelos toques práticos que só vocês conhecem os segredos. Vocês são a alma desse laboratório.

Ao professor Alberto Cláudio Habert, por aquelas conversas filosófico-científicas estimulantes que ocorreram dentro e fora das suas aulas inesquecíveis. A “fondue” está chegando.

Ao Jorge Brito, patrão da empresa USIBRITO. Seu trabalho e contribuição foram determinantes para meu trabalho. A usinagem foi realmente de alta precisão.

A todos os outros colegas que estudam e trabalham no laboratório PAM, pela convivência, pelo apoio e incentivo. Tenho muito prazer e chance de fazer parte dessa turma maravilhosa. Obrigado!

A *CAPES (proex)*, pela concessão da bolsa de estudo e pelo apoio financeiro.

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

SISTEMAS PARA PREPARO DE FIBRAS OCAS COMPOSTAS ACOPLANDO INVERSÃO DE FASES E POLIMERIZAÇÃO INTERFACIAL SIMULTÂNEAS

Nicolas Roger Jean-Daniel Mermier

Maio/2012

Orientador: Cristiano Piacsek Borges

Programa: Engenharia Química

O objetivo deste trabalho foi de produzir fibras ocas por inversão de fase e polimerização interfacial simultâneas. Este método inovador possibilita reduzir o tempo para o preparo da membrana, além de exigir menor quantidade de solventes, reduzindo o impacto ambiental na produção industrial. Três procedimentos experimentais foram investigados. O primeiro envolveu o preparo de membranas planas e fibras ocas por extrusão simples, incorporando os co-mônômeros diretamente na solução polimérica e no banho de precipitação. No segundo e terceiro procedimentos, a síntese de fibras ocas adaptou os conceitos da polimerização interfacial "clássica" para a extrusão tripla e quádrupla, respectivamente, empregando duas fases líquidas imiscíveis. Todas as membranas foram preparadas a partir da solução polimérica constituída por poli(éter imida) (PEI), poli(vinil pirrolidona) (PVP) e N-metil-2-pirrolidona (NMP) (15/10/75% m/m). Os monômeros investigados foram o 1,6-hexametilenodiamina (HMDA), o m-fenilenodiamina (MPDA) e o tricloreto de 1,3,5-benzenotricarbonila (TCM). As membranas produzidas foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de infravermelho de refletância total atenuada (FTIR/ATR) e através das suas propriedades de transporte. Apesar do primeiro procedimento não ter promovido os resultados esperados, o segundo e terceiro procedimentos permitiram sintetizar a camada ativa da poliamida sobre a parte interna ou externa do suporte, simultaneamente com a inversão de fase. A geometria da extrusora e a cinética da transferência de massa entre a solução aquosa e a polimérica, revelaram-se fatores predominantes na adesão da pele.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

SYSTEMS FOR COMPOSITE HOLLOW FIBERS SYNTHESIS COMBINING
SIMULTANEOUS PHASE INVERSION AND INTERFACIAL POLYMERIZATION

Nicolas Roger Jean-Daniel Mermier

May/2012

Advisor: Cristiano Piacesk Borges

Department: Chemical Engineering

The objective of this work was to produce hollow fibers by simultaneous phase inversion and interfacial polymerization. This innovative method shall reduce the preparation time and the volume of solvent needed, reducing the ambiental impact in the industrial production. Three experimental procedures have been investigated. The first one involves the fabrication of flat and hollow fibers membranes by immersion/precipitation in a nonsolvent bath and by spinneret spinning process, respectively, adding the monomers directly in the polymeric solution and in the precipitation bath. The second and third procedure combined the classic concepts of interfacial polymerization with the triple and quadruple spinning technique, respectively, using two immiscible liquid phases. All membranes were prepared from polyetherimide (PEI), polyvinylpyrrolidone (PVP) and N-methylpyrrolidone (NMP) (15/10/75%w/w) polymeric solution. 1-6 hexa-methylene diamine (HMDA), m-phenylenediamine (MPDA) and 1,3,5-benzentricarbonylchloride (TCM) were investigated as the interfacial polymerization monomers. The produced membranes were characterized by scanning electron microscopy (SEM), by attenuated total reflectance/Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR/ATR) and through their transport properties. Although the first procedure did not lead to the expected results, the second and third ones succeed in synthesizing the active layer of polyamide on the inner or outer side of the support, simultaneously with the phase inversion. The spinneret design and the mass transfer kinetics between the watery and polymeric solution proved to be predominant factors for the skin adhesion.

| Sumário | | p. |
|-------------|--|-----------|
| I. | Introdução | 01 |
| II. | Revisão Bibliográfica | 06 |
| II.1 | Processos de Separação por Membranas (PSM) | 06 |
| II.1.1 | Morfologia das Membranas | 07 |
| II.1.2 | Processos & Aplicações | 08 |
| II.1.3 | Transporte | 11 |
| II.1.4 | Materiais para Membranas | 13 |
| II.1.5 | Módulos de Permeação | 15 |
| II.2 | Preparo de Membranas | 18 |
| II.2.1 | Polímeros em Solução | 18 |
| II.2.2 | Inversão de Fase | 21 |
| II.2.3 | Membranas Planas | 27 |
| II.2.4 | Membranas do Tipo Fibras Ocas | 29 |
| II.3 | Osmose Inversa | 36 |
| II.3.1 | Fundamentos Teóricos | 36 |
| II.3.2 | Polarização de Concentração | 41 |
| II.3.3 | Nanofiltração | 44 |
| II.4 | Polimerização Interfacial | 47 |
| II.4.1 | Fundamentos Teóricos | 47 |
| II.4.2 | Polimerização Interfacial "in situ" | 50 |
| II.4.3 | Produção Industrial | 53 |
| III. | Materiais & Métodos | 55 |
| III.1 | Polímeros, Solventes & Reagentes | 55 |
| III.1.1 | Solução Polimérica | 56 |
| III.1.2 | Soluções Aquosas | 58 |
| III.1.3 | Solução Orgânica | 59 |

| | | |
|------------|---|-----------|
| III.2 | Espalhamento de Membranas Planas | 60 |
| III.3 | Preparo de Fibras Ocas | 62 |
| III.3.1 | Extrusão Simples | 64 |
| III.3.2 | Extrusão Tripla | 66 |
| III.3.3 | Extrusão Quádrupla | 69 |
| III.3.4 | Variáveis de Síntese | 72 |
| III.3.5 | Curvas de Calibração | 74 |
| III.4 | Caracterização das Membranas | 77 |
| III.4.1 | Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) | 77 |
| III.4.2 | Espectroscopia de Infravermelho (FTIR) | 78 |
| III.4.3 | Estabilidade ao NMP | 82 |
| III.4.4 | Propriedades de Transporte | 82 |
| III.4.4.1 | Sistema Aplicado a Membranas Planas | 82 |
| III.4.4.2 | Sistema Aplicado a Fibras Ocas | 84 |
| IV. | Resultados & Discussão | 87 |
| IV.1 | 1º Procedimento | 87 |
| IV.1.1 | Membranas Planas | 87 |
| IV.1.1.1 | Microscopia Eletrônica de Varredura | 88 |
| IV.1.1.2 | Espectroscopia de Infravermelho | 91 |
| IV.1.1.3 | Estabilidade ao NMP | 94 |
| IV.1.1.4 | Propriedades de Transporte | 95 |
| IV.1.2 | Fibras Ocas – Extrusão Simples | 96 |
| IV.1.2.1 | Microscopia Eletrônica de Varredura | 97 |
| IV.1.2.2 | Espectroscopia de Infravermelho | 101 |
| IV.1.2.3 | Estabilidade ao NMP | 104 |
| IV.1.2.4 | Propriedades de Transporte | 105 |
| IV.2 | 2º Procedimento – Extrusão Tripla | 107 |
| IV.2.1 | Microscopia Eletrônica de Varredura | 109 |
| IV.2.2 | Espectroscopia de Infravermelho | 119 |
| IV.2.3 | Estabilidade ao NMP | 120 |
| IV.2.4 | Propriedades de Transporte | 120 |

| | | |
|-------------|---------------------------------------|------------|
| IV.3 | 3º Procedimento – Extrusora Quádrupla | 122 |
| IV.3.1 | Microscopia Eletrônica de Varredura | 124 |
| IV.3.2 | Espectroscopia de Infravermelho | 129 |
| IV.3.3 | Estabilidade ao NMP | 130 |
| IV.3.4 | Propriedades de Transporte | 130 |
| V. | Conclusões & Sugestões | 132 |
| VI. | Referências Bibliográficas | 136 |
| VII. | Anexos | 141 |

Lista de Figuras

- Figura I.I** (p.2) Principais eventos relacionados ao desenvolvimento dos processos de osmose inversa e nanofiltração (*Adaptado de [14]*).
- Figura II.1** (p.7) Representação esquemática da seção transversal dos diferentes tipos de morfologia de membranas sintéticas: Isotrópicas Porosas (a,b); Isotrópica Densa (c); Anisotrópica Densa (d); Anisotrópica Porosa (e); Anisotrópica Densa Composta (f). Nestas representações as regiões claras representam os poros e as preenchidas a matriz polimérica.
- Figura II.2** (p.8) Dimensão relativa de diferentes solutos (a). Faixa de porosidade de membranas de MF, UF, NF e OI. As membranas de osmose inversa podem ser consideradas densas, ou seja, não apresentam poros discretos (b). (*Adaptado de [14]*).
- Figura II.3** (p.11) Representação esquemática dos PSM.
- Figura II.4** (p.11) Representação esquemática do transporte através da seção transversal de membranas porosa (a) e densa (b).
- Figura II.5** (p.14) Diagrama relacionando a natureza de um polímero com as propriedades determinantes dos processos de separação por membranas.
- Figura II.6** (p.15) Perspectiva de um módulo do tipo espiral (a) e sua seção transversal (b). (*Adaptado de [14]*).
- Figura II.7** (p.16) Seção longitudinal de um módulo pressurizado por fora das fibras (a). (*Adaptado de [14]*). Perspectiva de uma fibra oca contida nesse módulo (b). P_a é a pressão na alimentação e P_p a pressão no lúmen das fibras por onde escoo o permeado.
- Figura II.8** (p.17) Seção longitudinal de um módulo pressurizado por dentro das fibras (a). (*Adaptado de [14]*). Perspectiva de uma fibra capilar contida nesse módulo (b). P_a é a pressão na alimentação e P_p a pressão no permeado.
- Figura II.9** (p.20) Diagrama esquemático da energia livre de mistura de Gibbs ΔG_m como função da fração molar (composição) X_i de um soluto, de um estado completamente miscível a temperatura T_5 , a um estado bifásico a T_1 . (*Adaptado de [20]*).

- Figura II.10** (p.22) Representação esquemática de um diagrama de fases ternário, usado freqüentemente para descrever a formação de membrana pela técnica de inversão de fase. (*Adaptado de [14]*).
- Figura II.11** (p.23) A formação da membrana por imersão/precipitação representada por um caminho através do diagrama de fases ternário. (*Adaptado de [14]*).
- Figura II.12** (p.25) Representação esquemática de um diagrama de fases ternário, ilustrando a diferença de cinética de precipitação entre a camada superficial e as camadas inferiores da membrana. (*Adaptado de [14]*).
- Figura II.13** (p.26) Representação esquemática de um diagrama de fases quaternário (a). (*Adaptado de [29]*). Curvas binodais virtuais para soluções poliméricas binárias constituídas por poli(éter sulfona) e um aditivo macromolecular solúvel na água, o poli (vinil pirrolidona) (b). (*Adaptado de [28]*).
- Figura II.14** (p.27) Fotomicrografias das seções transversais próximas a superfície superior de membranas de tipo fibras ocas: apresentando uma estrutura macroporosa (a); uma estrutura do tipo esponja com poros interconectados (b).
- Figura II.15** (p.28) Os diferentes fluxos referentes a transferência de massa ocorrendo na interface de um filme polimérico espalhado sobre uma placa de vidro, durante o tempo de exposição ao ambiente (a) e após a imersão no banho de precipitação (b).
- Figura II.16** (p.30) Representação esquemática da seção transversal de uma extrusora simples (a) e de uma extrusora tripla (b). Os fluxos referentes à transferência de massa ocorrendo entre as fases são também representados (c,d). Em função das dimensões dos orifícios da extrusora tripla é possível proceder a três tipos de extrusão: com banho duplo (1); com pele externa (2); com pele interna (3).
- Figura II.17** (p.32) Extrusoras simples com um angulo na saída de: 90° (a); 60° (b). (*Adaptado de [33]*).
- Figura II.18** (p.32) Perfis de velocidade da solução de fiação perto da saída em uma extrusora com um canal de: 90° (a); 60° (b). Perfis da taxa de cisalhamento da solução de fiação perto da saída em uma extrusora com um canal de: 90° (c); 60° (d). (Viscosidade 19,11Pas; densidade 1,5g/cm³; vazão 2ml/min). (*Adaptado de [34]*).

- Figura II.19** (p.34) Representação esquemática da influência do encolhimento sobre a estrutura final das membranas anisotrópicas compostas do tipo fibras ocas (*Adaptado de [12]*).
- Figura II.20** (p.39) Perfil do potencial químico, da pressão e da atividade através de uma membrana densa osmótica. (*Adaptado de [14]*).
- Figura II.21** (p.42) Perfil da concentração de sal no processo de separação através uma membrana assimétrica composta densa de osmose inversa por escoamento do tipo tangencial (a). (*Adaptado de [14]*). Influência da polarização de concentração e das incrustações na membrana sobre o fluxo do permeado (b).
- Figura II.22** (p.43) Efeito de diferentes variáveis no processo de dessalinização por osmose inversa sobre o fluxo permeado e a rejeição salina: Pressão de operação, a 25°C e 3,5% de NaCl (a); Concentração do soluto na alimentação, a 25°C e 70 bar (b); Temperatura de operação, a 70 bar e 3,5% de NaCl (c). (*Adaptado de [14]*).
- Figura II.23** (p.44) Diagrama comparativo das limites de operação entre a nanofiltração, a osmose inversa e a ultrafiltração, em função da rejeição ao NaCl e da retenção nominal. (*Adaptado de [14]*).
- Figura II.24** (p.47) Reação de policondensação típica, entre dois reagentes bifuncionais, com a formação de um subproduto (c), geralmente água.
- Figura II.25** (p.48) Simulação computacional da reação de policondensação interfacial. As partículas brancas representam o monômero amino na fase aquosa e as partículas roxas, o monômero cloreto de ácido na fase orgânica (a). (*Adaptado de [44]*). Remoção de um filme polimérico na interface de duas fases imiscíveis (b). (*Adaptado de [47]*).
- Figura II.26** (p.49) Representação esquemática dos gradientes de concentração dos monômeros nas diferentes fases, orgânica, aquosa e polimérica, no processo de polimerização interfacial. (*Adaptado de [45]*).
- Figura II.27** (p.50) Modelo de formação da pele ativa densa de poliamida na superfície de um suporte poroso por polimerização interfacial *in situ*.
- Figura II.28** (p.51) Fotomicrografias da seção transversal de uma membrana do tipo RO_BW30 da Dow_FILMTEC®.

- Figura II.29** (p.52) Estrutura da poliamida inteiramente aromática obtida por polimerização interfacial entre a m-fenilenodiamina (MPDA) e o tricloreto de 1,3,5-benzenotricarbonila (TCM). O subproduto da reação sendo o cloreto de hidrogênio (HCl).
- Figura II.30** (p.53) Efeitos do tempo de reação sobre a razão –CONH–/–COOH (a), a rejeição ao NaCl (%) e o fluxo do permeado ($L/m^2 \cdot h$) (b), em um sistema bifásico constituído por: tetracloreto 3,3',5,5'-bifenil tetracarbonila (BTEC) em água (1); m-fenilenodiamina (MPDA) em ciclohexano (2). (*Adaptado de [40]*).
- Figura II.31** (p.54) Representação esquemática do processo e do tipo de equipamento utilizado na produção industrial de membranas compostas por polimerização interfacial *in situ*. (*Adaptado de [14]*).
- Figura III.1** (p.56) Fórmulas estruturais dos componentes utilizados na solução polimérica.
- Figura III.2** (p.58) Fórmulas estruturais das diaminas utilizadas nas soluções aquosas.
- Figura III.3** (p.59) Sistemas bifásicos baseados em uma solução orgânica do tipo n-Hexano/TCM, colocada acima da solução do tipo água/NMP(1:1m/m) (a) e água/NMP(1:1m/m) / PVP(10% m/m) (b), ambas testadas com a adição da HMDA (4% m/m).
- Figura III.4** (p.59) Fórmula estrutural do cloreto ácido utilizado na solução orgânica.
- Figura III.5** (p.60) Etapas envolvidas no preparo de membranas planas por espalhamento, imersão e precipitação.
- Figura III.6** (p.63) Representação esquemática do processo de fiação, no caso específico da extrusão tripla.
- Figura III.7** (p.64) Perspectivas da extrusora simples (a, b). Seção axial do orifício do líquido interno (a*) e do espaço anular da solução polimérica (b*) (c). As dimensões/áreas respectivas são fornecidas na **Tabela III.2**.

- Figura III.8** (p.65) Seção transversal da extrusora simples, com o líquido interno escoando pelo orifício central (agulha) e a solução polimérica pelo primeiro espaço anular. As frentes de precipitação $F_{P,1,R}$ e $F_{P,2}$ propagam-se na parte interna e externa da fibra nascente, antes e depois da imersão no banho externo, respectivamente (a). A transferência de massa na saída da extrusora e ao entrar no banho externo de precipitação é representada pelos fluxos do solvente (J_S) e não solvente (J_{NS}) nas interfaces (b). J_{NS}^* representa tanto o fluxo de vapor de água, como a da água do banho externo de precipitação para a solução polimérica/fibra nascente.
- Figura III.9** (p.66) Perspectivas da extrusora tripla (a,b). Seção axial do orifício da solução orgânica (a^*), dos espaços anulares das soluções aquosa (b^*) e polimérica (c^*). As dimensões/áreas respectivas são fornecidas na **Tabela III.2**.
- Figura III.10** (p.67) Seções transversais das extrusoras tripla, sem (a) e com atraso (b), com a solução orgânica escoando pelo orifício central (agulha), a solução aquosa no primeiro espaço anular e a solução polimérica no segundo espaço anular. A transferência de massa é representada pelos fluxos do solvente (J_S) e não solvente (J_{NS}) nas interfaces interna e externa da solução polimérica (c). J_{NS}^* representa tanto o fluxo de vapor de água, como a água do banho externo de precipitação, para a solução polimérica/fibra nascente. A frente de reação F_R representa a polimerização interfacial na interface solução aquosa/orgânica.
- Figura III.11** (p.69) Seção transversal da extrusora quádrupla (a). Seção axial do orifício do líquido interno (a^*), dos espaços anulares das soluções polimérica (b^*), aquosa (c^*) e orgânica (d^*). As dimensões/áreas respectivas são dadas na **Tabela III.2**.
- Figura III.12** (p.70) Seção transversal da extrusora quádrupla (a), com o escoamento dos fluidos através do orifício/espaços anulares. A transferência de massa é representada pelos fluxos do solvente (J_S) e não solvente (J_{NS}) nas interfaces da solução polimérica (c). A frente de reação F_R é relacionada a polimerização interfacial na interface solução aquosa/orgânica. As frentes de precipitação $F_{P,1}$ e $F_{P,2}$ ocorrem nas interfaces líquido interno/solução polimérica e solução aquosa/polimérica, respectivamente.

- Figura III.13** (p.74) Curvas de calibração representando a vazão mássica e a velocidade da solução polimérica PEI/PVP/NMP (15/10/75%*m/m*), dentro dos espaços anulares das extrusoras: simples (a); tripla (b); tripla com atraso (c); quádrupla (d), em função da pressão aplicada dentro do tanque de aço inox.
- Figura III.14** (p.75) Curvas de calibração representando a vazão volumétrica e a velocidade das soluções aquosas e orgânicas, dentro dos espaços anulares/orifícios das extrusoras: tripla (a, b); tripla com atraso (c, d); quádrupla (e, f), em função da intensidade dos controladores de velocidade.
- Figura III.15** (p.77) Fotomicrografia de uma membrana plana, ilustrando as regiões observadas: a seção transversal (ST); a seção transversal próxima a superfície superior (SS); a superfície superior (SSC); o centro da seção (CS); a superfície inferior (SI).
- Figura III.16** (p.78) Fotomicrografia de uma membrana do tipo fibra oca, ilustrando as regiões observadas: a seção transversal (ST); a seção transversal detalhada (STD); a região próxima a superfície interna (SI); a superfície interna (SIC); a região próxima a superfície externa (SE); a superfície externa (SEC); o centro da seção (CS).
- Figura III.17** (p.79) Espectroscopia de infravermelho da superfície de um filme plano preparado por imersão/precipitação, a partir da solução polimérica PEI/PVP/NMP (15/10/75%*m/m*), cujo tempo de exposição ao ar é: 0s (a); 15s (b); 30s (c). Estrutura química de um grupo imida (d).
- Figura III.18** (p.80) Estruturas químicas das aminas primárias (a), secundárias (b) e terciárias (c).
- Figura III.19** (p.81) Espectroscopia de infravermelho de uma poliamida alifática/aromática sintetizada a partir da 1,6-hexametilenodiamina (HMDA) e do tricloreto de 1,3,5-benzenotricarbonila (TCM) (a); inteiramente aromática sintetizada a partir do *m*-fenilenodiamina (MPDA) e do tricloreto de 1,3,5-benzenotricarbonila (TCM) (b). Estrutura química de um grupo amida (c).
- Figura III.20** (p.83) Representação esquemática do sistema de permeação empregado para a avaliação das propriedades de transporte das membranas planas.

- Figura III.21** (p.85) Representação do tipo de módulo utilizado para a avaliação das propriedades de transporte das membranas do tipo fibras ocas, no caso específico de um processo pressurizado pelo lúmen das membranas (a). Fotografia representativa das seções transversais das extremidades do módulo, mostrando as fibras ocas fixadas por resina epóxi, do tipo Araldite® (b). Representação esquemática da inserção de uma fibra oca menor (c), para contornar o problema de permeação pela seção transversal porosa das fibras ocas montadas no módulo (d).
- Figura III.22** (p.86) Representação esquemática do sistema de permeação empregado para a avaliação das propriedades de transporte das membranas do tipo fibras ocas montadas em um módulo cujo formato permite a alimentação pelo lúmen (a) ou pela superfície externa das membranas (b).
- Figura IV.1** (p.88) Fotomicrografias das superfícies e das seções transversais das membranas planas P_BR1 (a), P_BR2 (b) e P_BR3 (c) cujo tempo de exposição ao ambiente foi 0s, 15s e 30s, respectivamente.
- Figura IV.2** (p.90) Fotomicrografias das superfícies e das seções transversais próximas a superfície superior das membranas planas PH_1 (a), PH_R1 (b) e PH_R2 (c).
- Figura IV.3** (p.91) Fotomicrografias das superfícies e das seções transversais próximas a superfície superior das membranas planas PM_1 (a), PM_R1 (b) e PM_R2 (c).
- Figura IV.4** (p.92) Espectroscopia de infravermelho da superfície do filme PH_1.
- Figura IV.5** (p.92) Espectroscopia de infravermelho da superfície dos filmes PH_R1 (a) e PH_R2 (b).
- Figura IV.6** (p.93) Espectroscopia de infravermelho da superfície do filme PM_1.
- Figura IV.7** (p.93) Espectroscopia de infravermelho da superfície dos filmes PM_R1 (a) e PM_R2 (b).
- Figura IV.8** (p.94) Filme PH_1 imerso no NMP.
- Figura IV.9** (p.95) Espectroscopia de infravermelho das superfícies dos filmes PH_1 (a) e PH_R2 (b) após imersão no NMP.
- Figura IV.10** (p.98) Fotomicrografias das seções transversais das fibras ocas FO_BR1 (a), FO_BR2 (b) e FO_BR4 (c).

- Figura IV.11** (p.99) Fotomicrografias das superfícies externas das fibras ocas FO_BR2 (a) e FO_BR4 (b).
- Figura IV.12** (p.99) Fotomicrografias das seções transversais próximas as superfícies internas das fibras ocas FO_BR2 (a) e FO_BR5 (b).
- Figura IV.13** (p.100) Fotomicrografias das fibras ocas FO_R1 (a), FO_R2 (b), FO_R3 (c).
- Figura IV.14** (p.102) Espectroscopia de infravermelho da superfície interna (a) e externa (b) da fibra oca FO_BR2.
- Figura IV.15** (p.102) Espectroscopia de infravermelho da superfície interna (a) e externa (b) da fibra oca FO_BR4.
- Figura IV.16** (p.103) Espectroscopia de infravermelho das superfícies internas das fibras ocas FO_R1 (a) e FO_R3 (b).
- Figura IV.17** (p.103) Espectroscopia de infravermelho da superfície interna (a) e externa (b) da fibra oca FO_R2.
- Figura IV.18** (p.104) Fibras ocas FO_R1, FO_R2 e FO_R3 imersas no NMP.
- Figura IV.19** (p.105) Espectroscopia de infravermelho da fibra oca FO_R3, após imersão no NMP.
- Figura IV.20** (p.106) Permeabilidade e rejeição das membranas do tipo fibras ocas produzidas por extrusão simples, com e sem adição dos monômeros no banho interno e na solução polimérica (5bar, 1g/L Na₂SO₄).
- Figura IV.21** (p.109) Fotomicrografias de fibras testes que apresentam defeitos típicos, ocasionados pela técnica de extrusão tripla por polimerização interfacial e inversão de fase simultâneas.
- Figura IV.22** (p.111) Fotomicrografias da fibra oca FOT_IP1.
- Figura IV.23** (p.112) Fotomicrografias da fibra oca FOT_IP2.
- Figura IV.24** (p.113) Fotomicrografias da fibra oca FOT_IP3.
- Figura IV.25** (p.114) Fotomicrografias da fibra oca FOT_IP4.
- Figura IV.26** (p.115) Fotomicrografias da fibra oca FOA_IP1.
- Figura IV.27** (p.116) Fotomicrografias da fibra oca FOA_IP2.
- Figura IV.28** (p.117) Fotomicrografias da fibra oca FOA_IP3.

- Figura IV.29** (p.118) Fotomicrografias da fibra oca FOA_IP4.
- Figura IV.30** (p.119) Fotomicrografia e espectroscopias comparativas entre diferentes locais da superfície interna da fibra FOT_IP2.
- Figura IV.31** (p.120) Fibras ocas FOT_IP1, FOT_IP2, FOA_IP1 e FOA_IP2 imersas no NMP.
- Figura IV.32** (p.121) Permeabilidade e rejeição das membranas do tipo fibras ocas produzidas por extrusão tripla, por inversão de fase e polimerização interfacial simultâneas (5bar, 1g/L Na₂SO₄).
- Figura IV.33** (p.122) Fotografia da extrusora quádrupla durante o processo de fiação.
- Figura IV.34** (p.124) Fotomicrografia da seção transversal de uma fibra oca preparada por extrusão quádrupla.
- Figura IV.35** (p.125) Fotomicrografias da fibra oca FOQ_IP1.
- Figura IV.36** (p.126) Fotomicrografias da Fibra oca FOQ_IP2.
- Figura IV.37** (p.127) Fotomicrografias da fibra oca FOQ_IP3.
- Figura IV.38** (p.128) Fotomicrografias da fibra oca FOQ_IP4.
- Figura IV.39** (p.130) Espectroscopia das superfícies externas das fibras ocas FOQ_IP1 (a), FOQ_IP2 (b) e FOQ_IP4.
- Figura IV.40** (p.131) Permeabilidade e rejeição das membranas do tipo fibras ocas produzidas por extrusão quádrupla por inversão de fase e polimerização interfacial simultâneas (10bar, 1g/L Na₂SO₄).
- Figura VII.1** (p.141) Espectroscopia por infravermelho do polímero PEI ULTEM 1000 [51].
- Figura VII.2** (p.142) Espectroscopia por infravermelho do polímero PVP [52].
- Figura VII.3** (p.143) Reações prováveis de reticulação/degradação do PEI (ULTEM 1000), quando for submetido a ataques de agentes nucleofílicos.
- Figura VII.4** (p.144) Representação e dimensões do corpo e da agulha da extrusora quádrupla.
- Figura VII.5** (p.145) Representação e dimensões das capas constituindo a extrusora quádrupla.

Lista de Tabelas

| | | |
|---------------------|---------|--|
| Tabela II.1 | (p.9) | Principais PSM e algumas aplicações comerciais (<i>Adaptado de [15]</i>). |
| Tabela II.2 | (p.13) | Principais materiais utilizados no preparo de membranas. (<i>Adaptado de [15]</i>). |
| Tabela II.3 | (p.17) | Comparação entre as densidades de empacotamento e as pressões máximas de operação dos diferentes tipos de módulos. |
| Tabela II.4 | (p.21) | Métodos e processos de preparo de membranas por inversão de fases. (<i>Adaptado de [14]</i>). |
| Tabela II.5 | (p.45) | Comparativo entre as retenções de diferentes substâncias nos processos de OI e NF. |
| Tabela III.1 | (p.61) | Condições experimentais investigadas no 1º procedimento, referente ao preparo de membranas planas, incorporando os monômeros na solução polimérica e no banho de precipitação, respectivamente. |
| Tabela III.2 | (p.71) | O tipo e as dimensões do(s) orifício/espaco(s) anular(es) das diferentes extrusoras utilizadas nesse trabalho: A/a* diâmetro/área do orifício central (agulha); B/b* diâmetro/área do primeiro espaço anular; C/c* diâmetro/área do segundo espaço anular; D/d* diâmetro/área do terceiro espaço anular. |
| Tabela III.3 | (p.73) | Condições experimentais referentes a síntese de membranas do tipo fibras ocas. |
| Tabela IV.1 | (p.96) | Resultados dos testes de permeação realizados sobre as membranas planas produzidas (1g/L Na ₂ SO ₄). |
| Tabela IV.2 | (p.97) | Condições experimentais referentes ao preparo das fibras ocas por extrusão simples. |
| Tabela IV.3 | (p.108) | Condições experimentais referentes ao preparo das fibras ocas por extrusão tripla. |
| Tabela IV.4 | (p.124) | Condições experimentais referentes ao preparo das fibras ocas por extrusão quádrupla. |
| Tabela VII.1 | (p.141) | Descrição dos picos referentes ao espectro do polímero PEI ULTEM 1000 [51]. |

| | |
|-----------------------------|--|
| Tabela VII.2 (p.142) | Descrição dos picos referentes ao espectro do polímero PVP [52]. |
| Tabela VII.3 (p.142) | Valores de tensões superficiais e interfaciais de diferentes compostos e soluções empregadas nesse trabalho, medidas por um equipamento do tipo KSV_Sigma70. |

I. Introdução

A demanda mundial de água potável aumentou seis vezes entre 1900 e 1995 [2]. Desde então, essa tendência acelerou ainda mais, devido ao aumento da utilização da água nas economias emergentes e a redução na disponibilidade de água "limpa". A falta de acesso a água potável e ao saneamento básico é uma importante fonte de doenças e um obstáculo para o crescimento sustentável de uma grande parte da população mundial [3,4].

Segundo a Organização Mundial da Saúde, há mais de 2,5 bilhões de pessoas (cerca de 40% da população mundial) que não têm acesso a sistemas de distribuição de água adequados [5]. Por conseguinte, um dos principais desafios atuais é a produção de água potável, seja através do tratamento e o reuso das águas residuais, como pela dessalinização da água salobra ou do mar, sendo de longe os recursos hídricos mais abundantes. A capacidade global de dessalinização foi cerca de 50 milhões de m³ em 2009 [6-8], ou seja, somente 0,5% do consumo mundial, mas, apresenta um crescimento de 10% por ano.

Neste contexto, o desenvolvimento de membranas compostas de osmose inversa (OI) e nanofiltração (NF) têm despertado muito interesse nos últimos anos. Geralmente, elas são utilizadas nas últimas etapas do processo de dessalinização para atingir as normas de potabilidade ou de qualidade desejadas na indústria.

Breton e Reid (1959) demonstraram as capacidades de membranas planas de acetato de celulose para a dessalinização da água (**Figura I.1**). Loeb e Sourirajan (1969-1962) aperfeiçoaram o método, preparando membranas anisotrópicas integrais de acetato de celulose, que possibilitaram um aumento de dez vezes no fluxo permeado e mantiveram as propriedades de retenção de sais elevada [14]. O passo determinante foi o desenvolvimento de membranas anisotrópicas compostas por Cadotte (1972) [1], preparadas por polimerização interfacial "in situ" sobre um suporte polimérico poroso. A camada superficial, formada por poliamida, representa uma pele fina e densa, com propriedades adequadas de seletividade e permeabilidade, enquanto o suporte garante resistência mecânica, e oferece pouca resistência ao transporte.

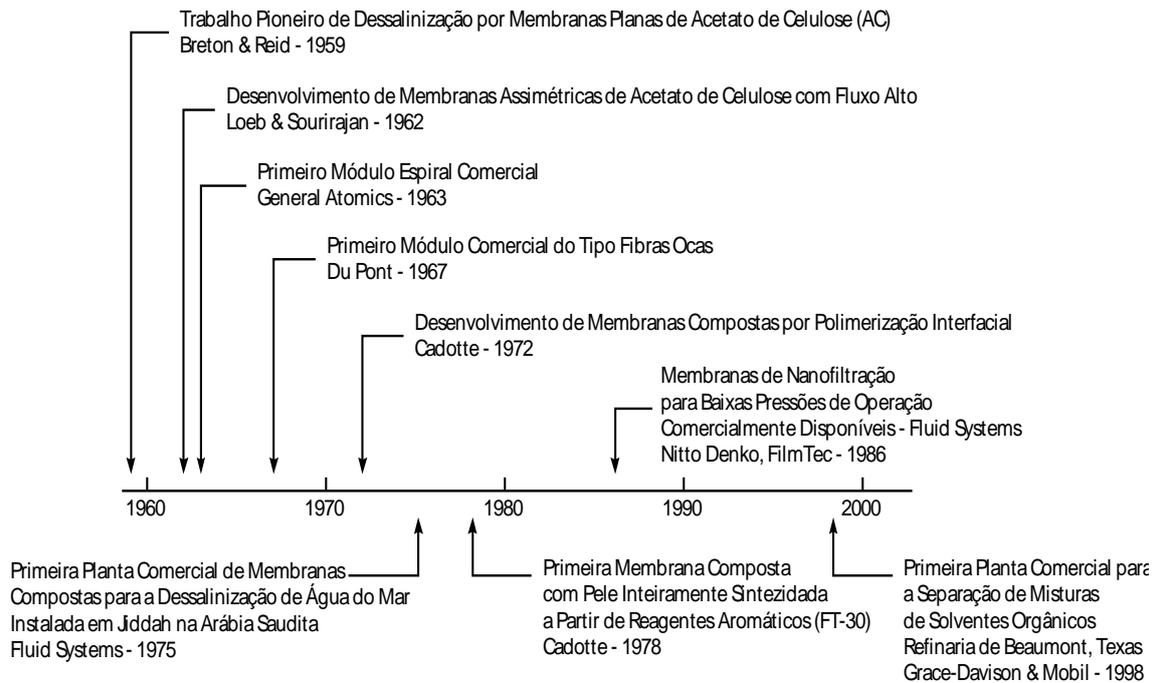


Figura I.1 Principais eventos relacionados ao desenvolvimento dos processos de osmose inversa e nanofiltração (*Adaptado de [14]*).

Hoje, a osmose inversa é a principal tecnologia de dessalinização, superando as tecnologias térmicas convencionais, como por exemplo o processo de evaporação multi-estágio [9]. O crescente interesse nessa tecnologia se traduz por melhorias contínuas no processo, que levam a reduções de custos significativos. Os principais avanços estão relacionados a evolução dos materiais usados no preparo de membrana, ao projeto dos módulos de permeação, a qualidade do pré-tratamento, a redução do consumo e/ou a recuperação de energia [10].

Os principais tipos de módulo de permeação para OI são do tipo espiral usando membranas planas anisotrópicas, em particular, aqueles produzidos pela técnica de polimerização interfacial "in situ", que representam 91% do mercado mundial. Os módulos com fibras ocas constituídas por membranas anisotrópicas integrais de acetato de celulose representam somente 5% do mercado, seguido pelos módulos do tipo placa-quadro (4%) [11].

Em comparação com as membranas planas, a configuração por fibra oca tem as seguintes vantagens: (1) uma área da membrana por unidade de volume do módulo muito maior, resultando em equipamentos mais compactos; (2) a membrana na forma de

fibra oca é autossuportada, permitindo retrolavagem nos processos de separação de líquidos; e (3) fácil manuseio durante a fabricação dos módulos. Atualmente, as fibras ocas são amplamente usadas na permeação gasosa, microfiltração, ultrafiltração, diálise e pervaporação [12].

A vantagem intrínseca da geometria de fibras ocas indica a necessidade de desenvolvimento de técnicas e a utilização de novos materiais que possibilitem melhorar as propriedades de transporte das fibras ocas, ampliando seu uso e a competitividade dos processos por permeação através de membranas.

O Laboratório de Separação com Membranas (PAM) da COPPE/Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ) possui uma história abrangente em relação a síntese de membranas e desenvolveu vários trabalhos em relação ao preparo de membranas do tipo fibras ocas para diversas aplicações, como para remoção de poluentes orgânicos de soluções aquosas [53], para separação de gases [54, 55], para o transporte facilitado de propeno [56], para nanofiltração e osmose inversa [36,50], para ultrafiltração e nanofiltração [57], para a remoção de CO₂ e H₂S do gás natural [58] e para recuperação de hidrocarbonetos voláteis [59].

O objetivo deste trabalho é investigar o preparo de fibras ocas por inversão de fases e polimerização interfacial simultâneas. A combinação das duas técnicas amplia a utilização de materiais poliméricos, incluindo aqueles sintetizados *in situ*, como as poliamidas utilizadas no preparo de membranas planas. Além disso, este método inovador possibilita diminuir o tempo para o preparo da membrana, reduzindo a quantidade de solventes e o impacto ambiental na produção industrial.

Três procedimentos experimentais são investigados. O primeiro procedimento envolve o preparo de membranas planas e fibras ocas por extrusão simples, incorporando os monômeros envolvidos na síntese da poliamida diretamente na solução polimérica e no banho de precipitação. No segundo e terceiro procedimentos, o preparo de fibras ocas é conduzido por extrusão tripla e quádrupla, respectivamente. Ambos empregaram uma solução polimérica, uma solução aquosa intermediária, utilizada tanto como banho de precipitação como meio reacional para a policondensação e uma solução orgânica interna ou externa. As soluções aquosa e orgânica contêm os co-monômeros para a

síntese da poliamida. Até hoje, não forem encontrados relatos na bibliografia especializada sobre esta abordagem inovadora.

O equipamento necessário para produzir fibras ocas pela técnica de extrusão quádrupla será desenvolvido durante esse trabalho. Seu grande interesse reside no preparo de membranas anisotrópicas compostas densas e pode abrir perspectivas para a fabricação de novas gerações de membranas, tanto de microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração, osmose inversa e permeação gasosa.

A apresentação deste trabalho está dividida em quatro capítulos;

A revisão bibliográfica revê os fundamentos dos processos de separação por membranas, suas principais aplicações e vantagens comparadas com os outros processos de separações. O preparo de membranas planas e do tipo fibras ocas com ênfase sobre o conceito de inversão de fase. O processo de OI é também descrito. Finalmente, é realizada uma abordagem sobre a polimerização interfacial, reação de policondensação intensamente usada no preparo de membranas de osmose inversa.

O capítulo sobre materiais e métodos descreve as características e propriedades dos polímeros, solventes e reagentes empregados na síntese das membranas, seguido pelos procedimentos experimentais e equipamentos usados na preparação das diferentes soluções, nos processos de espalhamento e da fiação, e na caracterização das membranas produzidas. As curvas de calibração em relação às extrusões tripla e quádrupla são fornecidas e explicadas nesse capítulo.

No terceiro capítulo do trabalho são apresentados os resultados e discussões em relação à influência das variáveis de síntese sobre a morfologia e propriedades das membranas produzidas referente aos três procedimentos empregados; (1) o preparo de membranas planas e fibras ocas por extrusão simples, incorporando os monômeros envolvidos na síntese da poliamida diretamente na solução polimérica e no banho de precipitação; (2) o preparo de fibras ocas por extrusão tripla, empregando uma solução polimérica externa, uma solução aquosa de diamina no primeiro espaço anular e uma solução orgânica com o cloreto ácido como líquido interno; (3) o preparo de fibras ocas por extrusão quádrupla, empregando uma solução polimérica no primeiro espaço anular, um

líquido interno responsável apenas pela precipitação do suporte no orifício central, uma solução aquosa de diamina no segundo espaço anular, e a solução orgânica com o cloreto ácido no terceiro espaço anular.

Finalmente, as principais conclusões obtidas a partir deste trabalho e as sugestões para trabalhos futuros são apresentadas no quarto capítulo.

II. Revisão Bibliográfica

Este capítulo apresenta os fundamentos dos processos de separação por membranas, suas principais aplicações e vantagens, comparados com os outros processos de separação. Aspectos relacionados aos processos de osmose inversa e de nanofiltração, como o fenômeno osmótico e a polarização de concentração são igualmente apresentados. O preparo de membranas planas e do tipo fibras ocas com ênfase sobre o conceito de inversão de fase, incluindo alguns estudos realizados recentemente são apresentados e discutidos. Essa discussão inclui a polimerização interfacial, abordando os aspectos relacionados com essa técnica quando utilizada *in situ* no preparo de membranas compostas para OI ou NF.

II.1 Processos de Separação por Membranas

Apesar de algumas propriedades das membranas já terem sido observadas no século XIX, os processos de separação por membranas (PSM) ganharam importância e encontraram um real espaço na indústria química, somente nos últimos 40 anos, competindo, por exemplo, com as tecnologias de dessalinização de água e processamento de alimentos. Emergiram como a solução única em aplicações médicas, como o rim artificial no sistema de hemodiálise [13]. Os PSM alcançam os requisitos como eficiência (seletividade e produtividade), são energeticamente favoráveis, permitem operações em condições brandas, além de serem moduláveis em função das necessidades (produtividade e qualidade). Entre os aspectos mais vantajosos, os PSM apresentam perspectivas de novas soluções para o futuro próximo, a possibilidade de tratar e reusar correntes residuais que são geralmente geradas pela indústria química, e assim reduzir o impacto ambiental. Mais recentemente, as membranas estão desempenhando um papel especial na área das energias alternativas, como parte fundamental nas células de combustível ou na geração de energia por osmose direta.

II.1.1 Morfologia das Membranas

Em essência, uma membrana é nada mais que uma fase natural ou sintética que regula a permeação de uma ou várias espécies em contato com ela. Esta membrana pode ser molecularmente homogênea, ou seja, totalmente uniforme em composição e estrutura, ou pode ser quimicamente ou fisicamente heterogênea, como por exemplo, aquelas que contenham partes densas, poros ou vazios de dimensões variáveis, constituídas em camadas de estruturas diferentes. Um filtro clássico corresponde nessa definição, mas, por convenção, o termo filtro é geralmente limitado a estruturas que separam partículas em suspensão maiores que 10 μm [14]. As seções transversais dos principais tipos de membranas sintéticas são apresentadas esquematicamente na **Figura II.1**.

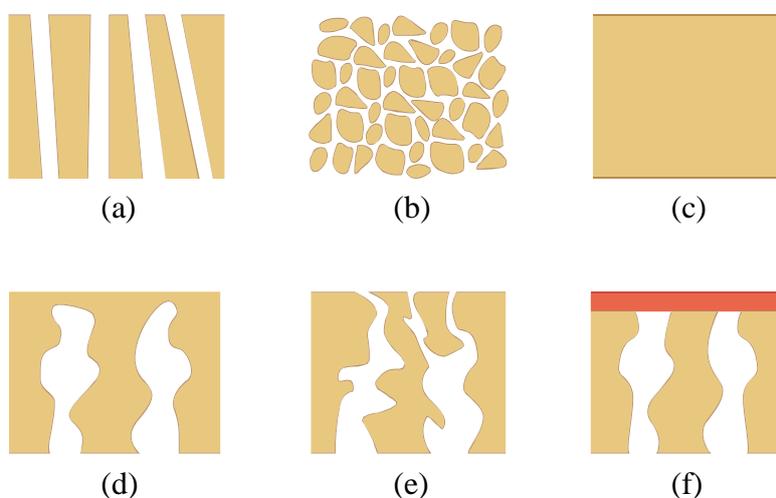


Figura II.1 Representação esquemática da seção transversal dos diferentes tipos de morfologia de membranas sintéticas: Isotrópicas Porosas (a,b); Isotrópica Densa (c); Anisotrópica Densa (d); Anisotrópica Porosa (e); Anisotrópica Densa Composta (f). Nestas representações as regiões claras representam os poros e as preenchidas a matriz polimérica.

Fluxos permeados altos são desejáveis nos PSM essencialmente por motivos econômicos e, para isso, as membranas devem ser as mais finas possíveis. Neste sentido, o desenvolvimento de membranas anisotrópicas densas compostas foi um dos principais marcos na tecnologia com membranas. Estas membranas são constituídas de uma camada fina e densa (pele) na superfície, responsável pela seletividade, e de uma estrutura porosa (suporte) que garante resistência mecânica e que oferece pouca

resistência ao transporte. As propriedades de separação e os fluxos permeados são determinados quase exclusivamente pela camada superficial. As vantagens oferecidas por esse tipo de membranas são tão importantes, que quase todos os processos comerciais atuais usam membranas anisotrópicas compostas.

II.1.2 Processos & Aplicações

Entre os processos de separação de líquidos por membranas, a microfiltração (MF), a ultrafiltração (UF), a nanofiltração (NF), a osmose inversa (OI) e a eletrodialise (ED) são os mais bem estabelecidos industrialmente no mercado. Na microfiltração e ultrafiltração, a separação ocorre por exclusão de tamanho por poros de diâmetro progressivamente menor. A microfiltração é adequada para a retenção de partículas em suspensão e bactérias, apresentando poros com diâmetro entre de 0,1 a 10 μm (**Figura II.2**). As membranas de ultrafiltração são utilizadas para a retenção ou fracionamento de macromoléculas dissolvidas, como proteínas em solução. São adequadas também para a retenção de vírus e partículas coloidais.

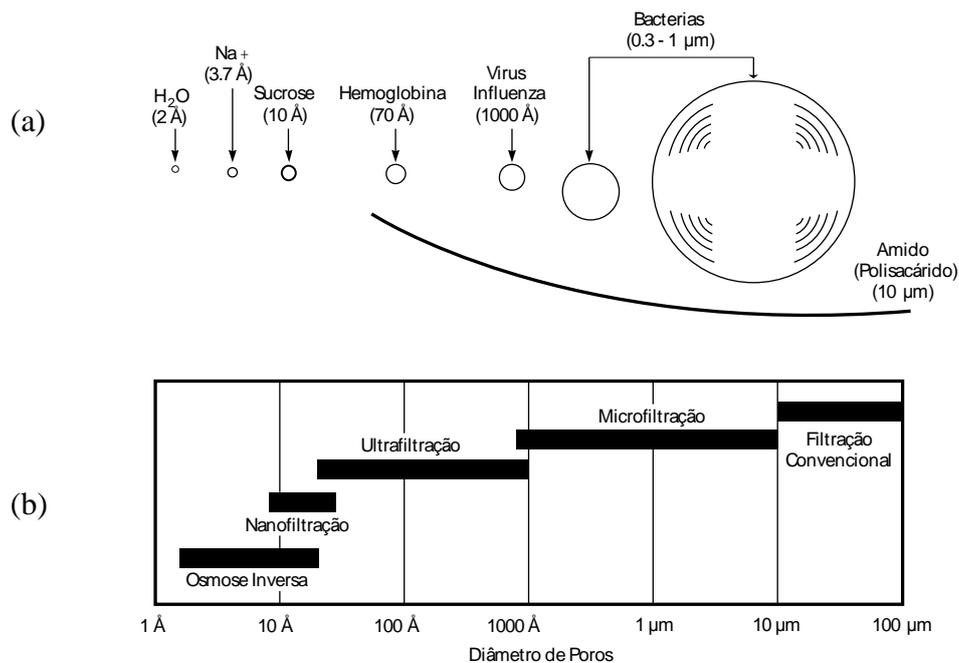


Figura II.2

Dimensão relativa de diferentes solutos (a). Faixa de porosidade de membranas de MF, UF, NF e OI. As membranas de osmose inversa podem ser consideradas densas, ou seja, não apresentam poros discretos (b). (Adaptado de [14]).

O mecanismo de separação por OI é bastante diferente do que ocorre nas membranas de MF e UF. O mecanismo de transporte nestas membranas é descrito pelo modelo de dissolução e difusão. De acordo com este modelo, as espécies que permeiam pela membrana devem ser solubilizadas na matriz polimérica por sorção (1), difundir devido a diferença de concentração ao longo da seção transversal da membrana (2), e desorver no lado de menor potencial químico (3). No processo de nanofiltração há uma combinação dos mecanismos de transporte da UF e da OI, sendo que neste caso a interação dos permeantes com a parede dos poros da membrana é muito mais intensa e efeitos eletrostáticos, por exemplo, podem afetar a seletividade do processo.

A **Tabela II.1** apresenta os principais PSM e algumas de suas aplicações comerciais, assim como os processos de separação convencionais concorrentes.

Tabela II.1 Principais PSM e algumas aplicações comerciais (*Adaptado de [15]*).

| Processo | Força Motriz | Aplicações | Separação Clássica Concorrente |
|-----------------------|---------------------------------|---|---|
| Microfiltração (MF) | ΔP (0.5 – 2 bar) | Esterilização bacteriana / Clarificação de vinhos e cervejas / Oxigenação de sangue | Filtração – Centrifugação |
| Ultrafiltração (UF) | ΔP (1 – 7 bar) | Fracionamento / Concentração de proteínas / Recuperação de pigmentos / Óleos / Bioreatores com membrana | Ultracentrifugação |
| Nanofiltração (NF) | ΔP (5 – 25 bar) | Purificação de enzimas / | Eletroforese – Ultracentrifugação |
| Osiose Inversa (OI) | ΔP (15 – 80 bar) | Dessalinização de águas / Concentração de sucos de frutas / Desmineralização de águas | Troca Iônica / Destilação / Cristalização |
| Diálise (D) | ΔC | Hemodiálise / Recuperação de NaOH | - |
| Eletrodiálise (ED) | ΔE | Concentração de soluções salinas / Purificação de águas | Troca Iônica |
| Permeação Gasosa (PG) | $\Delta P \rightarrow \Delta C$ | Recuperação de hidrogênio / Separação CO ₂ /CH ₄ | - |
| Pervaporação (PV) | Pressão de Vapor | Desidratação de alcoóis / Eliminação de compostos orgânicos voláteis (COVs) da água. | - |

A principal força motriz para a permeação do solvente (em geral, a água) nos processos de MF, UF, NF e OI é o gradiente de pressão. Devido ao tamanho dos solutos retidos nos processos de OI e NF, a diferença de concentração destes através da membrana produz uma diferença de pressão osmótica que se opõe ao sentido do fluxo permeado. A eletrodialise, diferentemente dos processos acima mencionados, utiliza como força motriz um gradiente de potencial elétrico, sendo adequada para a separação de espécies iônicas.

A permeação gasosa e a pervaporação são processos com grande potencial de incorporação na indústria química e petroquímica, substituindo os processos de separação convencionais. A pervaporação torna-se bastante competitiva no fracionamento de misturas de difícil separação por destilação, tais como misturas de isômeros ou misturas que formam azeótropos. Em ambos os processos as pressões parciais dos componentes, ou ainda, a concentração dos permeantes na fase líquida da alimentação no processo de pervaporação, são os principais fatores a formação do gradiente de potencial químico como força motriz do processo.

Em geral, nos PSM a seletividade dos processos é quantificada por duas relações: o coeficiente de rejeição (R) e o fator de separação ($\alpha_{A/B}$), que são dados por:

$$R = \left[1 - \frac{C_p}{C_a} \right] \cdot 100 \quad (\text{II.1}) \quad \text{e} \quad \alpha_{A/B} = \frac{\frac{Y_A}{X_A}}{\frac{Y_B}{X_B}} \quad (\text{II.2})$$

onde (**Figura II.3**);

- C_a : Concentração do componente menos permeável na alimentação;
- C_p : Concentração do componente menos permeável no permeado;
- X_A, X_B : Concentrações dos componentes A e B na alimentação;
- Y_A, Y_B : Concentrações dos componentes A e B no permeado.

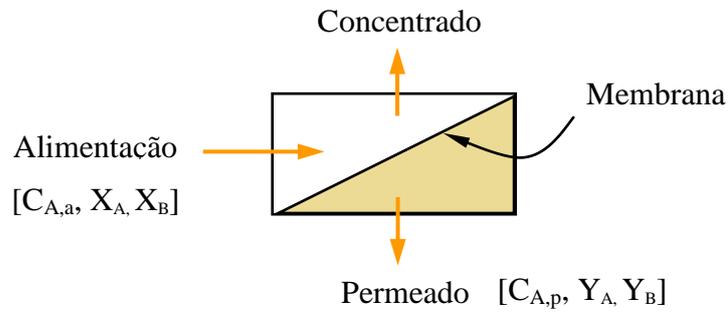


Figura II.3 Representação esquemática dos PSM.

A rejeição (R) representa o grau de exclusão pela membrana de um determinado componente da corrente de alimentação, utilizada nos processos de MF, UF, NF e OI. O fator de seletividade ($\alpha_{A/B}$) representa a eficiência de separação entre duas espécies presentes na corrente de alimentação e é utilizada no caso da permeação de gases ou da pervaporação.

II.1.3 Transporte

A propriedade principal da membrana é sua capacidade de controlar a taxa de permeação de espécies diferentes. O fluxo pode ser tanto convectivo, no caso de membranas porosas (MF, UF, NF), como difusivo no caso de membranas densas (OI, PG, PV), conforme ilustração da **Figura II.4**. No modelo convectivo, as espécies escoam através dos poros da membrana por diferença de pressão e a separação ocorre em função dos tamanhos das partículas na alimentação.

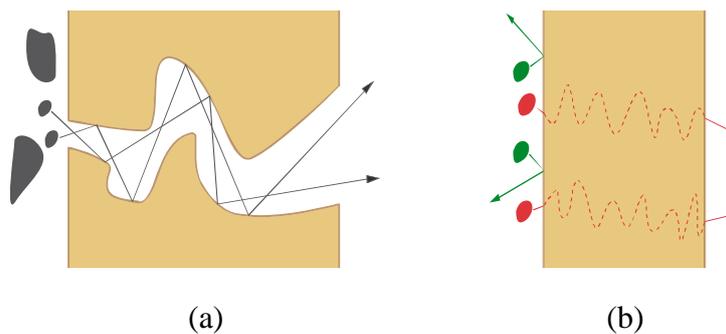


Figura II.4 Representação esquemática do transporte através da seção transversal de membranas porosa (a) e densa (b).

No modelo difusivo, as espécies são separadas em função das diferenças de solubilidade (afinidade) dos materiais na membrana e das diferenças das velocidades dos materiais difundindo através a membrana.

Quando dois recipientes adjacentes contendo espécies em diferentes concentrações são separados por uma membrana, observe-se um fluxo de uma espécie para outro lado até alcançar o equilíbrio, ou seja, quando ambos os compartimentos contêm a mesma concentração de elementos. Este conceito foi reconhecido teoricamente e experimentalmente pela primeira vez em 1855 por Fick [16], que formulou seus resultados na famosa equação agora denominada como "A lei de difusão de Fick", expressa por:

$$J_i = -D_i \cdot \frac{dc_i}{dx} \quad (\text{II.3})$$

onde,

J_i : Fluxo ou taxa de transferência do componente i [$\text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$];

dc_i/dx : Gradiente de concentração do componente i na direção x;

D_i : Coeficiente de difusão do componente i [cm^2/s].

D_i é uma medida da mobilidade molecular do componente i na membrana. O sinal negativo mostra que o sentido da difusão é oposto ao do gradiente de concentração.

Nas membranas porosas, onde o fluxo é convectivo, a força motriz pode ser unicamente expressa pela pressão, através da lei de Darcy, dada por:

$$J_i = K' \cdot c_i \cdot \frac{dp}{dx} \quad (\text{II.4})$$

onde,

dp/dx : Gradiente de pressão na matriz porosa na direção x;

c_i : Concentração do componente i no meio;

K' : Coeficiente em relação com a natureza da membrana.

K' é a permeabilidade levando em conta as características da membrana como a espessura e a tortuosidade.

II.1.4 Materiais para Membrana

Nos PSM a natureza e a estrutura (molecular) dos materiais influenciam a eficiência do sistema, especialmente quando se trata de membranas densas. A hidrofiliicidade, a resistência mecânica, a seletividade, a estabilidade térmica e química são propriedades que determinam que tipo de material usar. Obviamente, o custo também tem sua importância na viabilidade econômica de um projeto.

As membranas inorgânicas, como aquelas preparadas com metais e cerâmicas, e orgânicas baseadas nos polímeros, completam a classe dos materiais sintéticos (**Tabela II.2**). As primeiras apresentam uma maior vida útil e permitem limpezas mais eficientes. Por outro lado, as segundas apresentam geralmente um menor custo de produção e maiores possibilidades de elaboração e transformação (misturas, copolimerização).

Tabela II.2 Principais materiais utilizados no preparo de membranas. (Adaptado de [15]).

| Poliméricos | | Não Poliméricos |
|----------------------|--------------------------------------|------------------|
| | P/ Pele Densa de Membranas Compostas | |
| Acetato de celulose | Poli (álcool vinílico) | Cerâmicas |
| Poli (sulfona) | Poli (dimetil siloxano) | Carbono |
| Poli (éter sulfona) | Poli (uretana) | Óxidos metálicos |
| Poli (acrilonitrila) | Poli (amida) | Metais |
| Poli (éter imida) | EPDM | |
| Poli (carbonato) | EVA | |

Os polímeros vítreos com uma temperatura de transição vítrea (T_G) elevada ou cristalinos apresentam alta seletividade. Eles são usados como membranas densas em processos de pervaporação ou em separação gasosa. A permeabilidade é geralmente

reduzida por causa da mobilidade restrita das cadeias poliméricas. As membranas baseadas em polímeros elastoméricos apresentam uma estrutura que confere uma mobilidade segmental maior. Esta característica reduz a seletividade, mas aumenta a permeabilidade.

O inchamento de um polímero afeta as propriedades das membranas. A seletividade de um material poroso sendo diretamente relacionada ao tamanho dos poros, a variação ou deformação da sua estrutura pode comprometer a eficiência do processo de separação. Nas membranas densas, o inchamento aumenta o volume livre e os espaços intermoleculares, facilitando o transporte das substâncias, reduzindo a seletividade do sistema. Em osmose inversa, é considerado que os sais não dissolvem na matriz polimérica, difundindo junto com a água. Portanto, o inchamento da camada seletiva (pele) pela água pode reduzir a eficiência do processo.

Assim, vários critérios devem ser analisados a fim de determinar que tipo de material (polímero) usar para certo processo de separação; as condições de operações; as espécies a separar, a sensibilidade as incrustações, a estabilidade térmica e química, a facilidade de limpeza e obviamente, as propriedades de permeabilidade e seletividade. A **Figura II.5** apresenta alguns dos principais aspectos que afetam o desempenho do processo.

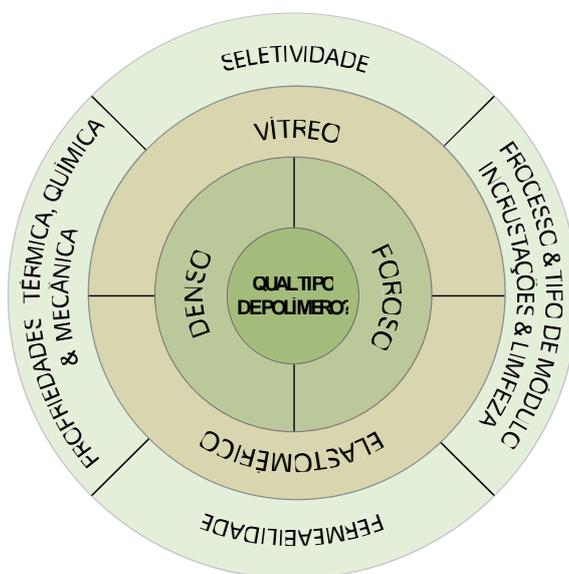


Figura II.5 Diagrama relacionando a natureza de um polímero com as propriedades determinantes dos PSM.

II.1.5 Módulos de Permeação

Para que um processo com membrana seja economicamente eficiente, é preciso aumentar a área específica de separação da interface, de maneira a otimizar a densidade de empacotamento das membranas dentro de carcaças chamadas de módulos. Os primeiros (1960-1970) foram baseados na tecnologia de filtração convencional simples, e consistem em membranas planas montadas em um tipo de filtro prensa, chamados de módulos placa-quadro. Membranas cilíndricas com um diâmetro entre 5 e 20 mm montadas em módulos tubulares foram desenvolvidas quase ao mesmo tempo. Ambos são ainda utilizados, mas, por causa de um relativamente alto custo operacional, eles foram trocados por dois outros tipos de módulos: os módulos espirais (1); os módulos do tipo fibra oca e capilares (2).

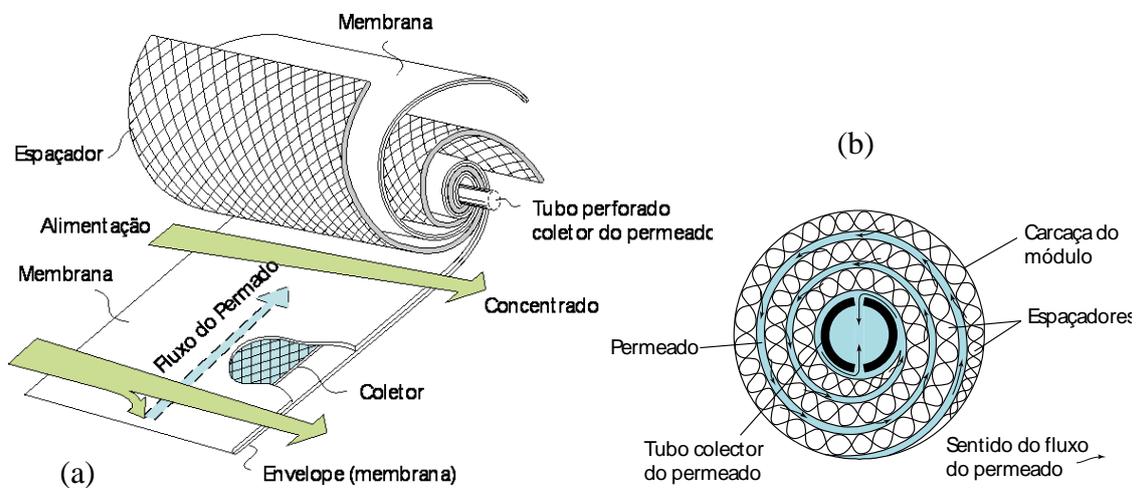


Figura II.6 Perspectiva de um módulo do tipo espiral (a) e sua seção transversal (b). (*Adaptado de [14]*).

A **Figura II.6.** representa o módulo do tipo espiral, constituído de um conjunto envelope (membrana) e espaçadores enrolados em volta de um tubo coletor de permeado. O módulo é colocado dentro de um vaso de pressão. A corrente de alimentação escoia axialmente ao longo do módulo e permeia através da membrana (envelope). O permeado escoia radialmente pelos coletores até atingir o tubo central perfurado e sair do módulo.

Os módulos constituídos de membranas do tipo fibras ocas ou capilares existem sob duas formas. Na primeira, a permeação ocorre de fora para dentro das fibras, como ilustrado na **Figura II.7**. Em tal módulo, um grande número de fibras é empacotado dentro de um vaso de pressão. O sistema é pressurizado pelo lado externo das fibras. O permeado percola pelas paredes da membrana e sai pelo lúmen. Uma alternativa que tem sido utilizada para fibras com permeação de fora para dentro, principalmente, para os processos de MF e UF, consiste em manter as fibras submersas em um tanque e pressão negativa no lúmen. Módulos com estas fibras possibilitam uma grande área específica de separação, aumentando consideravelmente a sua produtividade (**Tabela II.3**).

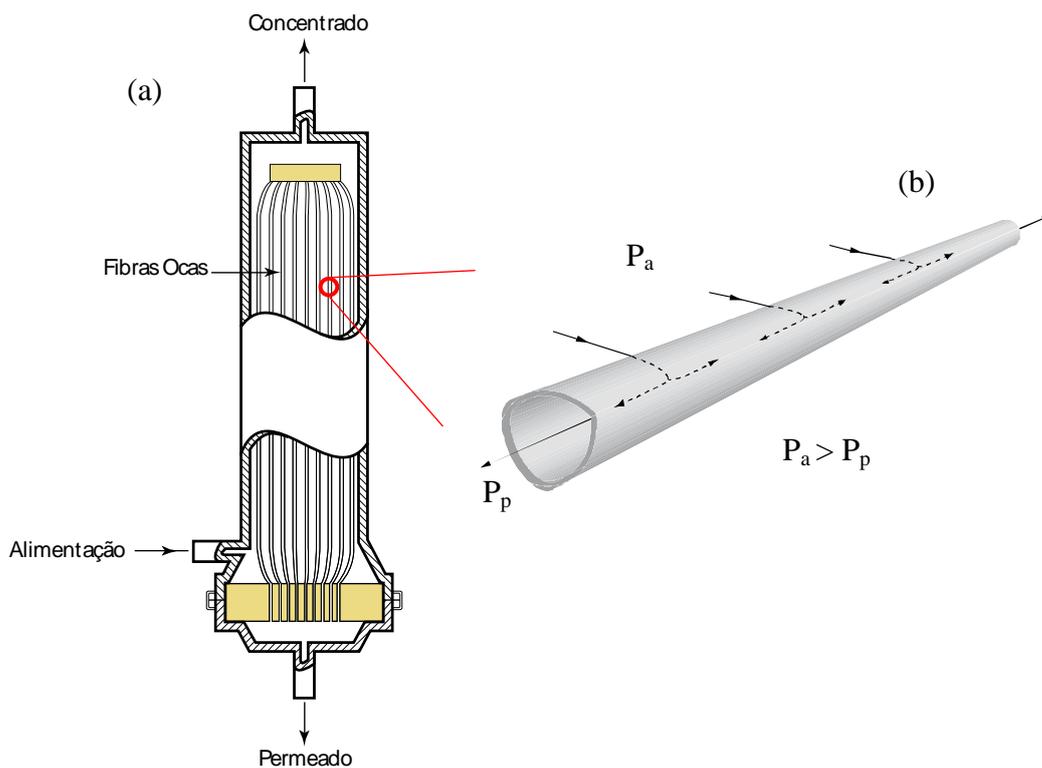


Figura II.7 Seção longitudinal de um módulo pressurizado por fora das fibras (a). (Adaptado de [14]). Perspectiva de uma fibra oca contida nesse módulo (b). P_a é a pressão na alimentação e P_p a pressão no lúmen das fibras por onde escoo o permeado.

O segundo tipo de módulo emprega preferencialmente fibras capilares e a permeação ocorre de dentro para fora das fibras, como ilustrado na **Figura II.8**. Nesse modo operacional as pressões de operação são geralmente limitadas ou inferiores a 10 bar [17,18].

Módulos com fibras ocas são utilizados nos processos de microfiltração, ultrafiltração, pervaporação, separação de gases e eventualmente no processo de nanofiltração operando a pressões baixas. Nesse tipo de módulo, é importante garantir que todas as fibras tenham diâmetros idênticos. Qualquer diferença agirá como um fator limitante, reduzindo a eficiência máxima do sistema [14].

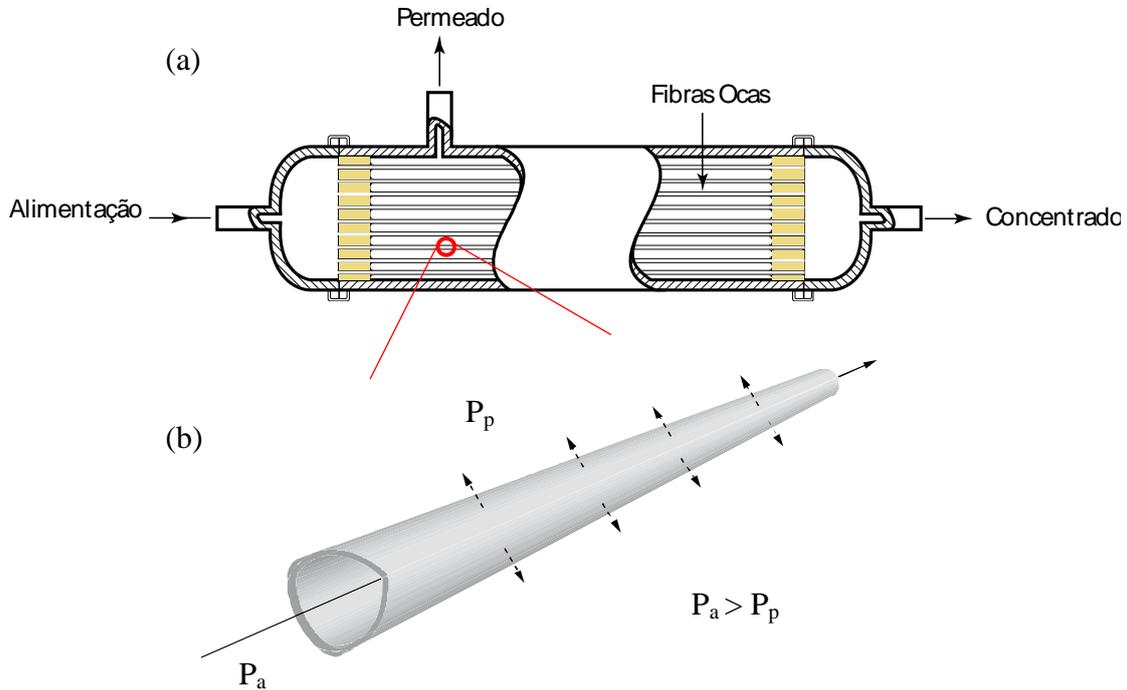


Figura II.8 Seção longitudinal de um módulo pressurizado por dentro das fibras (a). (Adaptado de [14]). Perspectiva de uma fibra capilar contida nesse módulo (b). P_a é a pressão na alimentação e P_p a pressão no permeado.

Tabela II.3 Comparação entre as densidades de empacotamento e as pressões máximas de operação dos diferentes tipos de módulos.

| Tipo de Módulo | Diâmetro das membranas cilíndricas [μm] | Pressão de operação [bar] | Densidade de empacotamento [m^2/m^3] |
|----------------|--|---------------------------|--|
| Placa-quadro | - | até 120 | 500 |
| Espiral | - | até 120 | 900 |
| Tubulares | > 5000 | até 80 | 30 |
| Capilares | 500 – 5000 | até 10 | 1000 |
| Fibras ocas | < 500 | até 80 | 10'000 |

II.2 Preparo de Membranas

Como apresentado anteriormente (**Figura II.1**), as membranas podem ser classificadas em relação a morfologia. Membranas densas homogêneas são geralmente preparadas por evaporação de solvente de uma solução polimérica, ou por extrusão de polímeros fundidos. No entanto, o uso desse tipo de membrana tem apenas um significado prático quando preparadas com materiais altamente permeáveis como o silicone, ou na indústria alimentícia e farmacêutica, para fabricação de embalagens plásticas apresentando propriedades de barreira ao ar (oxigênio) e a umidade. Nos PSM a maioria das interfaces são porosas ou compostas por uma camada densa ultrafina na superfície de um suporte poroso. A preparação de membranas com morfologia controlada envolve diversas técnicas com princípios relativamente simples, mas difíceis de serem controlados. Um avanço fundamental na tecnologia de preparo de membranas veio na década de 60, com o desenvolvimento de membranas anisotrópicas porosas por Loeb e Sourirajan [13,19]. As morfologias anisotrópicas caracterizam a maioria das membranas atualmente disponíveis no mercado e podem ser produzidas a partir de uma grande variedade de polímeros. Hoje, o método mais utilizado no preparo de membranas com morfologias anisotrópicas é a técnica de inversão de fase.

II.2.1 Polímeros em Solução

O preparo de membranas por inversão de fase necessita, em primeira etapa, a dissolução de um polímero em um solvente adequado. Esse processo envolve alguns conceitos de termodinâmica de polímeros em solução.

Quando um polímero é misturado em um solvente adequado, ele se dispersa e se comporta como um líquido. Um bom solvente possui alta afinidade com o polímero, as interações entre o polímero e o líquido expandem a massa polimérica de um estado compacto até um estado monofásico homogêneo, conhecido como solução polimérica. Em um solvente não adequado, as interações são menores e a expansão da massa polimérica é restrita [20].

A equação termodinâmica fundamental que trata desse tipo de sistema relaciona a variação da energia livre de Gibbs (G) com a variação da entalpia (H) e da entropia (S);

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (\text{II.5})$$

Uma solução homogênea é obtida quando a variação na energia livre de Gibbs de mistura é negativa ($\Delta G_m \leq 0$), ou seja, quando a energia livre de Gibbs de uma solução $G_{i,j}$ é menor que a soma das energias livres de Gibbs dos componentes da mistura G_i e G_j , ou seja;

$$\Delta G_m = G_{i,j} - (G_i + G_j) \quad (\text{II.6})$$

Quando, um polímero passa de um estado sólido a um estado completamente dissolvido (líquido), as macromoléculas possuem uma relativa liberdade de movimento e podem mudar rapidamente para conformações energeticamente iguais, comandadas pela flexibilidade das cadeias e pelas interações com o solvente.

A teoria de Flory-Huggins trata desse tipo de sistema e pode ser utilizada para prever o comportamento de duas fases líquidas, quando ambas contêm o polímero e o(s) solvente(s). Consideram-se dois componentes, cuja afinidade depende fortemente da temperatura. O sistema mantém sua homogeneidade até que ΔG_m seja igual ou maior que a energia livre de Gibbs de qualquer uma das possíveis fases co-existentes. Essa situação é representada pela curva na temperatura T_5 (**Figura II.9**). Ao diminuir a temperatura do sistema abaixo da temperatura crítica, o sistema separa-se em duas fases. Na temperatura T_1 , a energia livre de Gibbs de qualquer mistura, de composição X_i''' situada entre X_i' e X_i'' , é maior do que a soma da energia das duas possíveis fases co-existentes, cujas composições são dadas por X_i' e X_i'' , e assim, a separação ocorre. Isso vale para qualquer temperatura inferior a T_c . As composições das fases co-existentes em cada temperatura representam uma área heterogênea bifásica, onde existe uma solubilidade restrita de dois componentes. T_c é um ponto chave nesse tipo de sistema e pode ser definido em relação ao potencial químico. Nesta temperatura a primeira, segunda e terceira derivada da energia livre de Gibbs em relação à fração molar são nulas, ou seja;

$$\left[\frac{\delta(\Delta G_m)}{\delta X_i} \right]_{T,P} = \left[\frac{\delta^2(\Delta G_m)}{\delta^2 X_i} \right]_{T,P} = \left[\frac{\delta^3(\Delta G_m)}{\delta^3 X_i} \right]_{T,P} = 0 \quad (\text{II.7})$$

Essa condição pode ser considerada como o estado crítico de estabilidade de um sistema polímero-solvente em relação ao fenômeno da separação de fases, mais conhecido como inversão de fases quando se trata de preparo de membranas.

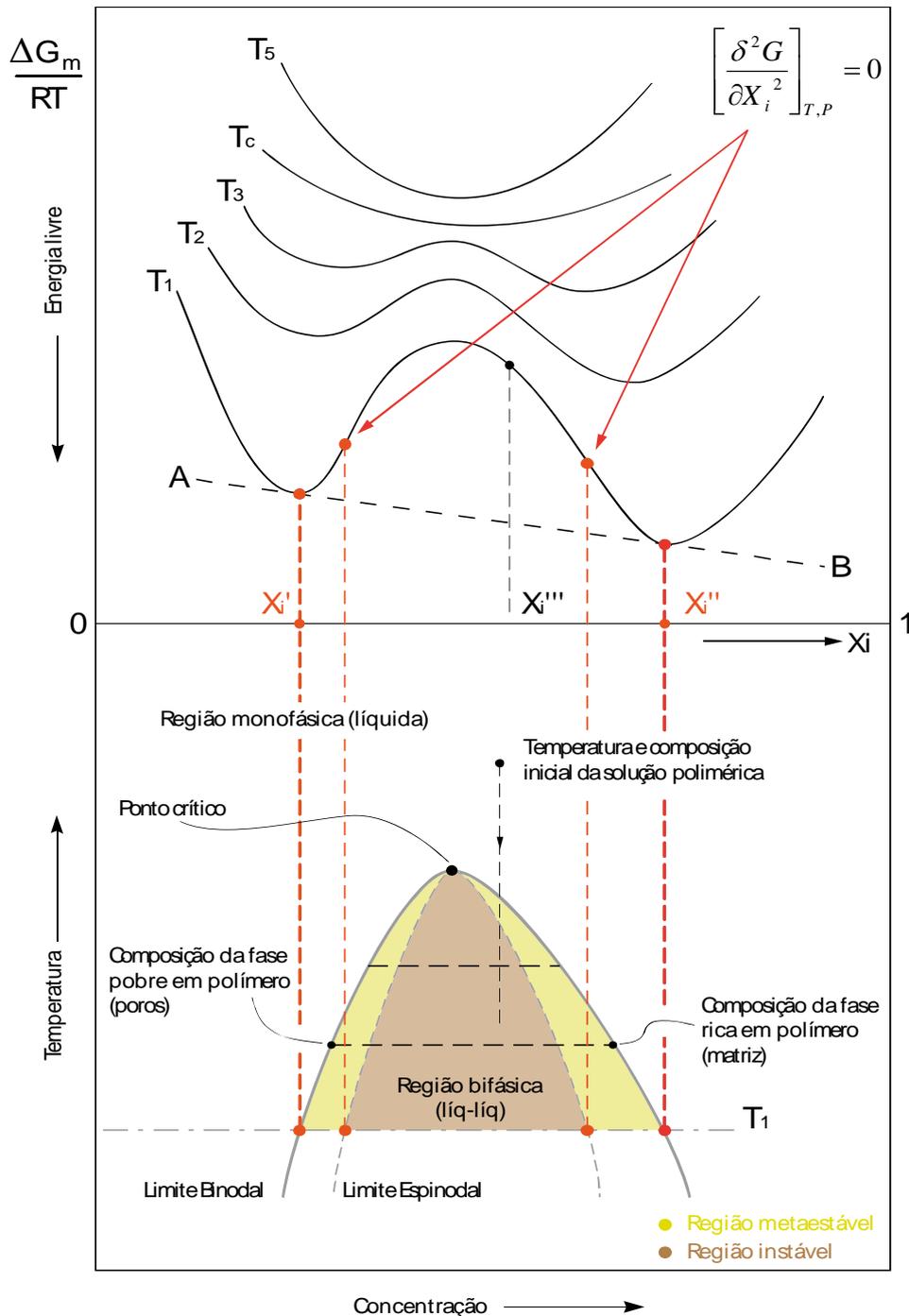


Figura II.9

Diagrama esquemático da energia livre de mistura de Gibbs ΔG_m como função da fração molar (composição) X_i de um soluto, de um estado completamente miscível a temperatura T_5 , a um estado bifásico a T_1 . (Adaptado de [20]).

II.2.2 Inversão de Fase

O termo separação de fases descreve o processo da inversão de fases, ou seja, desestabilizar termodinamicamente uma solução polimérica homogênea, através da indução do estado de supersaturação, pela adição de outro componente não solvente para o polímero, ou pela variação de temperatura (**Tabela II.4**). Na formação de duas fases líquidas, uma rica em polímero (a matriz) que constitui futuramente a parte densa da membrana, enquanto a outra fase, pobre em polímero, constitui os sítios vazios da matriz, originando os poros.

A separação de fases que ocorre no processo de inversão de fase pode ser ocasionada pela variação de temperatura, como discutido na seção anterior, ou por outras técnicas como evaporação e adição de não solvente. A técnica por evaporação consiste em um polímero dissolvido em um solvente volátil, e um não solvente menos volátil (tipicamente água ou álcool). Quando a solução polimérica é espalhada, o solvente volátil evapora preferencialmente e o filme enriquece-se com o não solvente, ocasionando a separação de fases. Da mesma forma, o enriquecimento pelo não solvente pode ser favorecido por absorção de vapor de água em um ambiente úmido. Esses processos podem ser facilmente combinados para variar a velocidade do processo de separação de fases, e assim, obter o tipo de morfologia desejado.

Tabela II.4 Métodos e processos de preparo de membranas por inversão de fases. (*Adaptado de [14]*).

| Método | Processo |
|--------------------------|---|
| Precipitação por Imersão | A solução polimérica é imersa em um banho de não-solvente (tipicamente água). A absorção de água e a saída súbita do solvente causa a precipitação rápida do filme. |
| Absorção de Vapor | A solução polimérica é colocada em uma atmosfera úmida. A absorção de vapor de água causa a precipitação. |
| Térmica | A solução polimérica é espalhada quente. O resfriamento do sistema causa a precipitação. |
| Evaporação do Solvente | Uma mistura de solventes é utilizada para formar a solução polimérica. A evaporação de um dos solventes altera a composição da solução e causa a precipitação. |

A técnica de precipitação por imersão em um banho de não solvente desenvolvida por Loeb e Sourirajan é certamente a mais conhecida e a mais usada. Esse método pode ser aplicado tanto na fabricação de membranas planas, como no preparo de membranas do tipo fibras ocas.

Para entender melhor os efeitos e conseqüências das transferências de massas que ocorrem durante o processo de precipitação-imersão, sobre a morfologia final das membranas produzidas, é comum usar o diagrama ternário Polímero-Solvente-Não Solvente popularizado por Michaels [21], Strathmann [22-24] e Smolders [25-27]. Cada vértice do diagrama representa um componente puro (polímero, solvente, não solvente), e cada ponto dentro dele representa uma composição específica de mistura, monofásica ou bifásica, daqueles componentes (**Figura II.10**). Da mesma forma que para a solução binária (**Figura II.9**), o sistema é dividido em três regiões principais: uma região monofásica, onde todos os componentes são miscíveis; uma região bifásica que também divide-se em uma zona metaestável e uma zona instável. Embora a região monofásica seja termodinamicamente contínua, pode ser conveniente subdividi-la em três regiões. Uma região líquida caracterizada por baixas concentrações de polímero e de não solvente, típica de uma solução polimérica antes da imersão-precipitação; uma região mais viscosa similar a um "gel" e uma região vítrea, na qual o comportamento é similar a um sólido. A região vítrea é a principal responsável pela fixação da morfologia e precipitação da solução, formando a membrana final.

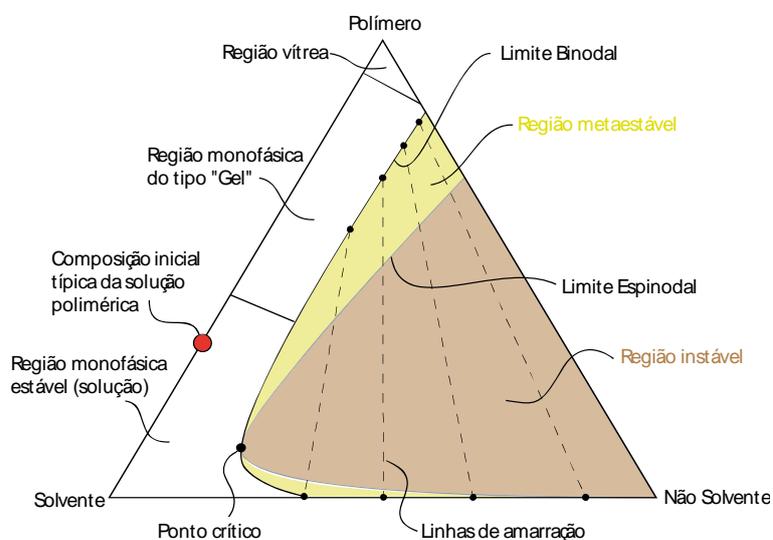


Figura II.10

Representação esquemática de um diagrama de fases ternário, usado frequentemente para descrever a formação de membrana pela técnica de inversão de fases. (*Adaptado de [14]*).

Durante o processo de inversão de fases a variação da composição da solução polimérica é caracterizada por um caminho através do diagrama de fases (**Figura II.11**). O processo começa em um ponto que representa a composição inicial da solução polimérica (**A**) e acaba em um ponto que representa a composição final da membrana (**E**). Durante a precipitação, a solução empobrece-se em solvente e enriquece-se em não-solvente, geralmente água. Ao atravessar o limite binodal (**B**), o sistema passa de uma condição estável para uma região metaestável, na qual o mecanismo de separação de fases por nucleação e crescimento é favorecido. Ao atravessar o limite espinodal (**C**), o sistema passa para uma região termodinamicamente instável, na qual a solução separa-se espontaneamente, em duas fases interconectadas, rica e pobre em polímero, sem que haja formação de núcleos, cujas composições são dadas pelas linhas de amarração. Ao longo do processo, a saída do solvente aumenta a viscosidade da fase rica em polímero, até que seja suficiente para que a mesma precipita e seja considerada como um sólido (**D**). Ao final da precipitação (**E**), ambas as fases estão em equilíbrio termodinâmico; uma fase sólida, que forma a matriz da membrana, representada pelo ponto (**S**); e uma fase líquida, composta essencialmente do não solvente, que constitui os poros da membrana (**L**). O ponto de composição (**E**) situado sobre a linha (**S**)-(**L**) determina a porosidade total da membrana.

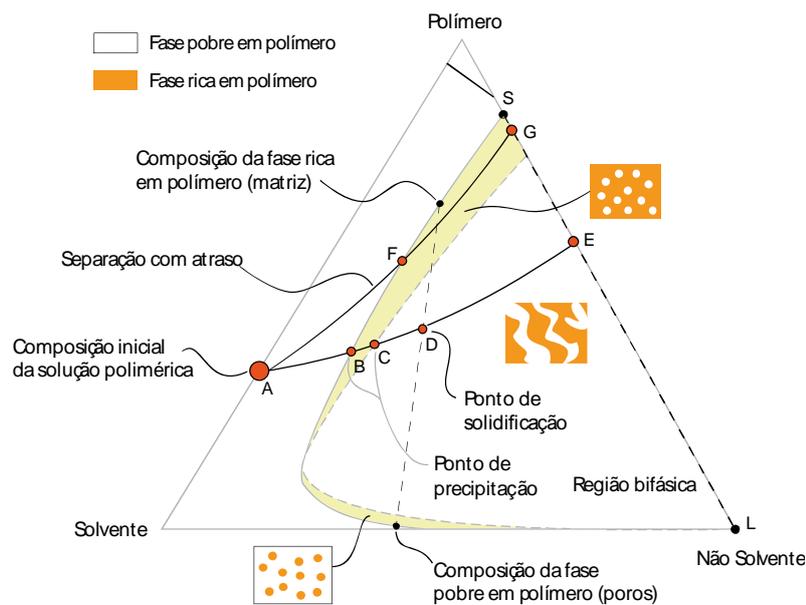


Figura II.11

A formação da membrana por imersão/precipitação representada por um caminho através do diagrama de fases ternário. (Adaptado de [14]).

Evidentemente, a diferença de potencial químico entre a solução polimérica e o banho de precipitação determina a velocidade de precipitação, pelo menos com respeito às camadas superiores da membrana. Quando a solução polimérica é exposta ao meio de precipitação, o sistema pode se desestabilizar rapidamente, cruzando o limite binodal, como representado pelo caminho (A)-(E) na **Figura II.11**. Nesse caso, a separação é instantânea. A estrutura resultante é porosa e adequada para os processos de microfiltração, ultrafiltração, ou nanofiltração. Por outro lado, a separação por atraso permite o sistema permanecer na região estável por um determinado tempo ($t > 1s$). A saída do solvente, mais lenta, ocorre parcialmente na região monofásica viscosa, aumentando a concentração de polímero na superfície da fase contínua. Ao atravessar o limite binodal (F), a região da solução próxima da interface com o banho de precipitação precipita em uma conformação mais densa, isenta de sítios vazios. Esta situação é representada pela trajetória (A)-(G) e a morfologia de membranas produzidas nestas condições é tipicamente densa assimétrica, e adequada para os processos de separação de gases, pervaporação e osmose inversa. Em geral, esse resultado é atingido por alteração da composição do banho de precipitação e/ou da solução polimérica, ou ainda, por evaporação do solvente.

Na realidade, a velocidade de precipitação e a trajetória termodinâmica do sistema através do diagrama de fases são distintas em diferentes pontos da membrana. A camada superficial precipita geralmente de forma rápida, tornando-se uma resistência a transferência de massa subsequente que reduz os fluxos dos componentes entre a solução e o banho de precipitação. A redução na velocidade de precipitação possibilita que as fases incipientes tenham mais tempo para separar-se, e assim, o tamanho médio dos poros aumenta gradualmente.

Este conceito foi desenvolvido em uma série de trabalhos feitos por Smolders e colaboradores da universidade de Twente na Holanda [25-27] (**Figura II.12**). No tempo t_1 o sistema está próximo ao limite binodal, enquanto as camadas inferiores apresentam uma composição igual a solução polimérica inicial. No tempo t_2 a camada superficial encontra-se em um estado de elevada viscosidade (semi-sólido), como baixa concentração de solvente, enquanto as subcamadas profundas ainda não iniciaram a precipitação. O processo progride ocorrendo a precipitação sucessiva das camadas abaixo da interface da solução com o banho, representado pelos tempos t_3 e t_4 .

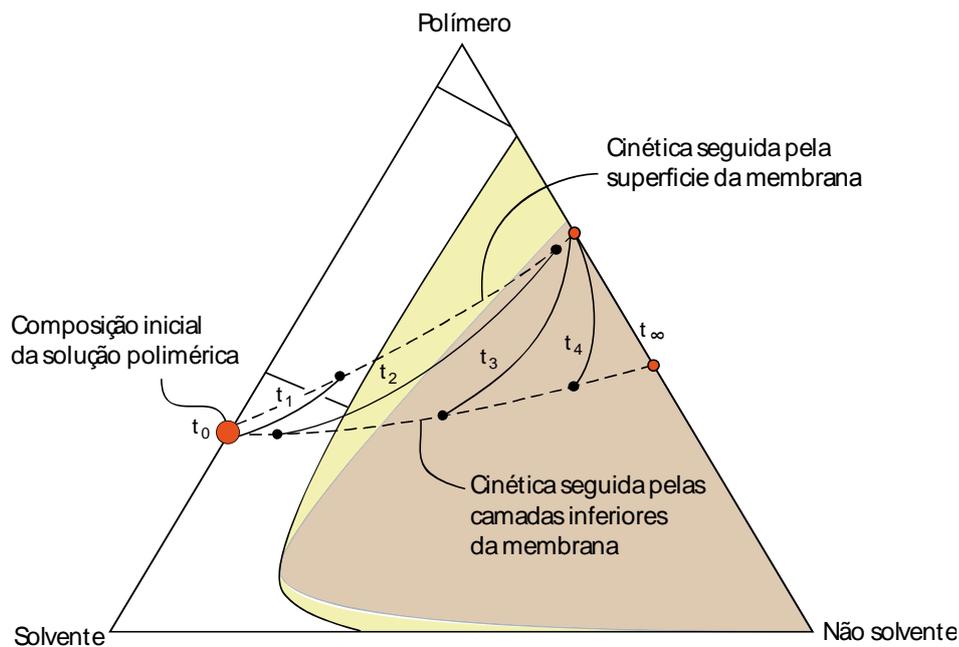


Figura II.12 Representação esquemática de um diagrama de fases ternário, ilustrando a diferença de cinética de precipitação entre a camada superficial e as camadas inferiores da membrana. (Adaptado de [14]).

Esse conceito foi também aprofundado por Machado et al. [28] que analisaram as influências das velocidades de precipitação de três camadas distintas sobre a morfologia final da membrana: a região próxima a interface com o banho de precipitação; a subcamada adjacente a esta região; e a subcamada mais distante da interface. Esse trabalho salientou o comportamento oscilatório da formação de macroporos em função da composição do banho de precipitação e da composição da solução.

O trabalho de Wienk et al. [29], baseado sobre um diagrama de fases quaternário, mostrou que a adição de um aditivo macromolecular, solúvel na água, na solução polimérica, pode ser tratado como um sistema pseudo-ternário, pelo menos no início do processo de precipitação. O autor mostrou que a extensão da região de miscibilidade é inversamente proporcional a razão entre o polímero e o aditivo (**Figura II.13**) e que o mecanismo espinodal é favorecido para a separação de fases. A morfologia esperada é aquela com poros interconectados do tipo esponja.

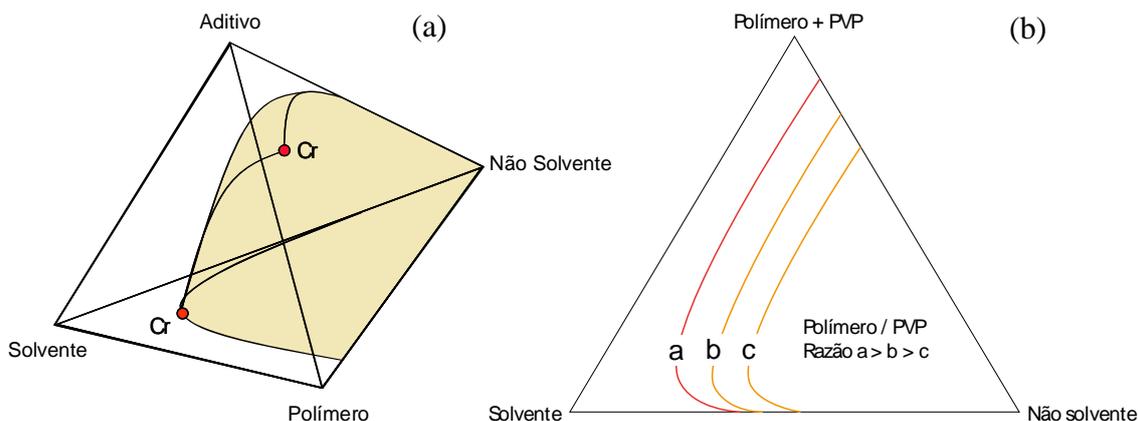


Figura II.13 Representação esquemática de um diagrama de fases quaternário (a). (*Adaptado de [29]*). Curvas binodais virtuais para soluções poliméricas binárias constituídas por poli(éter sulfona) e um aditivo macromolecular solúvel na água, o poli (vinil pirrolidona) (PVP) (b). (*Adaptado de [28]*).

A **Figura II.14** apresenta micrografias da seção transversal de membranas com e sem macrovazios. Para fins práticos, admite-se que a predominância de uma morfologia do tipo esponja com poros interconectados, isenta de macrovazios, pode ser obtida de várias formas:

- (1) Aumento da concentração do polímero na solução polimérica inicial;
- (2) Aumento da viscosidade da solução polimérica, acrescentando um agente reticulante ou um aditivo macromolecular;
- (3) Alterando o solvente;
- (4) Adicionando solvente no banho de precipitação.

O aumento da concentração de polímero para suprimir a formação de macrovazios, em particular, tem sido amplamente registrado na literatura para vários tipos de polímeros, como o acetato de celulose (AC) [30], a poliamida aromática [22] e o poli(éter imida) (PEI) [31]. Outra forma de suprimir a formação de macrovazios é de reduzir a pressão osmótica entre a frente de precipitação do não-solvente e a fase pobre em polímero, presente no interior do núcleo crescente. Isso pode ser obtido por adição de não-solvente na solução polimérica, ou por adição de solvente no banho de não-solvente, como por exemplo, o acréscimo de N-metil-2-pirrolidona (NMP) em um banho aquoso de precipitação de uma solução polimérica PEI/NMP [30]. Outras técnicas como o uso

de agentes reticulantes podem melhorar a manutenção do núcleo crescente, e contribuir na produção de membranas com estruturas isentas de macroporos.

De forma geral, o comportamento de um sistema durante o processo de precipitação de uma mistura ternária é um fenômeno complexo e difícil de controlar, tanto pelo grau de viscosidade das soluções poliméricas empregadas, como pelos efeitos termodinâmicos que permitem ao estado metaestável existir por um tempo prolongado sem precipitar.

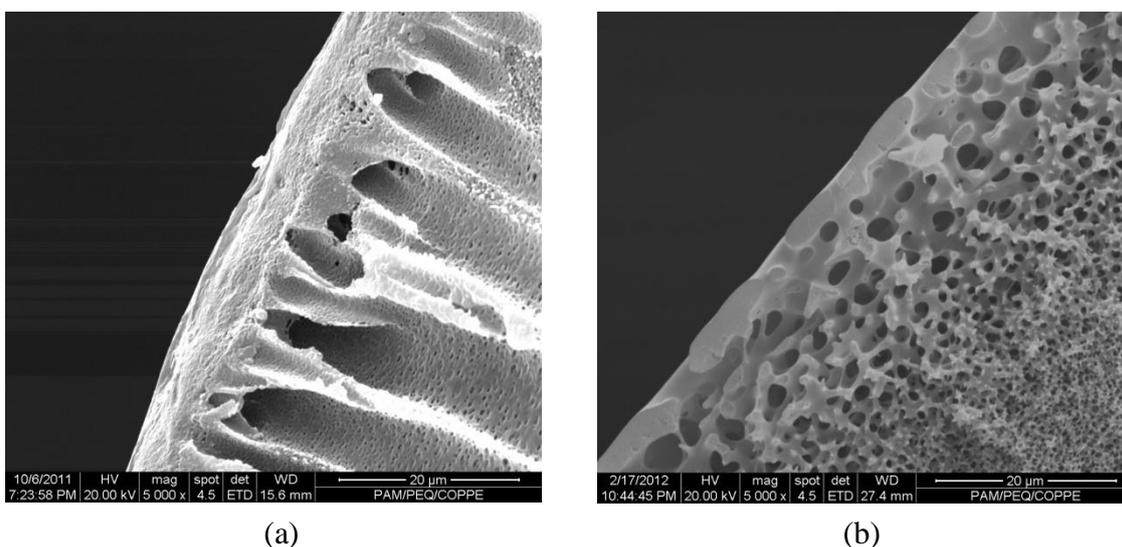


Figura II.14 Fotomicrografias das seções transversais próximas a superfície superior de membranas de tipo fibras ocas: apresentando uma estrutura macroporosa (a); uma estrutura do tipo esponja com poros interconectados (b).

II.2.3 Membranas Planas

Na escala de laboratório, pequenas amostras de membrana são comumente preparadas por espalhamento de uma solução polimérica sobre uma placa de vidro (**Figura II.15**). A geometria das facas de espalhamento permite ajustar precisamente a espessura do filme desejada. As soluções poliméricas devem ser suficientemente viscosas, apresentando tipicamente concentrações mássicas entre 15 e 20% de polímero. Em função do modo de precipitação empregado, o filme pode ser deixado em repouso por tempo controlado, para permitir a evaporação do solvente ou para a absorção de vapor de água, isso em função da volatilidade do solvente e da morfologia desejada. Os

solventes com baixa pressão de vapor como o N-N-dimetilformamida (DMF) ou o N-metil-2-pirrolidona (NMP), permitem a absorção preferencial de vapor de água. Nesse caso, o tempo de repouso é uma variável de síntese determinante no controle do tamanho dos poros da membrana, particularmente na superfície.

Cada método pode ser seguido por imersão no banho de não solvente, tipicamente água. Após a imersão, em geral, o processo da inversão de fase ocorre rapidamente e segue uma das trajetórias termodinâmicas discutidas anteriormente. Os fluxos referentes a transferência de massa são proporcionais a diferença de potencial químico entre as fases, e inversamente proporcional a resistência da interface, que cresce rapidamente durante a precipitação.

$$J_i \propto \frac{1}{R} \cdot \Delta\mu_i \quad (\text{II.8})$$

onde,

J_i : Fluxo do componente i ;

R : Resistência ao transporte;

$\Delta\mu_i$: Diferença de potencial químico do componente i .

Depois de um tempo (2-3min), é possível remover a membrana da placa de vidro com facilidade. Essa etapa é geralmente seguida de um tratamento térmico, da troca de solvente e finalmente da secagem.

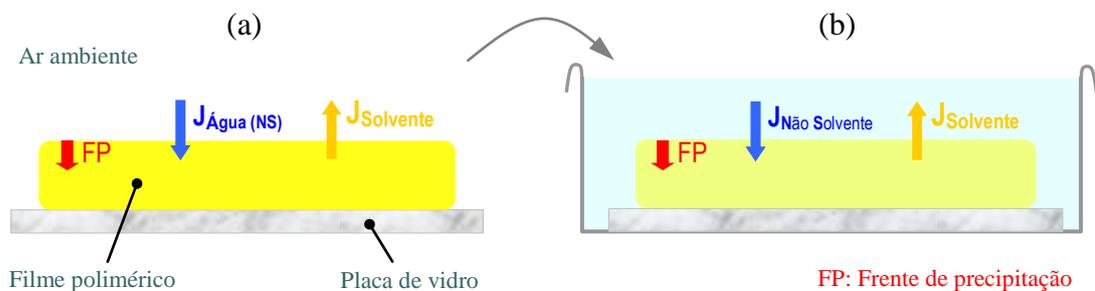


Figura II.15

Os diferentes fluxos referentes a transferência de massa ocorrendo na interface de um filme polimérico espalhado sobre uma placa de vidro, durante o tempo de exposição ao ambiente (a) e após a imersão no banho de precipitação (b).

II.2.4 Membranas do tipo Fibras Ocas

Nas últimas 4 décadas, um importante esforço foi dado pelos cientistas no desenvolvimento de membranas do tipo fibras ocas com propriedades adequadas de seletividade e permeabilidade. No entanto, ainda hoje, admite-se que os mecanismos de formação das fibras ocas são compreendidos qualitativamente e não quantitativamente. O desenvolvimento de novas fibras ocas é principalmente baseado na experiência, nos dados empíricos e nas tentativas experimentais.

O processo de fiação consiste basicamente em uma extrusora simples constituída por dois canais internos, através dos quais escoam a solução polimérica, e um líquido interno responsável pela precipitação da solução e pela manutenção do lúmen interno da fibra nascente (**Figura II.16 (a)**). Ao sair da extrusora, a solução é exposta ao ambiente por um tempo definido pela distância entre a extrusora e o banho externo de precipitação (DEB). Da mesma forma que para o preparo de membranas planas, a afinidade entre as fases, dependendo da composição química da solução polimérica e do líquido interno, é um parâmetro importante na morfologia final das fibras ocas. Entretanto, as trajetórias termodinâmicas seguidas pelo sistema são também influenciadas por outros fatores descritos posteriormente nesse capítulo.

Uma característica particular ao sistema de fiação para o preparo de fibras ocas é a dupla frente de precipitação, ocorrendo tanto na superfície interna, como externa da membrana. A precipitação interna inicia-se imediatamente na saída da extrusora. Por outro lado, a precipitação das camadas externas dependem do DEB e da transferência de massa entre a fibra nascente e o líquido interno que pode atingir a superfície externa da membrana antes da imersão no banho externo de precipitação.

Geralmente, o banho externo de precipitação é constituído de água microfiltrada unicamente, pelo baixo custo e por motivos ambientais. Os efeitos da umidade sobre o mecanismo da inversão de fases dependem do tempo de exposição da fibra nascente e da volatilidade do(s) solvente(s). Se a distância entre a extrusora e o banho for muita pequena ou nula, a evaporação/absorção do solvente/não solvente pode ser bastante reduzida.

A fim de controlar a precipitação de ambos os lados da membrana, Li [35] utilizou uma extrusora tripla, apresentando um segundo espaço anular (**Figura II.16 (b)**). Dessa forma, o processo de precipitação da superfície interna e externa inicia-se ao mesmo tempo. Essa técnica permite contornar o problema de resistência a transferência de massa, provocado pela precipitação rápida da superfície interna da membrana, atrasando a separação de fases das camadas inferiores. Isso pode reduzir a formação de macrovazios na membrana, mantendo alta a seletividade e a permeabilidade. Por outro lado, o encontro das duas frentes de precipitação pode prejudicar fortemente a morfologia final da fibra oca.

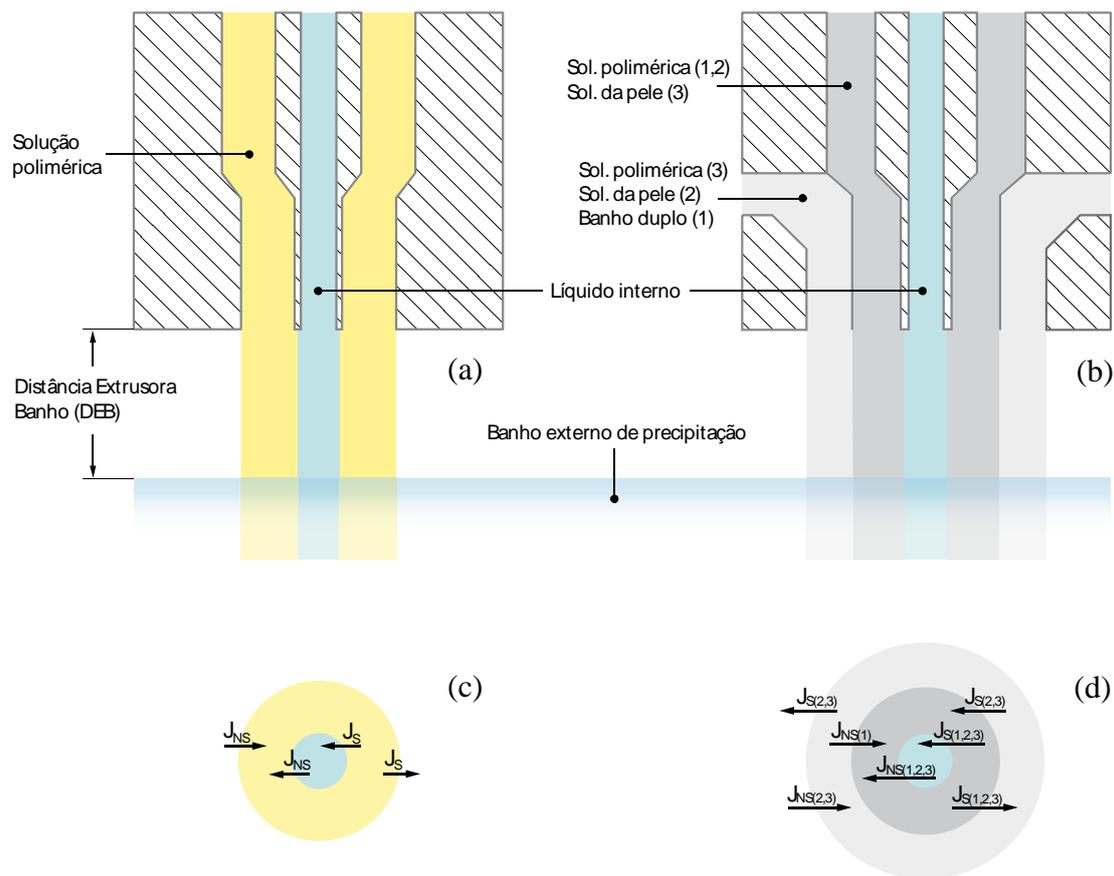


Figura II.16

Representação esquemática da seção transversal de uma extrusora simples (a) e de uma extrusora tripla (b). Os fluxos referentes a transferência de massa ocorrendo entre as fases são também representados (c,d). Em função das dimensões dos orifícios da extrusora tripla é possível proceder a três tipos de extrusão: com banho duplo (1); com pele externa (2); com pele interna (3).

Na realidade, o processo de fabricação de membranas planas é muito mais simples do que das fibras ocas. Os fatores determinantes que influenciam a morfologia das fibras ocas produzidas são bastante diferentes que aqueles das membranas planas. Muitos cientistas têm utilizado a equações de estado, em particular a de Flory-Huggins, provenientes da teoria dos polímeros em soluções (**Item II.2.1**), para estudar o processo de inversão de fases durante a formação das membranas planas anisotrópicas. Entretanto, as equações de estado não são capazes de descrever com precisão a variação da energia livre de Gibbs da solução polimérica durante o processo de fiação. Pelo menos, dois outros parâmetros têm que ser levados em conta, ou seja, as tensões externas sofridas pela fibra nascente e um termo entrópico adicional $\Delta S^{\text{extra}}/RT$, justamente induzido por essas tensões. Estes aspectos reforçam, portanto, a compreensão de que o diagrama ternário referente à inversão de fases deve ser utilizado apenas de forma qualitativa [12, 33, 34]. As tensões externas podem ser representadas por três forças principais agindo sobre o sistema: a tensão de cisalhamento dentro dos canais da extrusora (1); a tensão axial induzida pelo próprio peso da fibra (2); e a tensão induzida pelo sistema mecânico de bobinagem dentro do banho de precipitação (3).

Outro aspecto particular ao preparo de fibras ocas é a expansão visco-elástica que o filme sofre ao sair da extrusora e que pode causar uma deformação definitiva no perímetro interno da fibra. Esta deformação, denominada de *die-swell*, é função: das vazões e das viscosidades da solução polimérica e do líquido interno (1); da distância entre a extrusora e o banho externo de precipitação (2); das tensões descritas anteriormente (3).

Pelo fato que as membranas do tipo fibras ocas são autossuportadas, a presença de macrovazios pode prejudicar consideravelmente a resistência mecânica das membranas, em particular nos processos que são necessárias diferenças de pressão elevadas, como a OI.

Estudos recentes mostraram a influência do ângulo de saída dos orifícios das extrusoras sobre as tensões de cisalhamento que são submetidas as soluções poliméricas/fibras nascentes. Observe-se que a presença de macrovazios nas fibras ocas anisotrópicas podem ser significativamente suprimida usando extrusoras com canais internos retos (90°), próxima a saída, e operando com velocidades de fiação elevadas (**Figuras II.17 e**

II.18) [33, 34]. Segundo os autores, este fenômeno não é tão evidente para orifícios cônicos iguais ou com ângulos menores que 60°.

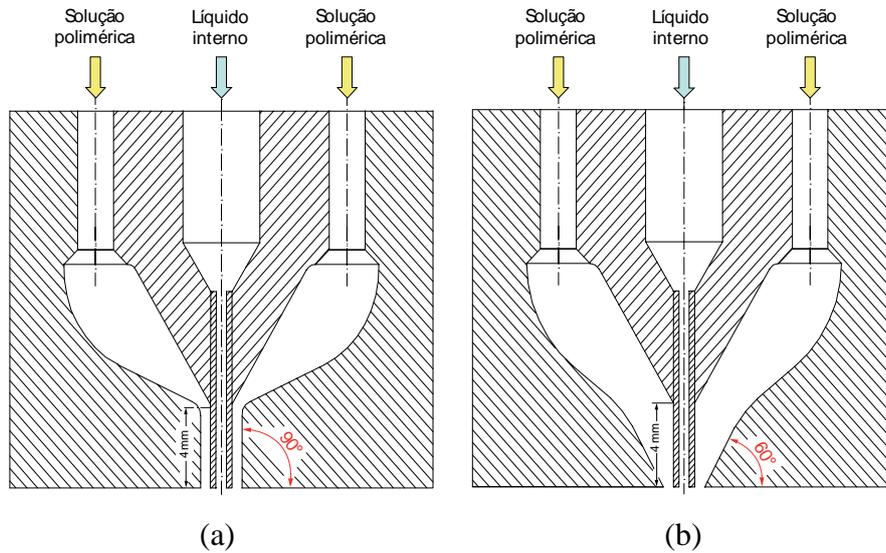


Figura II.17 Extrusoras simples com um ângulo na saída de: 90° (a); 60° (b). (Adaptado de [33]).

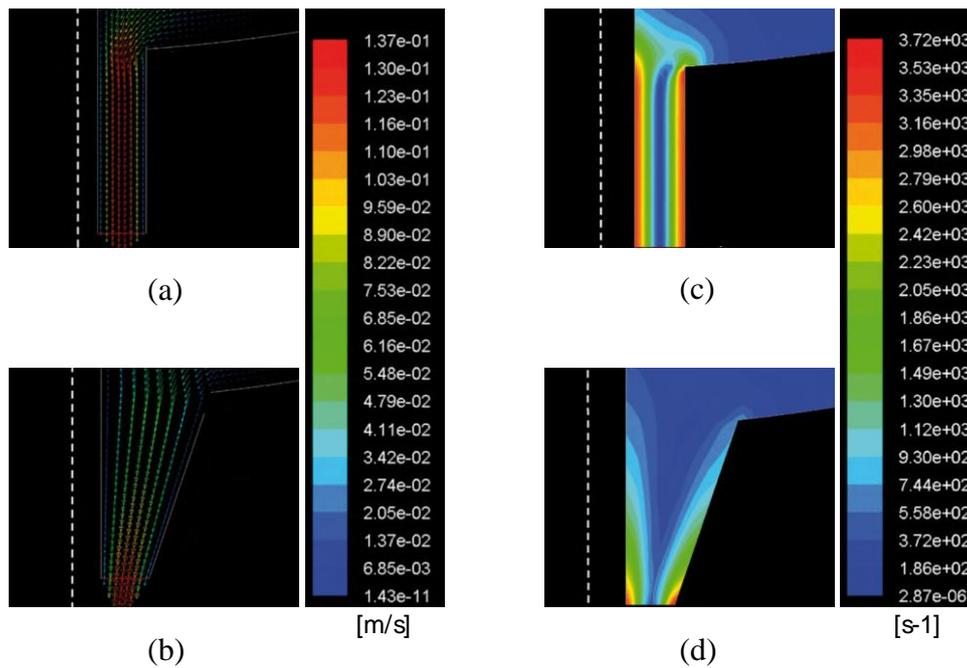


Figura II.18 Perfis de velocidade da solução de fiação perto da saída em uma extrusora com um canal de: 90° (a); 60° (b). Perfis de taxa de cisalhamento da solução de fiação perto da saída em uma extrusora com um canal de: 90° (c); 60° (d). (Viscosidade 19,11Pas; densidade 1,5g/cm³; vazão 2ml/min). (Adaptado de [34]).

A fluidodinâmica computacional foi usada para simular os perfis de velocidade e de taxa de cisalhamento (**Figura II.18**) de uma solução polimérica escoando pelos canais perto da saída das extrusoras representadas na **Figura II.17**. Nas condições limites investigadas pelos autores, observa-se velocidades variando de 140 mm/s a 7 mm/s, no meio e próxima a parede do canal de 90°, respectivamente. A camada da solução em contato direto com a parede encontra-se em um estado quase estático. Portanto, o escoamento axial da solução apresenta um gradiente de velocidade alto, implicando uma variação das tensões de cisalhamento, de 3.700 s^{-1} a 190 s^{-1} , próximo a parede e no meio do canal, respectivamente.

Na escala microscópica, o fenômeno pode ser interpretado das seguintes formas:

Sob o efeito da velocidade e das tensões de cisalhamento, as moléculas tendem a alinhar-se axialmente, e progressivamente nas camadas adjacentes a superfície da membrana. Admite-se também que o gradiente de velocidade reduz as forças intermoleculares por ruptura de ligação do tipo van der Waals, aumentando o deslizamento segmental das cadeias poliméricas. Portanto, altas taxas de cisalhamento induzem a orientação das cadeias poliméricas e provocam um alongamento da fibra nascente. Esse arranjo molecular reduz o tamanho dos poros, aumentando a resistência ao transporte durante a separação das fases. Assim, a permeabilidade deverá diminuir, enquanto a seletividade deverá aumentar. Estes parâmetros têm um papel predominante durante o processo de inversão de fases, e devem certamente influenciar as trajetórias termodinâmicas nos diagramas ternários discutidos anteriormente.

O processamento simultâneo de duas soluções poliméricas por extrusão tripla foi estudado por Carvalho [36], a fim de produzir membranas anisotrópicas compostas do tipo fibras ocas para nanofiltração e osmose inversa. Segundo as exigências do processo e as condições de operação (tipo de permeação, qualidade da corrente de alimentação, pré-tratamento), a camada seletiva pode ser livremente colocada na parte interna ou externa das fibras. Da mesma forma que para a extrusão simples, o líquido interno escoou pelo orifício central da extrusora, enquanto as soluções poliméricas da pele e do suporte são situadas nos espaços anulares intermediário e externo, respectivamente, ou vice versa (**Figura II.16 (b)**).

Para o preparo de fibras utilizando duas soluções poliméricas, os orifícios da extrusora precisam ser alinhados perfeitamente, caso contrário, a espessura das paredes pode ser inconsistente ao longo da circunferência da fibra, reduzindo a resistência mecânica do suporte.

A delaminação entre as camadas do suporte e da pele é um fator crítico que afeta diretamente a integridade das fibras ocas compostas preparadas por extrusão tripla. Ela ocorre quando os graus de encolhimento do suporte e da pele não são iguais. Observam-se duas situações distintas: a redução da camada interna é maior que da externa (1) (**Figura II.19 (a)**); a redução da camada externa é maior que da interna (2).

A segunda situação pode ser subdividida por três casos: O primeiro ocorre quando a resistência mecânica da camada interna é maior que da camada externa. As forças que atuam na camada externa a danificam irreversivelmente, e até a rompem (**Figura II.19 (b)**). Se a camada externa possuir uma boa flexibilidade e a resistência da camada interna for suficiente, o fenômeno de delaminação não ocorre. Por mais que a adesão seja favorecida, nesse caso, as tensões internas submetidas a estrutura externa podem induzir pontos fracos na membrana, reduzindo as propriedades mecânicas e seletividade (**Figura II.19 (c)**). No último caso, quando a resistência mecânica da camada externa é maior que da camada interna, a compressão da estrutura interna a deforma definitivamente (**Figura II.19 (d)**).

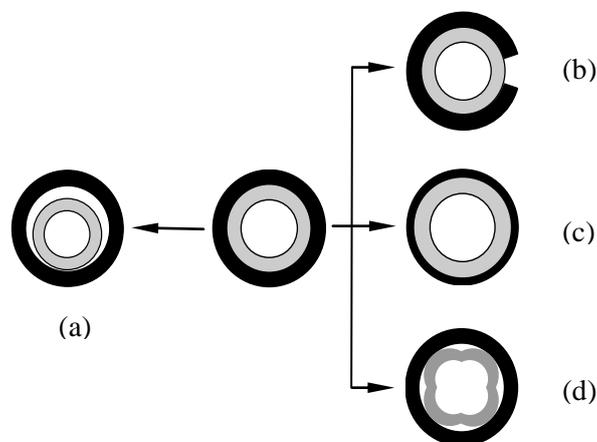


Figura II.19 Representação esquemática da influência do encolhimento sobre a estrutura final das membranas anisotrópicas compostas do tipo fibras ocas. (*Adaptado de [12]*).

O trabalho de Li mostrou que a delaminação pode ser significativamente reduzida com uma diminuição da razão entre a vazão da solução polimérica externa e da interna. A delaminação foi totalmente eliminada para razões menores ou iguais a 0,13. Como os fluxos dos solventes e dos não-solventes, por fora e dentro da membrana respectivamente, são proporcionais a espessura da membrana, conclui-se que a razão entre a vazão da solução externa e da interna é inversamente proporcional a razão do encolhimento entre aquelas camadas. A dificuldade resulta em encontrar o ajuste adequado das vazões, a fim de obter uma membrana composta apresentando uma boa adesão entre o suporte e a pele e isenta de defeitos.

II.3 Osmose Inversa

As propriedades das membranas de osmose inversa têm sido conhecidas há muito tempo. Já em 1850, Pfeffer e Traube estudaram o fenômeno osmótico usando membranas cerâmicas, mas foi cerca de 80 anos mais tarde, em 1931, que o processo foi patenteado como método para a dessalinização de água do mar, e que o termo de osmose inversa foi criado [37]. O interesse tecnológico do processo nasceu realmente com o trabalho de Reid e Breton, que em 1959, mostrou que filmes de acetato de celulose possuem propriedades adequadas para este tipo de separação. O desenvolvimento de membranas anisotrópicas integrais por Loeb e Sourirajan no início dos anos 60 e, em 1972, o desenvolvimento de membranas anisotrópicas compostas de osmose inversa por polimerização interfacial "in situ" por Cadotte, foram os principais marcos para a implementação industrial da tecnologia. Em meados dos anos 80, as membranas de nanofiltração foram lançadas comercialmente [38,39]. Esse processo apresenta um desempenho menor em relação a seletividade de sais de baixa massa molar, mais aumenta a permeabilidade por um fator 10.

Hoje, a osmose inversa é a principal tecnologia de dessalinização. O interesse comercial e científico dessa tecnologia é inerente a sua margem de progressão, que se traduz pelas melhorias contínuas dos processos. Estes incluem a utilização de materiais com maior desempenho (seletividade, permeabilidade, resistência mecânica e química), o projeto dos módulos, a qualidade do pré-tratamento e a redução do consumo e/ou recuperação de energia.

II.3.1 Fundamentos Teóricos

A osmose inversa é um processo de separação na fase líquida, cujo principal interesse é remover partículas pequenas, tais como sais inorgânicos e pequenas moléculas orgânicas dissolvidas na água. A membrana é do tipo anisotrópica, composta por uma pele densa permeável ao solvente e praticamente impermeável ao soluto. O sistema opera por gradiente de pressão, superior a pressão osmótica. Como propriedade coligativa de soluções, a pressão osmótica é função do número de íons, moléculas, ou

partículas presentes na solução (**Equação II.11**). Portanto, a dessalinização da água do mar (concentração mássica de NaCl em torno de 3,5%), necessita pressões de operação superiores a 25 bar para inverter o fluxo do solvente, e produzir água pura.

O fluxo de água (J_i) é função dos gradientes de pressão e de concentração, ou seja:

$$J_i = A \cdot (\Delta P - \Delta \Pi) \quad (\text{II.9})$$

onde;

ΔP : Diferença de pressão através da membrana [bar];

$\Delta \Pi$: Diferença de pressão osmótica próxima as superfícies da membrana [bar];

A : Constante de permeabilidade da membrana [$\text{L}/\text{h} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{bar}$].

O fluxo do soluto (J_j) através da membrana segue a seguinte relação:

$$J_j = B \cdot (c_{j,0} - c_{j,p}) \quad (\text{II.10})$$

onde;

$c_{j,0}$: Concentração do soluto j no lado da alimentação, próximo a superfície da membrana;

$c_{j,p}$: Concentração do soluto j no lado do permeado, próximo a superfície da membrana;

B : Constante de permeabilidade ao soluto da membrana.

Observe-se que o fluxo do soluto j é independente do fluxo do solvente i , que é proporcional à pressão efetiva ($\Delta P - \Delta \Pi$), assim teoricamente, a rejeição de uma membrana deveria aumentar com a pressão aplicada ao sistema. No caso particular de soluções diluídas, pode-se utilizar a equação de van't Hoff para o cálculo da pressão osmótica, dada por:

$$\Pi_j = C_j \cdot R \cdot T \quad (\text{II.11})$$

onde;

Π_j : Pressão osmótica devida ao soluto j [Pa];

C_j : Concentração molar do soluto j na solução [mol/m^3];

R : Constante universal dos gases [$\text{J}/\text{mol} \cdot \text{K}$];

T : Temperatura absoluta [K].

O ponto de partida para a descrição matemática do modelo de sorção-difusão em membranas de osmose inversa relaciona as forças motrizes da pressão e da concentração de um componente i , a seu potencial químico. Assim, o fluxo J_i pode ser definido por:

$$J_i = -L_i \cdot \frac{d\mu_i}{dx} \quad (\text{II.12})$$

Onde;

$d\mu_i/dx$: Gradiente de potencial químico do componente i ;

L_i : Coeficiente de proporcionalidade (não necessariamente constante), relacionando o gradiente do potencial químico ao fluxo.

No processo de osmose inversa, o potencial químico é definido em função de dois termos, que representam a influência das forças motrizes da concentração (1), e da pressão (2), segundo a seguinte relação:

$$d\mu_i = \underbrace{R \cdot T \cdot d \ln(\gamma_i n_i)}_{(1)} + \underbrace{v_i \cdot dp}_{(2)} \quad (\text{II.13})$$

onde;

n_i : Fração molar do componente i ;

γ_i : Coeficiente da atividade do componente i ;

v_i : Volume molar do componente i .

A variação do potencial químico, da pressão e da atividade de uma solução salina separado da água pura por uma membrana de osmose inversa, é representada esquematicamente na **Figura II.20**. Nessa representação simplificada, admite-se que a membrana é muito seletiva, assim, a concentração do sal através da membrana é pequena. O gradiente do potencial químico e da atividade do solvente i apresenta uma leve queda entre o compartimento da água pura e o compartimento da solução salina, enquanto a pressão fica constante ao longo da membrana (**Figura II.20 (a)**). Conseqüentemente, se nenhum trabalho externo for aplicado ao sistema, o sentido do fluxo será obtido por osmose direta, ou seja, o solvente permeia a membrana no sentido do meio mais diluído (hipotônico) para o meio mais concentrado (hipertônico), até atingir-se o equilíbrio termodinâmico (**Figura II.20 (b)**). Considera-se a membrana com um meio incompressível, ou seja a pressão é constante ao longo da membrana, mas cai

subitamente na interface, no lado do solvente. Nesse ponto, a diferença de pressão é igual a pressão osmótica.

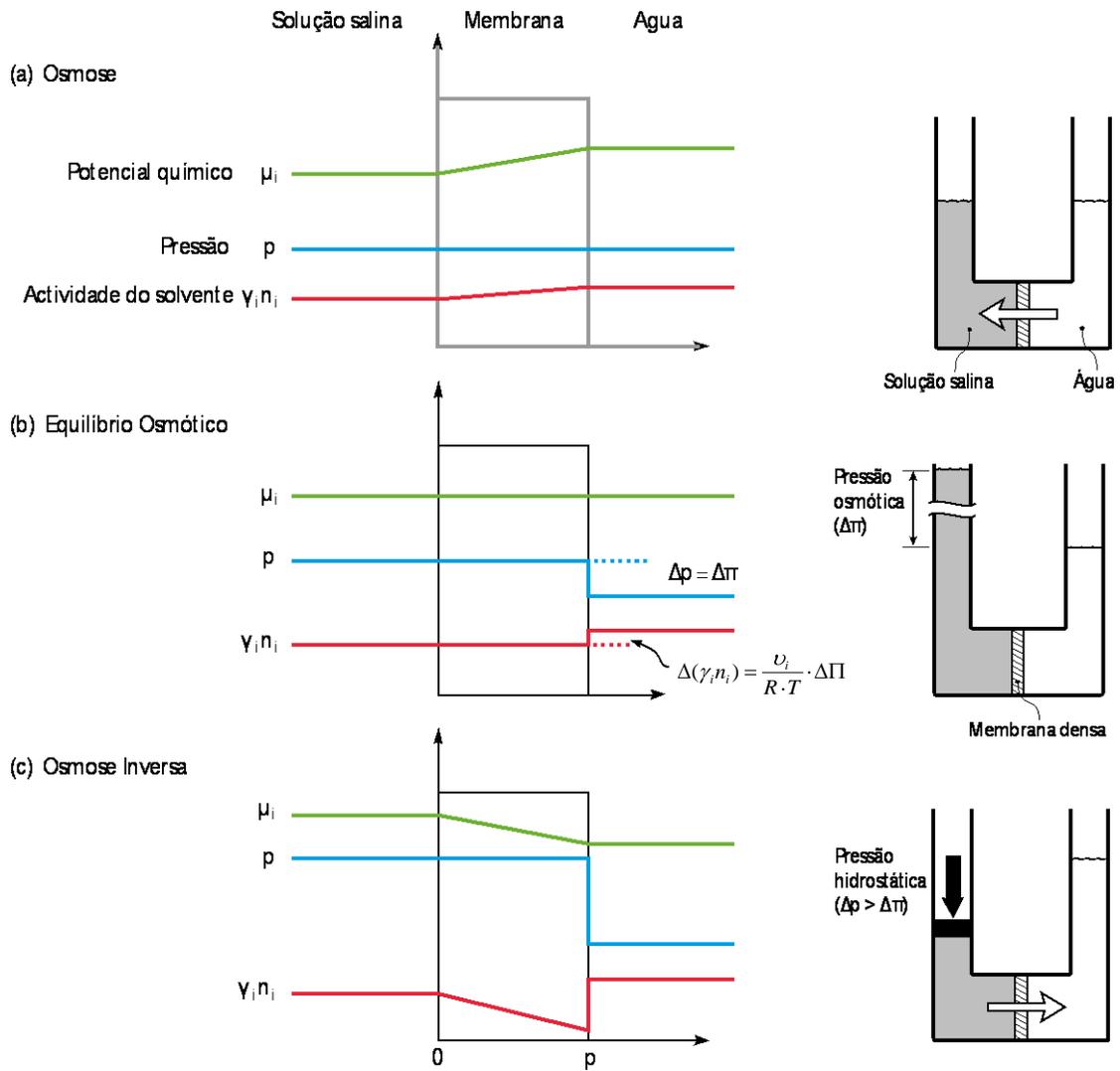


Figura II.20 Perfil do potencial químico, da pressão e da atividade através de uma membrana densa osmótica. (Adaptado de [14]).

Por outro lado, a atividade da água é suposta constante ao longo da membrana, mas aumenta na interface no lado do solvente puro. No equilíbrio termodinâmico não há diferença no potencial químico e não há mais fluxo através da membrana, ou seja:

$$\mu_{i,p(m)} = \mu_{i,p} \quad (\text{II.14})$$

onde;

$\mu_{i,p(m)}$: Potencial químico do componente i na membrana próximo da interface com o permeado;

$\mu_{i,p}$: Potencial químico do componente i na solução salina próximo a interface com o permeado.

Segundo as relações **II.13** e **II.14**:

$$R \cdot T \cdot \ln(\gamma_{i,p(m)} n_{i,p(m)}) + \nu_i \cdot p_0 = R \cdot T \cdot \ln(\gamma_{i,p} n_{i,p}) + \nu_i \cdot p_p \quad (\text{II.15})$$

Reorganizando,

$$R \cdot T \cdot \ln(\gamma_{i,p(m)} n_{i,p(m)}) - R \cdot T \cdot \ln(\gamma_{i,p} n_{i,p}) = -\nu_i \cdot (p_0 - p_p) \quad (\text{II.16})$$

No equilíbrio osmótico;

$$\Delta(\gamma_i n_i) = \gamma_{i,p} n_{i,p} - \gamma_{i,p(m)} n_{i,p(m)} \quad (\text{II.17})$$

Admite-se que $\gamma_{i,p} n_{i,p} \approx 1$, então:

$$R \cdot T \cdot \ln[1 - \Delta(\gamma_i n_i)] = -\nu_i \cdot (p_0 - p_p) \quad (\text{II.18})$$

Como $\Delta(\gamma_i n_i)$ é pequeno,

$$\ln[1 - \Delta(\gamma_i n_i)] \approx -\Delta(\gamma_i n_i) \quad (\text{II.19})$$

E assim, **II.18**, reduz-se a;

$$\Delta(\gamma_i n_i) = \frac{-\nu_i \cdot (p_0 - p_p)}{R \cdot T} = \frac{-\nu_i}{R \cdot T} \cdot \Delta\Pi \quad (\text{II.20})$$

Portanto, a diferença de pressão $(p_0 - p_p) = \Delta\pi$, compensa a diferença de atividade do solvente $\Delta(\gamma_i n_i)$ na interface da membrana, no lado do permeado, interrompendo o fluxo de solvente.

Quando for exercida uma pressão maior que a pressão osmótica no lado da alimentação, observa-se a uma inversão do fluxo do solvente, que dirige-se então da solução salina (alimentação), para a solução diluída (permeado), permitindo de produzir água pura. Nesse caso, a concentração em sal através da membrana aumenta, concomitantemente com o gradiente de atividade da água (**Figura II.20 (c)**). Esse é o fenômeno de osmose inversa.

No modelo de sorção-difusão, a separação não depende da dimensão das partículas, mas da solubilidade dos componentes na matriz polimérica. A seletividade, por conseguinte, está relacionada com o grau de afinidade da membrana com as diferentes espécies. No processo de osmose inversa, entretanto, admite-se que os sais pequenos difundem-se juntamente com as moléculas de água, cuja difusão é diretamente influenciada pelos espaços intermoleculares da matriz. Portanto, apesar de favorecer a permeabilidade, o grau de inchamento da membrana irá proporcionalmente reduzir a sua seletividade. No caso de membranas anisotrópicas compostas preparadas por polimerização interfacial *in situ*, a natureza da poliamida constituindo a parte seletiva (pele), influencia diretamente a rejeição salina no processo de osmose inversa.

II.3.2 Polarização de Concentração

A polarização de concentração é um fenômeno inerente a todo PSM. Ele distingue-se pelo aumento de concentração da(s) espécie(s) a ser retida(s), próximo a interface com a camada seletiva da membrana, no lado da alimentação (**Figura II.21 (a)**). No processo de osmose inversa, a água permeia através da membrana, enquanto o sal, que é segregado próximo a superfície, aumenta sua concentração. Em tal caso, observa-se um perfil de concentração do ponto de maior concentração, $c_{i,o}$, na interface, até o ponto de concentração igual a do seio da solução, $c_{i,b}$, induzindo um movimento difusivo dos

eletrólitos no sentido contrário ao fluxo do permeado até o seio da corrente de alimentação, J_d , expressa pela lei de Fick.

A polarização de concentração, representada pela camada limite, é fortemente afetada pelas condições de escoamento da corrente de alimentação. Em uma filtração convencional, perpendicular a membrana, o(s) fluxo(s) do(s) soluto(s), retornando para o seio da solução, não consegue contrabalançar o acúmulo próximo a interface, e o processo será transiente. O escoamento da solução de alimentação no sentido tangencial a superfície da membrana permite atingir um equilíbrio entre ambos os fluxos, e assim, operar em regime estabelecido de transferência de massa (**Figura II.21 (a)**). Esse tipo de escoamento possibilita também variar o grau de turbulência do sistema. À medida que se aumenta a velocidade tangencial da alimentação, a espessura da camada limite, δ , irá diminuir, reduzindo a resistência ao transporte, e aumentando o fluxo do permeado J_p .

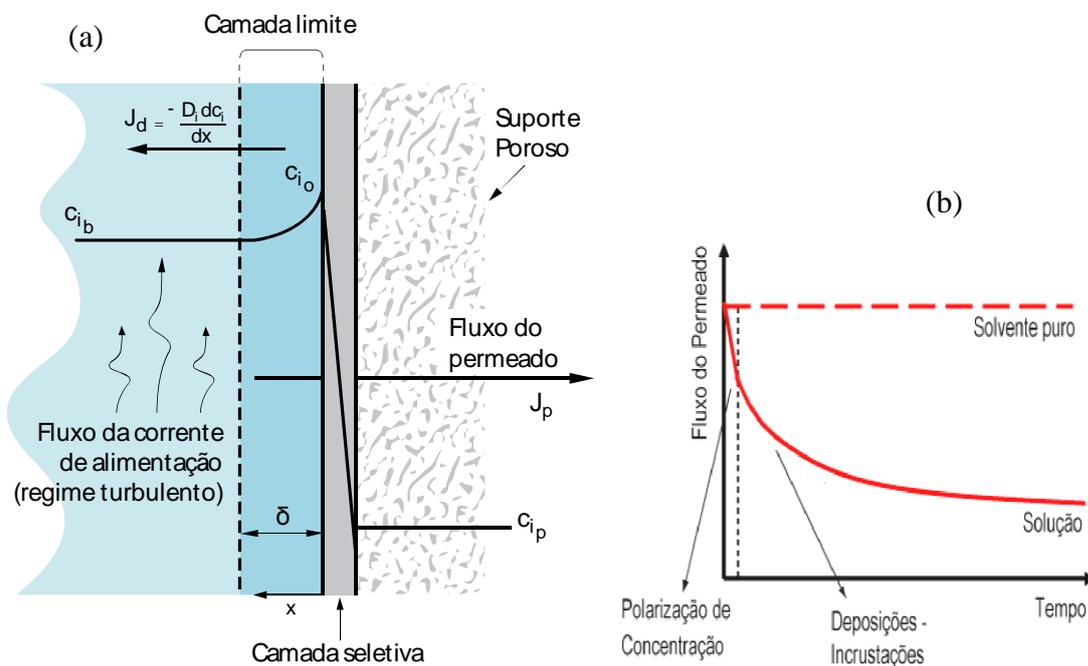


Figura II.21 Perfil da concentração de sal no processo de separação através uma membrana assimétrica composta densa de osmose inversa por escoamento do tipo tangencial (a). (*Adaptado de [14]*). Influência da polarização de concentração e das incrustações na membrana, sobre o fluxo do permeado (b).

Embora a polarização de concentração seja reversível, ela provoca um aumento da pressão osmótica e, portanto, diminui a pressão efetiva, causando uma redução do fluxo do permeado. Por outro lado, o aumento da concentração do soluto próximo à superfície

da membrana na alimentação, afeta o gradiente de concentração, favorecendo o transporte do soluto através da membrana (**Figura II.22 (b)**).

Como a diferença de pressão aplicada ao sistema influencia, principalmente, o fluxo do solvente, o aumento da rejeição segue, perfeitamente, o modelo osmótico (**Figura II.22 (a)**). O aumento da temperatura facilita a difusão, tanto na camada de polarização de concentração, como através da membrana. Observa-se um aumento do fluxo permeado e uma diminuição da rejeição salina (**Figura II.22 (c)**).

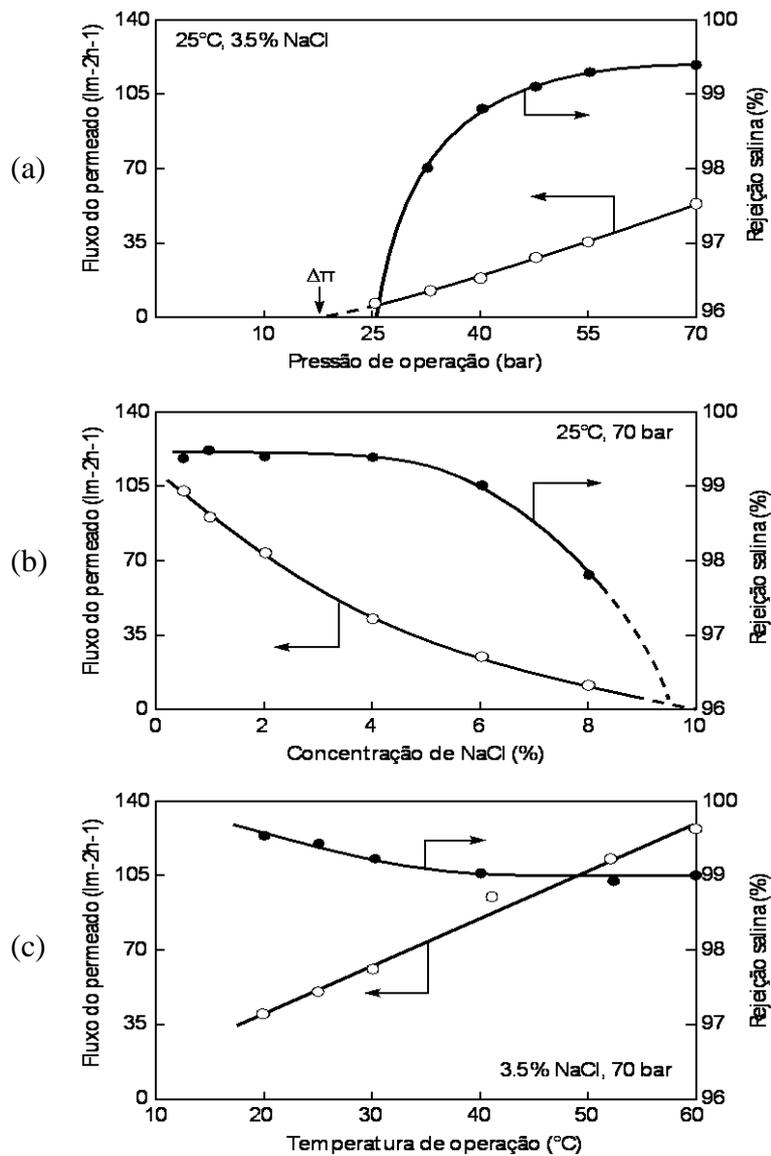


Figura II.22

Efeito de diferentes variáveis no processo de dessalinização por osmose inversa sobre o fluxo permeado e a rejeição salina: Pressão de operação, a 25°C e 3,5% de NaCl (a); Concentração do soluto na alimentação, a 25°C e 70 bar (b); Temperatura de operação, a 70 bar e 3,5% de NaCl (c). (*Adaptado de [14]*).

Outros tipos de fenômenos, também relacionados a polarização de concentração, vêm adicionar-se aos efeitos já vistos anteriormente, prejudicando fortemente o desempenho da membrana, como incrustações por precipitação/deposição, e bioincrustações (ver a **Figura II.21 (b)**). Portanto, a escolha correta das condições operacionais, bem como, o projeto adequado dos módulos que acondicionam as membranas são determinantes no desempenho do sistema de osmose inversa.

II.3.3 Nanofiltração

Desde os primeiros trabalhos, o principal objetivo da osmose inversa, foi produzir água pura a partir de correntes aquosas contendo alto teor de sais dissolvidos, como, em particular, no processo de dessalinização da água do mar (3,5% NaCl). Para isto, as membranas devem apresentar rejeições ao cloreto de sódio superiores a 98%, e mais de 90% ao boro, componente de baixa massa molar presente na água do mar. As pressões de operação variam entre 50 e 80 bar.

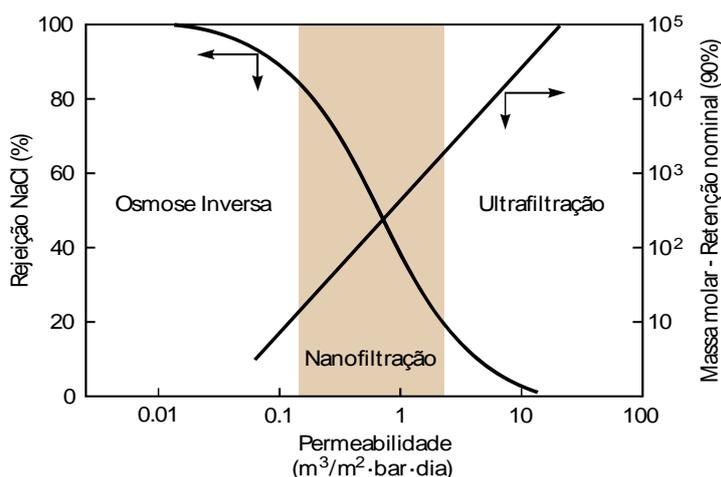


Figura II.23 Diagrama comparativo das limites de operação entre a nanofiltração, a osmose inversa e a ultrafiltração, em função da rejeição ao NaCl e da retenção nominal. (Adaptado de [14]).

Mais recentemente, as principais empresas de osmose inversa, focalizaram-se também no desenvolvimento de processos que aproximam-se da osmose inversa, porém energeticamente mais vantajosos, usando membranas altamente permeáveis. Esses processos, que situam-se em uma região de transição entre a osmose inversa e a

ultrafiltração, são comumente chamados de nanofiltração, ou ainda, osmose inversa de baixa pressão. Essas membranas apresentam boa seletividade aos íons bivalentes e aos compostos orgânicos dissolvidos, no entanto, a rejeição ao cloreto de sódio cai entre 20 e 80% (**Figura II.23**). A **Tabela II.5** apresenta a comparação da retenção de vários compostos nos processos de osmose inversa e de nanofiltração.

Tabela II.5 Comparativo entre as retenções de diferentes substâncias nos processos de OI e NF.

| Espécies | OI | NF |
|---------------------------------|--------|--------|
| NaCl | 99% | 0-80% |
| Na ₂ SO ₄ | 99% | 99% |
| CaCl ₂ | 99% | 0-90% |
| MgSO ₄ | >99% | >99% |
| H ₂ SO ₄ | 98% | 0-5% |
| HCl | 90% | 0-5% |
| Frutose | >99% | 20-99% |
| Sacarose | >99% | >99% |
| Acido Húmico | >99% | >99% |
| Vírus | 99,99% | 99,99% |
| Proteínas | 99,99% | 99,99% |
| Bactérias | 99,99% | 99,99% |

Embora algumas membranas comerciais de nanofiltração sejam baseadas em acetato de celulose, a maioria é composta, produzidas por polimerização interfacial *in situ*. A técnica referente à produção das membranas de nanofiltração não se diferencia muito da osmose inversa. Entretanto, as condições de síntese e o tipo/estrutura do polímero constituindo a camada seletiva da membrana, são fatores predominantes nas propriedades finais das membranas. Atualmente, poliamidas do tipo aromáticas, reticuladas, que apresentam temperaturas de transição vítrea altas e mobilidades segmentais reduzidas, são as mais empregadas na produção de membranas de osmose inversa e de nanofiltração.

O tipo e a concentração dos monômeros empregados na etapa de polimerização interfacial, assim como o tempo da reação e a temperatura, afetam as características

físico-químicas finais da camada ativa das membranas de nanofiltração e de osmose inversa. O grau de reticulação, a hidrofiliicidade, a resistência mecânica e a exclusão eletrostática dependem parcialmente da presença e da proporcionalidade de grupos funcionais pendentes na matriz polimérica.

Vários trabalhos estudaram a razão entre os grupos amidos ($-\text{CONH}-$) e carboxilas ($-\text{COOH}$), em função das variáveis de síntese [40-43]. Os grupos carboxilas resultam da hidrólise dos grupos acilas que não reagiram durante a etapa de polimerização (**Item II.4**). A camada ativa das membranas de nanofiltração possui, geralmente, mais grupos carboxilas, o que lhe confere uma estrutura mais hidrofílica, porém menos reticulada que as da osmose inversa, aumentando, por conseguinte, o seu grau de inchamento, e reduzindo a sua seletividade.

A retenção de sais por membranas de nanofiltração é determinada, tanto por tamanho molecular, como por exclusão de Donnan, induzida pela presença de grupos funcionais carregados eletricamente, que tendem a excluir íons da mesma carga, em particular aqueles multivalentes, sendo livremente permeáveis aos íons de carga oposta. O processo de nanofiltração tem bons resultados no polimento de correntes pouco concentradas, eliminando traços de sais em água pré-tratada ou parcialmente limpa, mas é menos eficiente para concentrações acima de 1.000 ou 2.000 mg/L. As pressões de operação variam entre 5 e 15 bar.

II.4 Polimerização Interfacial

A produção dos polímeros, termoplásticos ou termorrígidos, é conduzida, principalmente, por duas técnicas: a poliadição em cadeia via radicais livres e a policondensação por etapa, via reagentes polifuncionais (**Figura II.24**). Apesar de ambos os processos serem, geralmente, operados em temperaturas altas, existem materiais poliméricos que podem ser sintetizados em temperaturas reduzidas, particularmente por meio de reações rápidas, do tipo Schotten-Baumann, empregando cloretos ácidos, substituindo reagentes como os diácidos ou diésteres.

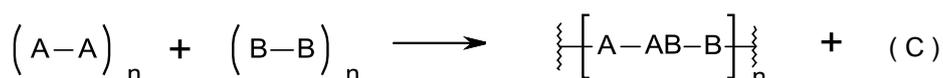


Figura II.24 Reação de policondensação típica, entre dois reagentes bifuncionais, com a formação de um subproduto (c), geralmente água.

A polimerização interfacial é uma reação de policondensação que permite a obtenção de polímeros à temperaturas relativamente baixas (<50°C), utilizando compostos muito reativos como os cloretos ácidos, para formar poliésteres, poliuretanos, poliureas e poliamidas [47].

II.4.1 Fundamentos Teóricos

A polimerização interfacial é realizada pelo intermediário de duas fases líquidas imiscíveis, cada um contendo um reagente polifuncional. A síntese típica de poliamidas lineares, por exemplo, é efetuada à temperatura ambiente, colocando uma solução orgânica contendo o cloreto diácido, acima de uma fase aquosa de diamina. A reação, instantânea, ocorre por substituição nucleofílica, do tipo SN2, entre os reagentes presentes na interface. O filme polimérico precipitado pode então ser removido lentamente na forma de um filamento contínuo, se possuir resistência mecânica suficiente (**Figura II.25**). A operação termina-se por esgotamento dos reagentes se forem adicionados de maneira estequiométrica.

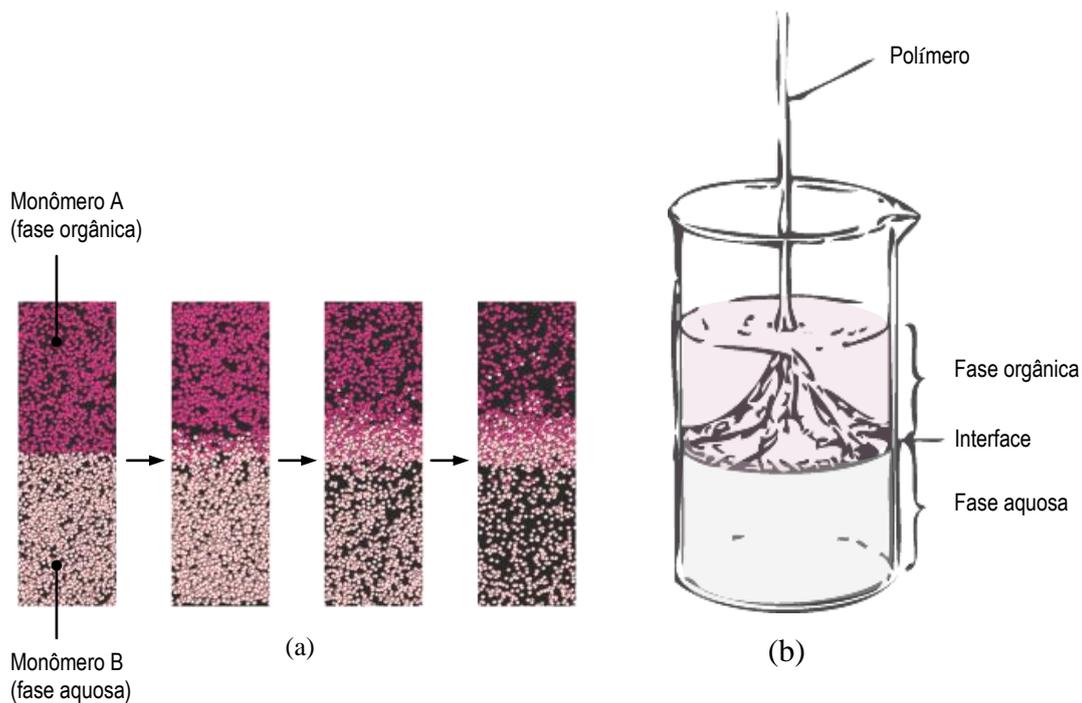


Figura II.25 Simulação computacional da reação de policondensação interfacial. As partículas brancas representam o monômero amino na fase aquosa e as partículas roxas, o monômero cloreto ácido na fase orgânica (a). (*Adaptado de [44]*). Remoção de um filme polimérico na interface de duas fases imiscíveis (b). (*Adaptado de [47]*).

Se o sistema for deixado sem trabalho externo, os reagentes vão continuamente difundir no rumo da interface, estabelecendo um gradiente de concentração na solução aquosa e orgânica, próximo ao filme polimérico e a zona de reação, respectivamente (**Figura II.26**) [45]. No caso da formação de poliamida, a reação irá sempre ocorrer na fase orgânica, isso devido a menor afinidade dos cloretos ácidos com a solução aquosa. Portanto, observa-se uma camada limite, onde a concentração do monômero i (diamina) na solução aquosa $A_{i,0}$, diminui gradualmente até a interface com o polímero ($A_{i,p}$), cuja espessura crescente representa uma resistência ao transporte até a zona de reação. Ao atravessar o filme polimérico, a concentração do componente i segue também um gradiente negativo, passando de $A_{i,p,f}$ a $A_{i,r,f}$, próximo da zona de reação. Pelo outro lado da interface, observa-se uma camada limite, onde a concentração do monômero j (cloreto ácido) na solução orgânica ($B_{j,0}$), diminui até a zona de reação com a diamina $B_{j,r,z}$.

Logo no início da polimerização, as taxas de reação são tão altas, quanto as da polimerização por poliadição de componentes vinílicos, cujas constantes de velocidade

são da ordem de 10^2 – 10^6 L/mol·s. Os monômeros reagem com a cadeia polimérica crescente antes de penetrarem o filme polimérico. Assim, esse tipo de reação apresenta fortes tendências para produzir material de alta massa molar, em comparação com os processos de policondensação em massa usuais. Além disso, a polimerização interfacial não exige um grande controle estequiométrico dos reagentes nas fases. Na realidade, a estequiometria existe automaticamente na interface, onde a polimerização prossegue, devidamente a presença de ambos os reagentes, difundindo das fases orgânica e aquosa até a interface [46]. Dessa maneira, o crescimento da cadeia polimérica é independente da concentração dos reagentes nas soluções.

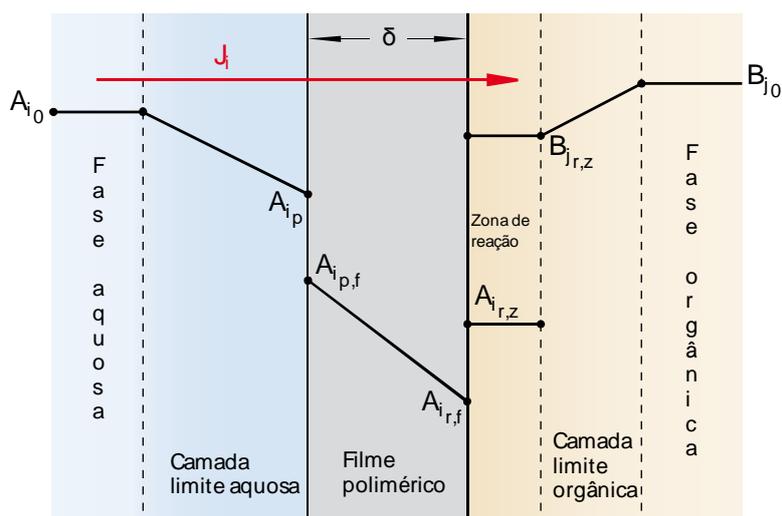


Figura II.26 Representação esquemática dos gradientes de concentração dos monômeros nas diferentes fases, orgânica, aquosa e polimérica, no processo de polimerização interfacial. (*Adaptado de [45]*).

Apesar de apresentar várias vantagens, alguns parâmetros de reação devem ser controlados a fim de otimizar o processo. Na síntese da poliamida, a formação paralela do ácido clorídrico (**Figura II.29**) deve ser neutralizada por intermediário de uma base, do tipo amina terciária, como usualmente a trietilamina (TEA). Se o ácido não for neutralizado, ele irá reagir com a diamina, formando um sal inerte, prejudicando a disponibilidade do reagente próximo ao filme polimérico nascente. A difusão e, por conseguinte, as taxas de reação serão fortemente reduzidas.

Por outro lado, o cloreto ácido pode ser hidrolisado em presença de altas concentrações de bases inorgânicas, ou, se as taxas de polimerização forem baixas, possibilitando

difundir lentamente até a camada limite aquosa. A hidrólise converte o cloreto ácido em ácido carboxílico, inerte em reações a baixas temperaturas, diminuindo a taxa de polimerização e, por conseguinte, a massa molar final do produto.

II.4.2 Polimerização Interfacial *In Situ*

As membranas anisotrópicas de acetato de celulose foram quase que exclusivamente utilizadas nas aplicações industriais dos processos de separação por osmose inversa durante os anos 60, até que, Cadotte desenvolveu a técnica de polimerização interfacial *in situ* para produzir membranas compostas. As membranas preparadas por esta técnica melhoraram a rejeição salina e a permeabilidade em comparação as preparadas pelos trabalhos pioneiros de Loeb e Sourirajan.

Atualmente, quase todas as membranas de osmose inversa são preparadas por polimerização interfacial *in situ*, como ilustrado na **Figura II.27**. Neste método, um suporte polimérico poroso de ultrafiltração, geralmente o poli(étersulfona), é imerso em uma solução aquosa de um componente reativo básico orgânico, do tipo diamina, até saturação.

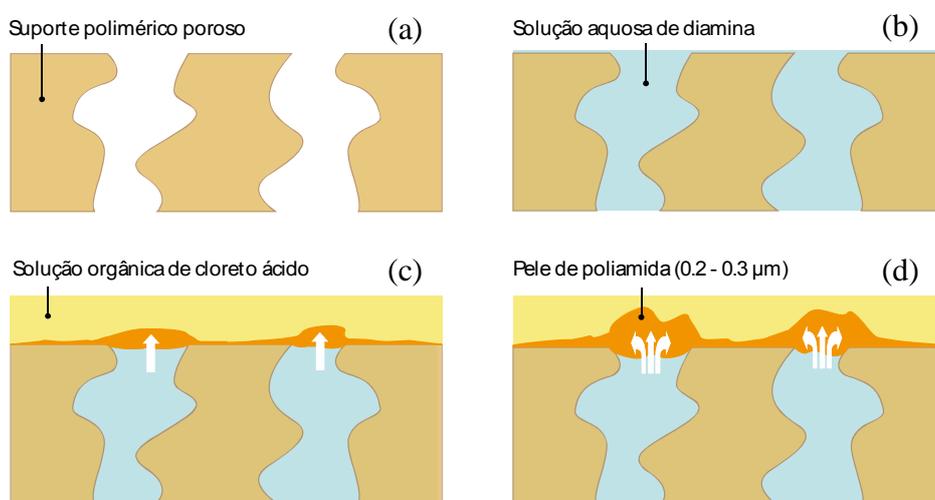


Figura II.27 Modelo de formação da pele ativa densa de poliamida na superfície de um suporte poroso por polimerização interfacial *in situ*.

Em seguida, o suporte é mergulhado em uma fase orgânica imiscível com a solução aquosa, comumente um cloreto ácido em hexano. Os monômeros reagem instantaneamente na interface, conforme ao processo descrito anteriormente, formando uma camada densa fina de poliamida (**Figura II.27 (c)**). A difusão da diamina segue por tempo determinado, definindo a espessura final da pele ativa. A **Figura II.28** mostra a seção transversal de uma membrana plana de osmose inversa da Dow_FILMTEC, preparada industrialmente por polimerização interfacial *in situ*.

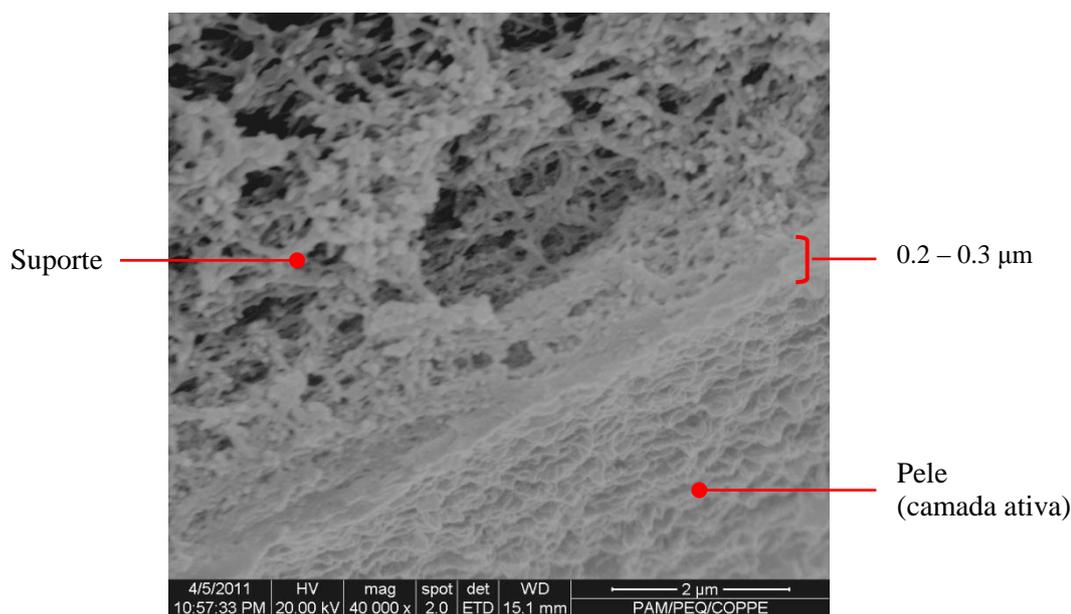


Figura II.28 Fotomicrografias da seção transversal de uma membrana do tipo RO_BW30 da Dow_FILMTEC®.

No caso de membranas compostas preparadas por polimerização interfacial *in situ*, a natureza do polímero constituindo a pele ativa, influencia diretamente o desempenho da membrana. Os polímeros alifáticos lineares, aromáticos/alifáticos lineares ou aromáticos lineares, apresentam propriedades seletivas inferiores, em relação a uma estrutura inteiramente aromática e reticulada. Atualmente, os monômeros mais utilizados na síntese da camada seletiva das membranas para osmose inversa ou nanofiltração, são do tipo aromático bi e trifuncionais, como particularmente a m-fenilenodiamina (MPDA) e o tricloreto de 1,3,5-benzenotricarbonila (TCM), respectivamente. A estrutura final da poliamida resultando desta reação é ilustrada na **Figura II.29**.

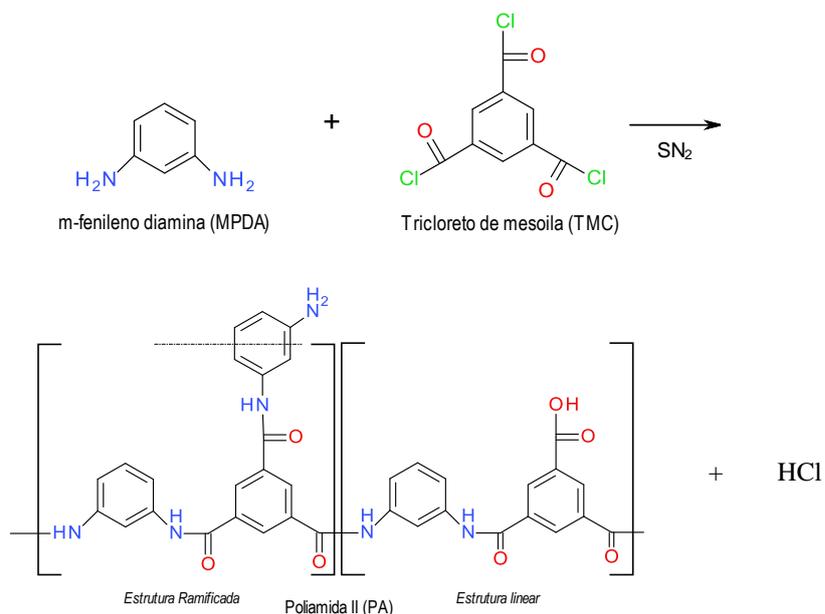


Figura II.29 Estrutura da poliamida inteiramente aromática obtida por polimerização interfacial entre a m-fenilenodiamina (MPDA) e o tricloreto de 1,3,5-benzenotricarbonila (TCM). O subproduto da reação sendo o cloreto de hidrogênio (HCl).

A poliamida obtida pela reação entre MPDA e TCM apresenta uma estrutura altamente reticulada que reduz bastante o seu grau de inchamento, otimizando a seletividade da membrana. Além disso, cloretos ácidos aromáticos são menos sensíveis a hidrólise que compostos alifáticos, reduzindo bastante a proporção de grupos carboxilas pendentes na matriz polimérica.

Conforme o recente trabalho de Liu et al. [40], a proporção entre os grupos amidos e carboxilas depende das variáveis de síntese. Ele mostrou, em particular, como a evolução estrutural de um filme do tipo poli(bifenil amida) pode ser controlada, segundo os tempos de imersão em uma solução orgânica de tetracloreto 3,3',5,5'-bifenil tetracarbonila (BTEC), no processo de polimerização interfacial *in situ* para o preparo de fibras ocas compostas de osmose inversa.

Como pode ser visto na **Figura II.30 (b)**, a rejeição salina aumenta, enquanto a permeabilidade diminui, concomitantemente ao tempo de imersão/reação. Isso implica que uma estrutura reticulada está sendo gradualmente formada, atingindo um ponto de inflexão a 90 segundos. Admite-se que o grau de reticulação segue um gradiente ao longo da espessura do filme de poli(bifenil amida), permitindo assim de correlacionar o

desempenho da membrana com a estrutura da sua pele. Paralelamente, no início da reação, a razão $-\text{CONH}-/-\text{COOH}$ é mínima (**Figura II.30 (a)**), devido a presença de água residual na superfície do suporte poroso. Conforme as observações anteriores, a razão máxima é obtida após 90 segundos de contato, o que corresponde a parte mais densa da camada ativa. Para tempos de reação maiores, a razão irá diminuir até atingir um patamar, implicando que o suporte polimérico está quase esgotado em solução aquosa de diamina (MPDA) ou que não há grupos aminos suficientes na interface para reagir com o excesso de cloreto ácido.

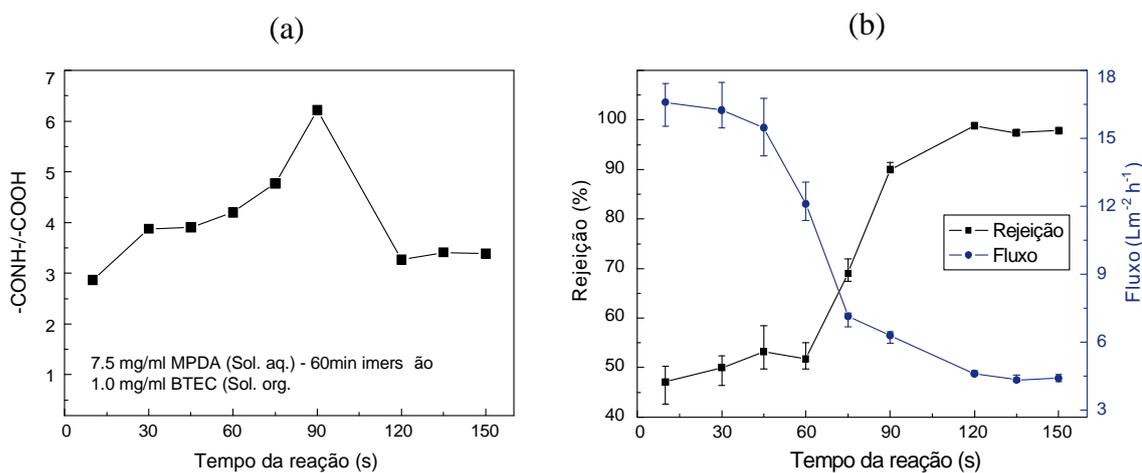


Figura II.30 Efeitos do tempo de reação sobre a razão $-\text{CONH}-/-\text{COOH}$ (a), a rejeição ao NaCl % e o fluxo do permeado $\text{L}/\text{m}^2\cdot\text{h}$ (b), em um sistema bifásico constituído por: tetracloreto 3,3',5,5'-bifenil tetracarbonila (BTEC) em água (1); m-fenilenodiamina (MPDA) em ciclohexano (2). (Adaptado de [40]).

II.4.3 Produção Industrial

Apesar de o preparo de membranas compostas por polimerização interfacial, na escala de laboratório, seja relativamente fácil, a produção industrial necessita de mais controle. A fragilidade da superfície da pele ativa da membrana exige o uso de equipamentos adequados, como ilustrado na **Figura II.31**. No princípio, o suporte é impregnado por um líquido contendo um tensoativo, a fim de facilitar a intrusão da solução nos poros menores (etapa não ilustrada). Portanto, a imersão no banho aquoso de diamina é realmente considerada como primeira etapa. Ao deixar este banho a membrana passa para um banho orgânico de cloreto ácido e, em seguida, através de um forno de

secagem/tratamento térmico. As roldanas responsáveis pelo transporte da membrana ao longo do processo, são organizadas de modo a impedir qualquer contato/atrito da pele formada com outro material/equipamento. Na saída do forno, a membrana composta é completamente formada. Finalmente, ela é coberta por um polímero de proteção solúvel em água, do tipo poli(álcool vinílico), que a protege dos danos eventuais, causados pelos manuseios posteriores referentes a montagem dos módulos espiral.

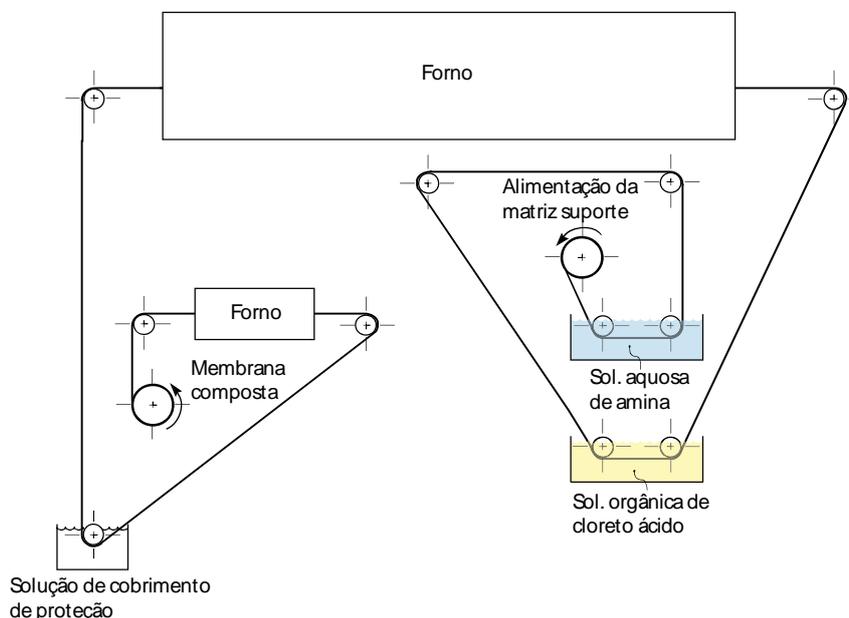


Figura II.31 Representação esquemática do processo e do tipo de equipamento utilizado na produção industrial de membranas compostas por polimerização interfacial *in situ*. (Adaptado de [14]).

Até agora, a produção de membranas compostas do tipo fibras ocas por polimerização interfacial *in situ* para osmose inversa ou nanofiltração, só foi realizada com sucesso na escala de laboratório [17,40,48,49]. A geometria cilíndrica dificulta o manejo durante e depois o processo de polimerização, que pode conduzir frequentemente a aparição de pequenos defeitos na pele e/ou, de uma forma mais geral, a heterogeneidade do produto final, limitando a produção industrial.

No entanto, o desenvolvimento de novas técnicas de extrusão, poderia definitivamente reduzir bastante estes problemas, além de acelerar o processo global, utilizando menor quantidade de solventes e, por conseguinte, reduzir o impacto ambiental na produção industrial.

III. Materiais & Métodos

Esse capítulo descreve as composições e modo de preparo das diferentes soluções usadas na síntese das membranas planas e do tipo fibras ocas. Os procedimentos experimentais (equipamentos, variáveis de síntese, condições) para a produção das membranas, são descritos em seguida.

Três métodos foram investigados; O primeiro envolve a preparação de membranas planas e fibras ocas por extrusão simples, incorporando os monômeros envolvidos na síntese da poliamida diretamente na solução polimérica e no banho de precipitação. No segundo e terceiro procedimentos, a preparação de fibras ocas é conduzida por extrusão tripla e quádrupla, respectivamente. Ambos foram baseados na técnica mais clássica da polimerização interfacial empregando duas soluções imiscíveis contendo os comonômeros para a síntese da poliamida. As curvas de calibração em relação as extrusões tripla e quádrupla são igualmente fornecidas e explicadas. As técnicas de caracterização, como a microscopia eletrônica de varredura (MEV), a espectroscopia por infravermelho (FTIR), a estabilidade ao solvente N-metil-2-pirrolidona (NMP) e as propriedades de transporte das membranas produzidas são apresentadas no final desse capítulo. A parte sobre a espectroscopia fornece perfis padrões (brancos), necessários para a caracterização das membranas produzidas, cujas morfologias serão apresentadas e discutidas no capítulo seguinte.

III.1 Polímeros, Solventes & Reagentes

Os compostos empregados nesse trabalho foram: N-metil-2-pirrolidona (NMP), utilizado como solvente; poli(éter imida) (PEI) como polímero base da matriz porosa; poli(vinil pirrolidona) (PVP) do tipo K₉₀ como aditivo macromolecular. Os monômeros investigados foram 1,6-hexametilenodiamina (HMDA), m-fenilenodiamina (MPDA) e tricloreto de 1,3,5-benzenotricarbonila (TCM), usando n-hexano como solvente. Todos esses compostos são descritos em mais detalhes posteriormente.

III.1.1 Solução Polimérica

A composição da solução polimérica empregada durante esse trabalho foi escolhida com base na experiência prévia do laboratório PAM da COPPE/UFRJ, em particular, do trabalho de Carvalho [50]. A composição da solução selecionada foi PEI/PVP/NMP (15/10/75 %m/m), típica para obtenção de estruturas anisotrópicas porosas, isentas de macrovazios, que deveriam conferir as membranas uma resistência mecânica suficiente para resistir as pressões de operação usadas nos processos de nanofiltração e osmose inversa.

O polímero base foi a poli(éter imida) (PEI, Ultem®1010), produzido pela General Electric, que apresenta uma estrutura amorfa e possui boa estabilidade química e térmica ($T_g \sim 217^\circ\text{C}$).

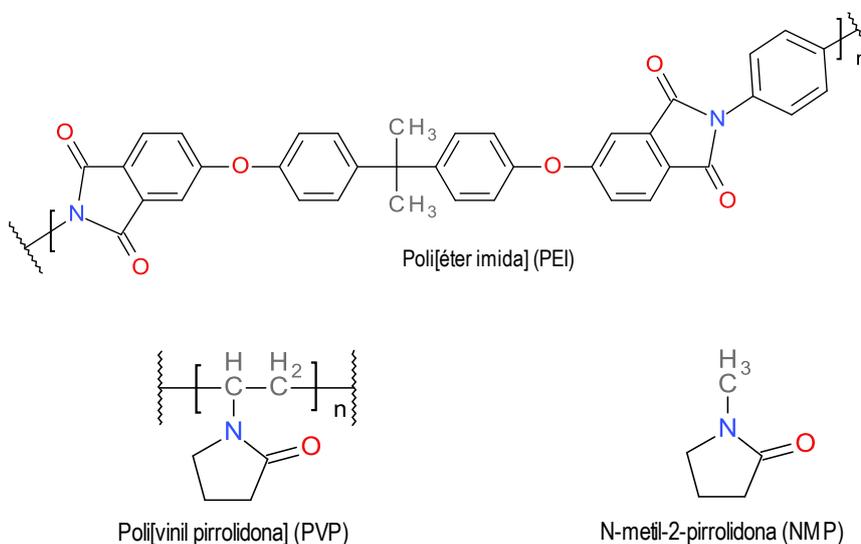


Figura III.1 Fórmulas estruturais dos componentes utilizados na solução polimérica.

O poli[1-(2-oxo-1-pirrolidinil) etileno] ou poli(vinil pirrolidona) (PVP), do tipo K₉₀, adquirido da Sigma-Aldrich, é um polímero solúvel em solventes orgânicos polares. No preparo de membranas, o PVP é particularmente utilizado como aditivo macromolecular, que, por ter afinidade com ambas a fase rica e pobre em polímero, aumenta a miscibilidade global do sistema, promovendo interconectividade nas subcamadas das membranas produzidas, o que possibilita diminuir a presença de

macrovazios, mantendo valores elevados de permeabilidade. Da mesma forma, essa homogeneidade morfológica tende a melhorar a resistência mecânica das membranas.

O solvente empregado para o preparo da solução polimérica é o N-metil-2-pirrolidona (NMP, 99%), adquirido da Vetec. O NMP é miscível na água em qualquer proporção e caracteriza-se pelo alto ponto de ebulição (~202°C), sendo normalmente utilizado no preparo de membranas por imersão-precipitação. As fórmulas estruturais dos componentes referentes a solução polimérica, são apresentadas na **Figura III.1**.

A primeira etapa do preparo da solução polimérica é o secagem dos polímeros (PEI e PVP) a 60°C por 24 horas em bandeja coberta por papel alumínio perfurado. Após pesagem, realiza-se a solubilização dos polímeros no solvente (NMP). A mistura foi homogeneizada sob agitação mecânica e aquecimento constante (70 °C), até a completa solubilização do sistema (aproximadamente 24 horas). Após o resfriamento, a solução é vedada com Parafilm® e colocada em repouso por 24 horas, no mínimo, antes da etapa de fiação, descrita no **Item III.3**.

No primeiro procedimento, uma solução do cloreto ácido (TMC) em NMP era preparada separadamente e adicionada a solução polimérica já pronta, homogênea e resfriada, de forma que a concentração final de TCM no sistema, fique em torno de 2%*m/m*. Esse valor, 10 vezes maior em relação aos dois outros procedimentos que operam por polimerização interfacial clássica, foi determinada qualitativamente em função da alta viscosidade do sistema, a fim de contrabalançar a resistência à difusão daquele reagente até a interface durante o processo de imersão/precipitação.

Em seguida, o sistema era agitado mais 1 hora sem aquecimento. Finalmente, a solução é vedada com Parafilm® e colocada em repouso por 24 horas, no mínimo, antes da etapa de espalhamento, descrita no **Item III.2**.

III.1.2 Soluções Aquosas

Em todos os procedimentos, as soluções aquosas foram preparadas com 4 (%m/m) de um reagente diamínico, constituindo tanto o banho de precipitação, como o meio reacional para a polimerização interfacial. Os monômeros investigados foram o 1,6-hexametilenodiamina (HMDA, 98%) e o m-fenilenodiamina (MPDA, $\geq 99\%$), ambos adquirido da Sigma-Aldrich. Em solução, os grupos alquílicos (HMDA) induzem uma basicidade maior (pH ~ 12 em água pura), em relação com os grupos arílicos (MPDA) (pH ~ 9.5 em água pura). Em todos os casos, a água era microfiltrada e desmineralizada.

No preparo de membranas planas, o solvente era água pura unicamente.

No preparo de membranas do tipo fibras ocas, três tipos de solventes foram empregados: água pura; água/NMP(1:1m/m) ; água/NMP(1:1m/m) / PVP(10% m/m).



Figura III.2 Fórmulas estruturais das diaminas utilizadas nas soluções aquosas.

Destaca-se que as soluções foram previamente avaliadas, a fim de determinar se apresentarem propriedades tensoativas adequadas em relação a solução orgânica para que a polimerização interfacial possa ocorrer. Assim, observou-se que a concentração limitante de NMP na água, determinada experimentalmente, situa-se aproximadamente entre 60 e 70%. Se a concentração for superior, não há formação de um filme homogêneo na interface. No capítulo seguinte, as consequências da composição da solução aquosa sobre a estrutura da poliamida serão discutidas qualitativamente.

A **Figura III.3** mostra imagens de dois sistemas bifásicos típicos, baseados em uma solução orgânica do tipo n-Hexano/TCM colocada acima das soluções aquosas contendo o NMP. O monômero testado foi o HMDA.

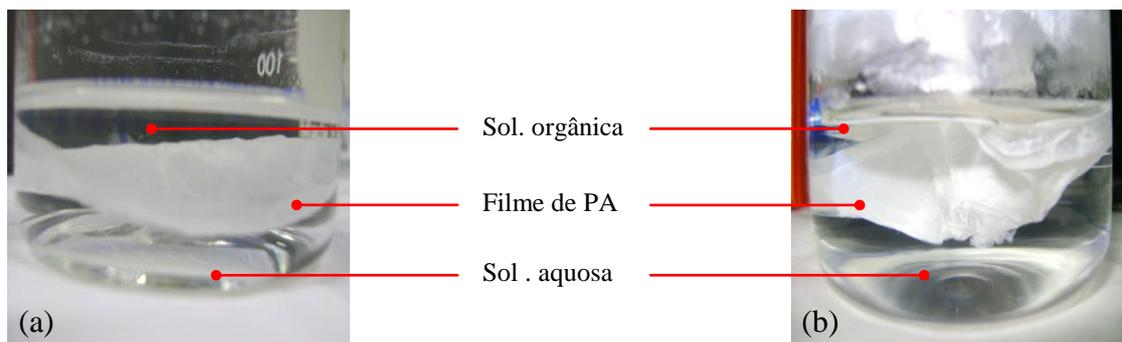


Figura III.3 Sistemas bifásicos baseados em uma solução orgânica do tipo n-Hexano/TCM, colocada acima da solução do tipo água/NMP(1:1m/m) (a) e água/NMP(1:1m/m) / PVP(10% m/m) (b), ambas testadas com a adição da HMDA (4% m/m).

III.1.3 Solução Orgânica

No segundo e terceiro procedimentos, foi utilizada uma solução orgânica constituída do co-mônômero ácido (0,2% m/m), o tricloreto de 1,3,5-benzenotricarbonila (TCM, 98%), adquirido da Sigma Aldrich, empregando o n-hexano (99%, Vetec) como solvente.

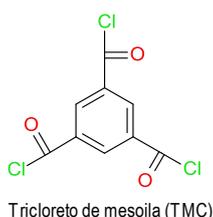


Figura III.4 Fórmula estrutural do cloreto ácido utilizado na solução orgânica.

A principal particularidade desse reagente é sua estrutura aromática tri-funcional. Uma das principais vantagens decorrendo desse tipo de composto, é a possibilidade de formar estruturas ramificadas densas, que, além de possuir altas resistências mecânicas, apresentam excelentes seletividades aos sais inorgânicos monovalentes, particularmente quando for combinado com uma diamina aromática. Além disso, as camadas ativas de poliamida produzidas por esses monômeros apresentam um grau de inchamento muito pequeno. Da mesma forma, esse tipo de composto é menos sensível a hidrólise e, de forma mais geral, a ataques nucleofílicas, em relação às estruturas alifáticas [47]. Isso lhe permite de reduzir a presença de grupos carboxilas pendentes na matriz polimérica.

III.2 Espalhamento de Membranas Planas

No preparo de membranas planas por espalhamento, a solução polimérica é vertida sobre uma placa de vidro, previamente lavada, seca e livre de material aderido. O espalhamento da solução é feito manualmente, utilizando-se uma faca de aço inoxidável com espessura de 0,2 mm. Em seguida, o filme polimérico é deixado ao ambiente (umidade relativa entre 60 e 65 % a 25 °C), por três tempos de exposição: 0s; 15s; 30s. As membranas são, então, imersas no banho de precipitação por dois tempos: até a membrana formada descolar da placa de vidro (1); por 2 horas (2).

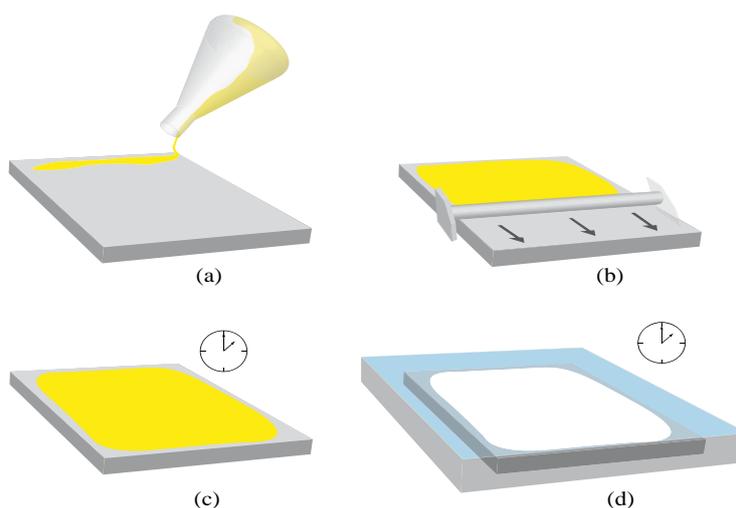


Figura III.5 Etapas envolvidas no preparo de membranas planas por espalhamento, imersão e precipitação.

As membranas são retiradas do banho, lavadas com excesso de água e mantidas imersas a 60°C por 12 horas, para remoção completa dos compostos residuais (NMP, PVP) da matriz polimérica. Depois, as membranas são colocadas em banho de água/glicerol (10:1m/m) por 4 horas, para evitar o colapso dos poros, devido a alta tensão superficial da água. Finalmente, as membranas são secas em atmosfera ambiente. Em todas as etapas, a água utilizada era microfiltrada e desmineralizada.

O processo completo da síntese de membranas planas de camada simples por espalhamento é esquematizado na **Figura III.5**, assim como, todas as condições experimentais investigadas nesse procedimento são apresentadas na **Tabela III.1**.

Tabela III.1 Condições experimentais investigadas no 1º procedimento, referente ao preparo de membranas planas, incorporando os monômeros na solução polimérica e no banho de precipitação, respectivamente.

| Ref. | Tipo | Di-Amina | | Cloreto ácido | Exposição [s] | Imersão [min] | Temp. Banho [°C] |
|-------------|--------|----------|------|---------------|---------------|---------------|------------------|
| | | HMDA | MPDA | TCM | | | |
| P_BR1/2/3 | Planas | - | - | - | 0/15/30 | 3* | 25 |
| PH_1 | Plana | x | - | - | 0 | 3* | 25 |
| PH_R1/PH_R2 | Planas | x | - | x | 0 | 3* / 120 | 25 |
| PM_1 | Plana | - | x | - | 0 | 3* | 25 |
| PM_R1/PM_R2 | Planas | - | x | x | 0 | 3* / 120 | 25 |

*O tempo de imersão de 3 minutos refere-se aproximadamente ao tempo necessário para membrana descolar-se da placa de vidro.

Esse primeiro procedimento tinha como objetivo observar se a reação de policondensação ocorria concomitantemente com a precipitação da solução polimérica. Apesar do banho de precipitação seja miscível com o solvente da solução polimérica, contrariando os conceitos mesmos da polimerização interfacial, a formação rápida de uma interface, induzida pela inversão de fase, poderia eventualmente competir como seio de uma pseudo reação de polimerização entre os dois monômeros.

Obviamente, essa técnica, mesmo se for conclusiva, deveria produzir poliamidas de menor massa molar, limitando a seletividade das membranas produzidas, em relação às camadas ativas sintetizadas por polimerização interfacial *in situ*.

III.3 Preparo de Fibras Ocas

O preparo de membranas do tipo fibras ocas envolve os três procedimentos investigados nesse trabalho.

Além da produção de membranas planas, o primeiro procedimento foi também aplicado para o preparo de fibras ocas por extrusão simples. No segundo procedimento, a preparação de fibras ocas foi conduzida por extrusão tripla, empregando a solução polimérica no segundo espaço anular, uma solução aquosa utilizada tanto como banho de precipitação, como meio reacional para a polimerização interfacial no primeiro espaço anular e a solução orgânica no orifício central da extrusora (agulha). No terceiro procedimento, a fiação foi conduzida por extrusão quádrupla com a solução polimérica escoando no primeiro espaço anular, enquanto as soluções aquosa e orgânica ficam no segundo e terceiro espaço anular, respectivamente. Nesse caso, o líquido interno é responsável apenas pela precipitação do suporte. Cada um desses procedimentos é representado e explicado em detalhes posteriormente nesse capítulo.

Para cada tipo de extrusão, o processo segue inicialmente as mesmas etapas, ou seja, a solução polimérica é transferida para um cilindro de aço inoxidável, funcionando como tanque de alimentação. Ele é fechado hermeticamente e deixado em repouso por 24 horas, para eliminação das bolhas de ar remanescentes na solução.

Apesar da **Figura III.6** representar o equipamento de fiação para a extrusão tripla, aplica-se também aos processos referentes a extrusão simples e quádrupla. As pequenas diferenças são abordadas posteriormente. Neste equipamento, a solução polimérica é bombeada em direção a extrusora por pressurização do tanque de alimentação com um gás inerte (nitrogênio). O escoamento da solução aquosa e orgânica era induzido por intermédio de duas bombas de engrenagem, cujas velocidades de rotação são reguladas independentemente por dois controladores de velocidade, da marca Diacti. Como as vazões e, respectivamente, as velocidades dos diferentes líquidos na saída da extrusora, são variáveis predominantes ao sucesso do processo, as bombas foram sujeitas a uma calibragem prévia. Os dados referentes a bomba n°1 (solução aquosa), a bomba n°2

(solução orgânica), inclusive a vazão da solução polimérica em função da pressão aplicada, são apresentados no **Item III.3.5**.

Depois de saírem da extrusora, as diferentes soluções percorrem uma determinada distância antes de imergir no banho externo de precipitação composto por água microfiltrada. Esta distância permite controlar o tempo de exposição da fibra nascente extrusada ao ambiente (umidade relativa entre 65 e 70% a 25°C), sendo um fator predominante na morfologia das membranas obtidas. Ao entrar no banho externo de precipitação, as fibras ocas são posicionadas manualmente em roldanas de nylon e tensionadas por intermediário de um motor regulável, que atuava na última roldana. Ao sair do banho, as fibras são recolhidas e armazenadas em um recipiente com água microfiltrada/desmineralizada. Em seguida, elas são mantidas imersas a 60°C por 12 horas, para remoção completa dos compostos residuais (NMP, PVP), ainda presentes na matriz polimérica. As condições experimentais referentes a síntese de membranas do tipo fibras ocas por inversão de fase e polimerização interfacial simultâneas são apresentadas na **Tabela III.3**.

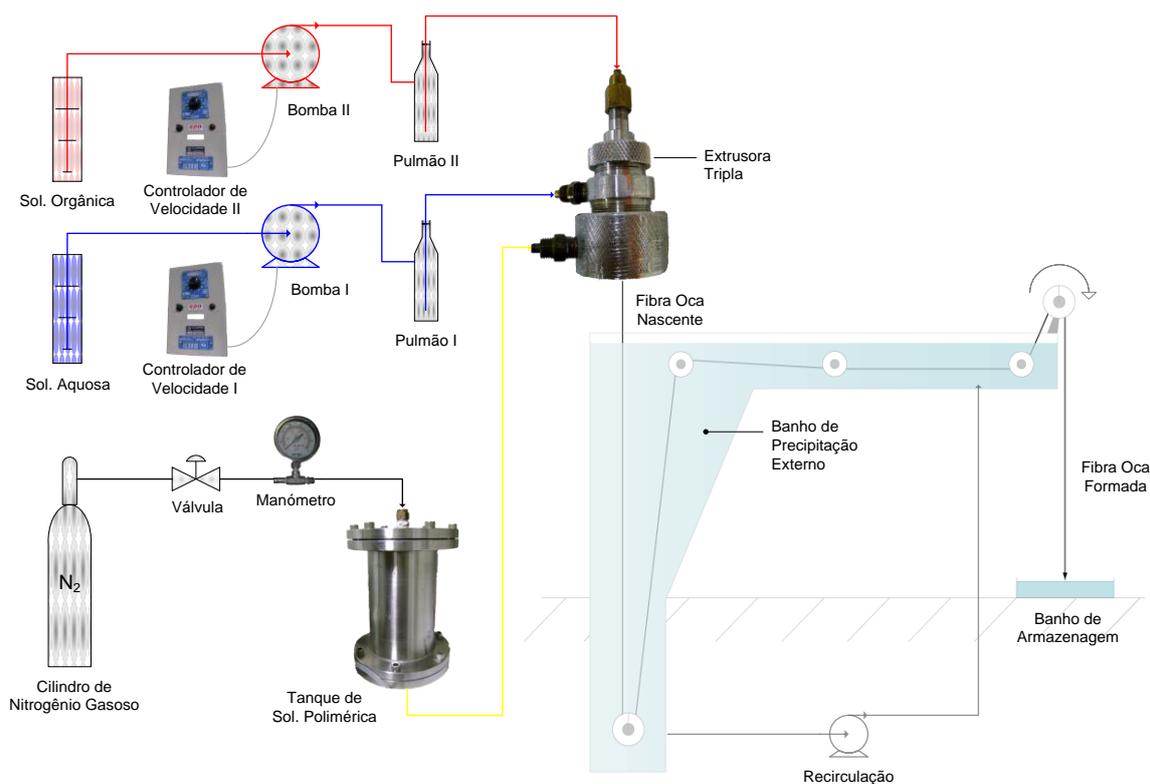


Figura III.6 Representação esquemática do processo de fiação, no caso específico da extrusão tripla.

III.3.1 Extrusão Simples

Da mesma forma que no processo de imersão/precipitação para o preparo de membranas planas, a técnica de extrusão simples foi empregada, incorporando os monômeros envolvidos na síntese da poliamida, diretamente na solução polimérica e no líquido interno, como representado na **Figura III.7**.

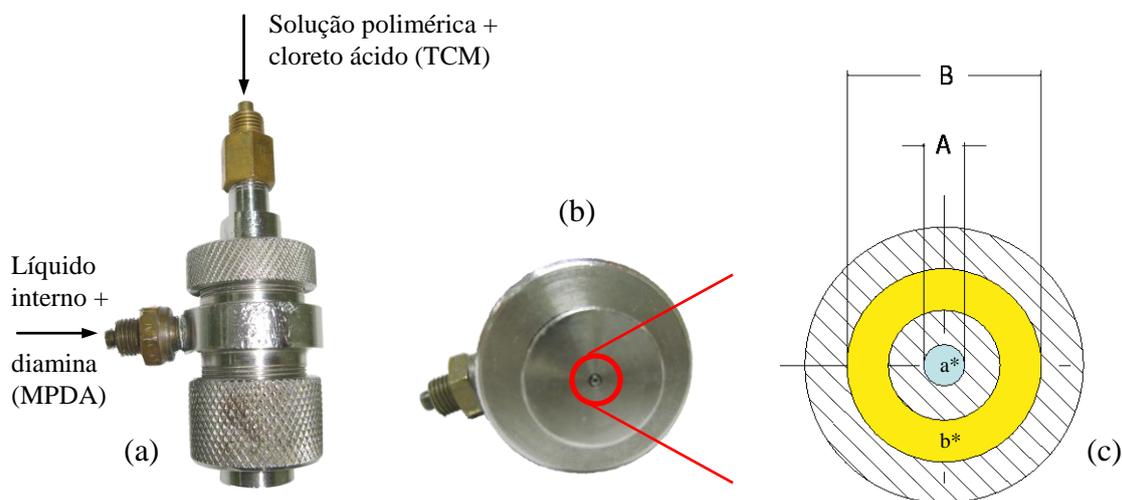


Figura III.7 Perspectivas da extrusora simples (a, b). Seção axial do orifício do líquido interno (a^*) e do espaço anular da solução polimérica (b^*) (c). As dimensões/áreas respectivas são fornecidas na **Tabela III.2**.

No entanto, essa técnica apresenta algumas diferenças em relação ao preparo de membranas planas: um banho de precipitação interno finito; duas frentes de precipitação, na parte interna e externa da fibra nascente, ocorrendo antes e depois da imersão no banho externo de precipitação, respectivamente; existência de tensões de cisalhamento, que agem sobre a transferência de massa e o transporte dos reagentes ácido e diamínico próximo a interface, influenciando por conseguinte a morfologia final da membrana.

Apesar dessas diferenças, espera-se que uma reação de policondensação for sucedida, concomitantemente ao fenômeno da inversão de fase, dando forma a uma pele de poliamida, próxima a superfície interna da fibra. No entanto, a dinâmica do processo deveria influenciar o comportamento do sistema, em relação ao preparo de membranas planas.

A **Figura III.8** representa esquematicamente a seção transversal de uma extrusora simples, os fluidos envolvidos e a transferência de massa ocorrendo durante o processo da inversão de fase. Supõe-se que a reação de policondensação deve ocorrer paralelamente a frente de precipitação ($F_{P1,R}$).

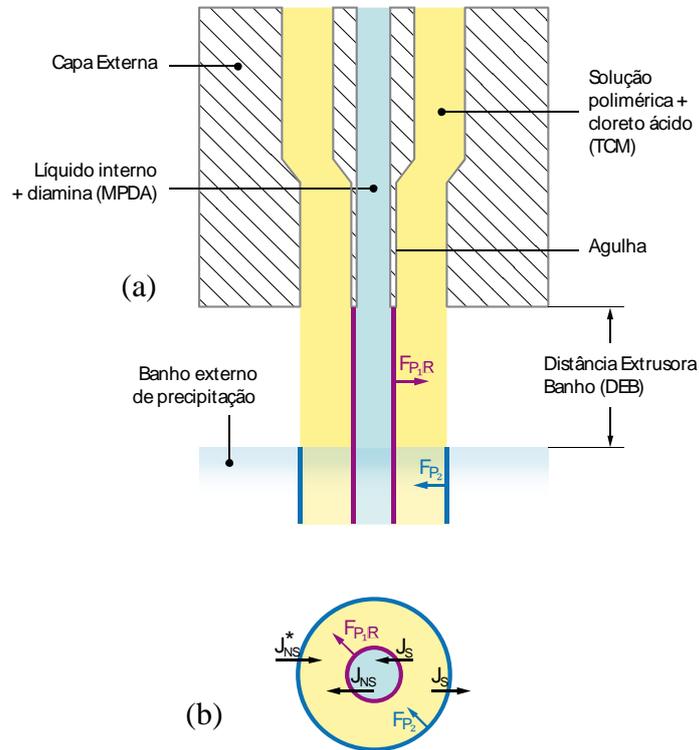


Figura III.8

Seção transversal da extrusora simples, com o líquido interno escoando pelo orifício central (agulha) e a solução polimérica pelo primeiro espaço anular. As frentes de precipitação $F_{P1,R}$ e F_{P2} propagam-se na parte interna e externa da fibra nascente, antes e depois da imersão no banho externo, respectivamente (a). A transferência de massa na saída da extrusora e, ao entrar no banho externo de precipitação é representada pelos fluxos do solvente (J_S) e não solvente (J_{NS}) nas interfaces (b). J_{NS}^* representa tanto o fluxo de vapor de água, como a da água do banho externo de precipitação para a solução polimérica/fibra nascente.

Todas as dimensões e áreas, em relação a geometria da extrusora simples utilizada nesse trabalho são fornecidas na **Tabela III.2**. As condições experimentais são apresentadas na **Tabela III.3**. Observe-se que, para evitar a difusão prematura do cloreto ácido no banho externo de precipitação, uma distância de 20 cm entre a extrusora e o banho (DEB) foi determinada.

III.3.2 Extrusão Tripla

No segundo procedimento, o conceito da polimerização interfacial, realizado pelo intermediário de duas fases líquidas imiscíveis, cada uma contendo um monômero reagindo instantaneamente na interface, foi respeitado. O preparo de fibras ocas foi conduzida por dois tipos de extrusão tripla: sem atraso (1); com atraso (2). Ambos empregaram a solução polimérica no segundo espaço anular, uma solução aquosa no primeiro espaço anular e a solução orgânica escoando no orifício central (agulha), como representado na **Figura III.9**.

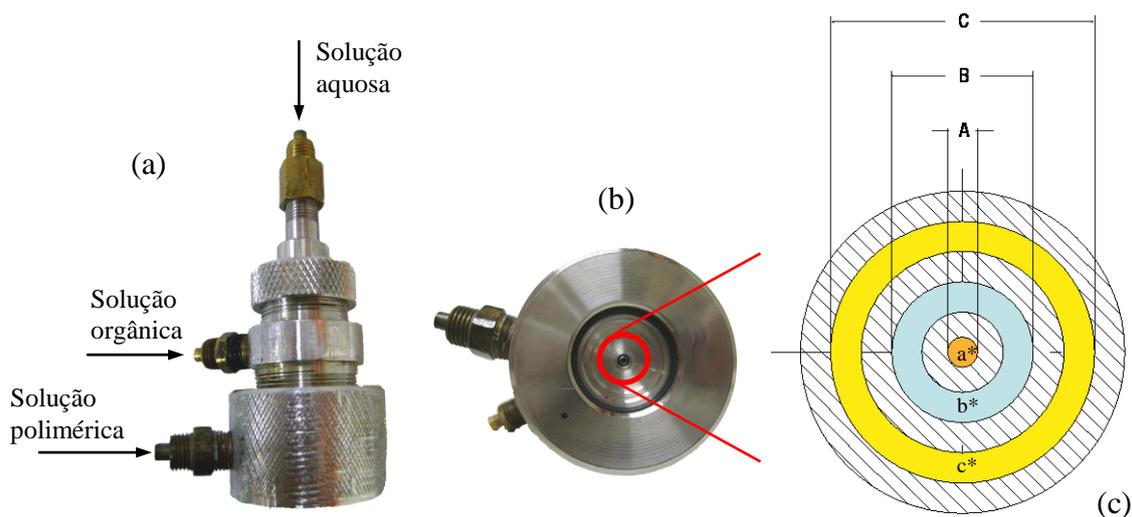


Figura III.9 Perspectivas da extrusora tripla (a,b). Seção axial do orifício da solução orgânica (a*), dos espaços anulares das soluções aquosa (b*) e polimérica (c*). As dimensões/áreas respectivas são fornecidas na **Tabela III.2**.

Conforme a propriedade de continuidade observada quando o polímero for puxado lentamente fora de um sistema bifásico, até esgotamento do(s) monômero(s) (**Figura II.25 (b)**), supõe-se que essa técnica seja aplicável ao processo de fiação. A chave de tal processo, completamente inovador, é inerente a funcionalidade dupla da solução aquosa, agindo tanto como não solvente induzindo a inversão de fase, como meio reativo básico, contentor do co-monômero da reação de polimerização interfacial. Supõe-se que uma competição entre a precipitação da superfície interna da fibra nascente e a formação da poliamida, deve definir o sucesso do processo e, em particular, a adesão da pele sobre o suporte. Por isso, a composição da solução aquosa deve ser uma variável determinante. A razão entre as velocidades respectivas dos diferentes

líquidos na saída da extrusora, deve também revelar-se um fator chave ao processo, particularmente ao respeito das tensões de cisalhamento submetidas pela película nascente de poliamida. Em ambos os casos, o número dos parâmetros, adicionados a complexidade inerente ao comportamento termodinâmico da inversão de fase, tornam o trabalho ainda mais desafiador.

A **Figura III.10 (a)** representa esquematicamente a seção transversal da extrusora tripla sem atraso, os fluidos envolvidos e os fluxos referentes a transferência de massa ocorrendo durante o processo da inversão de fase (**Figura III.10 (c)**).

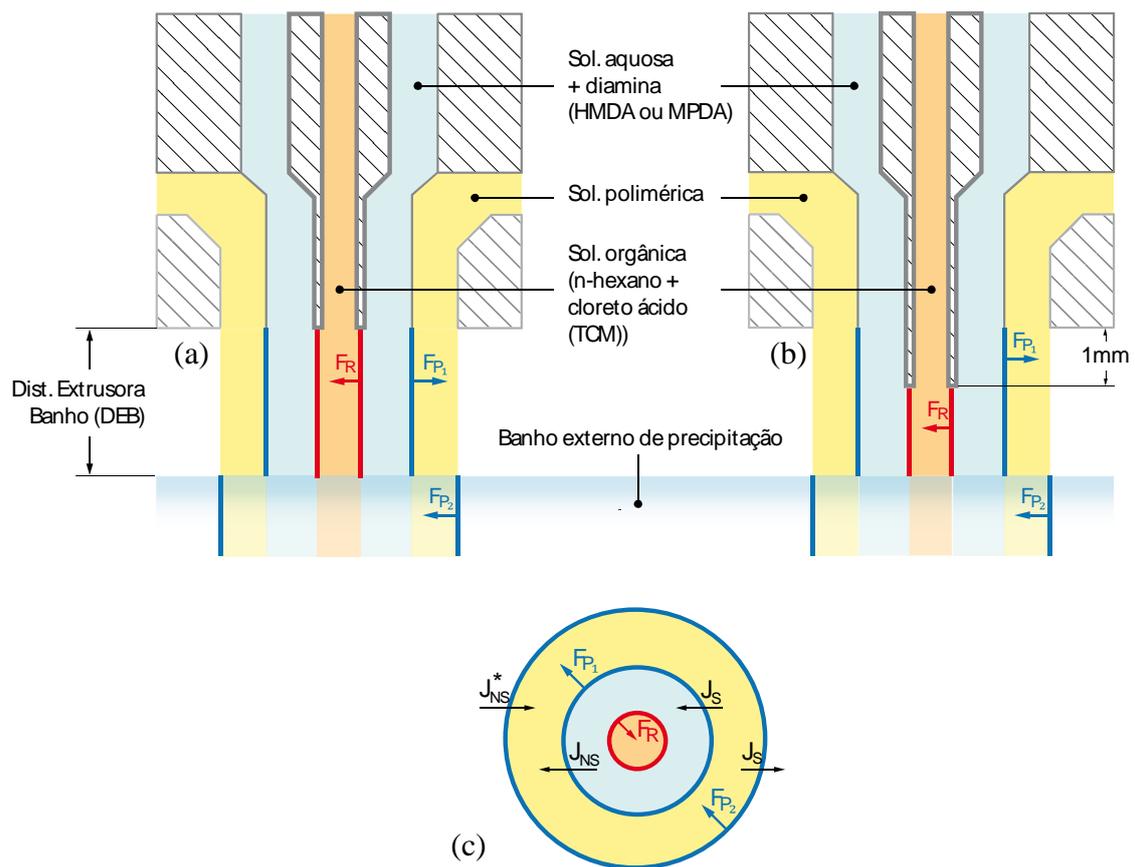


Figura III.10

Seções transversais das extrusoras tripla, sem (a) e com atraso (b), com a solução orgânica escoando pelo orifício central (agulha), a solução aquosa no primeiro espaço anular e a solução polimérica no segundo espaço anular. A transferência de massa é representada pelos fluxos do solvente (J_S) e não solvente (J_{NS}) nas interfaces interna e externa da solução polimérica (c). J_{NS}^* representa tanto o fluxo de vapor de água, como a água do banho externo de precipitação, para a solução polimérica/fibra nascente. A frente de reação F_R representa a polimerização interfacial na interface solução aquosa/orgânica.

A técnica por extrusão tripla com atraso (**Figura III.10 (b)**) foi adaptada da extrusão tripla clássica, a fim de aproximar-se do processo de polimerização interfacial *in situ*. O propósito é de permitir que a transferência de massa entre a solução aquosa e a solução polimérica preceda o contato da solução orgânica com a superfície interna da fibra nascente, já parcialmente precipitada e saturada pela solução básica de diamina. Supõe-se que a cinética da polimerização interfacial seja mais rápida que a inversão de fase, esse método deve reduzir o risco de formar uma pele de poliamida solta em relação ao suporte. Portanto, o cloreto ácido é suposto reagir *in situ*, diretamente na superfície interna da fibra, formando uma camada ativa densa e fina de poliamida. Como o n-hexano é imiscível com a solução aquosa e o NMP, a reação pode eventualmente seguir por um tempo prolongado, mesmo durante o percurso da fibra dentro do banho externo de precipitação.

Em ambos os casos, a solução orgânica, imiscível com a água e o NMP, será um fator limitante ao diâmetro final da membrana, agindo como uma resistência mecânica interna, reduzindo o encolhimento da fibra nascente e, até, provocando deformações irreversíveis durante o processo de inversão de fase.

Como processo inovador e complexo, é indesejável que a segunda frente de precipitação vier colidir prematuramente com a primeira frente de precipitação, perturbando o sistema e reduzindo a absorção da solução aquosa pelo suporte. Uma grande distância entre o banho de precipitação e a extrusora foi assim determinado. Aliás, um tempo de exposição prolongado da fibra nascente ao ambiente, deveria aumentar a quantidade de vapor de água absorvida pela camada externa, abaixando a concentração de polímero nesta região e, por conseguinte, promovendo uma estrutura externa bastante aberta e porosa, ideal para a permeabilidade da membrana.

Nesse estudo, ao contrário da maioria dos trabalhos estudando a polimerização interfacial *in situ*, nenhuma base, do tipo trietilamina (TEA) foi utilizada para neutralizar o cloreto de hidrogênio, cuja eficiência é principalmente valorizada na obtenção de pele apresentando rejeições acima de 98%. Relembre-se que esse trabalho visa essencialmente a demonstrar a viabilidade de um novo método e não otimizá-lo.

III.3.3 Extrusão Quádrupla

Para o terceiro procedimento, uma extrusora completamente inovadora foi projetada e usinada, a fim de produzir membranas do tipo fibras ocas por inversão de fase e polimerização interfacial simultâneas, com a camada ativa de poliamida situada na sua parte externa da membrana. Ao contrário da extrusão tripla, a solução polimérica fica no primeiro espaço anular e o líquido interno é responsável apenas pela precipitação do suporte, como representado na **Figura III.11**. Isso deve permitir controlar de maneira independente a morfologia das membranas produzidas, em relação a formação da pele por polimerização interfacial. Da mesma forma, o diâmetro interno das fibras irá depender principalmente da dimensão da agulha e da vazão do líquido interno. Relembre-se que menor o diâmetro interno da fibra, maior a sua robustez em altas pressões, já que a sua resistência mecânica aumenta, quando a permeação for direcionada de fora para dentro das fibras.

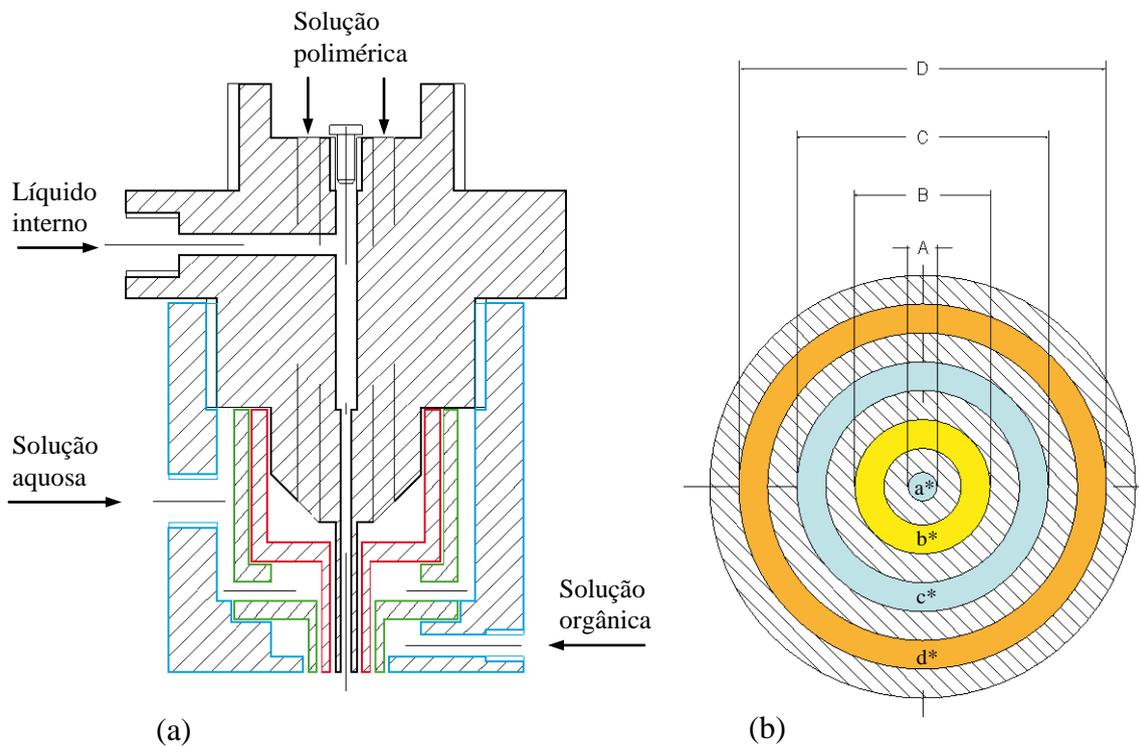


Figura III.11 Seção transversal da extrusora quádrupla (a). Seção axial do orifício do líquido interno (a^*), dos espaços anulares das soluções polimérica (b^*), aquosa (c^*) e orgânica (d^*). As dimensões/áreas respectivas são dadas na **Tabela III.2**.

Nesse procedimento, a distância entre a extrusora e o banho externo de precipitação (DEB), também revela-se importante, mas, por diferentes motivos. Ao contrário da extrusão tripla, a frente de reação da polimerização interfacial não está protegida diante da imersão no banho, o que não permite a reação de prosseguir por um tempo prolongado (**Figura III.12**). Na realidade, o tempo de reação é equivalente ao tempo de exposição da fibra nascente ao ambiente. Ao entrar no banho, a dispersão da solução orgânica irá inibir completamente a reação. Portanto, é conveniente trabalhar com uma distância extrusora/banho relativamente importante.

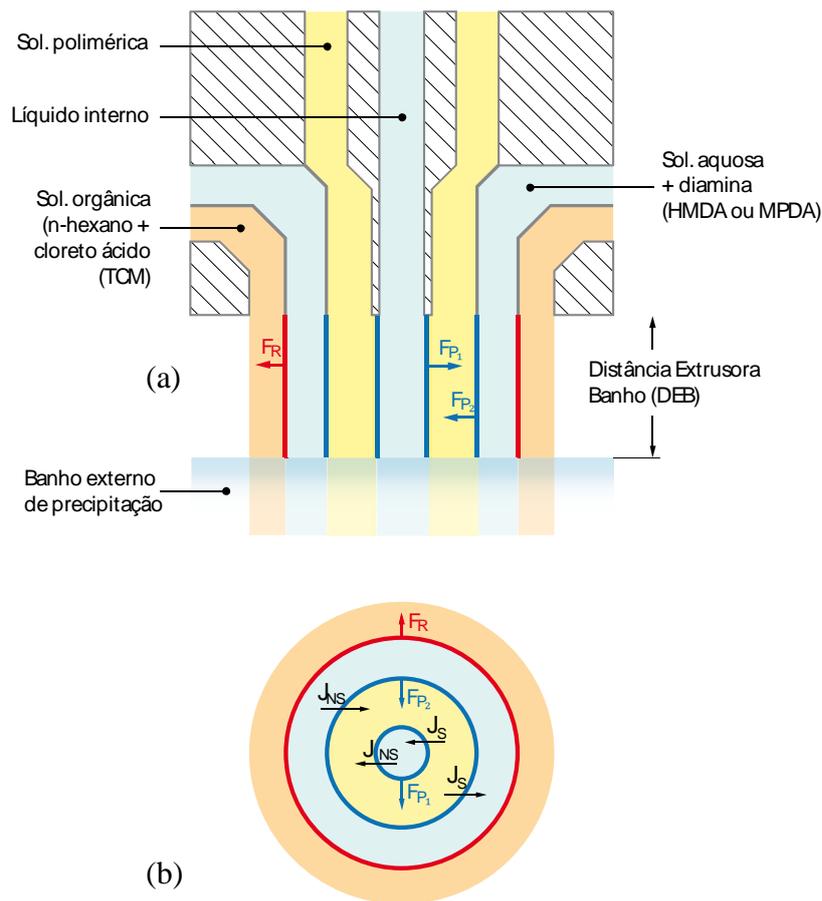


Figura III.12

Seção transversal da extrusora quádrupla (a), com o escoamento dos fluidos através do orifício/espacos anulares. A transferência de massa é representada pelos fluxos do solvente (J_S) e não solvente (J_{NS}) nas interfaces da solução polimérica (c). A frente de reação F_R é relacionada a polimerização interfacial na interface solução aquosa/orgânica. As frentes de precipitação $F_{P,1}$ e $F_{P,2}$ ocorrem nas interfaces líquido interno/solução polimérica e solução aquosa/polimérica, respectivamente.

Outro aspecto inerente a esse tipo de processo, é o encontro inevitável entre as duas frentes de precipitação, que pode moderar a absorção da solução aquosa pela solução polimérica. Por isso, é preciso determinar as variáveis de síntese adequadas para menear esse efeito.

A composição do líquido interno deve ser escolhida de forma a obter uma estrutura bastante porosa na parte interna da fibra, a fim de facilitar o transporte do permeado e, por outro lado, diminuir o impacto da solução aquosa externa sobre a precipitação do suporte, mantendo a sua composição adequada para a polimerização interfacial.

A **Tabela III.2** apresenta as dimensões do(s) orifício/espaço(s) anular(es) das diferentes extrusoras utilizadas nesse trabalho.

Tabela III.2 O tipo e as dimensões do(s) orifício/espaço(s) anular(es) das diferentes extrusoras utilizadas nesse trabalho: A/a* diâmetro/área do orifício central (agulha); B/b* diâmetro/área do primeiro espaço anular; C/c* diâmetro/área do segundo espaço anular; D/d* diâmetro/área do terceiro espaço anular.

| Ref. | Tipo | Pele Int./Ext. | Diâmetro [μm] / Área* [mm^2] do orifício central e do(s) espaço(s) anular(es) | | | |
|------|---------------------|----------------|--|-------------|-------------|-------------|
| | | | A / a* | B / b* | C / c* | D / d* |
| 1 | Simples | - | 570 / 0,26 | 1530 / 0,91 | - | - |
| 2 | Tripla | Int. | 590 / 0,27 | 1320 / 0,73 | 2610 / 3,16 | - |
| 3 | Tripla c/ Atraso | Int. | 330 / 0,09 | 900 / 0,22 | 2000 / 1,73 | - |
| 4 | Quadrupla | Ext. | 540 / 0,23 | 1650 / 1,66 | 2350 / 1,04 | 3240 / 2,39 |

III.3.4 Variáveis de Síntese

Em todos os procedimentos a concentração dos reagentes ácido e básicos nas soluções orgânica e aquosas, respectivamente, assim como a distância extrusora/banho, foram mantidos constantes.

No primeiro procedimento, o MPDA foi o único reagente diamínico investigado, devido particularmente a sua resistência a hidrólise em comparação ao HMDA. A temperatura do banho e a composição do líquido interno foram investigadas.

No segundo e terceiro procedimentos, a composição da solução aquosa e as velocidades dos fluídos na saída das extrusoras foram investigadas, em particular, a razão entre a velocidade da solução aquosa e orgânica. A pressão responsável para o escoamento da solução polimérica foi ajustada em função da viabilidade das condições e do tipo de extrusora utilizada.

Ao longo de cada experimento, a velocidade de fiação foi determinada a partir do comprimento de fibra produzida em certo intervalo de tempo. A partir dessa velocidade e com a distância entre a extrusora e o banho externo de precipitação, determina-se o tempo de exposição da fibra nascente ao ambiente. Todas as condições de fiação investigadas são apresentadas na **Tabela III.3**.

Em todas as condições utilizou-se água microfiltrada no banho externo de precipitação. A temperatura da sala de fiação sempre ficou próxima a 25°C e a umidade relativa do ar variou de 60% até 70%.

As membranas FO_BR1, FO_BR2, FO_BR3, FO_BR4 e FO_BR5 foram preparadas como brancas, sem reunir as condições necessárias para a síntese da poliamida. Esse procedimento permite verificar alguns efeitos já conhecidos e fornece informações adicionais que auxiliam na interpretação dos resultados obtidos para as fibras ocas preparadas por inversão de fase e polimerização interfacial simultâneas.

Tabela III.3

Condições experimentais referentes a síntese de membranas do tipo fibras ocas.

| Ref. | Tipo de Extrusão | Solução orgânica | Composições | | DEB [cm] | Temp. Banho [°C] |
|-------------|------------------|------------------|-----------------------------------|--|----------|------------------|
| | | | Solução aquosa | Líqu. Interno | | |
| FO_BR1 | Simple | - | - | H ₂ O | 20 | 25 |
| *FO_BR2/3/4 | Simple | - | - | H ₂ O | 20/10/2 | 25 |
| FO_BR5 | Simple | - | - | H ₂ O / NMP 1:1 / PVP 10 | 20 | 25 |
| **FO_R1 | Simple | - | - | H ₂ O / MPDA | 20 | 25 |
| **FO_R2 | Simple | - | - | H ₂ O / MPDA | 20 | 60 |
| **FO_R3 | Simple | - | - | H ₂ O / NMP 1:1 / PVP 10 / MPDA | 20 | 60 |
| FOT_IP1 | Tripla | x | H ₂ O / HMDA | - | 50 | 25 |
| FOT_IP2 | Tripla | x | H ₂ O / NMP 1:1 / HMDA | - | 50 | 25 |
| FOT_IP3 | Tripla | x | H ₂ O / MPDA | - | 50 | 25 |
| FOT_IP4 | Tripla | x | H ₂ O / NMP 1:1 / MPDA | - | 50 | 25 |
| FOA_IP1 | Tripla c/Atraso | x | H ₂ O / HMDA | - | 50 | 25 |
| FOA_IP2 | Tripla c/Atraso | x | H ₂ O / NMP 1:1 / HMDA | - | 50 | 25 |
| FOA_IP3 | Tripla c/Atraso | x | H ₂ O / MPDA | - | 50 | 25 |
| FOA_IP4 | Tripla c/Atraso | x | H ₂ O / NMP 1:1 / MPDA | - | 50 | 25 |
| FOQ_IP1 | Quádrupla | x | H ₂ O / HMDA | H ₂ O / NMP 1:1 / PVP 10 | 50 | 25 |
| FOQ_IP2 | Quádrupla | x | H ₂ O / NMP 1:1 / HMDA | H ₂ O / NMP 1:1 / PVP 10 | 50 | 25 |
| FOQ_IP3 | Quádrupla | x | H ₂ O / MPDA | H ₂ O / NMP 1:1 / PVP 10 | 50 | 25 |
| FOQ_IP4 | Quádrupla | x | H ₂ O / NMP 1:1 / MPDA | H ₂ O / NMP 1:1 / PVP 10 | 50 | 25 |

*As fibras FO_BR2, FO_BR3 e FO_BR4 foram extrusadas com um DEB de 20, 10 e 2cm, respectivamente, a fim de verificar o efeito da exposição ao ambiente.

**As fibras FO_R1, FO_R2 e FO_R3, preparadas por extrusão simples, referem-se a adição do TCM na solução polimérica.

As vazões das soluções polimérica, orgânica, aquosa e do líquido interno são fornecidas nas Tabelas IV.2, IV.3, IV.4, no próximo capítulo.

III.3.5 Curvas de Calibração

A vazão da solução polimérica em função da pressão aplicada dentro dos tanques (reservatórios) foi calibrada para cada extrusora. A velocidade de escoamento ao longo do espaço anular foi deduzida a partir das dimensões respectivas das diferentes extrusoras, fornecidas na **Tabela III.2**. A **Figura III.13** apresenta as curvas de calibração obtidas.

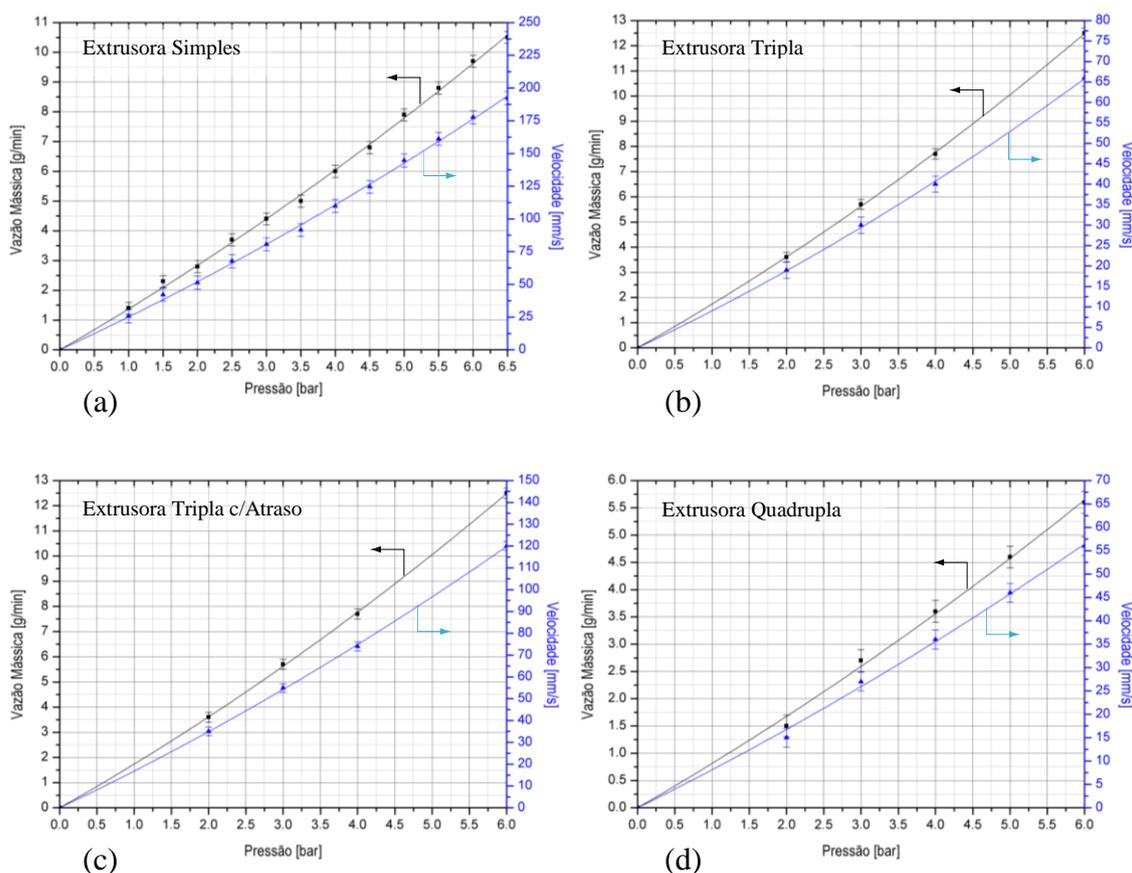


Figura III.13 Curvas de calibração representando a vazão mássica e a velocidade da solução polimérica PEI/PVP/NMP (15/10/75%*m/m*), dentro dos espaços anulares das extrusoras: simples (a); tripla (b); tripla com atraso (c); quádrupla (d), em função da pressão aplicada dentro do tanque de aço inox.

No segundo e terceiro procedimentos, o fato de usar duas soluções responsáveis para a polimerização interfacial (aquosa e orgânica) escoando paralelamente, implica um controle meticuloso das velocidades respectivas. Por isso, duas bombas de engrenagem acopladas a controladores de velocidade foram montadas como representado na **Figura III.6**.

Essas bombas foram calibradas em condição reais de fiação com água e n-hexano como solvente. As curvas de calibração obtidas por cada extrusora são apresentadas em seguida, na **Figura III.14**.

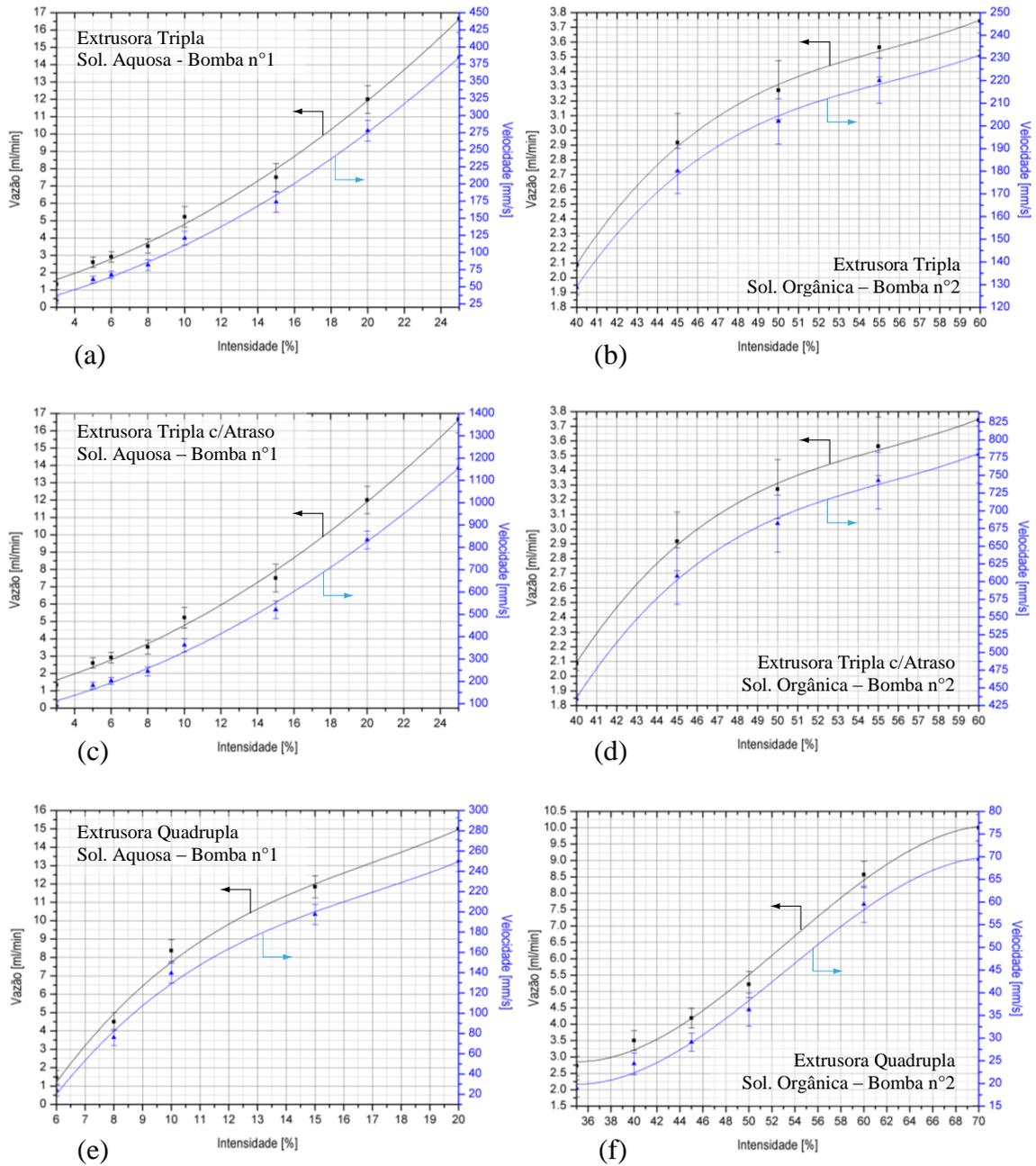


Figura III.14 Curvas de calibração representando a vazão volumétrica e a velocidade das soluções aquosas e orgânicas, dentro dos espaços anulares/orifícios das extrusoras: tripla (a, b); tripla com atraso (c, d); quádrupla (e, f), em função da intensidade dos controladores de velocidade.

As margens de erro referentes a solução aquosa consideram também os valores obtidos para o segundo solvente empregado, ou seja, água/NMP(1:1%*m/m*), cuja vazão em função da intensidade do regulador de velocidade, ficou próxima a calibração efetuada com água pura. Por outro lado, a calibração da bomba n°2, referente a solução orgânica, apresentou desvios maiores, devidos principalmente a alta volatilidade do composto.

Observe-se que o eixo da abscissa, representativo da intensidade dos controladores de velocidade, apresenta faixa de valores significativas diferentes que foram determinadas em função das condições de operação mais adequadas e das características mecânicas particulares das bombas. A não linearidade das curvas é devida ao tipo de bomba empregada, as perdas de carga ocorrendo principalmente nas extrusoras e a natureza dos líquidos empregados.

Essas curvas de calibração auxiliaram continuamente os experimentos, dando informações valiosas para a interpretação dos resultados.

III.4 Caracterização das Membranas

III.4.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Todas as membranas planas e do tipo fibras ocas produzidas foram caracterizadas quanto a morfologia, por microscopia eletrônica de varredura (MEV), tendo-se utilizado o microscópio da marca FEI, modelo Quanta_200. As amostras das membranas foram previamente quebradas em nitrogênio líquido e, em seguida, colocadas em suportes metálicos e cobertas com uma espessura de aproximadamente 300 (Å) de ouro, em um metalizador da marca Jeol, modelo JFC_1500.

A análise das membranas planas consistia na observação das seguintes regiões: a seção transversal (ST); a seção transversal próxima à superfície superior (SS); a superfície superior (SSC); o centro da seção transversal (CS); a seção transversal próxima à superfície inferior (SI). A **Figura III.15** apresenta a fotomicrografia da seção transversal de uma membrana plana identificando as diferentes regiões investigadas por MEV, cujos resultados são apresentados no próximo capítulo.

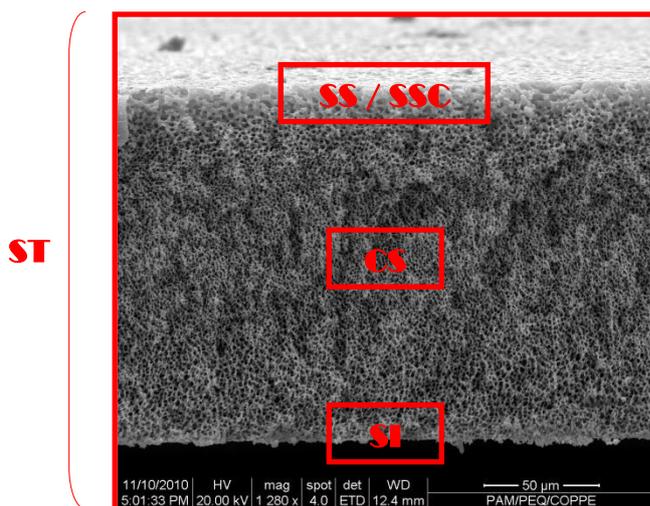


Figura III.15

Fotomicrografia de uma membrana plana de PEI, ilustrando as regiões observadas: a seção transversal (ST); a seção transversal próxima a superfície superior (SS); a superfície superior (SSC); o centro da seção (CS); a superfície inferior (SI).

A análise das membranas do tipo fibras ocas consistia na observação das seguintes regiões: a seção transversal (ST); a seção transversal detalhada (STD); a seção transversal próxima à superfície interna (SI); a superfície interna (SIC); o centro da seção transversal (CS); a seção transversal próxima à superfície externa (SE); a superfície externa (SEC). A **Figura III.16** apresenta a fotomicrografia da seção transversal de uma membrana do tipo fibra oca identificando as diferentes regiões investigadas por MEV, cujos resultados são apresentados no próximo capítulo.

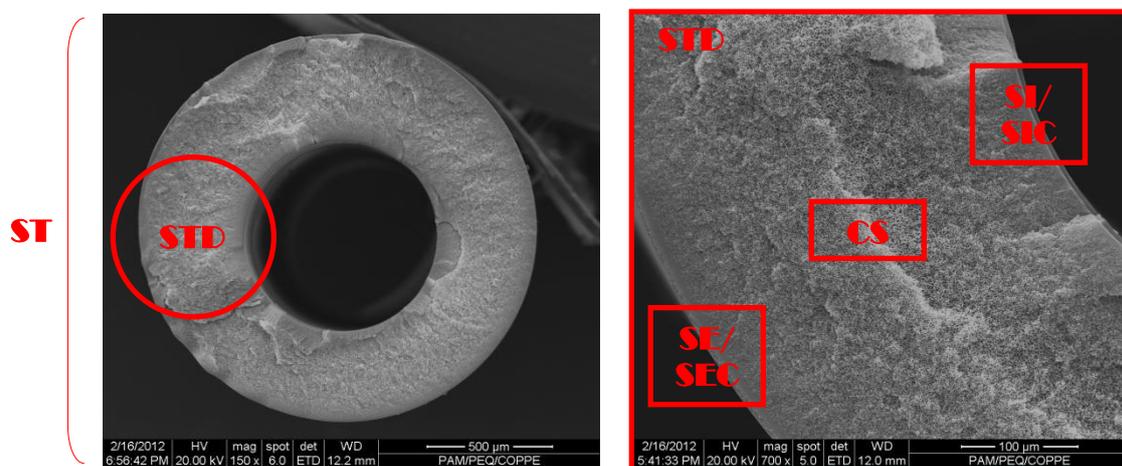


Figura III.16 Fotomicrografia de uma membrana do tipo fibra oca, ilustrando as regiões observadas: a seção transversal (ST); a seção transversal detalhada (STD); a região próxima a superfície interna (SI); a superfície interna (SIC); a região próxima a superfície externa (SE); a superfície externa (SEC); o centro da seção (CS).

III.4.2 Espectroscopia de Infravermelho (FTIR)

Todas as membranas planas e do tipo fibras ocas produzidas foram caracterizadas quanto a estrutura química, por espectroscopia de infravermelho de refletância total atenuada (FT-IR/ATR), tendo-se utilizado o espectrômetro da marca PerkinElmer, modelo Spectrum_100. A fim de facilitar a análise posterior das membranas produzidas, três perfis espectroscópicos padrões foram obtidos de: uma membrana plana preparada a partir da solução polimérica padrão PEI/PVP/NMP (15/10/75% m/m), sem reagentes (1); uma amostra da poliamida seca, sintetizada segundo a técnica clássica de polimerização interfacial, colocando a solução orgânica de TCM, acima de uma solução aquosa de HMDA (2); e acima de uma solução aquosa contendo o MPDA (3).

A **Figura III.17** apresenta uma espectroscopia de infravermelho da superfície de um filme polimérico plano preparado por imersão/precipitação, a partir do espalhamento da solução polimérica padrão, deixada por três tempos de exposição ao ambiente: 0s; 15s; 30s.

As bandas características de absorção do grupo imida são observados a 1777 cm^{-1} (vibração simétrica da ligação C=O), a 1718 cm^{-1} (vibração assimétrica da ligação C=O) e a 1354 cm^{-1} (vibração do grupo C-N). A banda larga em 3343 cm^{-1} , representativa da vibração da ligação hidrogênio com o nitrogênio (N...H), responsável pelas forças intermoleculares entre as cadeias poliméricas, é típica da presença de amina terciária (**Figura III.18**).

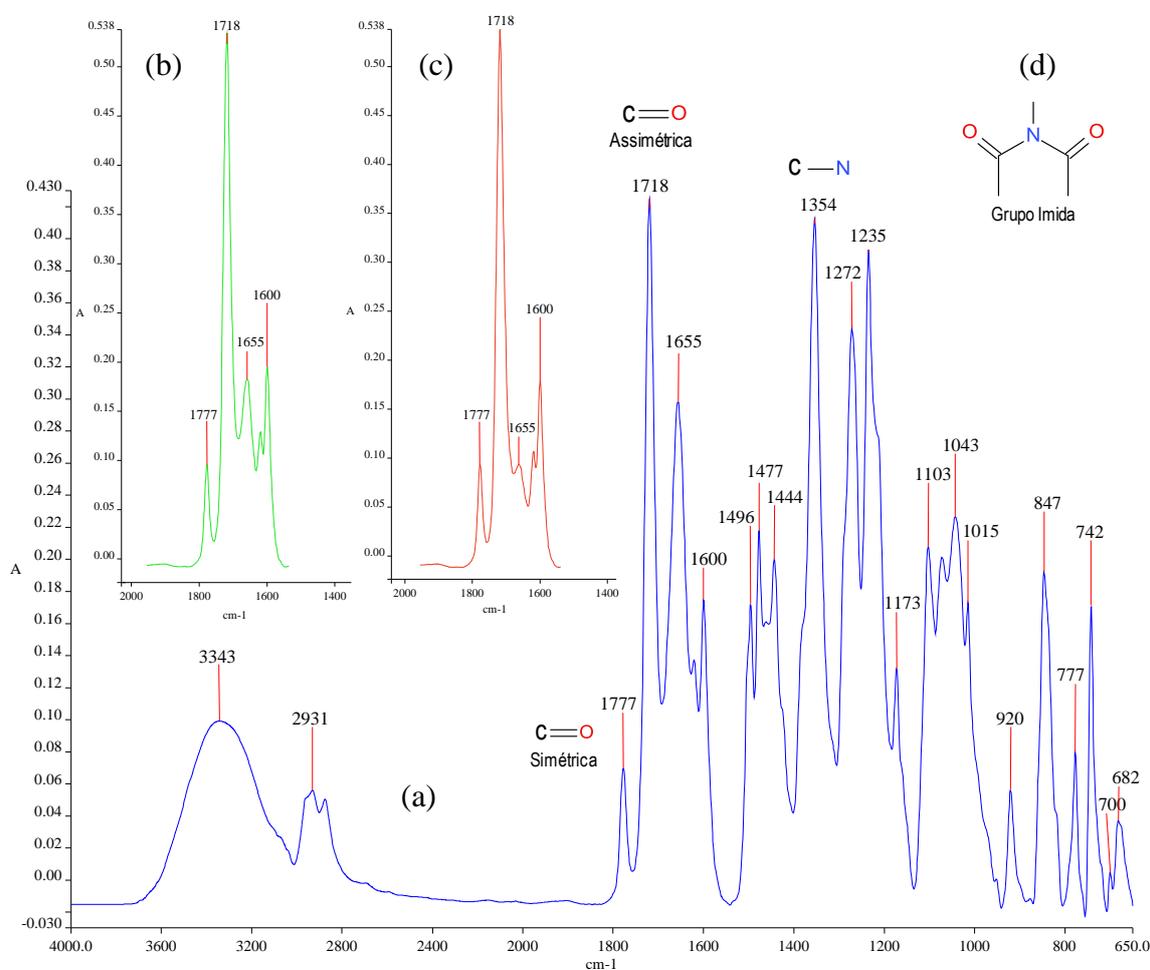


Figura III.17 Espectroscopia de infravermelho da superfície de um filme plano preparado por imersão/precipitação, a partir da solução polimérica PEI/PVP/NMP (15/10/75% m/m), cujo tempo de exposição ao ar é: 0s (a); 15s (b); 30s (c). Estrutura química de um grupo imida (d).

Observe-se que a intensidade da banda a 1655 cm^{-1} , que corresponde a vibração da ligação C=O, presente na estrutura do aditivo macromolecular (PVP), diminui em função do tempo de exposição da solução antes da imersão. Como o NMP é um solvente pouco volátil, a solução polimérica tende a absorver água se for deixada ao ambiente, perturbando prematuramente o equilíbrio termodinâmico do sistema ternário e, por conseguinte, deixa o PVP, polímero hidrofílico bastante solúvel em água na temperatura ambiente, separa-se parcialmente do PEI, já antes da imersão. Dessa forma, quando o sistema for colocado em contato com a água do banho de precipitação, a fase rica em polímero, já parcialmente esgotada em PVP, precipita, deixando o aditivo sair livremente da matriz, seguindo o fluxo do não-solvente. Portanto, a superfície da membrana fica mais porosa e com uma concentração reduzida em PVP.

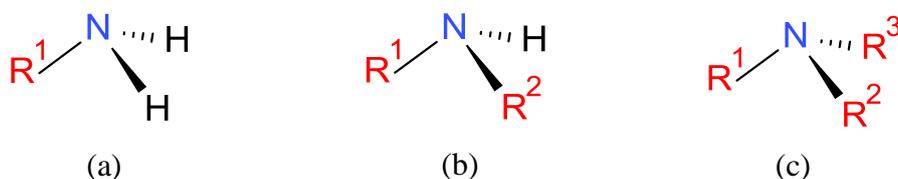


Figura III.18 Estruturas químicas das aminas primárias (a), secundárias (b) e terciárias (c).

A **Figura III.19** apresenta uma espectroscopia de infravermelho de uma poliamida alifática-aromática e de uma poliamida inteiramente aromática. Observe-se que ambas apresentam uma estrutura heterogênea ramificada e linear devida a hidrólise do cloreto ácido em grupo carboxila $-\text{COOH}$.

As bandas características de absorção dos grupos amidas são visíveis em 1640 e 1655 cm^{-1} (vibração da ligação C=O), 1530 e 1550 cm^{-1} (vibração o da ligação C-N). A multiplicidade dos picos entre 2850 cm^{-1} e 3100 cm^{-1} são representativos da vibração dos grupos C-H de estruturas alifáticas e dos grupos =C-H de estruturas aromáticas (acima de 3000 cm^{-1}), enquanto as bandas acima de 3200 cm^{-1} correspondem ao grupo N-H da amina secundária. A respiração do anel aromático revela um pico característico em 1605 cm^{-1} .

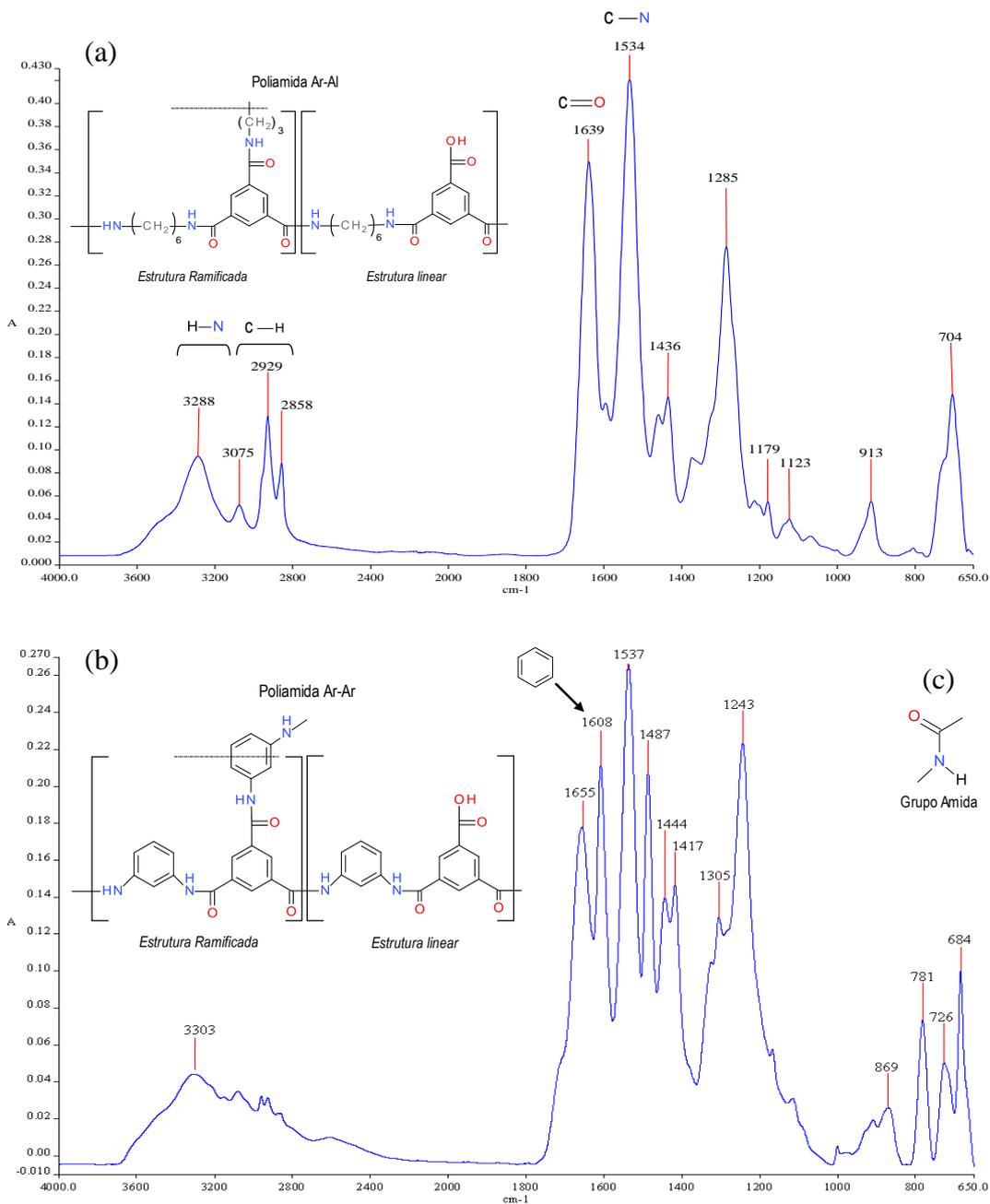


Figura III.19 Espectroscopia de infravermelho de diferentes poliamidas: alifático/aromático sintetizado a partir da 1,6-hexametilendiamina (HMDA) e do tricloreto de 1,3,5-benzenotricarbonila (TCM) (a); inteiramente aromático sintetizado a partir do m-fenilendiamina (MPDA) e do tricloreto de 1,3,5-benzenotricarbonila (TCM) (b). Estrutura química de um grupo amida (c).

Esses perfis espectroscópicos de referência auxiliam a interpretação dos resultados do próximo capítulo.

III.4.3 Estabilidade ao NMP

Todas as membranas planas e do tipo fibras ocas produzidas foram submetidas a um teste de estabilidade ao NMP, para verificar se houvesse alterações estruturais da matriz polimérica, devidas os grupos imidas do PEI, sensíveis aos agentes nucleofílicos. As soluções aquosas compostas de diaminas dissolvidas, representam meios básicos capaz de reagir com os grupos imidos, conduzindo a formação de estruturas ramificadas ou, por outro lado, a degradação das cadeias poliméricas. Todas as reações/transformações possíveis são apresentadas nos anexos.

Os testes consistem em imergir as membranas produzidas no NMP durante 24 horas. A caracterização limita-se a avaliação visual, em relação a estabilidade da matriz dentro do solvente ou, por outro lado, a sua completa dissolução. Os resultados são apresentados e discutidos no próximo capítulo.

III.4.4 Propriedades de Transporte

A fim de caracterizar as membranas produzidas, a permeabilidade hidráulica e a rejeição ao sulfato de sódio (Na_2SO_4) foram avaliadas por testes de permeação em fase líquida. Dois equipamentos foram utilizados: um sistema com célula de permeação para membranas planas; um sistema composto de módulos de permeação do tipo fibras ocas.

III.4.4.1 Sistema de Permeação Aplicado a Membranas Planas

A fim de testar as membranas planas, uma célula de aço inoxidável é acoplada ao sistema de permeação, como esquematizado na **Figura III.20**. A membrana é cortada em forma circular e inserida na célula de permeação. Em seguida, a célula é fechada e conectada ao sistema. A área útil de permeação era de aproximadamente 28 cm^2 .

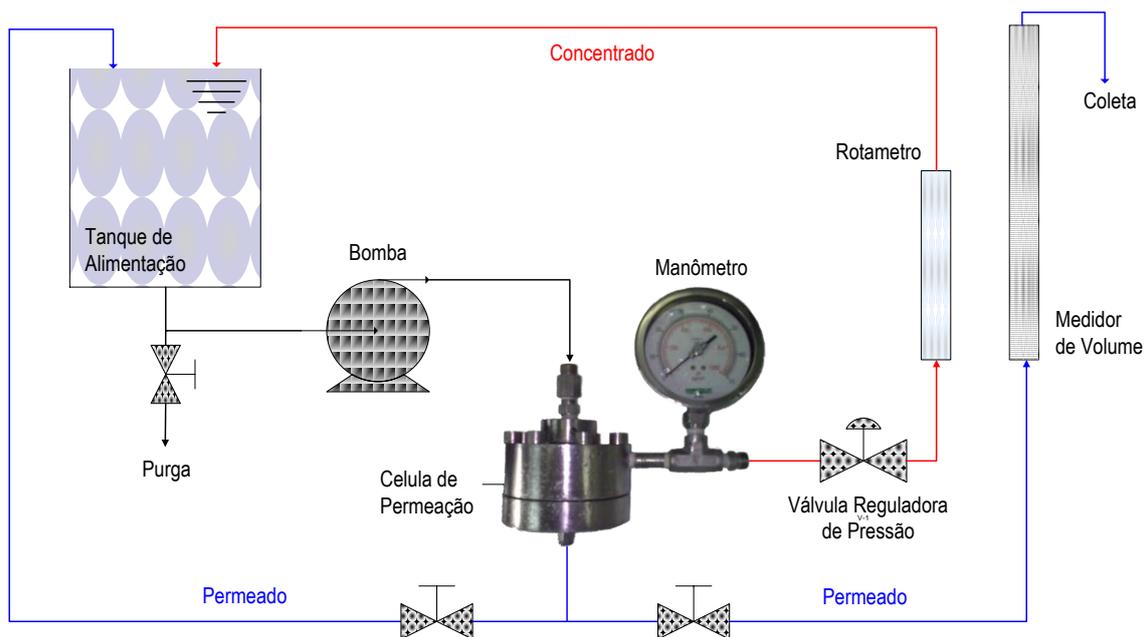


Figura III.20 Representação esquemática do sistema de permeação empregado para a avaliação das propriedades de transporte das membranas planas.

O sistema é operado em fluxo contínuo, com reciclo do permeado e do concentrado, sendo os mesmos pressurizados por uma bomba de diafragma, da marca Hydra-Cell. Devido as pressões relativamente altas, as tubulações e conexões situadas antes da válvula reguladora, eram de aço inoxidável. A mesma válvula permitia ajustar a pressão através da membrana. O resto da tubulação consistia de matéria plástica do tipo poli(etileno) (PolyFlo®) e de silicone.

O tanque de alimentação era preenchido por 4 litros de uma solução de aproximadamente 1 g/L de sulfato de sódio (Na_2SO_4), dissolvido em água destilada, deionizada e microfiltrada a 25°C. Durante os testes, todas as membranas foram submetidas a uma etapa inicial de compactação até a estabilização do fluxo permeado. A pressão de operação situava-se entre 10 e 15 bar. A vazão do permeado era medida com um medidor de volume graduado de 10 mL, com precisão de 0,1 mL. Esses valores permitiram determinar a permeabilidade hidráulica $\text{L/m}^2\cdot\text{h}\cdot\text{bar}$ das diferentes membranas testadas. A rejeição era calculada em função da condutividade da corrente da alimentação e do permeado. O aparelho utilizado para medir a condutividade é da marca Digimed.

III.4.4.2 Sistema de Permeação Aplicado a Fibras Ocas

As membranas do tipo fibras ocas foram também caracterizadas quanto à permeabilidade hidráulica e a rejeição salina (Na_2SO_4). O sistema de permeação utilizado era constituído por módulos em quais, as fibras ocas produzidas foram montadas. As membranas, secas, eram dispostas longitudinalmente em módulos tubulares de CPVC da marca TIGRE®, e fixadas nas suas extremidades com resina epóxi, do tipo Araldite®. O tempo de secagem adequada varia entre 8 e 9 horas ao ar livre. Em seguida, um estilete era utilizado para cortar a cola em excesso nas extremidades dos módulos, obtendo a seção transversal representada na **Figura III.21 (b)**.

Segundo o sentido da permeação, dois tipos de módulos foram preparados, cujo formato permite uma alimentação pelo lúmen das fibras ou pela superfície externa das fibras.

Apesar das etapas de fabricação dos módulos sejam muito similares, é conveniente efetuar alguns ajustes, em particular quando a permeação ocorra de dentro por fora das fibras. Nesse tipo de permeação, observe-se uma tendência da corrente de alimentação percolar diretamente pela seção transversal porosa da fibra (**Figura III.21 (d)**) e, por conseguinte, atingir o lado do permeado, sem ser submetida a etapa seletiva imposta pela camada ativa (pele), situada na parte interna da membrana.

Por isso, é conveniente inserir fibras ocas menores dentro daquelas já montadas no módulo, sem exceder a seção interna delimitada pela cola. As fibras de contorno devem ser selecionadas meticulosamente em função das dimensões das membranas fixas, de forma a ser introduzida com facilidade, sem por tanto ficar soltas. Em seguida, a resina epóxi é cautelosamente depositada próxima a interface de contato (**Figura III.21 (c)**), para fixar-lhas definitivamente ao sistema.

A área total efetiva das membranas naquele tipo de módulo variava entre 21 e 24 cm^2 .

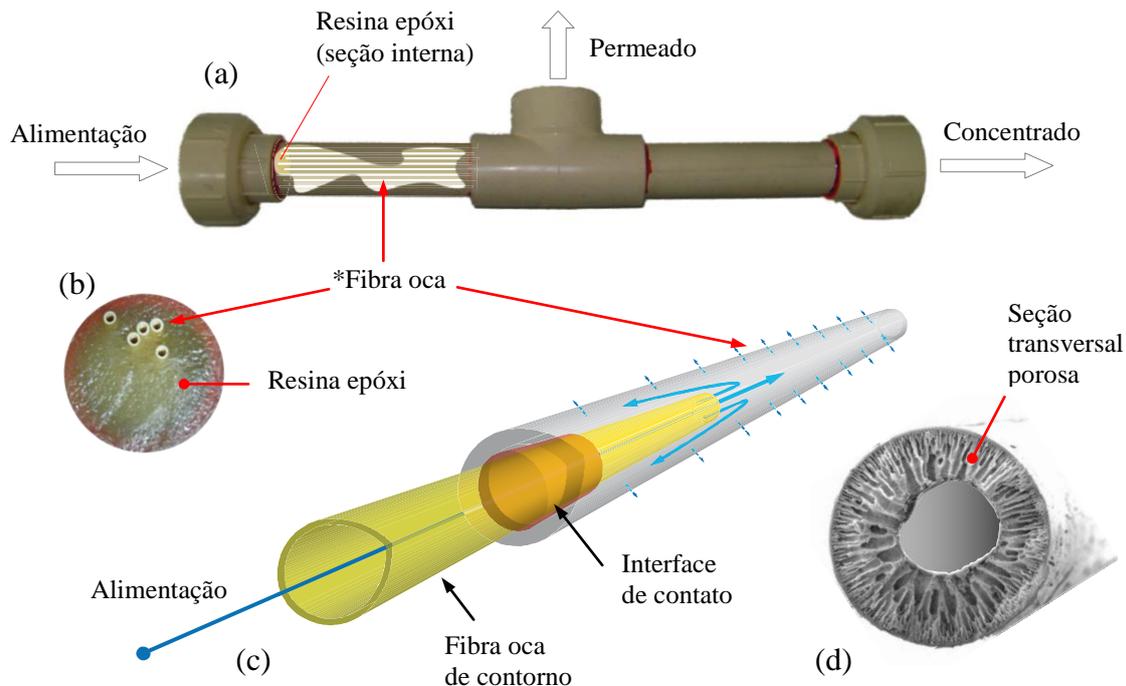


Figura III.21 Representação do tipo de módulo utilizado para a avaliação das propriedades de transporte das membranas do tipo fibras ocas, no caso específico de um processo pressurizado pelo lúmen das membranas (a). Fotografia representativa das seções transversais das extremidades do módulo, mostrando as fibras ocas fixadas por resina epóxi, do tipo Araldite® (b). Representação esquemática da inserção de uma fibra oca menor (c), para contornar o problema de permeação pela seção transversal porosa das fibras ocas montadas no módulo (d).

No caso do outro tipo de módulo, cuja pressão de operação é aplicada na superfície externa das fibras ocas, basta cortar a cola em excesso somente em uma extremidade do módulo, para permitir a coleta do permeado na sua saída.

Em ambos os casos, esses módulos eram conectados no equipamento esquematizado na **Figura III.22**. Todos os testes de permeação eram efetuados à temperatura ambiente (~25°C). Segundo o tipo de permeação, a alimentação era bombeada para dentro dos módulos pelo lúmen ou pela superfície externa das fibras, enquanto o permeado era recolhido pela abertura lateral ou por uma das extremidades do módulo, respectivamente. O sistema era operado em fluxo contínuo, com reciclo do concentrado unicamente, sendo o mesmo pressurizado por uma bomba de diafragma. A válvula reguladora permitia ajustar a pressão através da membrana. A vazão do permeado era

medida com auxílio de uma pipeta de 10 mL, com precisão de 0,1 mL. A pressão de operação situava-se entre 2 e 5 bar no caso da alimentação pelo lúmen e até 10 bar se for pela superfície externa das fibras. A tubulação inteira do sistema era de CPVC.

O sistema era alimentado com uma solução aquosa de aproximadamente 1 g/L de sulfato de sódio (Na_2SO_4), sendo as alíquotas da alimentação e do permeado coletadas regularmente durante o processo. A rejeição foi determinada a partir das medidas de condutividade de Na_2SO_4 nas alíquotas recolhidas, cujos valores foram aplicadas segundo a **Equação II.1**.

Todos os resultados experimentais obtidos durante a caracterização das propriedades de transporte das fibras ocas são apresentados no próximo capítulo.

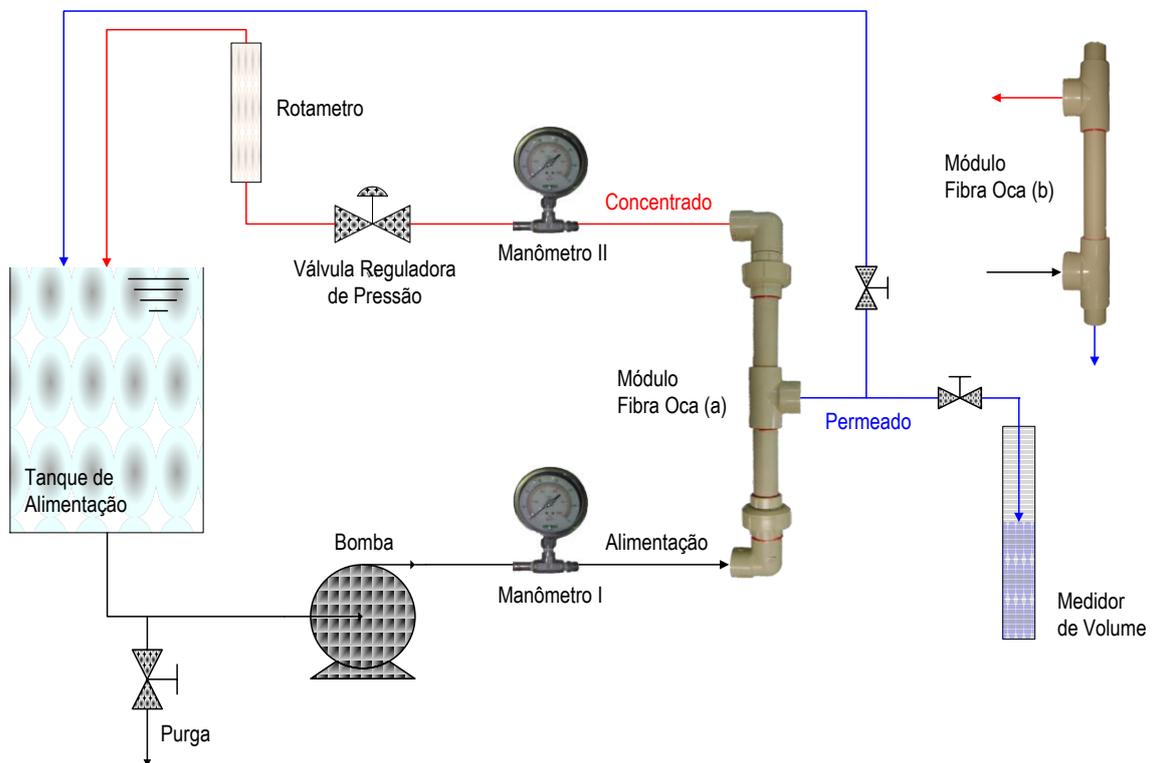


Figura III.22

Representação esquemática do sistema de permeação empregado para a avaliação das propriedades de transporte das membranas do tipo fibras ocas montadas em um módulo cujo formato permite a alimentação pelo lúmen (a) ou pela superfície externa das membranas (b).

IV. Resultados & Discussão

Esse capítulo apresenta os resultados e discussões referentes a caracterização e as propriedades das membranas produzidas por três procedimentos: o preparo de membranas planas e fibras ocas por extrusão simples, incorporando os monômeros envolvidos na síntese da poliamida diretamente na solução polimérica e no banho de precipitação (1); o preparo de fibras ocas por extrusão tripla, empregando uma solução polimérica externa, uma solução aquosa de diamina no primeiro espaço anular e uma solução orgânica com o cloreto ácido como líquido interno (2); o preparo de fibras ocas por extrusão quádrupla, empregando uma solução polimérica no primeiro espaço anular, um líquido interno responsável apenas pela precipitação do suporte, uma solução aquosa de diamina no segundo espaço anular, e a solução orgânica com o cloreto ácido no terceiro espaço anular (3).

IV.1 1º Procedimento

Esse procedimento divide-se em duas partes; o preparo de membranas planas (1) e o preparo de membranas do tipo fibras ocas (2).

IV.1.1 Membranas Planas

Em um primeira etapa, três membranas planas foram preparadas a fim de verificar o efeito do tempo de exposição da solução polimérica ao ambiente, antes da imersão no banho de imersão precipitação. Da mesma forma, estas membranas foram posteriormente empregadas como brancos, a fim de caracterizar e avaliar as membranas produzidas por inversão de fase e polimerização interfacial simultâneas.

Em seguida, seis membranas foram preparadas, incorporando os monômeros envolvidos na síntese da poliamida diretamente na solução polimérica e no banho de precipitação (**Tabela III.1**).

IV.1.1.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Inicialmente investigou-se o efeito do tempo de exposição sobre a morfologia das membranas planas preparadas a partir da solução polimérica PEI/PVP/NMP (15/10/75% m/m). As fotomicrografias são apresentadas na **Figura IV.1**.

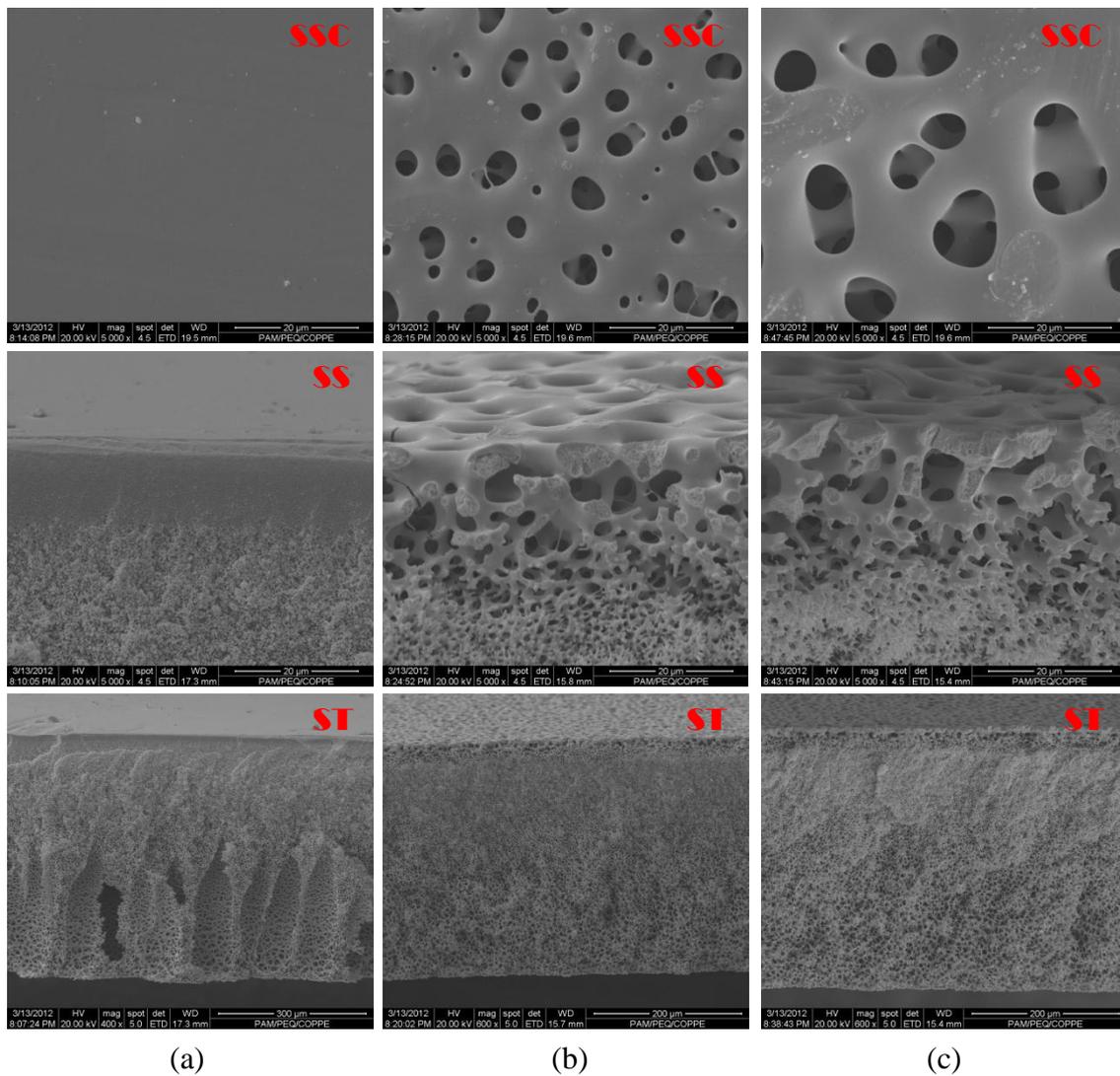


Figura IV.1 Fotomicrografias das superfícies e das seções transversais das membranas planas P_BR1 (a), P_BR2 (b) e P_BR3 (c) cujo tempo de exposição ao ambiente foi 0s, 15s e 30s, respectivamente.

Nas fotomicrografias da **Figura IV.1** pode ser observado um aumento do tamanho dos poros na superfície, proporcional ao tempo de exposição. O NMP, sendo um solvente pouco volátil e higroscópico permite a solução polimérica absorver a água presente no

ambiente. Como a composição da solução polimérica utilizada está próxima da instabilidade, o equilíbrio é prematuramente perturbado, mesmo antes da imersão no banho de precipitação. A camada superficial entra na região metaestável, onde observa-se a nucleação da fase pobre em polímero, cujo tamanho vai crescendo juntamente com a quantidade da água absorvida.

No caso da imersão quase imediata da solução dentro do banho, a saída brusca do solvente para o banho de não-solvente confere ao filme polimérico uma superfície densa. Não foram visíveis poros por microscopia eletrônica. A resistência ao transporte formada na interface retarda a precipitação das camadas inferiores, facilitando o crescimento da fase pobre em polímero e a formação de macrovazios. A interconectividade dos poros observada para todas as membranas, pode estar relacionada ao mecanismo de separação do tipo espinodal [28], típica de soluções contendo o PVP.

Deve ser ressaltado que a técnica por espalhamento de membranas planas, como praticada nesse estudo, nunca evitará a exposição ao ambiente, devido o tempo necessário para espalhar a solução e imergir a placa de vidro no banho, podendo assim provocar a formação de poros pequenos. Além disso, esta técnica pode promover um gradiente de tamanho de poros na superfície, entre a região da solução espalhada inicialmente e a região referente ao final do espalhamento.

A incorporação do cloreto ácido na solução polimérica e da diamina dentro do banho de precipitação não resultou na formação de uma pele de poliamida na superfície da membrana, tanto com a diamina alifática (HMDA) e aromática (MPDA). As fotomicrografias referentes a esses testes são apresentadas nas **Figuras IV.2 e IV.3**.

A reação de policondensação simultânea à precipitação da solução polimérica não foi bem sucedida. A alta miscibilidade do NMP com água, não permite de estabelecer uma interface de reação necessária a formação de uma poliamida de alta massa molar. As reações eventuais somente formaram produtos oligoméricos. O cloreto é transferido para o banho de não solvente com o NMP, hidrolisando rapidamente em meio aquoso, formando um ácido carboxílico. A formação rápida de uma interface, por precipitação da solução polimérica, induzida pela inversão de fase, não promove uma interface adequada para a polimerização interfacial clássica. Além disso, a viscosidade da solução

polimérica reduz a transferência de massa e, por conseguinte, a disponibilidade do cloreto ácido na interface.

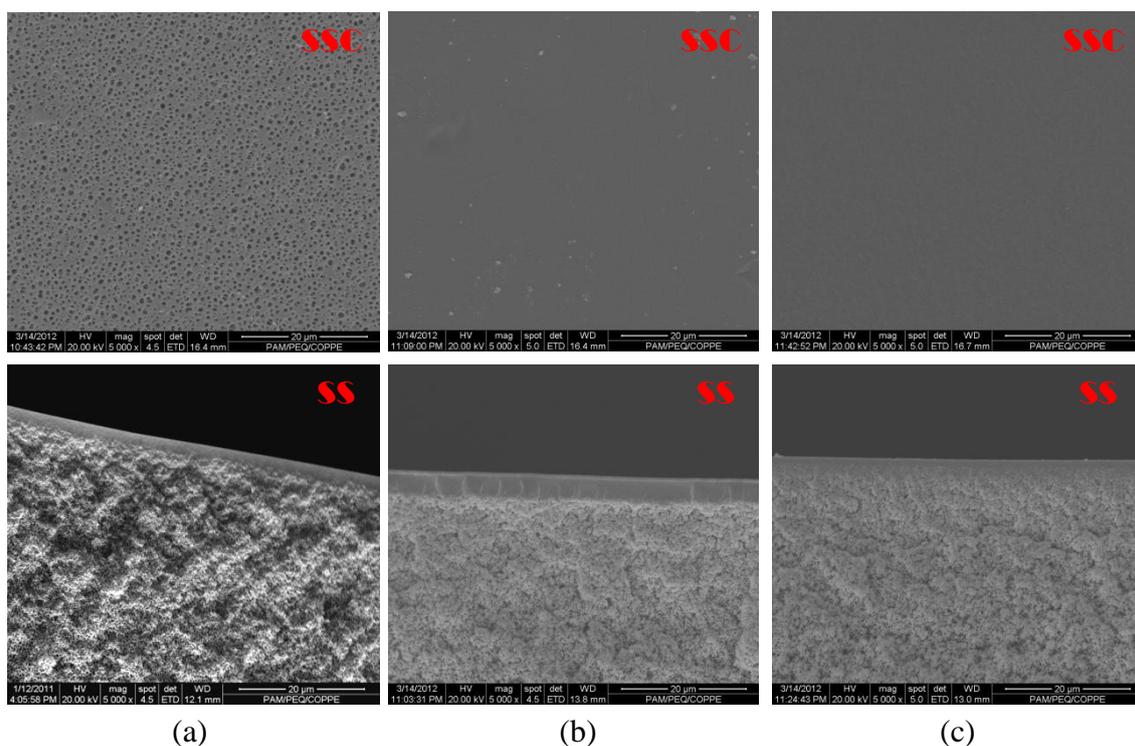


Figura IV.2 Fotomicrografias das superfícies e das seções transversais próximas a superfície superior das membranas planas PH_1 (a), PH_R1 (b) e PH_R2 (c).

Os pequenos poros observáveis na superfície da membrana PH_1 podem ser atribuídos a absorção de água entre o espalhamento e a imersão, conforme explicado anteriormente. Por outro lado, a imersão prolongada de 120 min, utilizada no preparo da membrana PH_R2, também não parece ter tido qualquer impacto, tanto sobre a polimerização esperada, como na morfologia global do filme polimérico. De fato, um tempo prolongado de imersão acentua a hidrólise do cloreto ácido e dificulta a formação da poliamida.

Similar ao observado para a 1,6-hexametilenodiamina (HMDA), o uso da m-fenilenodiamina (MPDA) não possibilitou a formação de uma pele na superfície da membrana. A presença de poros na superfície das membranas PM_R1 e PM_R2, também pode ser atribuída a absorção de água antes da imersão.

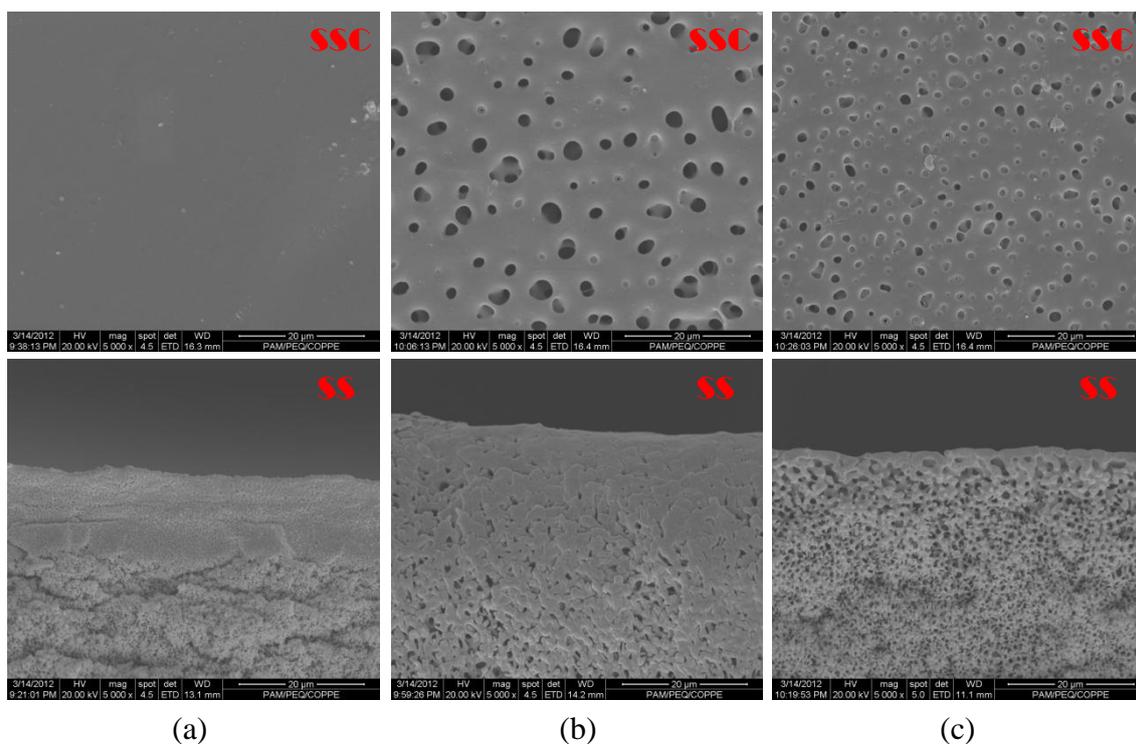


Figura IV.3 Fotomicrografias das superfícies e das seções transversais próximas as superfícies superiores das membranas planas PM₁ (a), PM_{R1} (b) e PM_{R2} (c).

IV.1.1.2 Espectroscopia de Infravermelho (FTIR)

A espectrometria por infravermelho não revelou a presença de uma estrutura contínua densa de poliamida na superfície da membrana, no entanto, revelou a presença moderada de grupos amidas, observados através do pico próximo a 1550 cm^{-1} (**Figuras IV.4 e IV.5**).

Outro aspecto que deve ser considerado é relacionado aos grupos imidas do PEI, que são sensíveis aos agentes nucleofílicos. Assim, banhos constituídos por diaminas dissolvidas na água, representam meios básicos capazes de reagir com os grupos imidas, conduzindo a modificações estruturais do PEI, independentemente da presença do cloreto ácido na solução polimérica, como no caso da membrana PH₁. Os grupos amina aumentam a basicidade do banho (pH~12 em água pura com HMDA (4%*m/m*)), enquanto seu caráter alifático permite a ramificação das cadeias poliméricas entre elas. Portanto, observe-se a diminuição das bandas características em relação a vibração

simétrica e assimétrica da ligação C=O do grupo imida observados a 1777 cm^{-1} e próxima a 1720 cm^{-1} , respectivamente.

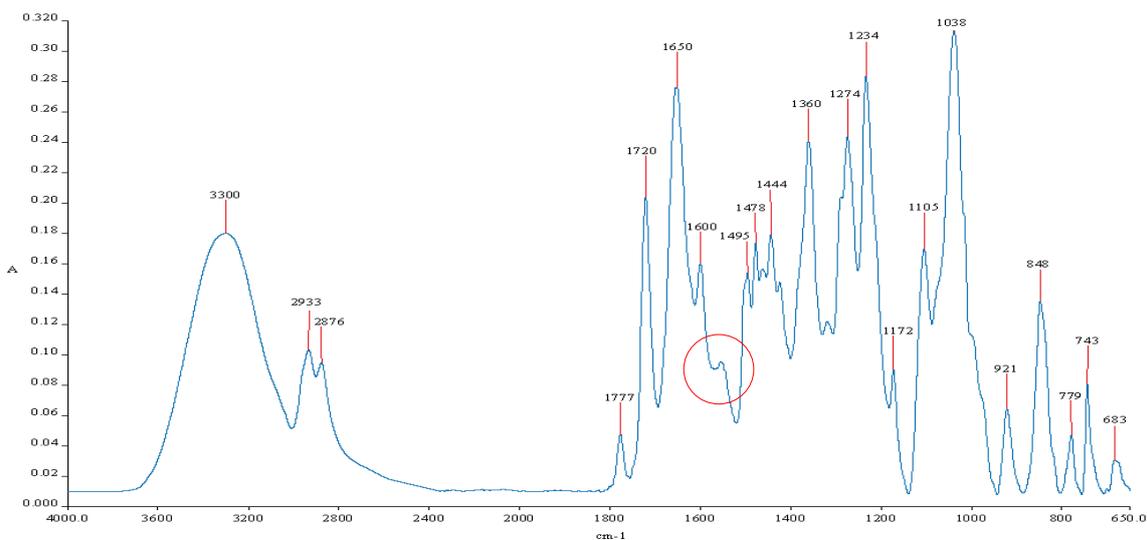


Figura IV.4 Espectroscopia de infravermelho da superfície do filme PH₁.

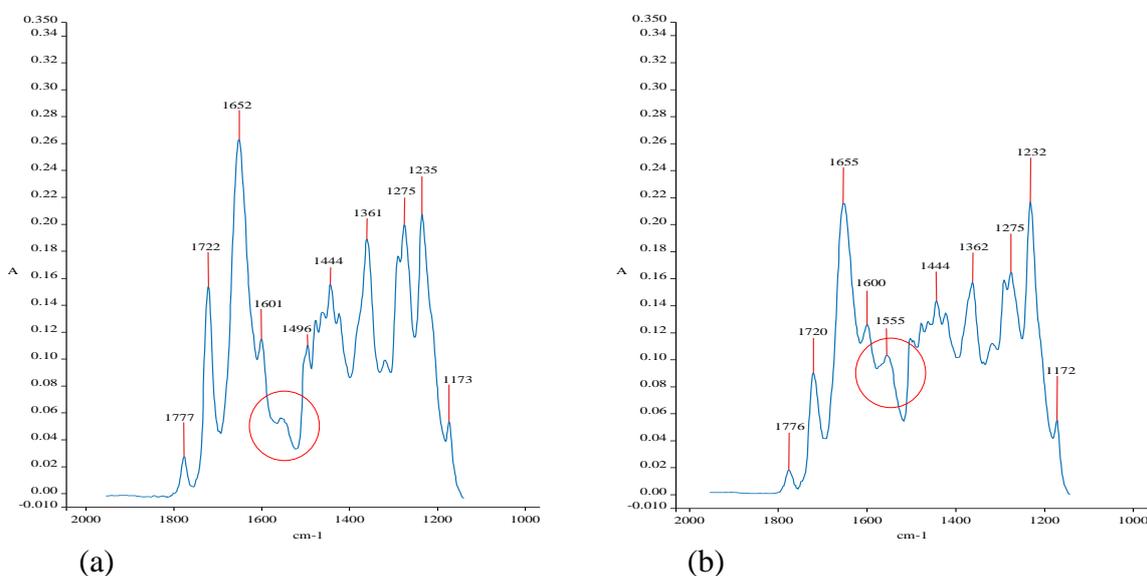


Figura IV.5 Espectroscopia de infravermelho da superfície dos filmes PH_{R1} (a) e PH_{R2} (b).

No caso da membrana PH_{R2}, o tempo de imersão no banho de precipitação de 120 min acentua ainda mais esse efeito. No entanto, a presença de grupos imidas sugere que o grau de reticulação é inferior a 100% e que ainda há cadeias poliméricas intactas na matriz. Todos os tipos de modificações estruturais, como as reações de reticulação e/ou degradação, devido a reação da HMDA com o grupo imida do PEI, são apresentadas nos anexos.

Por outro lado, a análise por espectrometria das membranas obtidas com a adição de MPDA (4%*m/m*) no banho (pH~9.5 em água pura) não revelou a ocorrência de modificações estruturais (**Figuras IV.6 e IV.7**), em relação ao espectro das membranas P_BR1, P_BR2 e P_BR3. Conforme observado anteriormente, o aparecimento da absorbância relativa a banda em 1655 cm^{-1} , referente a vibração da ligação C=O do PVP depende da absorção de água antes da imersão no banho de precipitação (**Item III.4.2**).

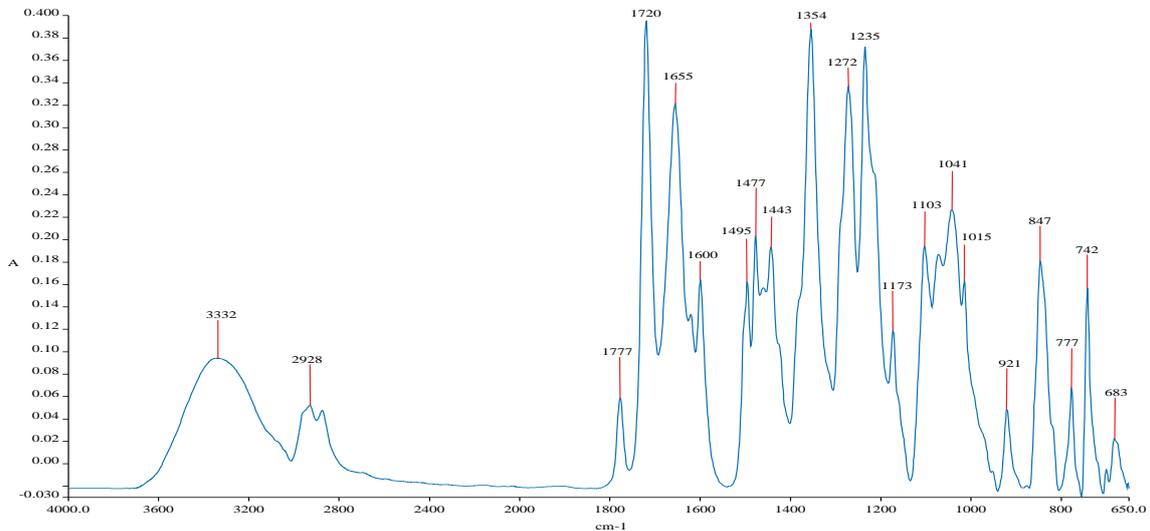


Figura IV.6 Espectroscopia de infravermelho da superfície do filme PM_1.

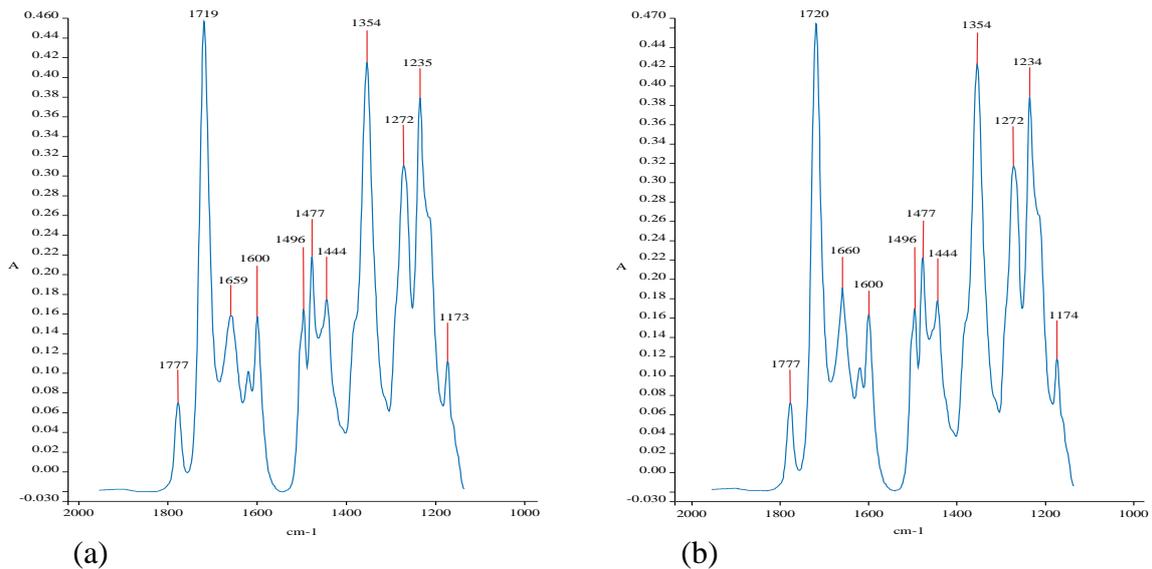


Figura IV.7 Espectroscopia de infravermelho da superfície dos filmes PM_R1 (a) e PM_R2 (b).

IV.1.1.3 Estabilidade ao NMP

Um teste de estabilidade por imersão no NMP durante 24 horas foi efetuado para avaliar a resistência química das membranas produzidas. Os filmes P_BR1, P_BR2, P_BR3, PM_1, PM_R1 e PM_R2 dissolveram rapidamente no meio, como esperado. No entanto, as membranas PH_1, PH_R1 e PH_R2 não dissolveram, como mostrado na **Figura IV.8**.



Figura IV.8 Filme PH_1 imerso no NMP.

O fato do filme PH_1 não ter dissolvido após a imersão no NMP comprova que houve modificações estruturais durante a formação das membranas. Aliás, o grau de reticulação foi avaliado por pesagem, antes e depois do teste de estabilidade ao NMP. Nesse caso, as membranas foram imersas no solvente por 24 horas e lavadas por água microfiltrada, deionizada e desmineralizada em seguida. Essa rotina foi repetida três vezes sequencialmente, com objetivo de reduzir ao máximo a precipitação do PEI não reticulado, preso na matriz polimérica, no momento de enxaguar as membranas.

O grau de ramificação assim avaliado variou entre 60 e 70%, tanto para a membrana PH_R1, como para a PH_R2. Portanto, conclui-se que ocorreu reticulação do sistema, concomitantemente com a precipitação da matriz no banho água/HMDA. As diminuições das bandas referentes aos grupos imidas do PEI, no caso da membrana PH_R2 (**Figura IV.5 (b)**), em relação aos filmes PH_1 e PH_R1, são essencialmente devidas as reações de hidrólise dos grupos imidas submetidos previamente as ataques nucleofílicas (**Figura VII.3**).

A análise por espectrometria efetuada nas membranas após o teste de estabilidade no NMP mostram a maior presença do grupo C-N ($\sim 1545\text{ cm}^{-1}$), referente as ramificações do tipo amida e a diminuição dos picos típicos dos grupos imidas da matriz PEI (1720 e 1777 cm^{-1}). Ressalta-se que as diferenças entre os espectros das membranas PH_1 e PH_R2, ilustrados na **Figura IV.9**, são relativamente pequenas em relação a intensidade destes picos.

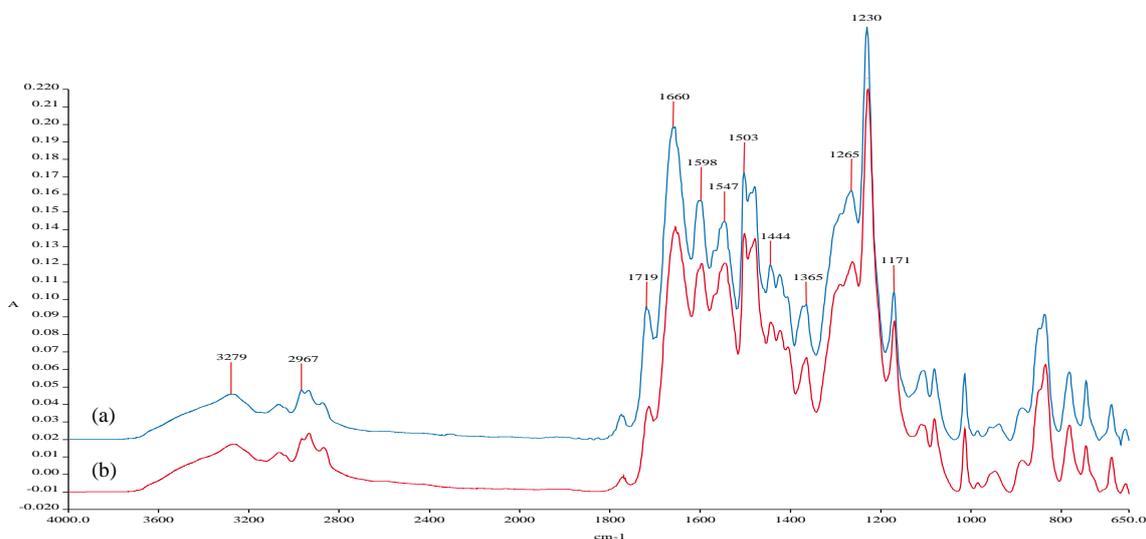


Figura IV.9 Espectroscopia de infravermelho das superfícies dos filmes PH_1 (a) e PH_R2 (b) após imersão no NMP.

IV.1.1.4 Propriedades de Transporte

As membranas produzidas por imersão imediata após o espalhamento da solução, apresentam permeabilidade variando aproximadamente entre 10 e $25\text{ L/h}\cdot\text{m}^2\cdot\text{bar}$, pelo menos aquelas que revelaram uma superfície relativamente densa, como ilustrado nas **Figuras IV.1 (a), IV.2 (b, c) e IV.3 (a)**. A faixa de porosidade daquelas membranas deve aproximar-se da ultrafiltração, enquanto as outras membranas pertencem na faixa da microfiltração, apresentando permeabilidade maior que $100\text{ L/h}\cdot\text{m}^2\cdot\text{bar}$. Obviamente, membranas de UF e MF não permitem segregar os sais dissolvidos na água, como observado durante os testes de rejeição ao Na_2SO_4 , cujos valores de rejeição foram nulos (**Tabela IV.1**)

Tabela IV.1 Resultados dos testes de permeação realizados com as membranas planas produzidas (1g/L Na₂SO₄).

| Membranas planas Ref. | Pressão de operação [bar] | Permeabilidade [L/h·m ² ·bar] | Rejeição [%] |
|-----------------------|---------------------------|--|--------------|
| P_BR1 | 10 | 11 | 0 |
| P_BR2 | NT | NT | NT |
| P_BR3 | 10 | >100 | 0 |
| PH_1 | 10 | >100 | 0 |
| PH_R1 | 10 | 22 | 0 |
| PH_R2 | 10 | 12 | 0 |
| PM_1 | 10 | 20 | 0 |
| PM_R1 | 10 | >100 | 0 |
| PM_R2 | 10 | >100 | 0 |

IV.1.2 Fibras Ocas – Extrusão Simples

Em uma primeira etapa, cinco condições de fiação foram utilizadas para verificar o efeito da variação da vazão da solução polimérica, do tempo de exposição da solução polimérica ao ambiente, definida pelo DEB e pela velocidade de fiação, e da composição do líquido interno sobre a morfologia e as propriedades de transporte. As fibras ocas obtidas foram posteriormente empregadas como referência (brancos) para caracterizar e avaliar as membranas produzidas por inversão de fase e polimerização interfacial simultâneas.

Em seguida, três condições de fiação foram utilizadas, incorporando os monômeros envolvidos na síntese da poliamida diretamente na solução polimérica e no líquido interno. As condições de fiação (vazão, tempo de exposição) e as dimensões das fibras produzidas (diâmetro interno e externo), são apresentadas na **Tabela IV.2**. O tempo de exposição ao ambiente foi calculado a partir da velocidade de fiação e do DEB. A **Tabela III.3** fornece dados complementares em relação as variáveis de síntese (composição do líquido interno, DEB, temperatura do banho externo de precipitação). Os diâmetros externos e internos das fibras são considerados com valores médios.

Como foi constando a existência de reatividade entre o PEI e a diamina alifática (HMDA), para facilitar a caracterização posterior das membranas do tipo fibra ocas, foram realizadas fiações incluindo somente a MPDA ao banho interno.

No caso das fibras FO_R2 e FO_R3 o banho externo de precipitação foi aquecido a 60°C, para investigar o efeito da temperatura sobre o sistema. Além disso, no caso da FO_R3, a composição do líquido interno foi também variada para verificar se a velocidade de precipitação poderia influenciar o comportamento do sistema e, em particular a reatividade dos monômeros.

Tabela IV.2 Condições experimentais referentes ao preparo das fibras ocas por extrusão simples.

| Fibras ocas Ref. | Sol. polimérica Vazão mássica [g/min] | Líq. interno Vazão vol. [ml/min] | Tempo de exposição ao ambiente [s] | Diâmetro externo da fibra [μm] | Diâmetro interno da fibra [μm] |
|------------------|---------------------------------------|----------------------------------|------------------------------------|---|---|
| FO_BR1 | 6,2 | 8 | 2,0 | 1600 | Ind. |
| FO_BR2 | 3,7 | 8 | 2,2 | 1450 | 900 |
| FO_BR3 | 3,7 | 8 | 1,1 | 1400 | Ind. |
| FO_BR4 | 3,7 | 8 | 0,2 | 1450 | Ind. |
| FO_BR5 | 3,7 | 4 | 2,5 | 1200 | 700 |
| FO_R1 | 4,5 | 4 | 2,5 | 1500 | 1000 |
| FO_R2 | 4,5 | 4 | 2,7 | 1450 | 900 |
| FO_R3 | 7,0 | 4 | 2,5 | 1600 | 1000 |

IV.1.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

No caso da extrusão simples, a morfologia das membranas do tipo fibras ocas depende principalmente da composição e viscosidade da solução polimérica, da composição do líquido interno, da temperatura do banho externo de precipitação e da distância entre a extrusora e o banho (DEB). Porém as dimensões das fibras pode ser ajustada só com o controle da vazão destes fluidos, como ilustrado na **Figura IV.10**.

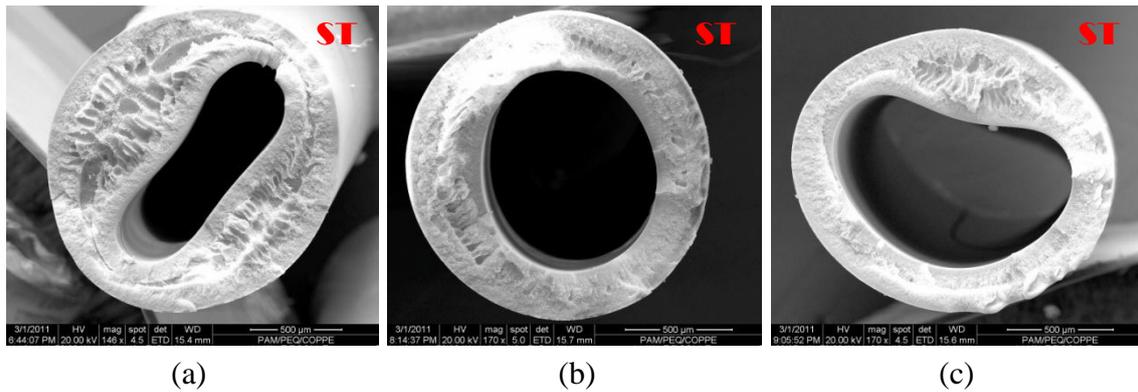


Figura IV.10 Fotomicrografias das seções transversais das fibras ocas FO_BR1 (a), FO_BR2 (b) e FO_BR4 (c).

No caso das fibras FO_BR1 e da FO_BR2 a diminuição da vazão mássica da solução polimérica reduziu o diâmetro externo e possibilitou um perímetro interno mais regular. No caso da fibra FO_BR4, produzida com DEB pequeno, observou-se a deformação do perímetro interno da fibra, o que foi atribuído a competição entre as duas frentes de precipitação da fibra nascente, uma relacionada ao líquido interno e outra devido ao contato com o banho de externo. O congelamento rápido das superfícies externa e interna reduz o tempo de absorção das tensões visco-elásticas relacionadas ao fenômeno de *die-swell*.

A expansão visco-elástica ocorre na saída da extrusora e depende de um conjunto de parâmetros como a viscosidade da solução, a vazão dos fluidos, a velocidade de precipitação da matriz polimérica e a geometria da extrusora [34].

A **Figura IV.11** mostra que, da mesma forma que para as membranas planas, o tempo de exposição ao ambiente, mesmo sendo relativamente pequeno (~ 2 s), é suficiente para obter poros maiores na superfície externa das fibras. Nesse caso, alguns décimos de segundos pode definir entre uma membrana de MF e de UF, em função das características da solução polimérica.

Na **Figura IV.12** pode ser observado a influência da composição do líquido interno sobre a morfologia da superfície interna da membrana. No caso de água pura, a saída brusca do solvente da solução polimérica para o líquido interno, confere a superfície

interna um alto grau de densificação, como ilustrado pelos resultados de rejeição salina, apresentados na seção referente as propriedades de transporte.

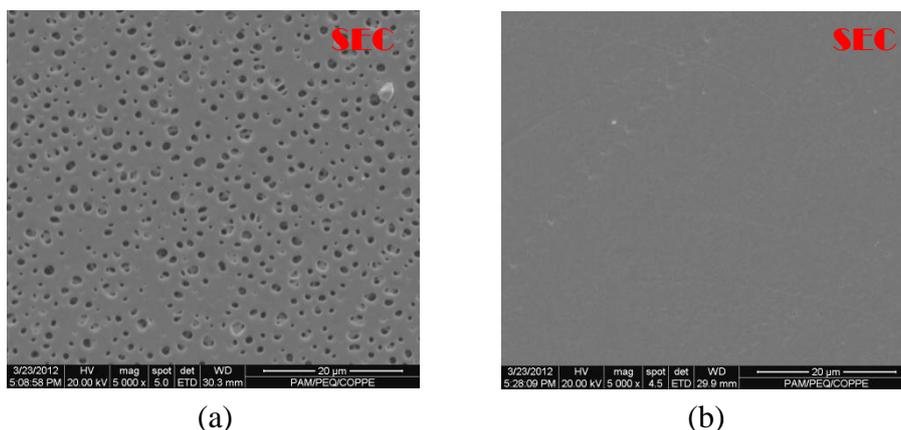


Figura IV.11 Fotomicrografias das superfícies externas das fibras ocas FO_BR2 (a) e FO_BR4 (b).

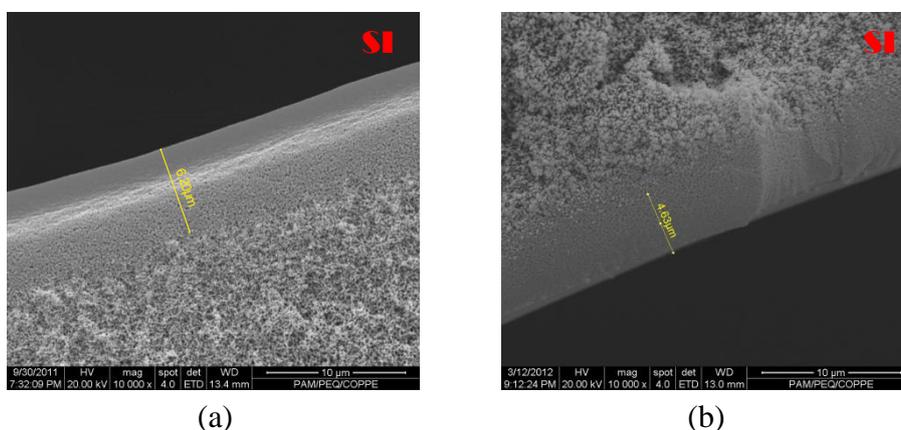


Figura IV.12 Fotomicrografias das seções transversais próximas a superfícies internas das fibras ocas FO_BR2 (a) e FO_BR5 (b).

O uso do líquido interno do tipo H₂O/NMP (1:1) / PVP (10%*m/m*) que apresenta uma viscosidade maior, diminui a diferença de potencial químico entre as fases, reduzindo os fluxos de solvente e não solvente na interface. Portanto, a velocidade de precipitação da solução polimérica, menor, reduz o grau de densificação das camadas próximas a superfície interna da fibra oca, promovendo membranas mais permeáveis, mas menos seletivas.

A **Figura IV.13** apresenta as fotomicrografias das fibras ocas FO_R1, FO_R2 e FO_R3, sintetizadas por incorporação do TCM na solução polimérica e da diamina no líquido interno.

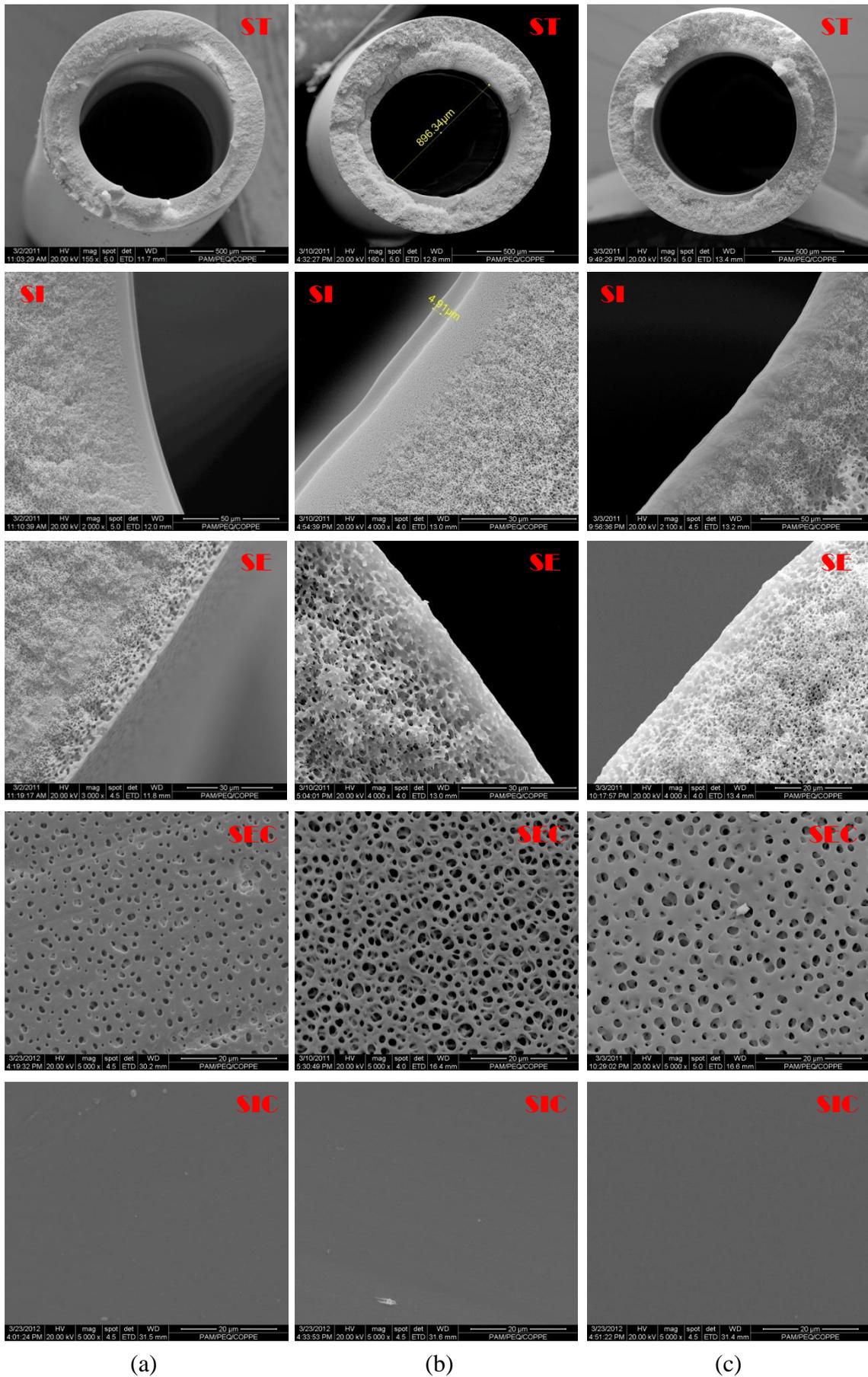


Figura IV.13

Fotomicrografias das fibras FO_R1 (a), FO_R2 (b), FO_R3 (c).

A distância entre o banho de precipitação e a extrusora (DEB) foi mantida constante em 20 cm, com o objetivo de minimizar a influência da frente de precipitação externa sobre a eventual reação de policondensação ocorrendo entre os monômeros na saída da extrusora e para evitar a saída prematura do TCM presente na solução polimérica no banho externo de precipitação.

Da mesma forma que no preparo de membranas planas, esse método não possibilitou uma estrutura contínua e densa de poliamida na superfície interna da membrana. A temperatura do banho e a composição do líquido interno não favoreceram a reação entre os monômeros. No entanto, a produção destas membranas permitiram verificar e reforçar as hipóteses sobre os efeitos observados anteriormente.

As seções transversais próximas as superfícies internas das fibras FO_R1 e FO_R2 apresentam uma camada densificada, de uma espessura próxima a 5 μm , semelhante a uma pele distinta recobrando a matriz porosa. Apesar de ser igualmente densa, a superfície da fibra FO_R3 não revela uma camada tão definida em relação ao suporte.

A temperatura do banho, próxima a 60°C, confere um ambiente mais úmido na vizinhança da extrusora, devido a maior presença de vapor de água. Esta condição favorece a absorção da água na superfície externa da fibra, aumentando conseqüentemente a sua porosidade, particularmente no caso da fibra FO_R2.

IV.1.2.2 Espectroscopia de Infravermelho (FTIR)

No caso da superfície externa da fibra oca FO_BR2, observe-se uma diminuição do pico presente a 1655 cm^{-1} , referente a vibração da ligação C=O do anel cíclico do PVP (**Figura IV.14**). O tempo de exposição ao ambiente, aproximadamente 2 segundos, é suficiente para gerar uma estrutura bastante porosa, facilitando a saída do PVP no banho de precipitação e reduzindo a intensidade relativa dos grupos funcionais no espectro do infravermelho. Por outro lado, a fibra FO_BR4 apresenta estes picos mais evidenciados (**Figura IV.15**), devido a imersão quase instantânea da fibra nascente no banho externo de precipitação.

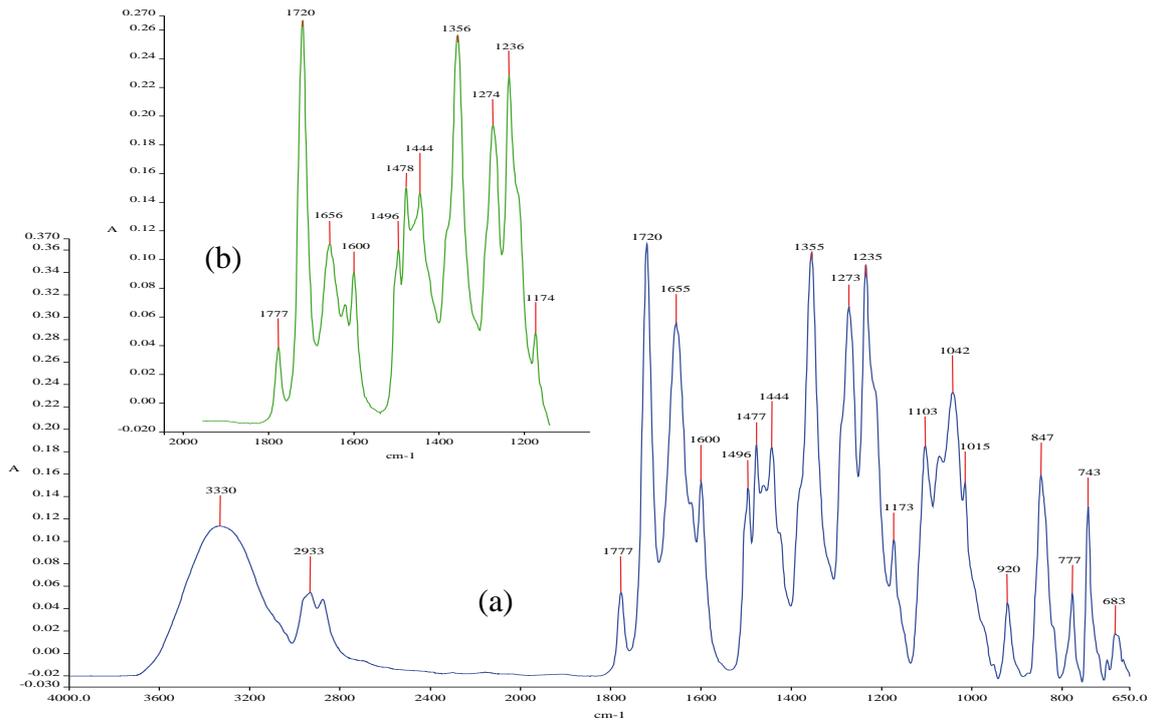


Figura IV.14 Espectroscopia de infravermelho da superfície interna (a) e externa (b) da fibra oca FO_BR2.

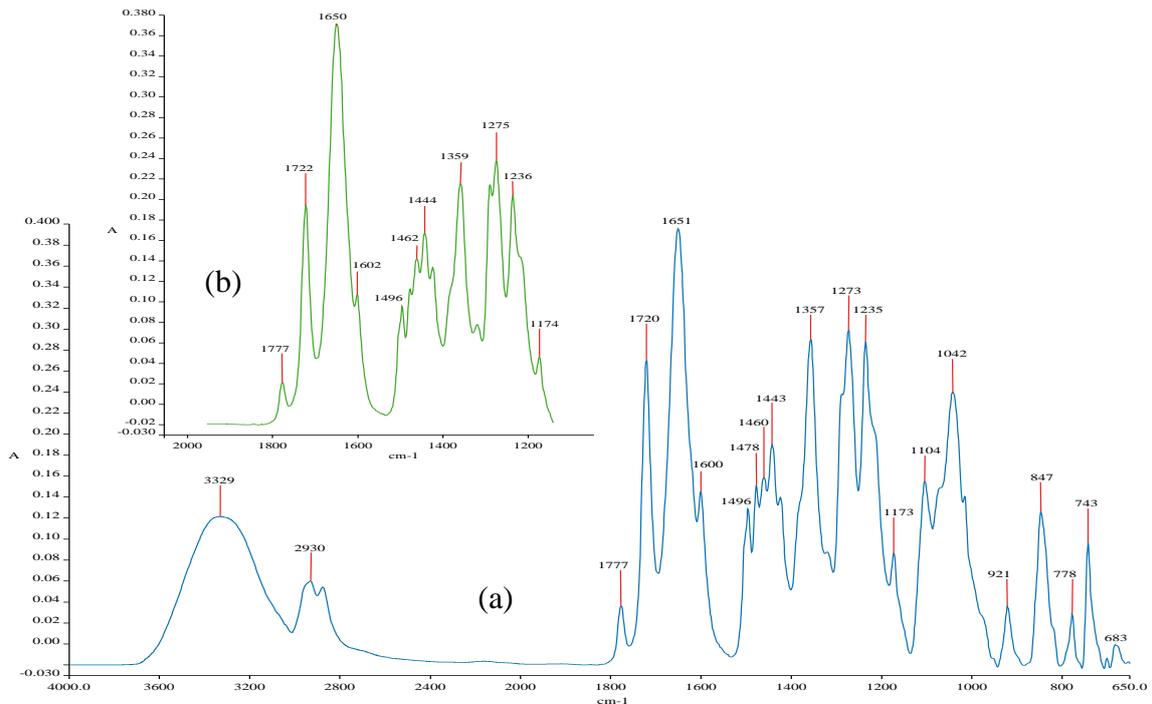


Figura IV.15 Espectroscopia de infravermelho da superfície interna (a) e externa (b) da fibra oca FO_BR4.

No caso das fibras FO_R1, FO_R2 e FO_R3, cujos espectros obtidos são apresentados nas **Figuras IV.16** e **IV.17**, não observou-se a presença de poliamida, cuja ligação C-N apresenta absorção entre 1450 e 1555 cm^{-1} . A principal diferença é a variação da banda presente em 1650 cm^{-1} , como ilustrado na **Figura IV.16**.

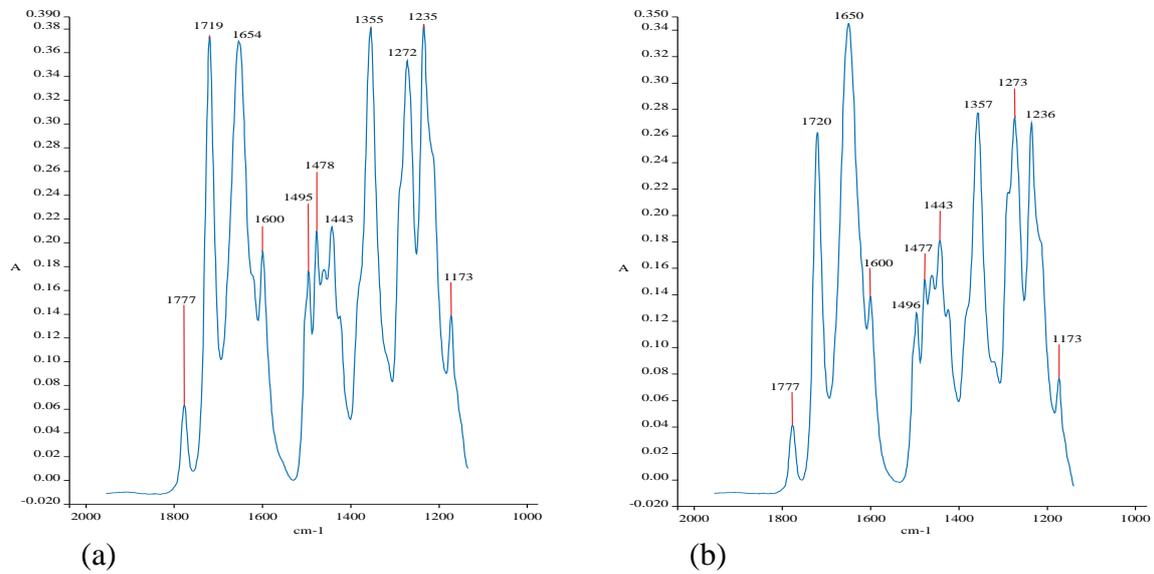


Figura IV.16 Espectroscopia de infravermelho da superfície interna das fibras ocas FO_R1 (a) e FO_R3 (b).

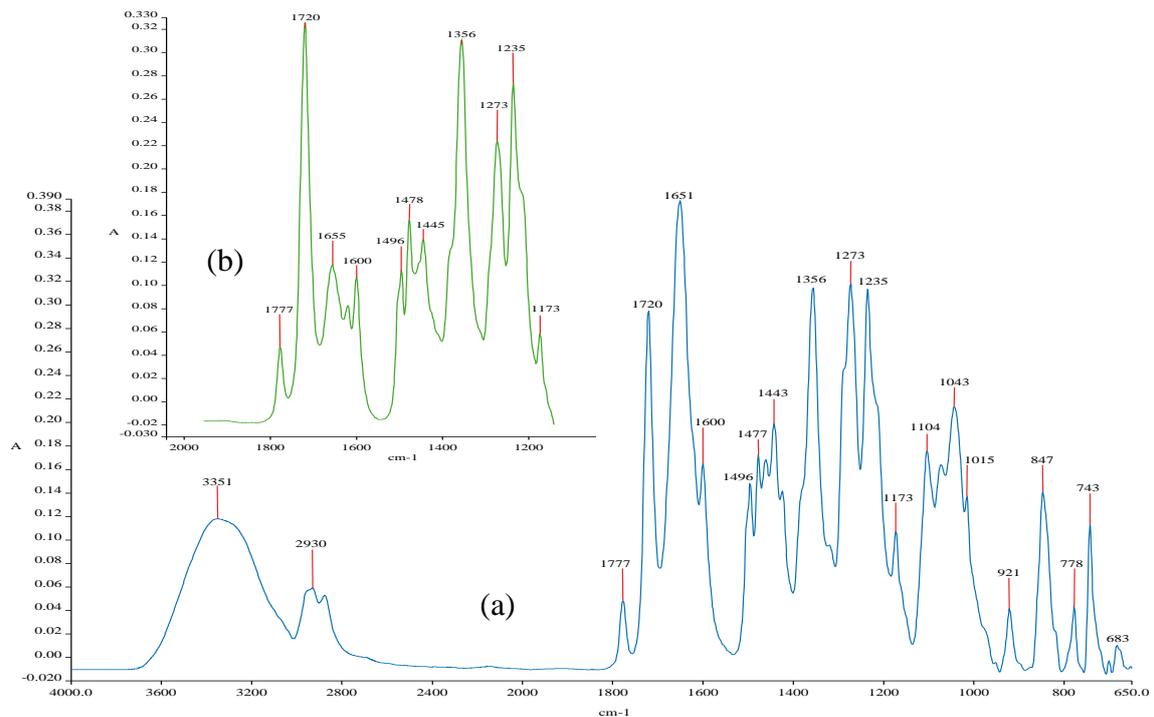


Figura IV.17 Espectroscopia de infravermelho da superfície interna (a) e externa (b) da fibra oca FO_R2.

IV.1.2.3 Estabilidade ao NMP

Ao contrário dos testes efetuados sobre as membranas planas, as fibras ocas obtidas por extrusão simples, incorporando o MPDA no líquido interno, não dissolveram completamente no NMP. Surpreendentemente, após a imersão em NMP, a fibra vira em uma substância translúcida do tipo gel, mantendo a sua geometria tubular, como ilustrado na **Figura IV.18**. Esse fenômeno deve ser inerente a dinâmica do processo de fiação. Uma hipótese é a orientação longitudinal das cadeias poliméricas próximas a interface com o líquido interno devido a tensão de cisalhamento na saída da extrusora. De certa forma esse alinhamento pode estar facilitando a reação com MPDA, reticulando a matriz polimérica do complexo PEI/PVP.



Figura IV.18 Fibras ocas FO_R1, FO_R2 e FO_R3 imersas no NMP.

A consistência é tão gelatinosa que o manuseio e a avaliação do grau de reticulação não pôde ser feita de forma correta. No entanto, foi possível lavar e secar uma quantidade suficiente para possibilitar obter o seu espectro no infravermelho, como apresentado na **Figura IV.19**.

A análise do espectro obtido no infravermelho revela uma substância constituída em maioria por grupo $R_1-C=O$, do tipo aldeído, típico do PVP, enquanto a presença de grupos relativos ao PEI é quase nula. A banda larga próxima a 3400 cm^{-1} refere-se, principalmente, a ligações de hidrogênio e para as fibras ocas apresenta maior intensidade do que a observada para as membranas planas (**Figura IV.9**) que foram

preparadas por imersão em um banho contendo HMDA e expostas ao NMP. Essa observação é difícil de ser explicada, pois somente as ligações covalentes podem manter uma estrutura intacta em um solvente forte.

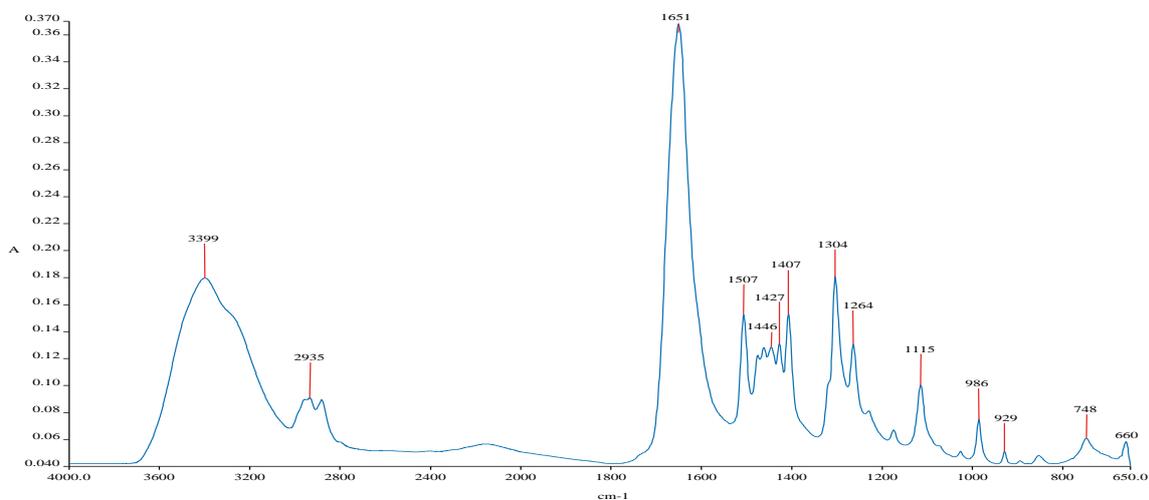


Figura IV.19 Espectroscopia de infravermelho da fibra oca FO_R3, após imersão em NMP.

IV.1.2.4 Propriedades de Transporte

A rejeição salina e a permeabilidade hidráulica das fibras ocas preparadas por extrusão simples são apresentadas na **Figura IV.20**. As fibras FO_BR2 e FO_BR5 foram preparadas utilizando água ou uma solução de H₂O/NMP(1:1) / PVP (10% m/m) como líquido interno, respectivamente. Conforme observado anteriormente, a densificação da superfície interna das fibras formadas a partir do sistema PEI/PVP/NMP (15/10/75% m/m) depende fortemente da velocidade de precipitação da matriz polimérica. Por exemplo, o uso de água como líquido interno intensifica a transferência de massa com a solução e permite a obtenção de uma camada interna cujas propriedades de transporte aproximam-se das membranas de nanofiltração. Assim, a rejeição da fibra FO_BR2 ao Na₂SO₄ foi 18%, enquanto a sua permeabilidade hidráulica atingiu quase 20 L/h·m²·bar. Já a fibra FO_BR5 não apresentou rejeição salina, mas exibiu uma permeabilidade perto de 40 L/h·m²·bar.

Por outro lado, as fibras FO_R1, FO_R2 e FO_R3, preparadas com adição dos monômeros na solução polimérica e no líquido interno apresentaram pouca diferença na

permeabilidade e rejeição, mesmo sintetizadas com líquidos internos diferentes e/ou com aquecimento do banho externo de precipitação.

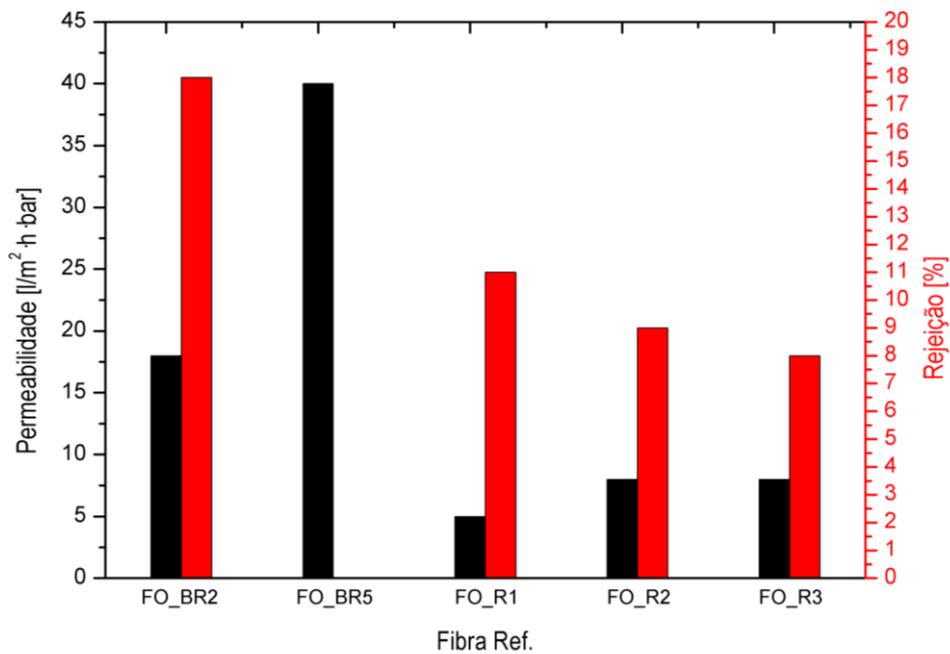


Figura IV.20 Permeabilidade e rejeição das membranas do tipo fibras ocas produzidas por extrusão simples, com e sem adição dos monômeros no banho interno e na solução polimérica (5bar, 1g/L Na₂SO₄).

IV.2 2º Procedimento – Extrusão Tripla

O segundo procedimento investiga o preparo de membranas do tipo fibras ocas compostas por inversão de fases e polimerização interfacial simultâneas, utilizando dois líquidos imiscíveis contendo os monômeros envolvidos na síntese da poliamida, através do processo de extrusão tripla (**Item III.3.2**).

Nesse procedimento a formação da pele ocorre imediatamente na saída da extrusora, concomitantemente com a precipitação do suporte. Procura-se, desta forma, reproduzir e adaptar a característica de continuidade peculiar a polimerização interfacial (**Figura II.25**) ao processo de fiação.

No entanto, o conjunto de variáveis envolvidas nessa técnica inovadora, torna o processo extremamente complexo e sensível as condições de operação. O principal desafio dessa técnica é a adesão da pele sobre a fibra nascente, ao contrário da polimerização *in situ*, que ocorre diretamente sobre um suporte poroso já precipitado e saturado com a fase aquosa de diamina.

Neste sentido, a solução aquosa cumpre uma dupla função como interface reacional da policondensação e por outro lado, como banho interno de precipitação para a formação do suporte. A composição da solução aquosa é justamente uma das principais variáveis que foi investigada nesse trabalho.

Ao contrário do primeiro procedimento, essa técnica necessita também um maior controle das velocidades de escoamento dos fluidos na extrusora para evitar tensões excessivas no interior da fibra nascente, prejudicando a estabilidade do sistema e provocando deformações morfológicas irreversíveis, como apresentado na **Figura IV.21**.

A geometria das extrusoras empregadas revela-se também um parâmetro predominante, como as dimensões do primeiro espaço anular pelo qual esco a solução aquosa. Quanto mais estreito é o canal anular, mais próxima fica a interface responsável pela polimerização interfacial da fibra nascente.

Além da extrusora tripla clássica, o segundo procedimento investigou também o uso de uma extrusora tripla, cuja agulha é mais longa em relação a saída dos canais anulares, atrasando o contato da solução orgânica com a solução aquosa. Dessa forma, a precipitação do suporte precede a polimerização interfacial. Como os fenômenos envolvidos ocorrem de forma muito rápida, admite-se que uma diferença de 1mm em relação ao tamanho da agulha já deve promover os efeitos esperados.

A **Tabela IV.3** apresenta as condições experimentais utilizadas. O tempo de exposição ao ambiente foi calculado a partir da velocidade de fiação e do DEB. A **Tabela III.3** fornece dados complementares em relação as variáveis de síntese (composição do líquido interno, DEB, temperatura do banho externo de precipitação). Os diâmetros externos e internos das fibras são valores médios.

Tabela IV.3 Condições experimentais referentes ao preparo das fibras ocas por extrusão tripla.

| Fibras ocas Ref. | Sol. polimérica Vazão mássica / Velocidade [g/min] / [mm/s] | Sol. orgânica Vazão vol. / Velocidade [ml/min] / [mm/s] | Sol. aquosa Vazão vol. / Velocidade [ml/min] / [mm/s] | Tempo de exposição ao ar [s] | Diâmetro externo da fibra [µm] | Diâmetro interno da fibra [µm] |
|------------------|--|--|--|------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|
| FOT_IP1 | 7,5 / 40 | 3,7 / 230 | 7,5 / 170 | 6,8 | 2150 | 1600 |
| FOT_IP2 | 7,5 / 40 | 3,6 / 220 | 5,2 / 120 | 7,4 | 2050 | 1450 |
| FOT_IP3 | 6,8 / 35 | 2,9 / 180 | 3,5 / 80 | 8,7 | 1950 | 1400 |
| FOT_IP4 | 6,8 / 35 | 2,9 / 180 | 3,5 / 80 | 8,5 | 2100 | ind. |
| FOA_IP1 | 6,8 / 65 | 3,3 / 680 | 5,2 / 360 | 6,5 | 1950 | 1250 |
| FOA_IP2 | 6,8 / 65 | 3,3 / 680 | 5,2 / 360 | 6,6 | 2050 | ind. |
| FOA_IP3 | 7,5 / 72 | 2,9 / 610 | 3,5 / 250 | 6,1 | 1900 | 1350 |
| FOA_IP4 | 7,5 / 72 | 2,1 / 440 | 2,9 / 200 | 6,2 | 1800 | 1150 |

IV.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

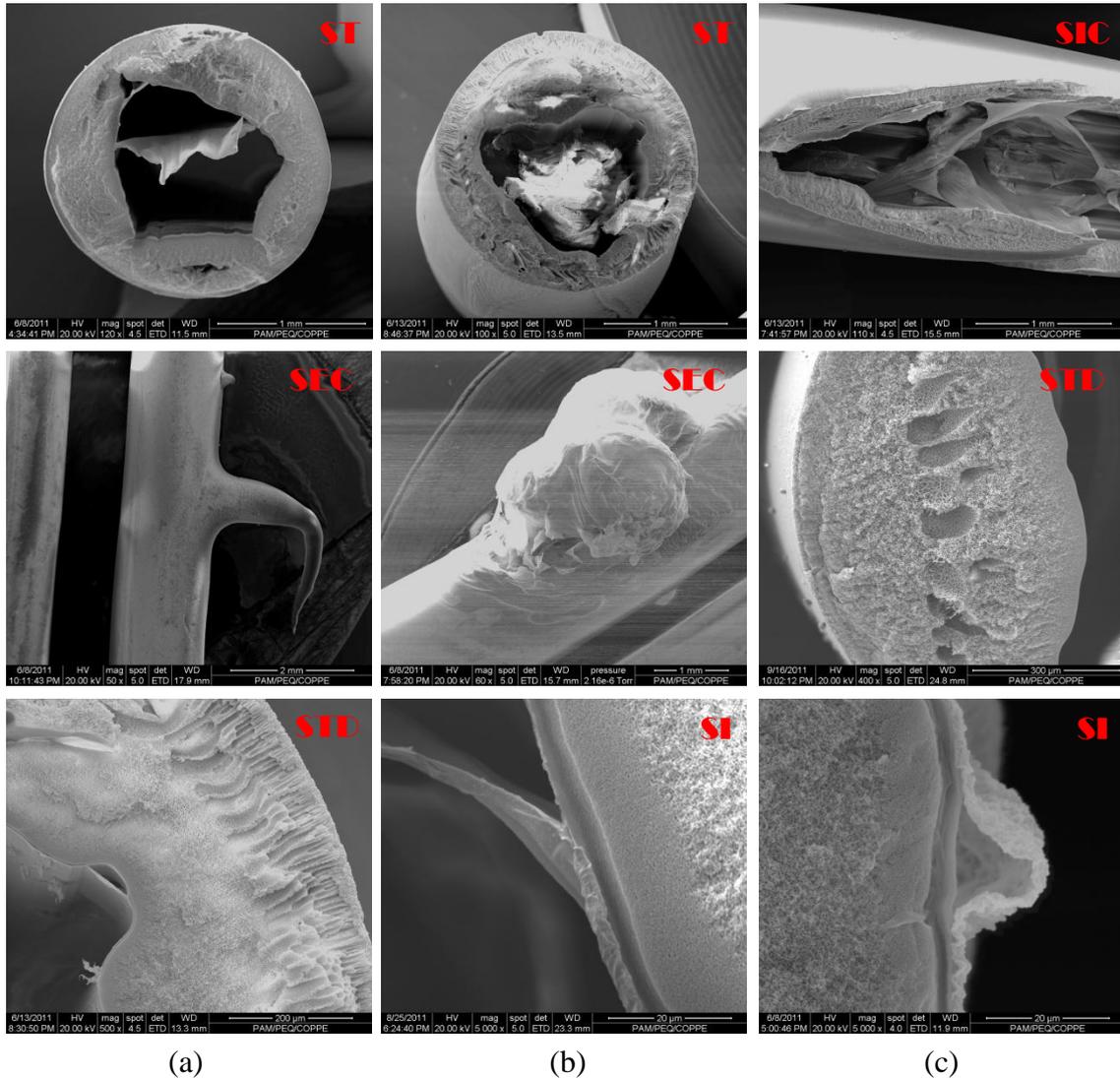


Figura IV.21 Fotomicrografias de fibras ocas testes que apresentam defeitos típicos, ocasionados pela técnica de extrusão tripla por polimerização interfacial e inversão de fase simultâneas.

A **Figura IV.21** apresenta os defeitos típicos ocasionados pela técnica de extrusão tripla por polimerização interfacial e inversão de fase simultâneas. Em particular, quando as vazões das soluções aquosa e orgânica não forem ajustadas de forma adequada. No caso de vazões excessivamente altas, observa-se a formação caótica de poliamida dentro da fibra (**Figura IV.21 (b-ST)** e **(c-SIC)**) ou deformações internas induzidas pelo fenômeno de expansão visco-elástica (*die-swell*).

As fotomicrografias (**Figura IV.21 (a-SEC)** e **(b-SEC)**) ilustram a formação de apêndices, provocados por tensões internas a membrana, induzidas pela imiscibilidade entre a solução aquosa e orgânica. Nesse tipo de situação, a pressão interna exercida pelo n-hexano sobre as paredes da fibra nascente é intensa e rompe a matriz, provocando deformações irreversíveis na membrana. Em casos extremos, a fibra explode literalmente, deixando a solução orgânica escapar bruscamente.

As fotomicrografias das fibras obtidas exibem problemas recorrentes de adesão da pele sobre o suporte, ocasionados por irregularidade morfológicas ou, mais frequentemente, pela formação de uma pele parcialmente solta dentro da fibra (**Figura IV.21 (a-STD)**, **(b-SI)** e **(c-SI)**).

Para avaliar o efeito da composição da solução aquosa sobre o processo é necessário manter todas as outras variáveis constantes, no entanto, a estabilidade da condição de fiação não depende somente de uma condição, mas de um conjunto de parâmetros, que impõe certas restrições.

Procurou-se manter uma razão constante entre as velocidades de escoamento das soluções aquosa e orgânica (K_{vel}), mas foi necessário ajustar as vazões experimentalmente em função da estabilidade do sistema, de forma a obter fibras ocas reprodutíveis e processáveis. O valor médio de K_{vel} aproxima-se de 2 (**Tabela IV.3**), exceto para o preparo da fibra FOT_IP1, cuja razão foi levemente inferior.

Portanto, admite-se que: A velocidade da solução aquosa deve ser pequena, com o objetivo de reduzir o tempo de interpenetração com a solução polimérica (1); a velocidade da solução polimérica deve ser inferior a da solução aquosa (2); a velocidade da solução orgânica deve ser igual ou maior a da solução aquosa (3).

$$\vec{V}_{Sol.orgânica} \geq \vec{V}_{Sol.aquosa} > \vec{V}_{Sol.polimérica} \quad (IV.1)$$

Essas condições limitam o grau de liberdade do processo e precisam sempre ser ajustadas em função da estabilidade global do sistema. O maior desafio desta técnica

inovadora é encontrar as condições de fiação adequadas para que o mecanismo de inversão de fase sincroniza-se a formação da pele por polimerização interfacial.

No caso da fibra FOT_IP1, as condições de fiação não permitiram a obtenção de uma estrutura composta. A superfície interna é quase isenta de poliamida (**Figura IV.22**) sendo possível observar somente alguns traços espalhados sob a forma de pequenos aglomerados mais ou menos densos (**Figura IV.22 (c)-SIC, (b)-SI e (c)-SI**). Por outro lado, a superfície externa apresenta uma estrutura altamente porosa, como esperado para fibras preparadas com DEB de 50 cm (**Figura IV.22 (b)-SE e (c)-SEC**).

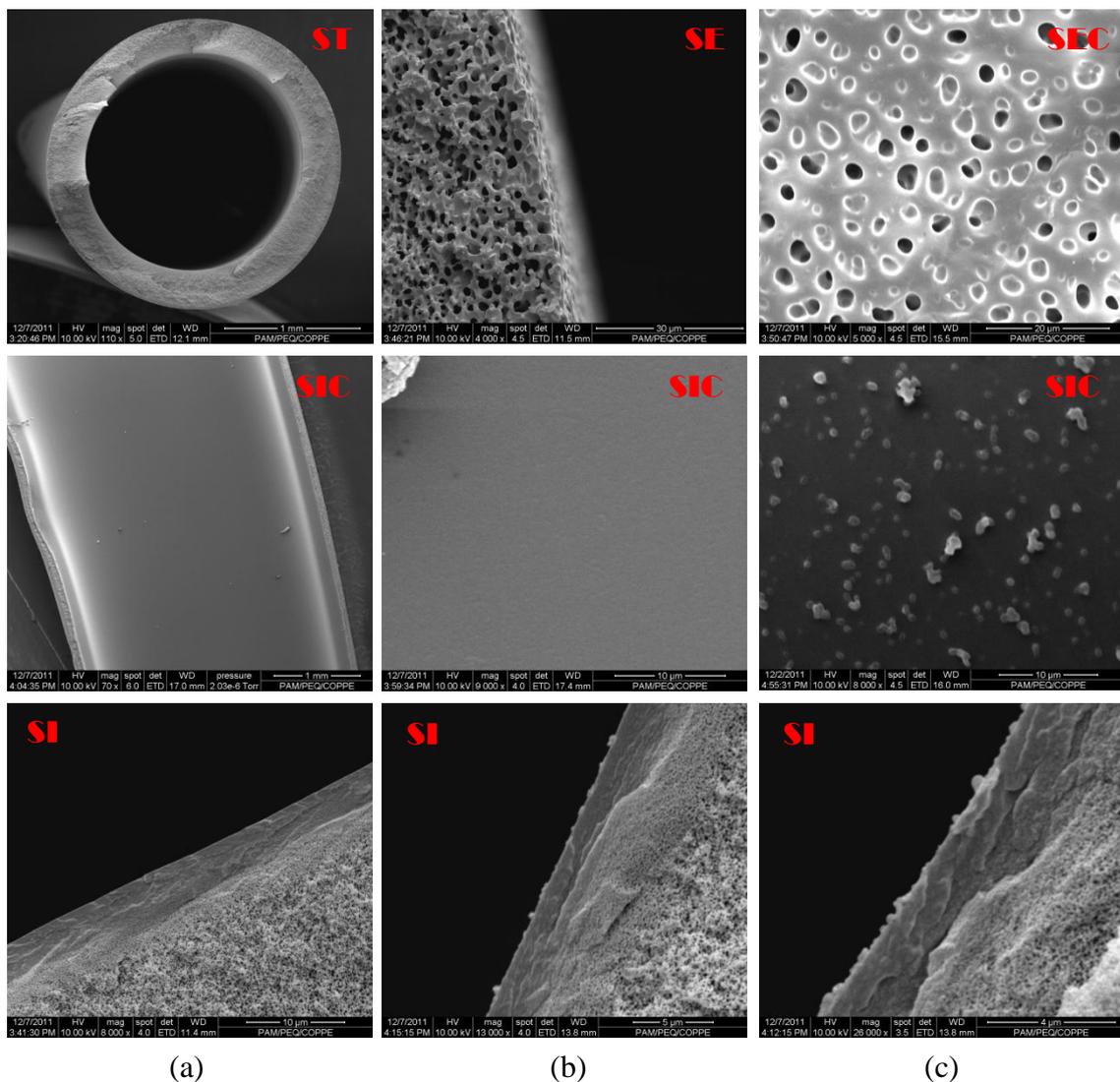


Figura IV.22 Fotomicrografias da fibra oca FOT_IP1.

A **Figura IV.23** mostra as fotomicrografias da fibra FOT_IP2, que exhibe o problema de falta de adesão da pele em relação ao suporte. A razão K_{vel} aumentou em relação ao preparo de FOT_IP1. Nesse caso, as condições de fiação empregadas, apesar terem possibilitado a formação de uma pele contínua, não permitiram a adesão da película de poliamida a superfície interna da fibra.

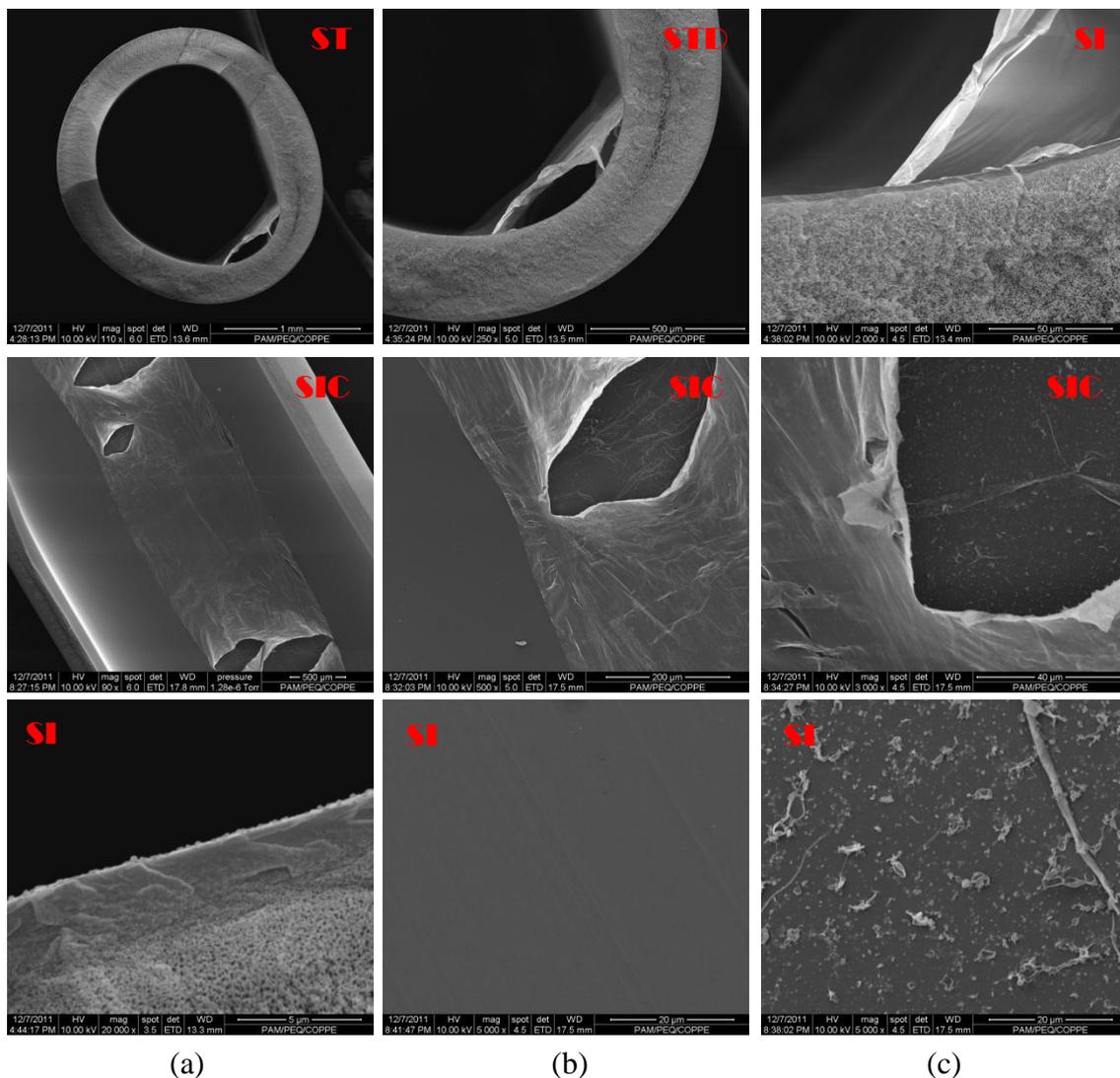


Figura IV.23 Fotomicrografias da fibra oca FOT_IP2.

A fibra FOT_IP3 apresenta o mesmo comportamento observado para a FOT_IP2, ou seja, falta de adesão da pele ao suporte. A espessura da pele ficou entre 500 e 700 nm, aproximadamente, como indicado na **Figura IV.24 (c-SI)**. As fotomicrografias na **Figura IV.24 (a)-SI** e **(b)-SI** mostram a diferença entre a superfície interna livre de pele e as zonas compostas.

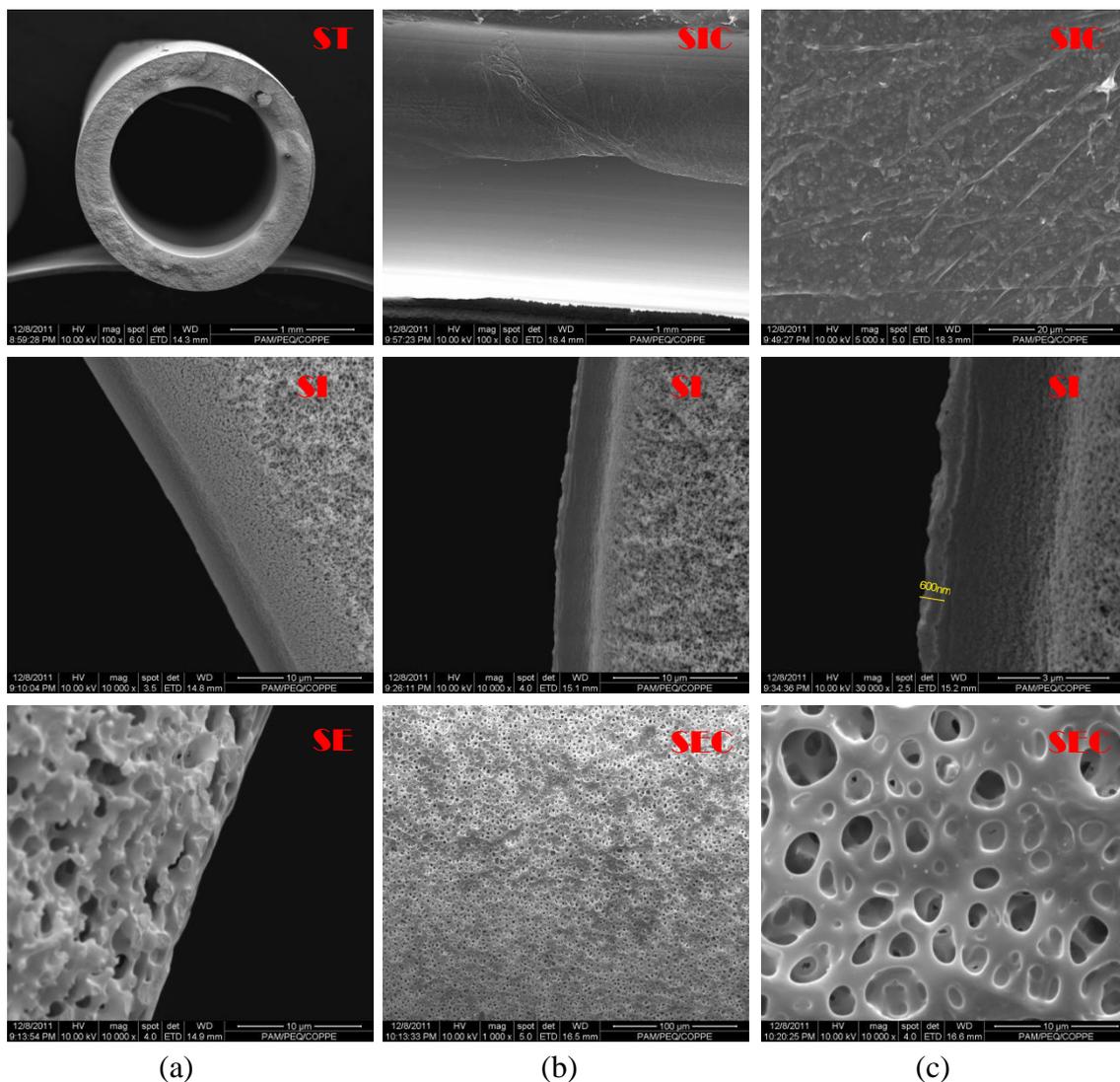


Figura IV.24 Fotomicrografias da fibra oca FOT_IP3.

As condições de síntese adequadas para a obtenção da estabilidade durante a fiação correspondem a um K_{vel} superior a 2. Conforme pode ser observando na **Figura IV.24**, a fibra é simétrica e regular. A superfície externa é constituída de poros grandes que podem atingir 7 μm de diâmetro (**Figura IV.24 (c)-SEC**).

A fibra FOT_IP4 foi preparada exatamente nas mesmas condições que a FOT_IP3 ($K_{vel} = 2,3$). Em ambos os casos a vazão da solução aquosa era menor do que a utilizada no preparo das fibras FOT_IP1 e FOT_IP2. A redução da vazão da solução aquosa diminui a quantidade de não solvente em relação a solução polimérica e, conseqüentemente, o tempo de transferência de massa para que haja interpenetração das soluções, facilitando o encontro entre o suporte e a película da poliamida nascente. Na **Figura IV.25 (a-ST)** pode-se observar que a pele recobre quase integralmente a superfície interna da fibra.

O perfil da poliamida é mais irregular e ondulado que a da fibra FOT_IP3. Sua espessura varia entre 300 nm e 1 µm. Essa diferença morfológica pode ser atribuída a presença de NMP na solução aquosa, que diminui a tensão interfacial com a solução orgânica (**Tabela VII.3**). Este efeito, provavelmente, facilita a difusão da diamina através da película crescente de poliamida na interface, aumentando a espessura média e resistência mecânica da camada ativa, reduzindo a probabilidade de aparição de defeitos.

É importante ressaltar que a solução orgânica permanece no lúmen da fibra por um tempo prolongado, mesmo depois da remoção do banho externo de precipitação. Supõe-se que o n-hexano (fase orgânica) seja completamente removido durante a etapa de secagem, que normalmente é finalizada na estufa a 60°C. Entretanto, a permanência do hexano no lúmen não deve ser prejudicial a pele ou globalmente no processo, pois este solvente normalmente é utilizado no processo de secagem de membranas preparadas por inversão de fases.

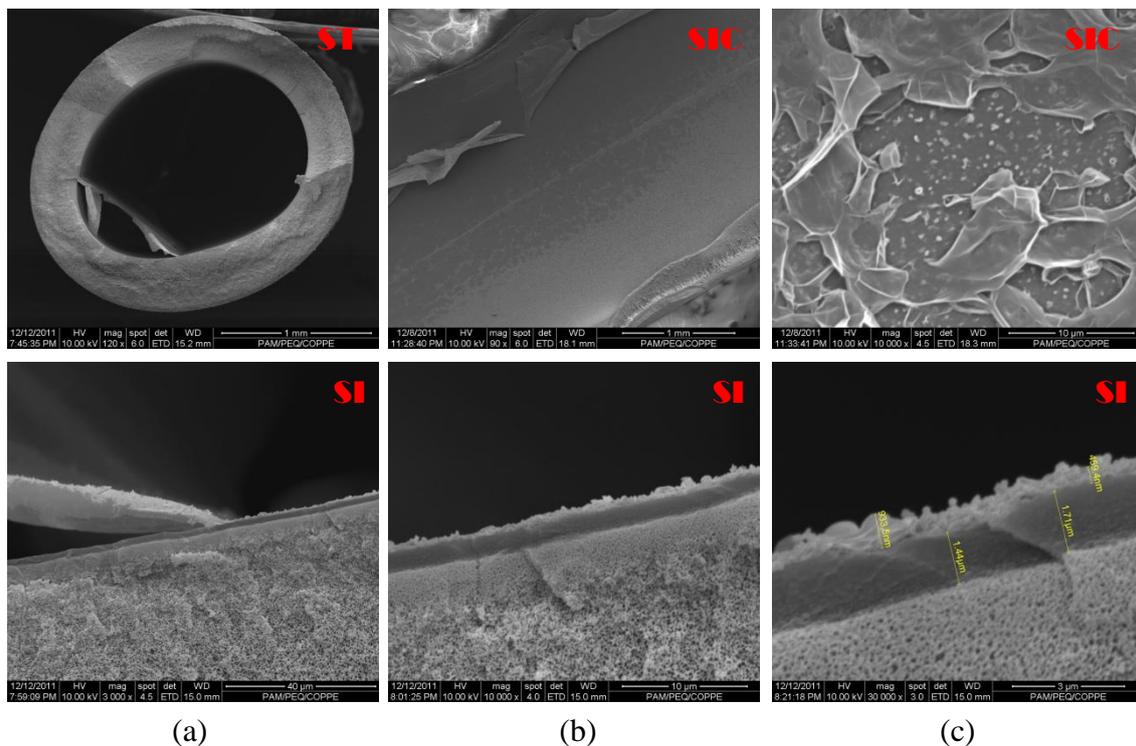


Figura IV.25 Fotomicrografias da fibra oca FOT_IP4.

A seguir são apresentados os resultados relativos as fibras preparadas por extrusão tripla com atraso no contato entre as soluções aquosa e orgânica. A geometria da extrusora

empregada nesse processo é levemente diferente daquela utilizada no preparo das fibras FOT_IP1, FOT_IP2, FOT_IP3 e FOT_IP4. O diâmetro da agulha e a largura do primeiro espaço anular são menores, o que aumenta a velocidade de escoamento das soluções orgânica e aquosa, respectivamente. No entanto, a razão K_{vel} foi mantida próxima aos valores da extrusão tripla sem atraso.

Semelhantemente a fibra FOT_IP1, a fibra FOA_IP1 apresentou somente traços de poliamida sobre a superfície interna (**Figura IV.26**). Como para as fibras anteriores, a superfície externa ficou bastante porosa. O DEB foi mantido constante ao longo de todos os testes.

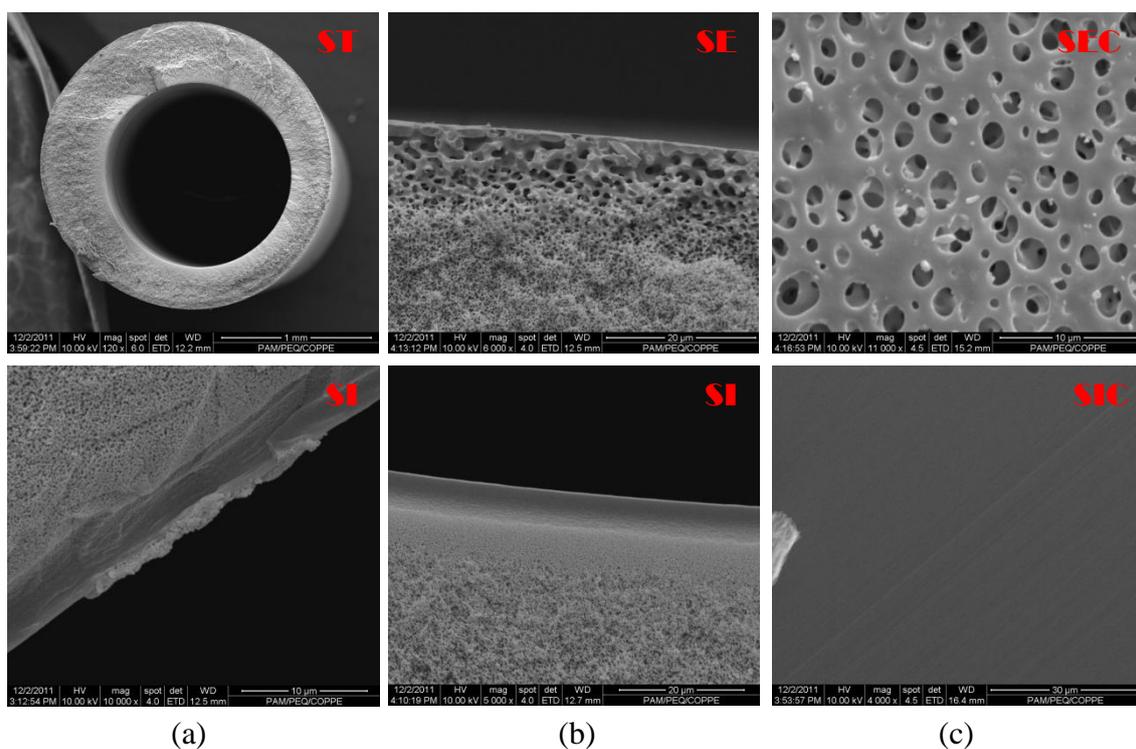


Figura IV.26 Fotomicrografias da fibra oca FOA_IP1.

A fibra FOA_IP2 foi preparada nas mesmas condições que a FOA_IP1 ($K_{vel} = 1,9$). A superfície interna da fibra apresenta aspecto heterogêneo, com regiões assemelhando-se a produtos relativos a formação de poliamida, como ilustrado na **Figura IV.27**. Novamente, atribui-se a presença do NMP na solução aquosa a adesão da poliamida sobre o suporte. Por outro lado, a presença do solvente na solução aquosa reduz a diferença de potencial químico entre as fases, retardando a precipitação do suporte, o que lhe confere uma porosidade maior.

Cabe observar que, ao contrário da fibra FOT_IP2, a poliamida não apresenta uma estrutura contínua. Este fato provavelmente está relacionado a similaridade com a polimerização *in situ*, ou seja, inicialmente a solução polimérica entra em contato com a solução aquosa e, no momento do contato com a solução orgânica, a interface encontra-se parcialmente precipitada ou com alguma quantidade da solução aquosa, criando condições propícias para a formação de heterogeneidades.

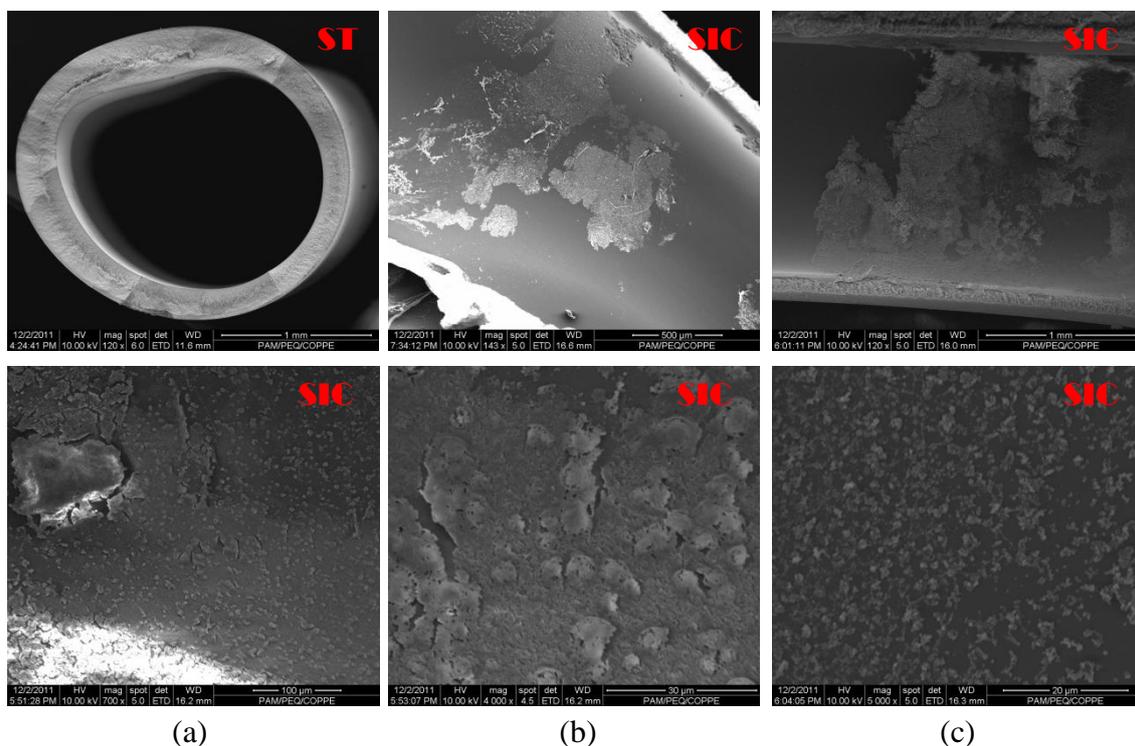


Figura IV.27 Fotomicrografias da fibra FOA_IP2.

As fotomicrografias da fibra FOA_IP3 apresentadas na **Figura IV.28**, mostram que a superfície interna foi recoberta quase inteiramente pela camada de poliamida (**Figura IV.28 (a)-SIC**), cuja espessura varia entre 0,5 e 1 μm (**Figura IV.28 (b)-SI** e **(c)-SI**). A razão K_{vel} é próxima a 2,5. O sistema é estável e reproduzível, indicando que a relação entre as condições de fiação e a geometria da extrusora aproxima-se do equilíbrio adequado. O formato da pele adapta-se as dimensões internas da fibra, ao contrário da fibra FOT_IP4 (**Figura IV.25 (a)-ST**) que exibe uma camada de poliamida tensionada por inadequação dimensional. Infelizmente, na fibra FOA_IP3 a pele ainda apresenta pontos de delaminação (**Figura IV.28 (c)-SIC**) e/ou seções descoladas do suporte (**Figura IV.28 (a)-ST2**).

Embora as condições de fiação sejam levemente diferentes, a comparação das fibras FOA_IP1 e FOA_IP2 com as fibras FOA_IP3 e FOA_IP4 permite concluir que o uso da MPDA na solução aquosa facilitou a produção de fibras ocas compostas por inversão de fases e polimerização interfacial simultâneas, em relação ao uso da HMDA. A mesma conclusão pode ser feita para as fibras preparadas por extrusão tripla sem atraso. As propriedades químicas e mecânicas da poliamida inteiramente aromática parece adaptar-se mais facilmente nesse sistema, o que deve contribuir para os resultados observados.

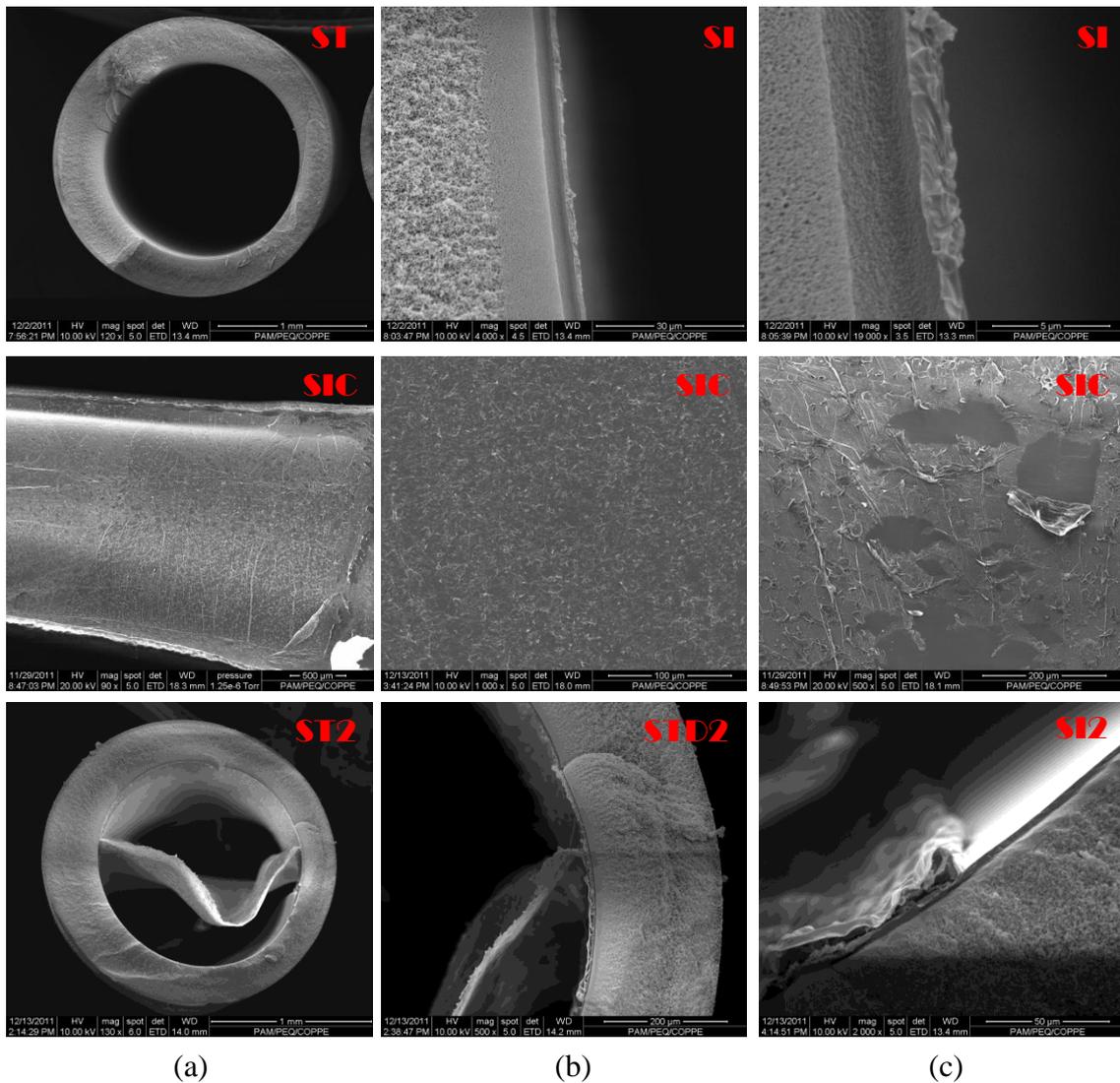


Figura IV.28 Fotomicrografias da fibra FOA_IP3.

A geometria da extrusora tripla com atraso apresenta um primeiro espaço anular mais estreito, combinado com uma agulha maior do que as capas externas, permitiu adequar o diâmetro da pele ao diâmetro interno da membrana, como observado para a fibra

FOA_IP4 (**Figura IV.29**) que apresenta também uma pele aderida homogeneamente ao suporte, porém com maior espessura em relação a pele da fibra FOA_IP3. Como no caso anterior, a camada da poliamida apresenta pontos de descolamento (**Figura IV.29** (a)-SIC, (b)-SIC e (c)-SIC). Esses defeitos devem ser referentes a dessincronização entre a velocidade de precipitação do suporte e a formação da pele por polimerização interfacial.

Paralelamente, a precipitação rápida do sistema PEI/PVP/NMP (15/10/75% m/m) gera uma resistência a transferência de massa que retarda a absorção da solução aquosa pela matriz polimérica nascente, prejudicando provavelmente a adesão da poliamida sobre o suporte.

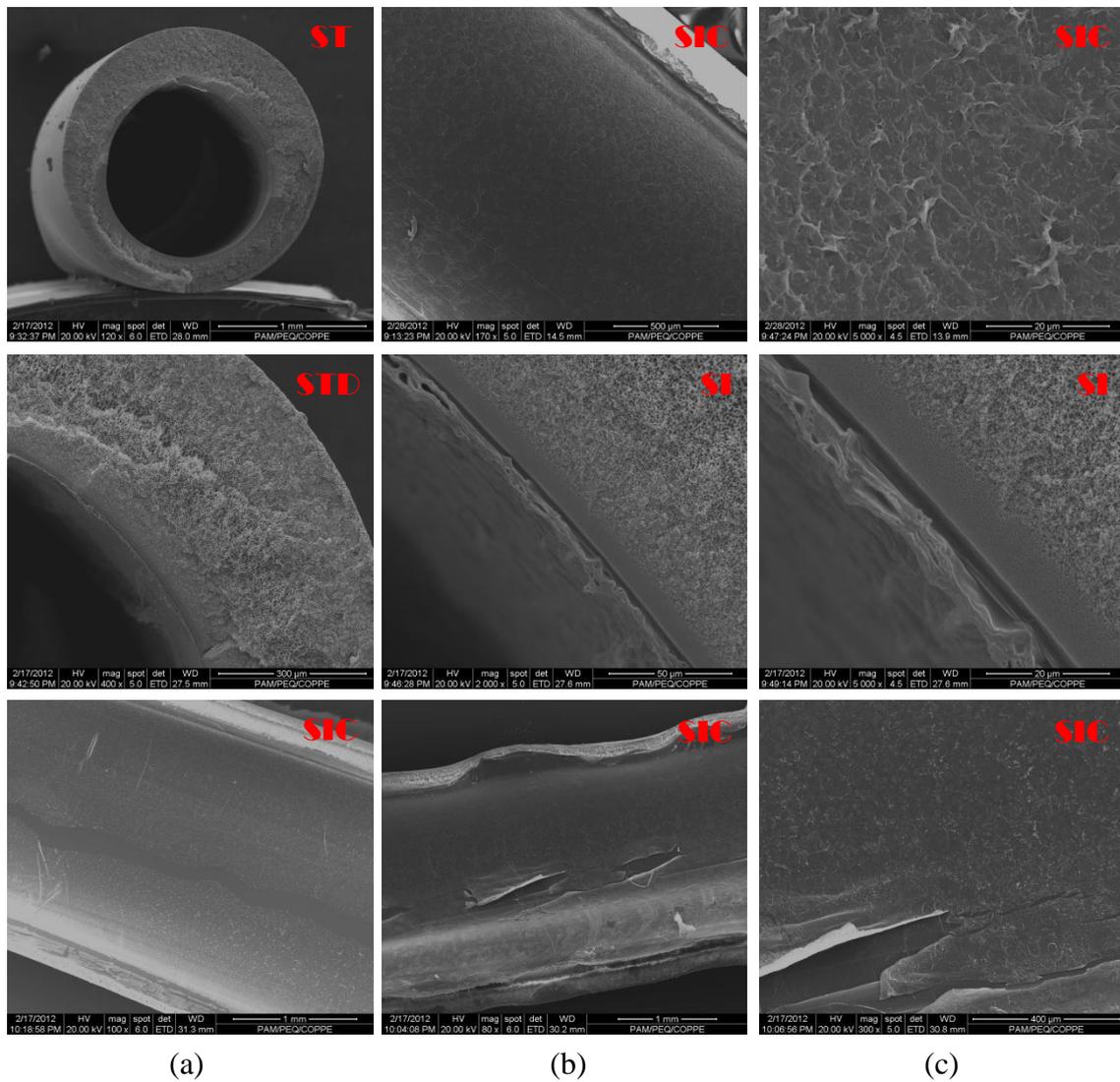


Figura IV.29 Fotomicrografias da fibra FOA_IP4.

IV.2.2 Espectroscopia de Infravermelho (FTIR)

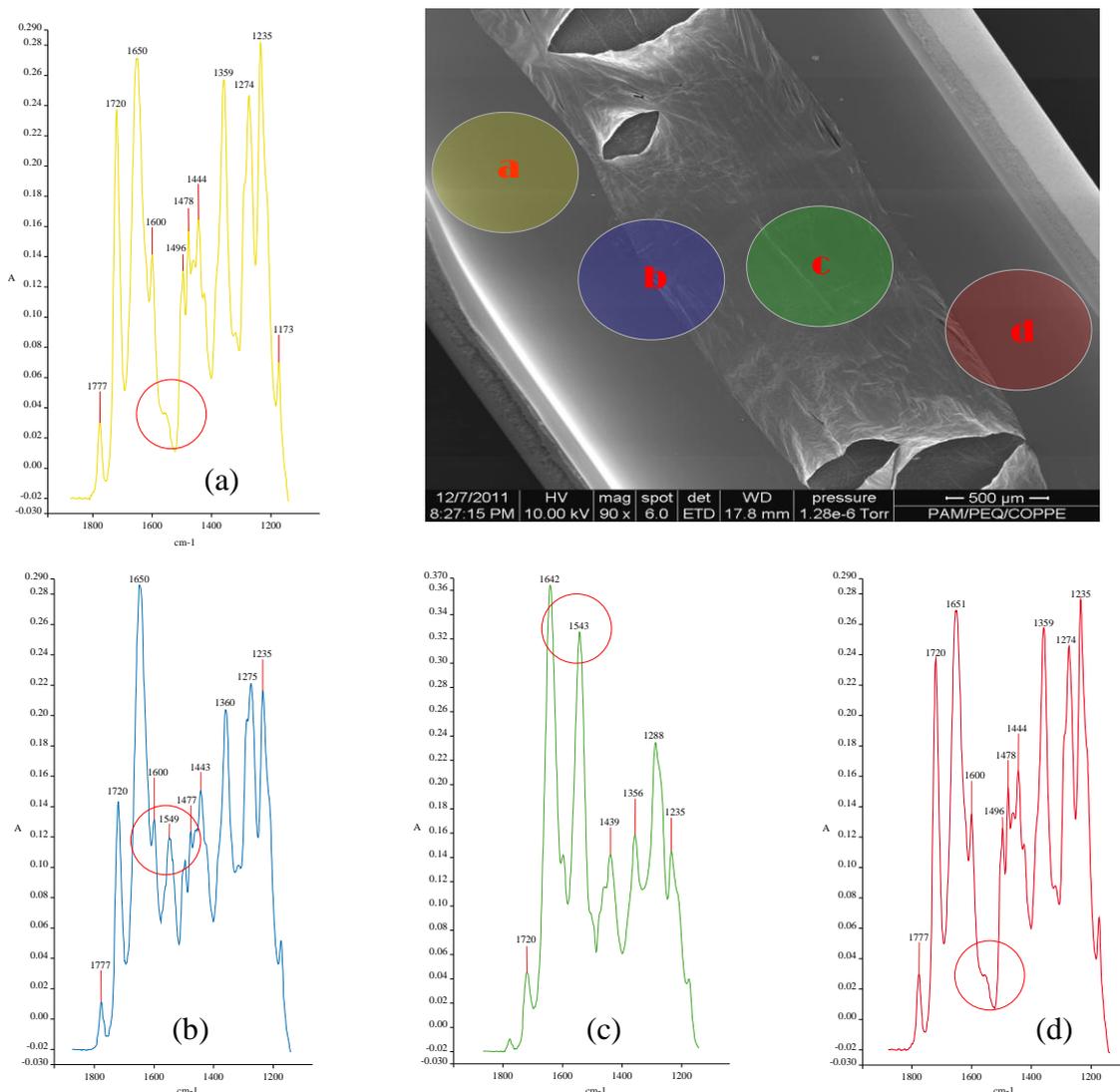


Figura IV.30 Fotomicrografia e espectroscopias comparativas entre diferentes locais da superfície interna da fibra FOT_IP2.

A superfície interna das fibras preparadas por extrusão tripla foi também caracterizada por espectroscopia de infravermelho para confirmar a presença da poliamida, observando-se a intensidade do pico referente a ligação C-N, típica da poliamida, situado a aproximadamente 1540 cm^{-1} . O espectro foi obtido utilizando a ponteira do equipamento do FTIR/ATR que possibilita caracterizar regiões distintas. Desta forma, foram selecionadas: uma região correspondente unicamente a matriz PEI/PVP (a); uma região heterogênea composta e livre de pele poliamida (b); e uma região contendo apenas a pele poliamida (c). A **Figura IV.30** apresenta os espectros obtidos e a identificação das regiões analisadas.

A variação da intensidade do pico da ligação C-N é parcialmente afetada tanto pela espessura da pele, como pelo posicionamento da ponteira sobre a superfície. Entretanto, a presença do pico referente a ligação C-N confirma a presença da poliamida, corroborando com a análise realizada por observação da morfologia por MEV.

IV.2.3 Estabilidade ao NMP

Da mesma forma que para as membranas planas, as fibras ocas produzidas a partir de um banho interno constituído de HMDA, não dissolveram no NMP, como ilustrado na **Figura IV.31**, confirmando a ocorrência da reação de reticulação da PEI com a diamina alifática.

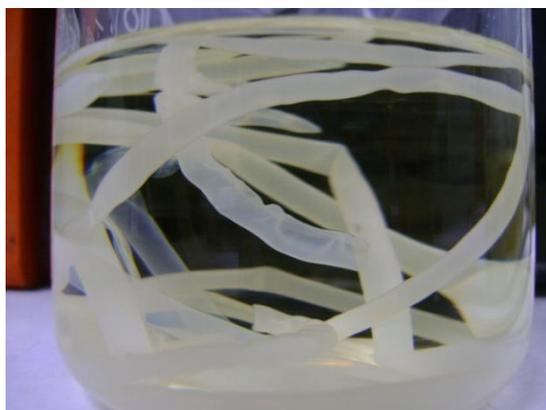


Figura IV.31 Fotografia das fibras ocas FOT_IP1, FOT_IP2, FOA_IP1 e FOA_IP2 imersas no NMP.

IV.2.4 Propriedades de Transporte

As fibras ocas produzidas por extrusão tripla foram caracterizadas através de teste de permeação, como ilustrado na **Figura III.22 (a)**. Os resultados são apresentados na **Figura IV.32**. A alimentação foi aplicada no lúmen das fibras e a diferença de pressão mantida igual ou inferior a 5 bar. Naquelas pressões as fibras FOT_IP2 e FOT_IP4 romperam, evidenciando a baixa resistência mecânica das fibras obtidas nestas condições.

Para todas as membranas, a rejeição salina foi menor em relação as membranas comerciais de osmose inversa ou de nanofiltração. Entretanto, a análise comparativa dos resultados obtidos permitem algumas observações interessantes.

A composição da solução aquosa influenciou a morfologia da superfície interna das fibras ocas produzidas e, por conseguinte, a suas propriedades de transporte. As membranas FOA_IP2 e FOA_IP4 preparadas a partir de uma solução de H₂O/NMP (1:1) utilizada como líquido interno, exibem valores de permeabilidade que aproximam-se de 40 L/h·m²·bar, cerca de 4 vezes mais em relação as outras fibras. Por outro lado, a rejeição caiu por um fator quase equivalente.

Ressalta-se que a fibra oca (FO_BR2) preparada por extrusão simples, com água pura como líquido interno exibiu uma rejeição salina de até 18% em relação ao Na₂SO₄ (**Figura IV.20**). A grande miscibilidade desse sistema com o não solvente (diferença de potencial química alta) permite atingir altas velocidades de precipitação, promovendo estruturas bem fechadas na superfície interna, com poros pequenos capazes de reter solutos dissolvidos.

De forma geral, as condições utilizadas para o preparo das fibras ocas permitiram um desempenho situado entre a ultrafiltração e a nanofiltração.

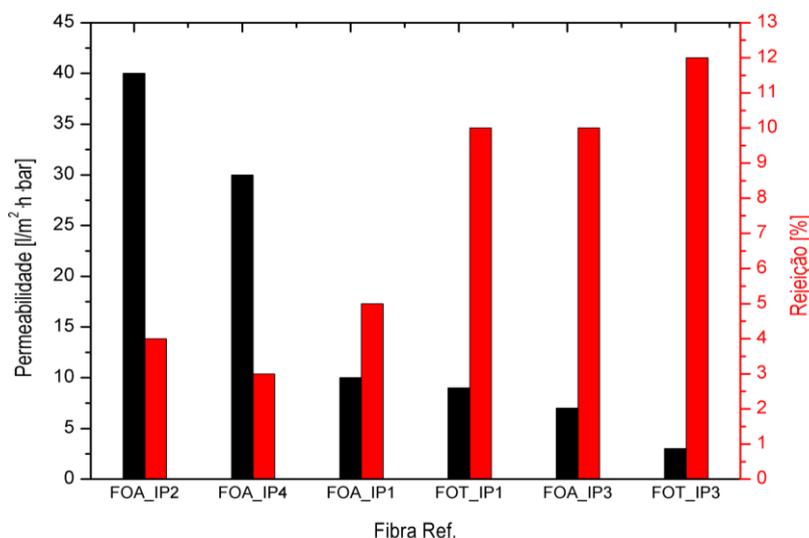


Figura IV.32 Permeabilidade e rejeição das membranas do tipo fibras ocas produzidas por extrusão tripla, por inversão de fase e polimerização interfacial simultâneas (5bar, 1g/L Na₂SO₄).

IV.3 3º Procedimento – Extrusão Quádrupla

O 3º procedimento investigou a preparação de fibras ocas por extrusão quádrupla, sendo um método completamente inovador.

O 2º procedimento, por utilizar duas soluções imiscíveis na parte interna da fibra dificultou a estabilidade da fiação e seu grau de liberdade em relação aos diâmetros das membranas produzidas, o que restringe consideravelmente as condições de operação possíveis.

Para obter melhor controle e estabilidade do processo, desenvolveu-se a extrusão quádrupla, que permite maior flexibilidade no controle da morfologia das fibras produzidas com precipitação e polimerização interfacial simultâneas. Nesse caso, as soluções aquosa e orgânica são empregadas no segundo e terceiro espaço anular, respectivamente (**Figura III.12**), enquanto a solução polimérica fica no primeiro espaço anular e o líquido interno é responsável apenas pela precipitação do suporte. A **Figura IV.33** mostra a fotografia da extrusora durante o processo de fiação.



Figura IV.33 Fotografia da extrusora quádrupla durante o processo de fiação.

Embora o fato de aumentar a flexibilidade, esse tipo de extrusão envolve duas frentes de precipitação simultâneas, cuja tendência é dificultar o controle do sistema em relação a morfologia final da fibra. A pele situada na parte externa da fibra fica mais exposta aos atritos eventuais ocasionados pelas roldanas que conduzem a fibra nascente ao longo do processo, além de dificultar o manejo pós-extrusão.

Esse procedimento pode produzir fibras mecanicamente mais resistentes, já que o sentido de permeação, de fora por dentro, permite a aplicação de pressões mais elevadas. Além disso, espera-se que essa técnica irá reduzir os problemas de delaminação, como os observados pela inadequação dos diâmetros interno do suporte e da pele, no caso da extrusão tripla.

As soluções aquosa e orgânica, por escoar através de espaços anulares maiores (**Tabela III.2**), apresentam velocidades menores em relação as extrusões triplas. As bombas de engrenagem empregadas para a fiação limitaram a relação da razão entre a velocidade da solução orgânica e a solução aquosa (K_{vel}), que foi mantida em torno de 1. Ressalta-se que a razão limite para a estabilidade viabilidade do processo é justamente 1, conforme a **Equação IV.1**. A velocidade da solução polimérica também ficou próxima das demais soluções.

Por estes motivos, a comparação dos resultados obtidos com aqueles relatados para a extrusão tripla deve ser realizada com reservas. A **Tabela IV.4** apresenta as condições experimentais referentes ao preparo de fibras ocas por extrusão quádrupla. O tempo de exposição ao ar foi calculado a partir da velocidade de fiação e do DEB. A **Tabela III.3** fornece dados complementares em relação as variáveis de síntese (Composição do líquido interno, DEB, temperatura do banho externo de precipitação). Os diâmetros externos e internos das fibras são considerados como valores médios.

Tabela IV.4 Condições experimentais referentes ao preparo das fibras ocas por extrusão quádrupla.

| Fibras ocas Ref. | Sol. polimérica Vazão mássica / Velocidade [g/min] / [mm/s] | Sol. orgânica Vazão vol. / Velocidade [ml/min] / [mm/s] | Sol. Aquosa Vazão vol. / Velocidade [ml/min] / [mm/s] | Líq. interno Vazão vol. [ml/min] | Tempo de exposição ao ar [s] | Diâmetro externo da fibra [μm] | Diâmetro interno da fibra [μm] |
|------------------|---|---|---|--|------------------------------------|--|--|
| FOQ_IP1 | 4 / 40 | 10 / 70 | 4,2 / 70 | 2 | 9 | 1400 | 750 |
| FOQ_IP2 | 4 / 40 | 10 / 70 | 4,2 / 70 | 2 | 9 | 1350 | 700 |
| FOQ_IP3 | 4,5 / 45 | 10 / 70 | 4,2 / 70 | 1,5 | 9 | 1350 | 600 |
| FOQ_IP4 | 5,5 / 55 | 10 / 70 | 4,2 / 70 | 2 | 8 | 1600 | 800 |

IV.3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As duas frentes de precipitação simultâneas envolvidas na extrusão quádrupla podem prejudicar a morfologia final da membrana, como ilustrado na **Figura IV.34**. Da mesma forma que para a extrusão tripla, as condições de fiação foram ajustadas a fim de obter condições de fiação estáveis.

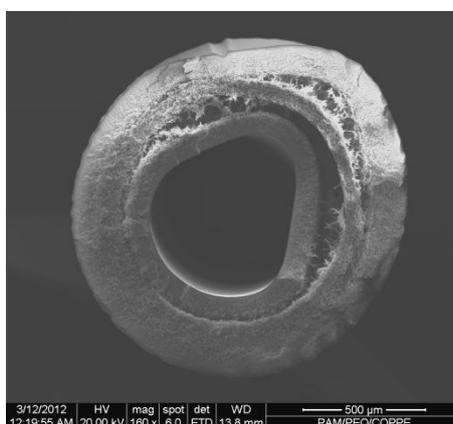


Figura IV.34 Fotomicrografia da seção transversal de uma fibra oca preparada por extrusão quádrupla, apresentando a possível consequência das duas frentes de precipitação sobre a morfologia final.

No caso da fibra FOQ_IP1, apresentada na **Figura IV.35**, não se observou pele na superfície externa. Observa-se somente alguns traços de película da poliamida espalhados na superfície. O suporte exibe uma estrutura densa próxima a superfície externa (**Figura IV.35 (a)-SE, (b)-SE2 e (c)-SE2**).

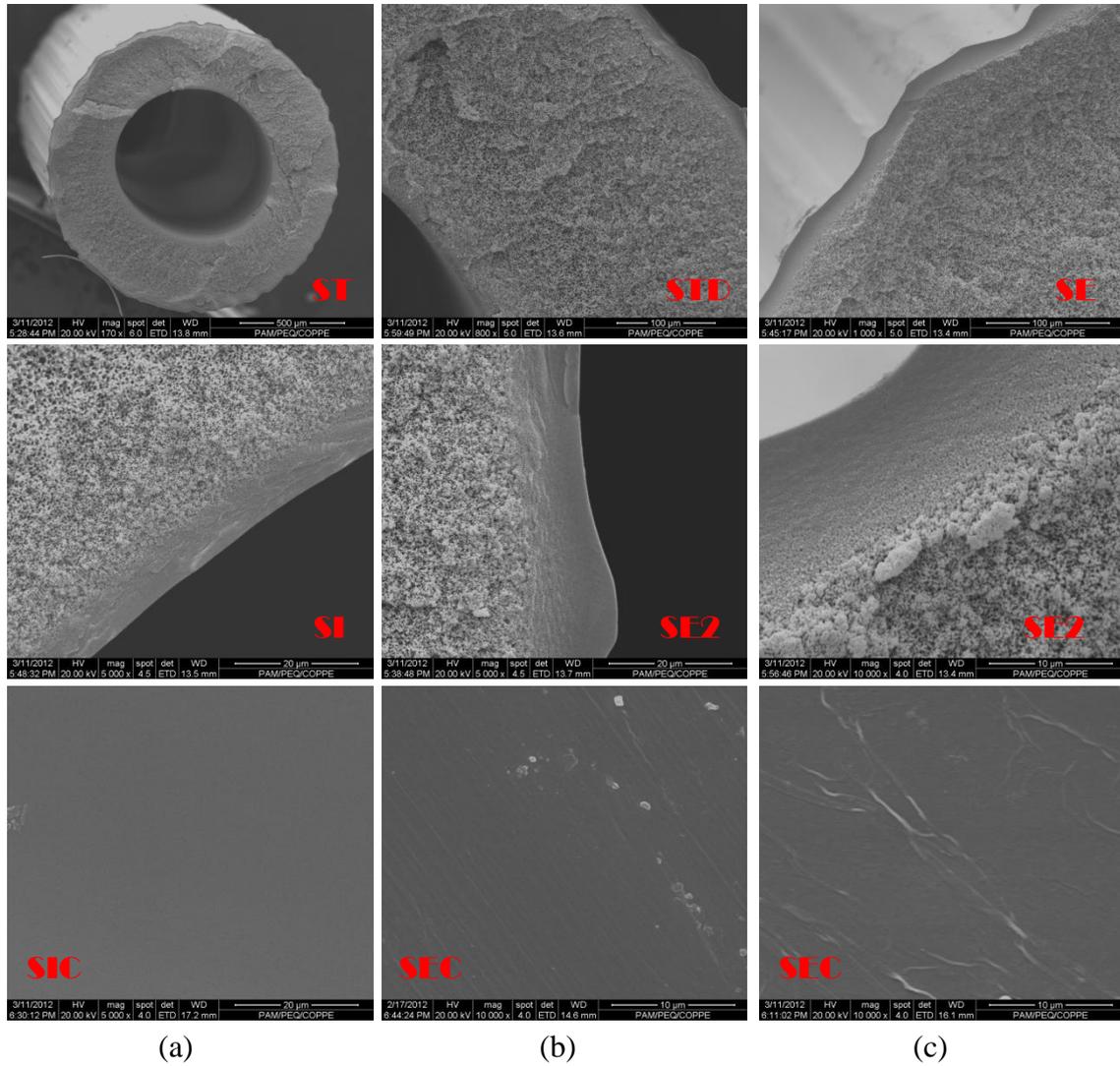


Figura IV.35 Fotomicrografias da fibra oca FOQ_IP1.

Esse tipo de extrusão apresenta as características de fiação por banho duplo. A precipitação simultânea das camadas interna e externa deve promover uma resistência ao transporte maior em relação as fibras produzidas por extrusão tripla (**Figura IV.35 (b)-STD**).

Já no caso da fibra FOQ_IP2, apresentada na **Figura IV.36**, a presença de pele ficou mais evidente. Sua espessura é relativamente fina, próxima a 200nm, mas pode variar bastante ao longo da fibra. O perfil irregular da superfície prejudica a adesão pelo tensionamento da pele (**Figura IV.36 (c)-SEC3**).

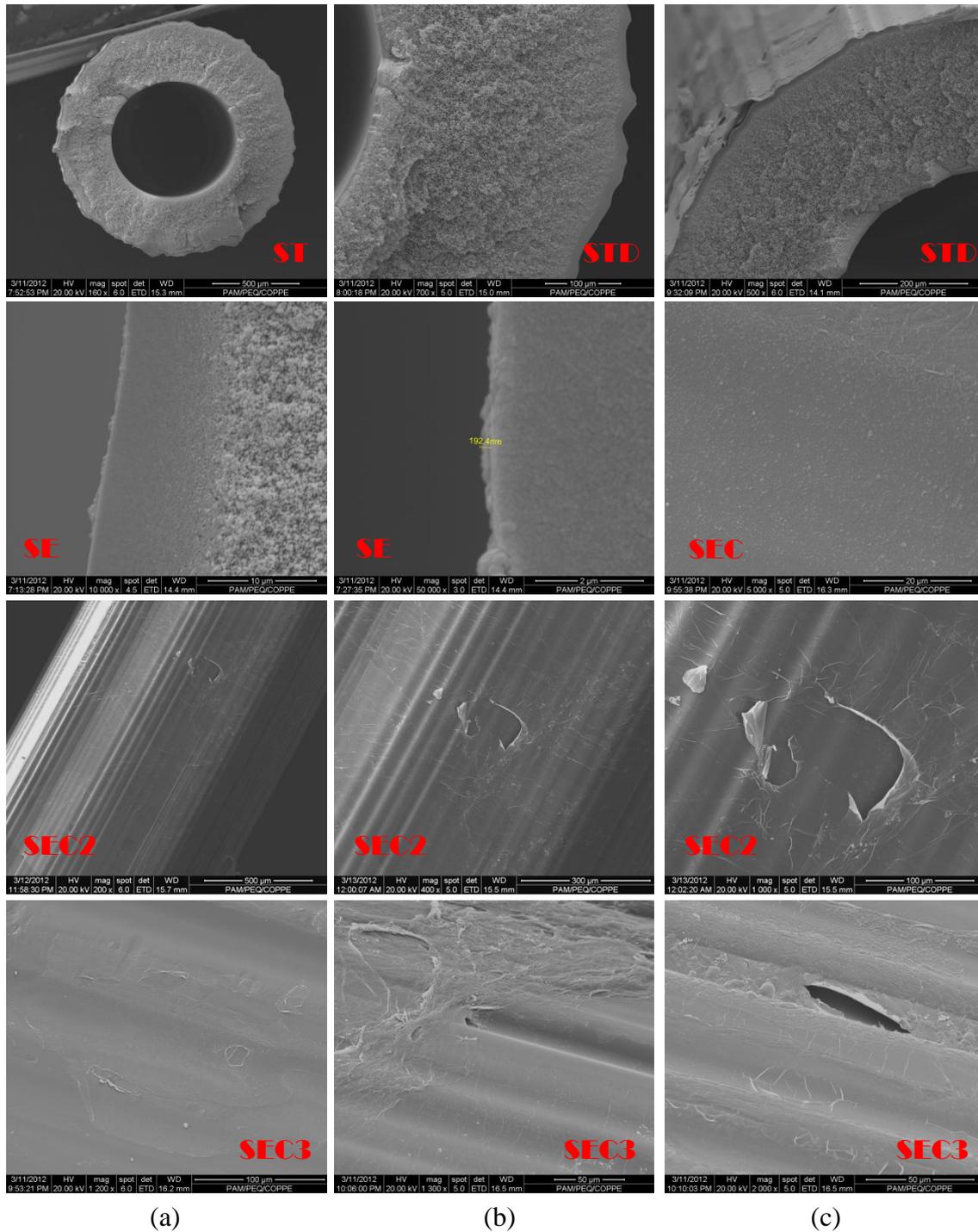


Figura IV.36 Fotomicrografias da Fibra oca FOQ_IP2.

A fibra FOQ_IP3, apresentada na **Figura IV.37**, revela a presença de uma pele mais consistente, de uma espessura variando entre 300 e 700 nm, aproximadamente. Da mesma forma que para a fibra FOQ_IP2, a irregularidade do perfil prejudica a adesão (**Figura IV.37 (a)-SE2, (b)-SE2 e (c)-SE2**). A micrografia da **Figura IV.37 (c)-STD** mostra a pele dobrada sobre o suporte.

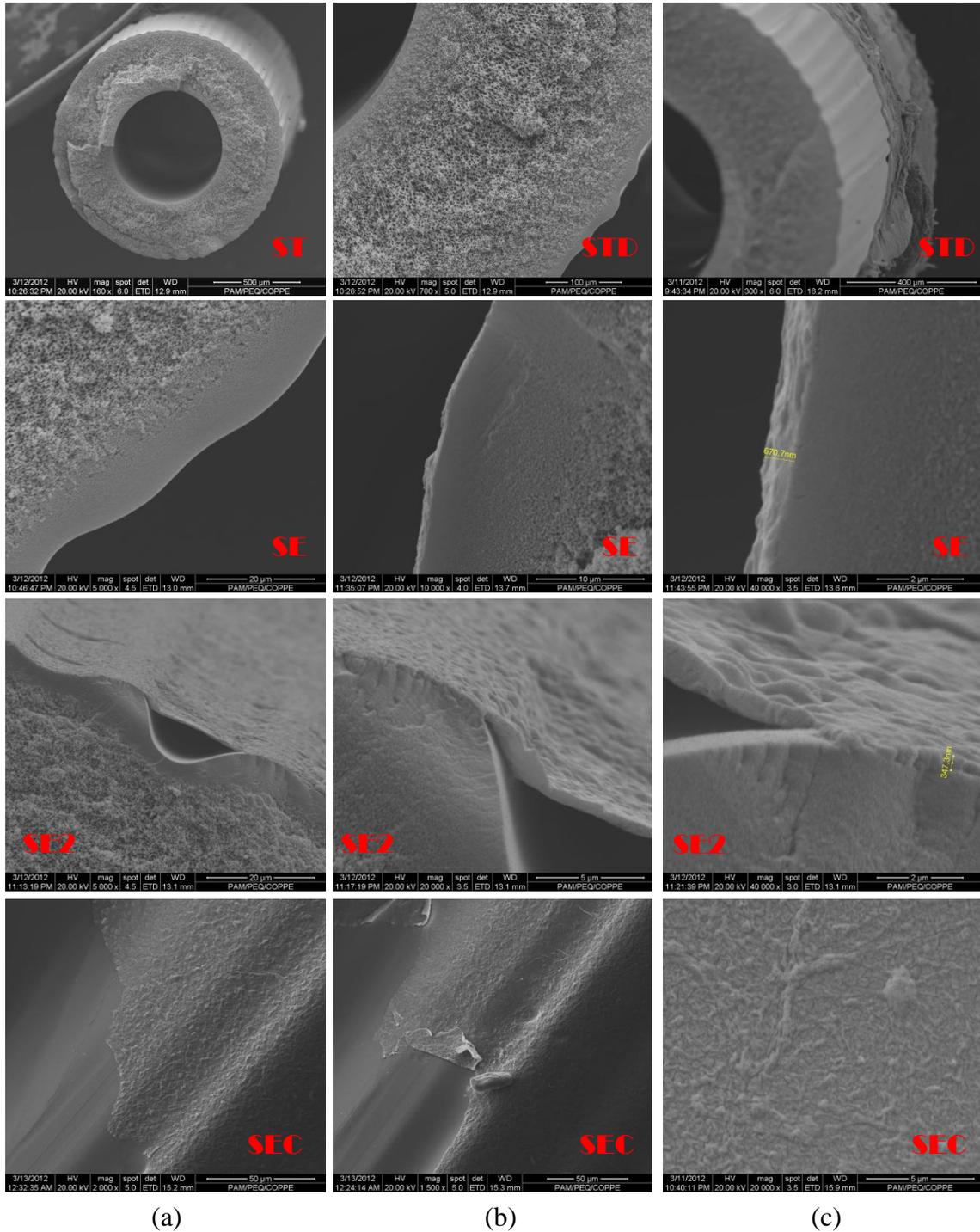


Figura IV.37

Fotomicrografias da fibra oca FOQ_IP3.

A fibra FOQ_IP4, apresentada na **Figura IV.38**, mostra uma pele mais espessa, próxima de 2,5 μm (**Figura IV.38 (c)-SE**), ou seja, cerca de 10 vezes maior em relação a espessura da camada seletiva de poliamida das membranas planas comerciais de osmose inversa. Conforme visto antes, o uso do MPDA, dissolvido em uma solução do tipo $\text{H}_2\text{O}/\text{NMP}$, reduz a tensão interfacial com a solução orgânica e provavelmente, aumenta a disponibilidade dos monômeros próximo a zona de reação (**Figura II.26**).

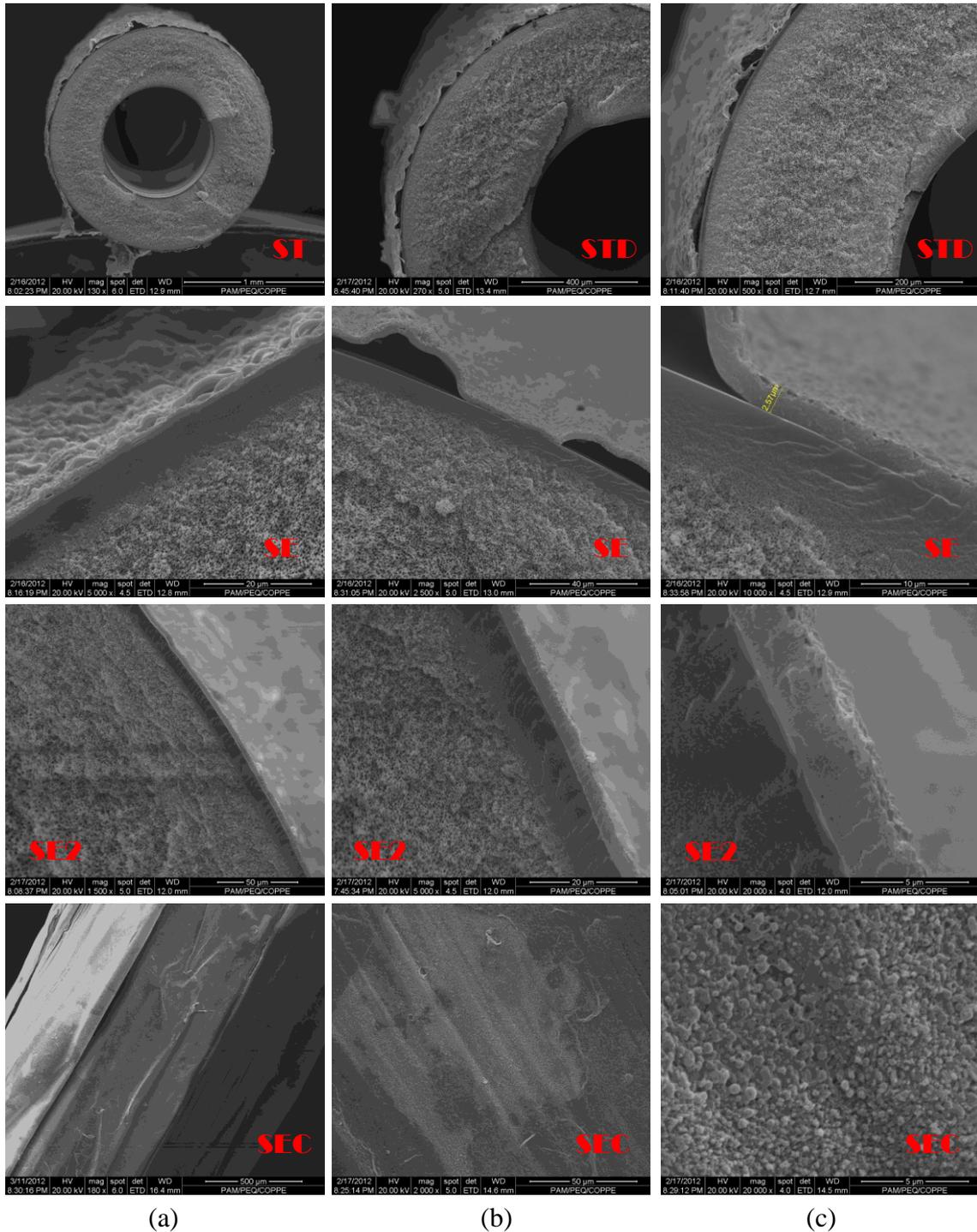


Figura IV.38 Fotomicrografias da fibra oca FOQ_IP4.

Ressalte-se que uma das grandes diferenças com a extrusão tripla é o tempo de contato da solução orgânica com a solução aquosa e/ou matriz polimérica nascente. Enquanto este tempo é muito prolongado no caso da extrusão tripla, equivale ao tempo de exposição no ambiente na extrusão quádrupla. Desta forma, em aproximadamente 8 segundos, a reação de polimerização promoveu um filme de poliamida de 2,5 μm de espessura, evidenciando a alta velocidade da reação.

Em geral, observou-se uma maior regularidade do perfil da fibra, apesar da pele exibir ainda vários pontos de descolamento, indicando a necessidade de otimizar as condições de fiação.

IV.3.2 Espectroscopia de Infravermelho (FTIR)

O espectro da superfície da fibra FOQ_IP1, ilustrado na **Figura IV.39 (a)**, confirme a ausência da poliamida em $\sim 1540\text{ cm}^{-1}$. O pico correspondente a vibração C=O do PVP é surpreendentemente alto em relação a intensidade do grupo imida ($1720, 1777\text{ cm}^{-1}$).

O espectro da fibra FOQ_IP2 exibe um pico pequeno referente a vibração C-N em 1544 cm^{-1} . Esse tipo de perfil é representativo de uma pele extremamente fina ou de uma detecção simultânea do suporte e da pele, conforme visto anteriormente.

O espectro relativo a fibra FOQ_IP4 (c), é tipicamente representativo de uma estrutura do tipo poliamida MPDA/TCM, inteiramente aromática. O pico a 1610 cm^{-1} que corresponde a respiração do anel aromático, funde-se na banda 1645 cm^{-1} da vibração C=O do grupo amida. Observe-se que esse pico é maior em relação ao espectro padrão (**Figura III.19**). Durante a polimerização interfacial, parte do PVP presente na solução aquosa integra o filme nascente da poliamida. Sua presença, junto com o NMP, altera as características tensoativas da interface, facilitando a interpenetração e a difusão dos reagentes, em particular da diamina. Isso pode contribuir para o aumento da espessura média da pele.

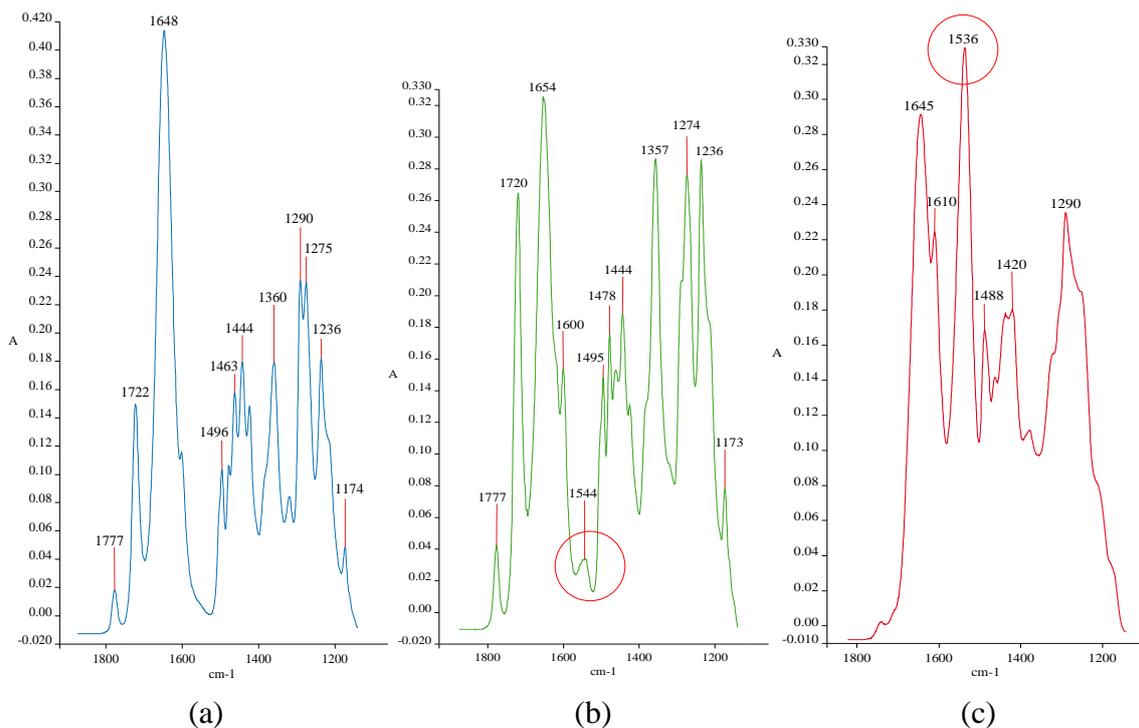


Figura IV.39 Espectroscopia da superfície externa das fibras ocas FOQ_IP1 (a), FOQ_IP2 (b) e FOQ_IP4.

IV.3.3 Estabilidade ao NMP

A estabilidade das fibras FOQ_IP1, FOQ_IP2, FOQ_IP3 e FOQ_IP4 segue as observações anteriores (**Item IV.1.1.3 e IV.1.2.3**)

IV.3.4 Propriedades de Transporte

As propriedades de transporte das fibras produzidas por extrusão quádrupla foram avaliadas pelo processo de permeação, como ilustrado na **Figura III.22 (b)**. Ao contrário dos testes precedentes, o sentido da permeação é de for a para dentro das fibras. Isso permitiu de trabalhar a pressões mais altas.

Como esperado, a permeabilidade global de todas as membranas caiu bastante, até 40 vezes menor em relação as membranas FOA_IP2, FOA_IP4, enquanto a rejeição mante-se numa faixa de 5%, semelhante as outras membranas **Figura IV.40**.

Ao percolar a membrana, o permeado encontra duas resistências consecutivas, induzidas pela densificação da superfície externa e interna do suporte, respectivamente, o que reduz consideravelmente o fluxo. Por outro lado, a rejeição mante-se constante.

Admite-se que a avaliação das propriedades de transporte de todas as membranas deve considerar unicamente as características intrínsecas do suporte, formado pela matriz PEI/PVP. Por causa de defeitos recorrentes, considere-se nula a contribuição da camada ativa de poliamida nas propriedades de transporte finais das membranas testadas.

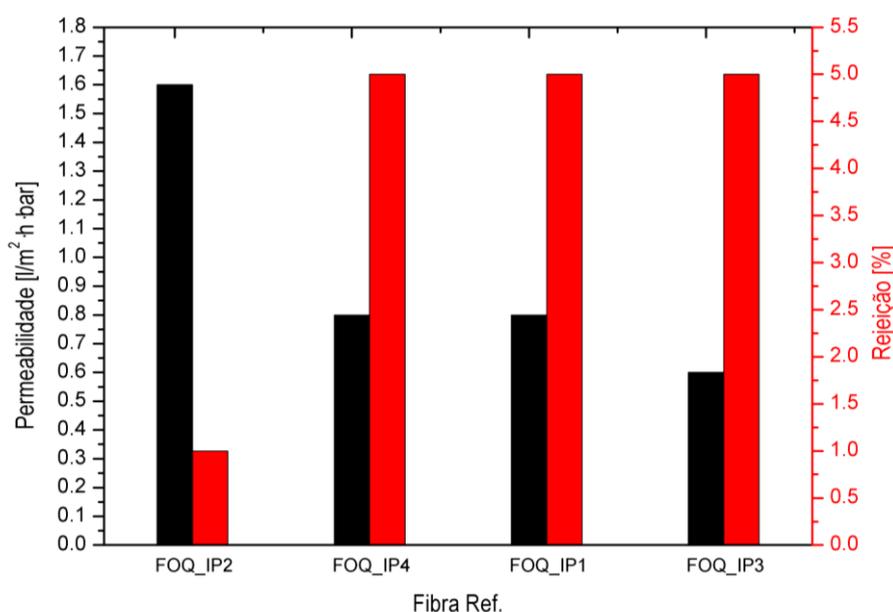


Figura IV.40

Permeabilidade e rejeição das membranas do tipo fibras ocas produzidas por extrusão quádrupla por inversão de fase e polimerização interfacial simultâneas (10bar, 1g/L Na₂SO₄).

V. Conclusões & Sugestões

Por ser um trabalho empregando uma técnica completamente inovadora, os resultados e as discussões tiveram um caráter preferencialmente qualitativo. As conclusões e sugestões são apresentadas em seguida.

A síntese de fibras ocas por polimerização interfacial e inversão de fase simultâneas mostrou-se um método que envolve muitas variáveis, cuja instabilidade complicou bastante os experimentos e a reprodutibilidade. Segundo os resultados relativos as propriedades de transporte, nenhuma membrana, que seja, plana ou do tipo fibra oca, apresentou uma estrutura isenta de defeitos. No entanto, o número de parâmetros e variáveis ainda a serem investigados deveriam permitir de viabilizar este processo em breve. A técnica fica muito atraente, por vários motivos. Ela exige menor volume de solventes em relação as técnicas clássicas, reduzindo o impacto ambiental na produção industrial, além de reduzir o número de etapas para o preparo das membranas. O processo pode ser realizado em condições brandas e a concentração dos reagentes responsáveis para a polimerização interfacial não depende de precisão estequiométrica.

Cada procedimento investigado mostrou vantagens e inconvenientes que pode ser avaliados das seguintes formas.

Apesar de não ter sucedido na produção de membranas compostas, o primeiro procedimento mostrou a potencial reatividade do PEI quando for exposto a agentes nucleofílicos. A presença de diamina alifática, em particular, permitiu reticular as cadeias poliméricas do PEI, promovendo uma estrutura estável em solvente orgânico. Por outro lado, o MPDA, reagente aromático, não mostrou a mesma propriedade, pelo menos no caso do preparo de membranas planas.

O segundo procedimento permitiu a obtenção de uma membrana composta, cuja camada seletiva situa-se na parte interna da fibra. O processo mostrou-se bastante instável, devido particularmente a imiscibilidade entre as soluções aquosa e orgânica, escoando simultaneamente no interior da fibra nascente, provocando fortes tensões

durante a fiação, o que prejudicou fortemente o controle do processo, a morfologia final das fibras e, por conseguinte, a adesão da pele de poliamida sobre o suporte.

Nesse tipo de processo, a geometria da extrusora revelou-se uma característica importante para o sucesso e a estabilidade do sistema. Entre estas, a largura do primeiro espaço anular, pelo qual escoam as soluções aquosas que deve ser mínima, a fim de aproximar ao máximo a interface da precipitação do suporte com a da formação da pele de poliamida. O objetivo sendo de reduzir o volume da solução aquosa a ser "absorvido" pela matriz polimérica, parâmetro que define a rapidez pela qual a pele irá entrar em contato com a superfície interna da fibra nascente. Por outro lado, as dimensões dos espaços anulares condicionam a velocidade das soluções na saída da extrusora e precisaram ser ajustadas em relação à estabilidade do sistema. Um fator K_{vel} , correspondendo à razão entre a velocidade da solução orgânica e aquosa, variando aproximadamente entre 1,8 e 2,3, foi determinado experimentalmente. Obviamente, a velocidade da solução polimérica deve sempre ser inferior à da solução aquosa (**Equação IV.1**).

Outro parâmetro geométrico predominante foi em relação à diferença de comprimento entre a agulha e as capas da extrusora. A extrusão tripla com atraso permitiu melhorar a adesão da pele em relação à extrusão tripla convencional. O fato da solução orgânica entrar em contato com a fibra nascente já parcialmente precipitada pela solução aquosa, permitiu ajustar o diâmetro da pele com as dimensões da fibra. No entanto, observou-se ainda defeitos do tipo delaminação e rachaduras, provavelmente devidos à inadequação entre a cinética de precipitação do suporte e a formação da pele. O grau de porosidade da superfície interna da fibra nascente foi também considerada como variável sujeita à influenciar a qualidade da adesão da camada seletiva.

Sabe-se que o sistema PEI/PVP/NMP (15/10/75% m/m) precipita de forma muito rápida, gerando uma estrutura densa, o que cria instantaneamente uma resistência aos fluxos do solvente e do não solvente na interface. A adição de não solvente na solução aquosa reduziu a diferença de potencial químico entre as fases, retardando a precipitação do suporte. A estrutura gerada é mais porosa, o que diminui a resistência na interface e assim, facilita a difusão do não solvente no seio da matriz polimérica. Obviamente, esse parâmetro é favorável à adesão da pele nascente sobre matriz polimérica. Além disso, a

presença de não solvente na solução aquosa diminui a tensão interfacial entre as fases e, de certa forma, facilita o transporte da diamina até a zona de reação, próxima a interface (**Figura II.26**), aumentando a espessura final da camada ativa de poliamida. Apesar de ser uma desvantagem ao respeito da permeabilidade, essa alternativa deve aumentar a resistência mecânica da pele, adequando-se as condições de alta pressão implicadas pelo processo de osmose inversa.

Portanto, considera-se que a geometria da extrusora e a trajetória termodinâmica da inversão de fase são intimamente relacionados a qualidade da adesão da pele. Acredite-se que essa técnica pode ainda ser consideravelmente melhorada, particularmente pela modificação da composição da solução polimérica e da solução aquosa.

O terceiro procedimento investigou o uso de uma extrusora quádrupla, que permitiu sintetizar a camada ativa de poliamida na parte externa da fibra oca. Portanto, a elaboração e o desenvolvimento de uma nova extrusora foram realizados especialmente para esse trabalho.

Da mesma forma que para a extrusão tripla, essa técnica possibilitou a sintetizar a pele, simultaneamente com a precipitação do suporte. No entanto, observou-se também problemas de adesão devido particularmente a irregularidade do perfil externo da fibra, além de todos os parâmetros citados anteriormente, limitantes para a extrusão tripla (cinética de precipitação, composição e velocidade das diferentes soluções).

A razão entre a velocidade das soluções orgânica e aquosa (K_{vel}), determinada anteriormente para a extrusão tripla como próxima a 2, não pôde ser reproduzida para a extrusão quádrupla, o que infelizmente pode ter sido limitante ao sucesso dos experimentos em relação a extrusão quádrupla. No entanto, observou-se que o DEB e a velocidade de fiação que determinam o tempo limite para a reação da polimerização interfacial, não prejudicou a formação da pele.

Em ambos os procedimentos, observou-se um melhor desempenho do MPDA em relação ao HMDA.

As principais sugestões para futuros trabalhos são as seguintes:

- (1) Variar a composição/concentração da solução polimérica, a fim de otimizar a sincronização entre o processo de inversão de fase e a formação da pele por polimerização interfacial. A utilização de polímeros, cujo perfil de precipitação é mais lento que do PEI, como por exemplo o poli(éter sulfona), poderia reduzir a resistência aos fluxos de solvente e de não solvente através da interface, acelerando a absorção da solução aquosa pela matriz polimérica.
- (2) Variar a composição/concentração da solução aquosa, a fim de ajustar a cinética de transferência de massa com a polimerização interfacial.
- (3) Modificar o comprimento da agulha em relação as capas, no caso da extrusora tripla "com atraso", a fim de adequar-se com a precipitação do suporte e aproximar-se ainda mais da polimerização "in situ".
- (4) Ajustar a razão K_{vel} e a velocidade da solução polimérica, no caso da extrusão quádrupla, a fim de diminuir as tensões de cisalhamento na saída da extrusora e melhorar a adesão da pele nascente com o suporte.

Globalmente, o segundo e terceiro procedimentos possuem uma grande margem de progressão e poderiam ser considerados com potencialmente viáveis. Esse trabalho deve contribuir, sobretudo, a abrir novas alternativas a produção de fibras ocas de nova geração.

VI. Referências Bibliográficas

- [1] J.E. Cadotte, **Interfacially Synthesized Reverse Osmosis Membrane**, *US Patent 4.277.344 (1981)*.
- [2] **Comprehensive Assessment of the Fresh Water Resources of the World**, *World Meteorological Organization, (1997) 9*.
- [3] L.M. Fry, J.R. Mihelcic, D.W. Watkins, **Water and Nonwater-Related Challenges of Achieving Global Sanitation Coverage**, *Environmental Science & Technology, 42 (2008) 4298–4304*.
- [4] M.A. Montgomery, M. Elimelech, **Water and Sanitation in Developing Countries: Including Health in the Equation**, *Environmental Science & Technology, 41 (2007) 17–24*.
- [5] **Progress on Drinking Water and Sanitation: Special Focus on Sanitation**, (2008).
- [6] **New Desalination Capacity**, 1980-2009 Chart, *Global Water Intelligence, 10 (2009)*.
- [7] **Desalination: A National Perspective**, *National Academies Press, 2009*.
- [8] **The Big Dipper: Contracted Desalination Capacity Forecast-Chart**, *Global Water Intelligence, 10 (2009)*.
- [9] **Energy Makes All the Difference: Desalination Operating Costs Compared-Chart**, *Global Water Intelligence, 8 (2007)*.
- [10] K.P. Lee, T.C. Arnot, D. Mattia, **A Review of Reverse Osmosis Membrane Materials for Desalination - Development to Date and Future Potential**, *Journal of Membrane Science, 370 (2011) 1–22*.
- [11] R. Truby, **Water Executive**, *September/October (2004), p.9 (Supplement of Ultrapure Water 21, 2004)*.
- [12] N.N. Li, A.G. Fane, W.S. Winston Ho, T. Matsuura, **Advanced Membrane Technology and Applications**, *John Wiley & Sons, Inc. (2008)*.
- [13] S.P. Nunes, K.-V. Peinemann, **Membrane Technology in the Chemical Industry**, *Wiley-VCH (2001)*.
- [14] R.W. Baker, **Membrane Technology and Applications, Second Edition**, *John Wiley & Sons, Inc. (2004)*.

- [15] A.C. Habert, C.P. Borges, R. Nobrega, **Processos de Separação por Membranas**, *Série Escola Piloto em Engenharia Química COPPE/UFRJ, E-papers Serviços Editoriais Ltda.*, (2006).
- [16] A. Fick, **Über Diffusion**, *Poggendorff's Annal. Physik Chem.* 94, 59 (1855).
- [17] S. Verissimo, K.-V. Peinemann, J. Bordado, **Thin Film Composite Hollow Fiber Membranes: An Optimized Manufacturing Method**, *Journal of Membrane Science* 264 (2005) 48–55.
- [18] R.W. Baker, R. P. Barss, **Reverse Osmosis Composite Hollow Fiber Membrane**, *GB Patent 2, 075,416* (1981).
- [19] S. Loeb & S. Sourirajan, **Sea Water Demineralization by Means of an Osmotic Membrane**, *Advanced Chem. Ser.* 38 (1962) 117.
- [20] J.M.G. Cowie, **Polymers: Chemistry & Physics of Modern Materials**, 2nd Edition, *Blackie Academic & Professional, An Imprint of Chapman & Hall* (1991).
- [21] A.S. Michaels, **High Flow Membrane**, *US Patent 3, 615, 024* (1971).
- [22] H. Strathmann, K. Kock, P. Amar, R.W. Baker, **Formation Mechanism of Anisotropic Membranes**, *Desalination* 16, 179 (1975).
- [23] H. Strathmann, P. Scheible, R.W. Baker, **A Rationale for the Preparation of Loeb & Sourirajan type Cellulose Acetate Membranes**, *Journal of Applied Polymer Science*, 15, 811 (1971).
- [24] H. Strathmann, K. Kock, **The Formation Mechanism of Phase Inversion Membranes**, *Desalination* 21, 241 (1977).
- [25] J.G. Wijmans, C.A. Smolders, **Preparation of Anisotropic Membranes by the Phase Inversion Process**, *Synthetic Membranes: Science, Engineering & Applications*, P.M. Bungay, H.K. Lonsdale, M.N. de Pinho (eds), D.Reidel, Dordrecht, pp. 39–56 (1986).
- [26] F.W. Altena, C.A. Smolders, **Calculation of Liquid–Liquid Phase Separation in a Ternary System of a Polymer in a Mixture of a Solvent & Nonsolvent**, *Macromolecules* 15, 1491 (1982).
- [27] A.J. Reuvers, J.W.A. Van den Berg, C.A. Smolders, **Formation of Membranes by Means of Immersion Precipitation**, *Journal of Membrane Science*, 34, 45 (1987).
- [28] P.S.T Machado, A.C. Habert, C.P. Borges, **Membrane Formation Mechanism Based on Precipitation Kinetics and Membranes Morphology: Flat and Hollow Fiber Polysulfone Membranes**, *Journal of Membrane Science*, 155 (1999) 171-183.

- [29] I.M. Wienk, R.M. Boom, M.A.M. Beerlage, A.M.W. Bulte, C.A. Smolders, H. Strathmann, **Recent Advances in Formation of Phase Inversion Membranes made from Amorphous or Semi-crystalline Polymers**, *Journal of Membrane Science*, 113 (1996) 361.
- [30] C.A. Smolders, A.J. Reuvers, R.M. Boom, I.M. Wienk, **Microstructures in Phase Inversion Membranes**, Part 1, **Formation of Macrovoids**, *Journal of Membrane Science* 73 (1992) 259.
- [31] K. Kneifel, K.-V. Peinemann, **Preparation of Hollow Fiber Membranes from Polyetherimide for Gas Separation**. *Journal of Membrane Science*, 65 (1992) 295.
- [32] C. Blicke, K.-V. Peinemann, S.P. Nunes, **Ultrafiltration Membranes of PESA/PEI**, *Journal of Membrane Science* 79 (1993) 83.
- [33] K.Y. Wang, T. Matsuura, T.-S. Chung, W.F. Guo, **Effects of Flow Angle and Shear Rate Within the Spinneret on the Separation Performance of Poly(ethersulfone) (PES) Ultrafiltration Hollow Fiber Membranes**, *Journal of Membrane Science* 240 (2004) 67–79.
- [34] N. Widjojo, T.-S. Chung, D.Y. Arifin, M. Weber, V. Warzelhan, **Elimination of Die-Swell and Instability in Hollow Fiber Spinning Process of Hyperbranched Poly(ethersulfone) (HPES) via Novel Spinneret Designs and Precise Spinning Conditions**, *Chemical Engineering Journal* 163 (2010) 143–153.
- [35] S.G. Li, **Preparation of Hollow Fiber Membranes for Gas Separation**, *Ph.D Thesis, University of Twente, Enschede, The Netherlands* (1994).
- [36] R. Bentes de Carvalho, **Membranas Anisotrópicas para Nanofiltração e Osmose Inversa Preparadas pelo Processamento Simultâneo de Duas Soluções Poliméricas**, *Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Rio de Janeiro, COPPE* (2001).
- [37] A.G. Horvath, **Water Softening**, *US Patent 1,825,631* (September, 1931).
- [38] P. Eriksson, **Water and Salt Transport Through Two Types of Polyamide Composite Membranes**, *Journal of Membrane Science* 36,297 (1988).
- [39] Y. Kamiyama, N. Yoshioki, K. Matsui, K. Nakagome, **New Thin Film Composite Reverse Osmosis Membranes and Spiral Wound Modules**, *Desalination* 51,79 (1984).
- [40] Y. Liu, B. He, J. Li, R.D. Sanderson, L. Li, S. Zhang, **Formation and Structural Evolution of Biphenyl Polyamide Thin Film on Hollow Fiber Membrane During Interfacial Polymerization**, *Journal of Membrane Science* xxx (2011) xxx–xxx.

- [41] Y. Jin, Z. Su, **Effects of Polymerization Conditions on Hydrophilic Groups in Aromatic Polyamide Thin Films**, *Journal of Membrane Science* 330 (2009) 175–179.
- [42] M. Liu, D. Wu, S. Yu, C. Gao, **Influence of Polyacyl Chloride Structure on the Reverse Osmosis Performance, Surface Properties and Chlorine Stability of Thin Film Composite Polyamide Membranes**, *Journal of Membrane Science* 326 (2009) 205–214.
- [43] M. Liu, S. Yu, J. Tao, C. Gao, **Preparation, Structure Characteristics and Separation Properties of Thin-Film Composite Polyamide-Urethane Seawater Reverse Osmosis Membrane**, *Journal of Membrane Science* 325 (2008) 947–956.
- [44] R. Nadler, S. Srebnik, **Molecular Simulation of Polyamide Synthesis by Interfacial Polymerization**, *Journal of Membrane Science* 315 (2008) 100–105.
- [45] S.S. Dhumal, S.J. Wagh, A.K. Suresh, **Interfacial Polycondensation – Modeling of Kinetics and Film Properties**, *Journal of Membrane Science* 325 (2008) 758-771.
- [46] G. Odian, **Principles of Polymerization, Fourth Edition**, John Wiley & Sons, Inc. (2004).
- [47] P.W. Morgan, **Condensation Polymers: By Interfacial and Solution Methods**, Interscience Publishers, John Wiley & Sons, Inc. (1965).
- [48] W. Wang, G. Li, **One-step Fabrication of High Selective Hollow Fiber Nanofiltração Membrane Module**, *Fibers & Polymers* (2010), Vol.11, No.7, 1041-1048
- [49] J.-Q. Liu, Z.-L. Xu, X.-H. Li, Y. Zhang, Y. Zhou, Z.-X. Wang, X.-J. Wang, **An Improved Process to Prepare High Separation Performance PA/PVDF Hollow Fiber Composite Nanofiltration Membranes**, *Separation & Purification Technology* 58 (2007) 53–60.
- [50] R. Bentes de Carvalho, **Fibras Ocas Compostas Para Nanofiltração e Osmose Inversa Preparadas Pela Técnica de Precipitação por Imersão de Duas Soluções Poliméricas Extrusadas Simultaneamente**, *Tese de Doutorado, Universidade Federal de Rio de Janeiro, COPPE* (2005).
- [51] S.T. Amancio-Filho, J. Roeder, S.P. Nunes, J.F. Dos Santos, F. Beckmann, **Thermal Degradation of Polyetherimide Joined by Friction Riveting (FricRiveting). Part I: Influence of Rotation Speed**, *Polymer Degradation & Stability* 93 (2008) 1529–1538.
- [52] C. M. Laot, **Spectroscopic Characterization of Molecular Interdiffusion at a Poly(vinyl pyrrolidone) / Vinyl Ester Interface**, Master Thesis, Virginia Polytechnic Institute and State University (1997).

- [53] C. Piacsek Borges, **Fibras Ocas Compostas para Remoção de Poluentes Orgânicos de Soluções Aquosas pelo Processo de Pervaporação**, *Tese de Doutorado, Universidade Federal de Rio de Janeiro, COPPE (1993)*.
- [54] C. Cardoso Pereira, **Desenvolvimento de Fibras Ocas Anisotrópicas para Separação de Gases**, *Tese de Doutorado, Universidade Federal de Rio de Janeiro, COPPE (1999)*.
- [55] D. de Figueiredo Gomes, **Síntese do Poli(Difenil Éter Oxadiazol) Visando o Preparo de Fibras Ocas Anisotrópicas por Extrusão Tripla para Separação de Gases**, *Tese de Doutorado, Universidade Federal de Rio de Janeiro, COPPE (2002)*.
- [56] L. Tavares Duarte, **Desenvolvimento de Membranas Contendo Metais de Transição para o Transporte Facilitado de Propeno**, *Tese de Doutorado, Universidade Federal de Rio de Janeiro, COPPE (2003)*.
- [57] L. Caliman Bertolodo, **Desenvolvimento de Membranas do Tipo Fibras Ocas para Ultrafiltração e Nanofiltração Utilizando Imersão em Banho Duplo de Precipitação**, *Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Rio de Janeiro, COPPE (2005)*.
- [58] A. Luppi Peisino, **Membranas Anisotrópicas Densas para a Remoção de CO₂ e H₂S do Gás Natural**, *Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Rio de Janeiro, COPPE (2009)*.
- [59] W. Bom Braga Junior, **Desenvolvimento de Membranas Anisotrópicas Compostas de Poliuretano/Poli(Éter Sulfona) para Recuperação de Hidrocarbonetos Voláteis**, *Tese de Doutorado, Universidade Federal de Rio de Janeiro, COPPE (2011)*.

VII. Anexos

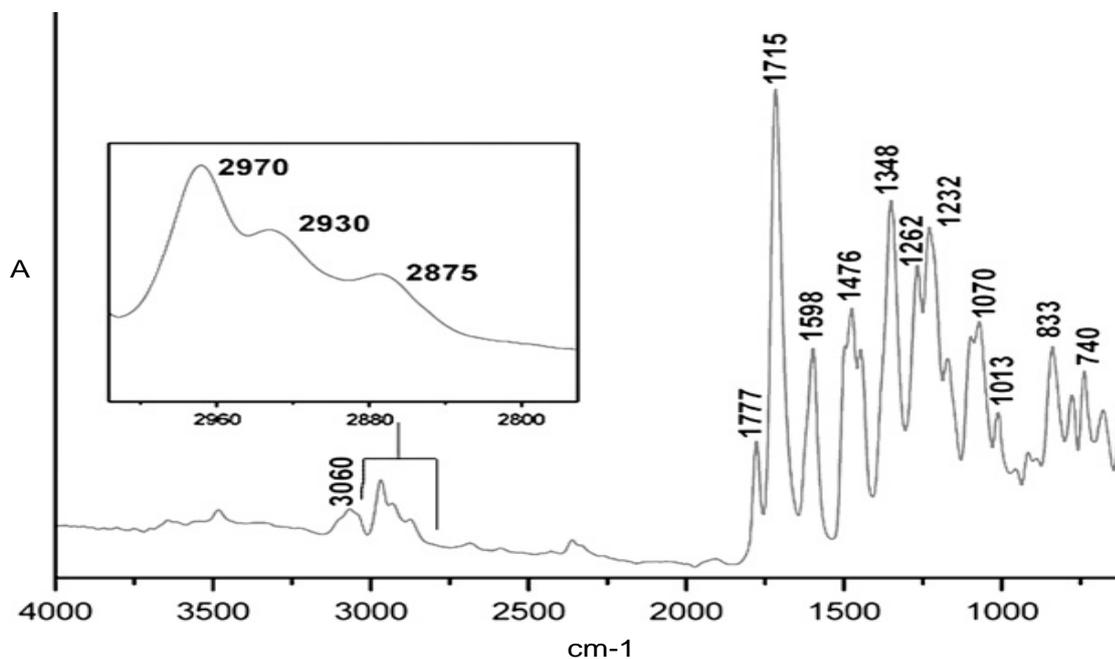


Figura VII.1 Espectroscopia por infravermelho do polímero PEI ULTEM 1000 [51].

Tabela VII.1 Descrição dos picos referentes ao espectro do polímero PEI ULTEM 1000 [51].

| Número de onda [cm^{-1}] | Intensidade do pico | Descrição |
|-------------------------------------|---------------------|---|
| 3060 | Fraca | Vibração C-H (anel aromático) |
| 2970, 2930, 2875 | Fraca | Vibração C-H (radical hidrocarboneto) |
| 1777, 1715 | Média / Forte | Vibração C=O (grupo imida) |
| 1598 | Média | Vibração C=C (respiração do anel aromático) |
| 1476 | Média | Vibração do anel aromático |
| 1348 | Forte | Vibração C-N (grupo imida) |
| 1070, 1013 / 1262,1232 | Média / Forte | Vibração Ar-O-Ar (ligação éter) |
| 833 | Média | Vibração e deformação do anel aromático |
| 740 | Média | Vibração e torção do grupo imida |

Tabela VII.2 Descrição dos picos referentes ao espectro do polímero PVP [52].

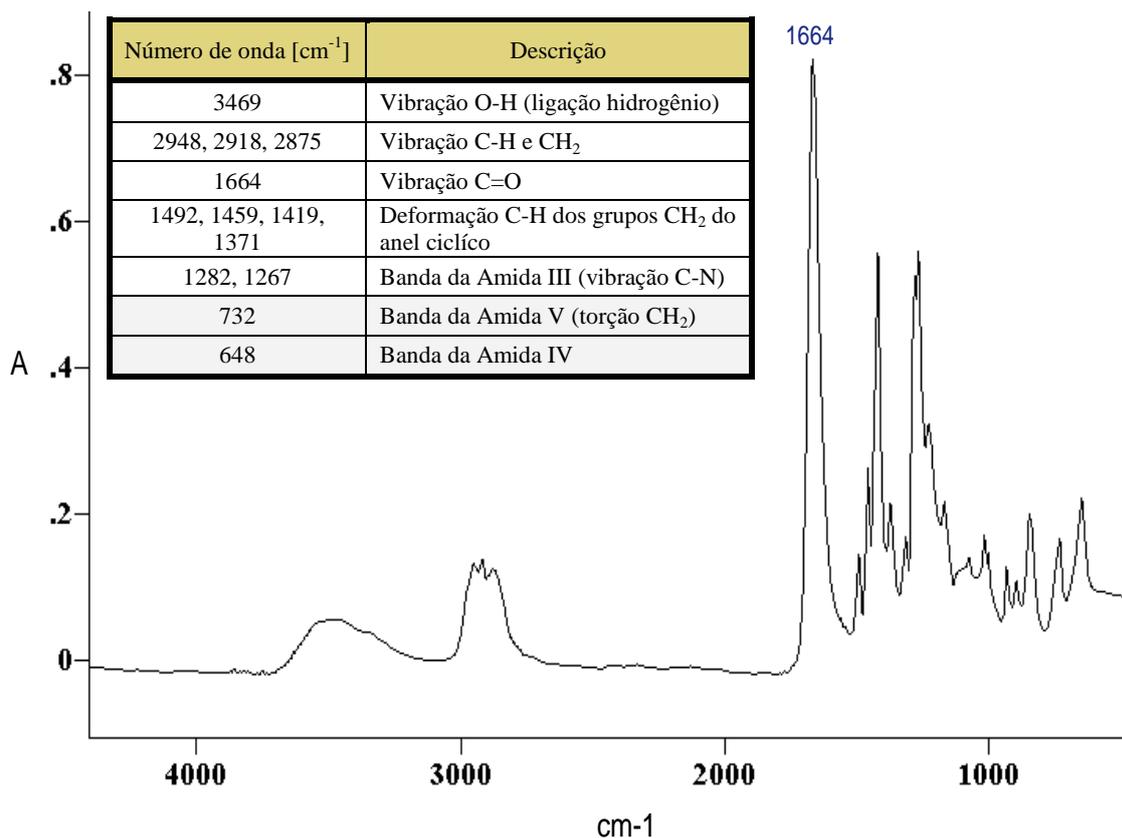


Figura VII.2 Espectroscopia por infravermelho do polímero PVP [52].

Tabela VII.3 Valores de tensões superficiais e interfaciais de diferentes compostos e soluções empregadas nesse trabalho, medidas por um equipamento do tipo KSV_Sigma70.

| Tensão Superficial | | Tensão Interfacial | | |
|--|--------|--------------------|--|--------|
| Composto | [mN/m] | Fase leve | Fase Pesada | [mN/m] |
| n-hexano | 19 | - | - | - |
| H ₂ O | 72 | n-hexano | H ₂ O | 44 |
| NMP | 40 | n-hexano | NMP | < 1 |
| H ₂ O/NMP (1:1) | 50 | n-hexano | H ₂ O/NMP (1:1) | 10 |
| H ₂ O/PVP (10% m/m) | 65 | n-hexano | H ₂ O/PVP (10% m/m) | 22 |
| H ₂ O/NMP (1:1) / PVP (10% m/m) | 45 | n-hexano | H ₂ O/NMP (1:1) / PVP (10% m/m) | 15 |
| NMP/PVP (10% m/m) | 40 | n-hexano | NMP/PVP (10% m/m) | < 1 |

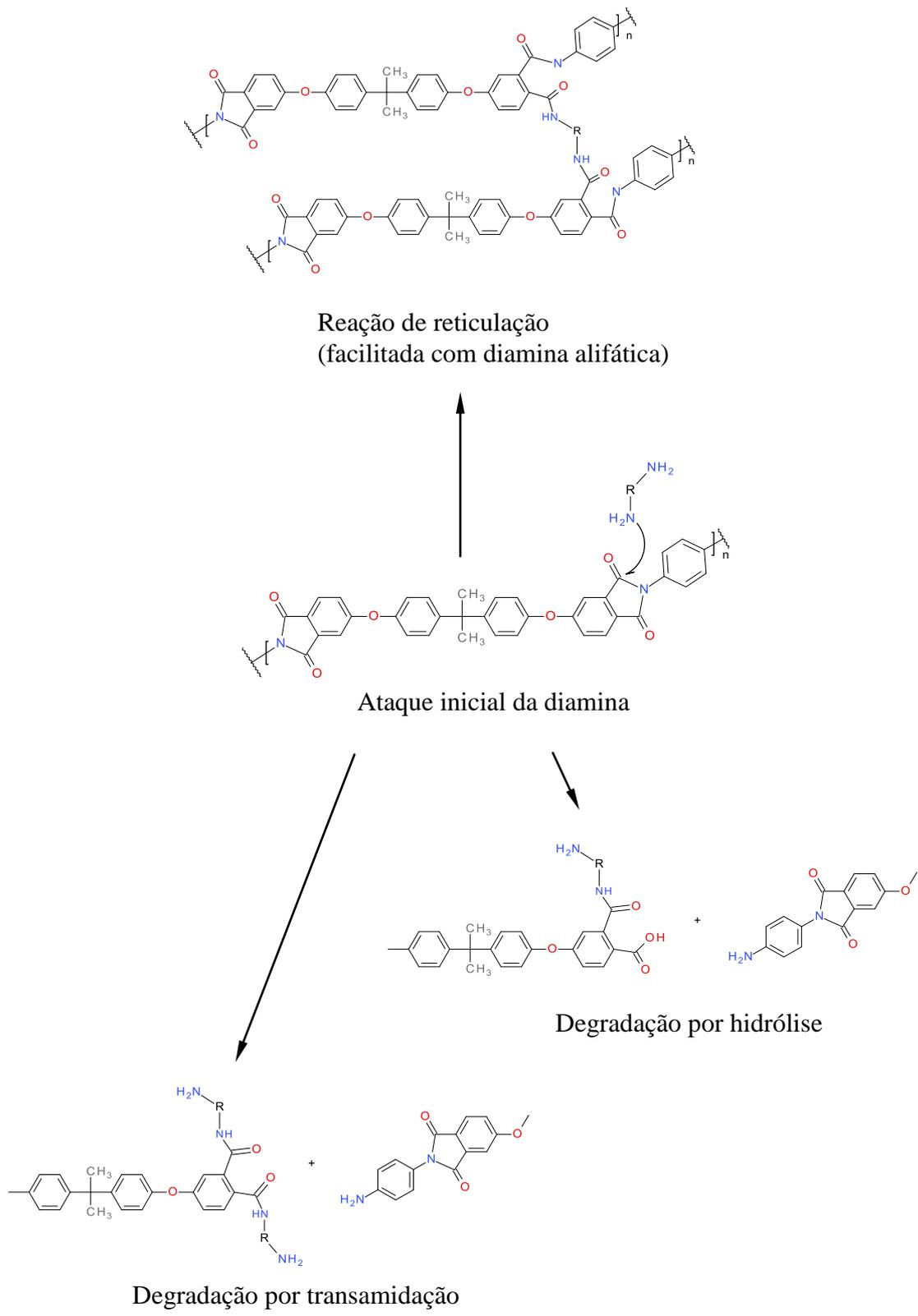
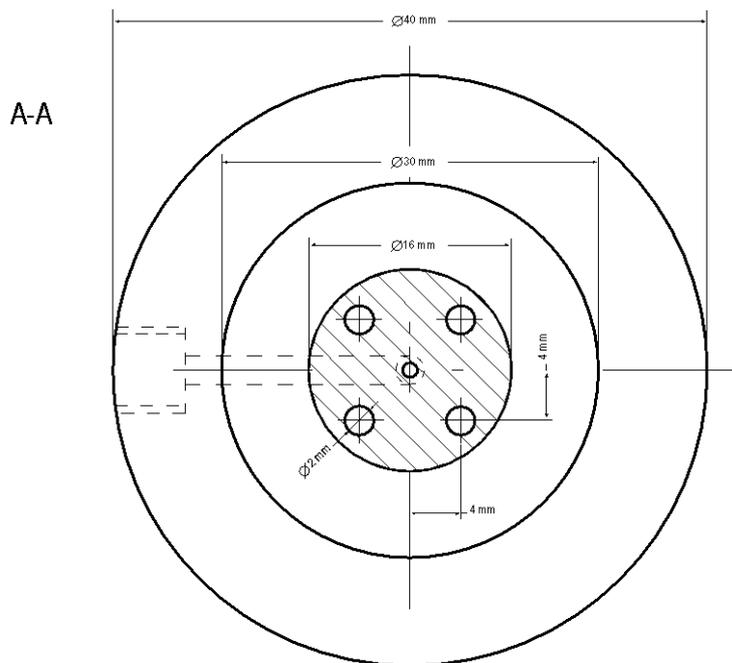
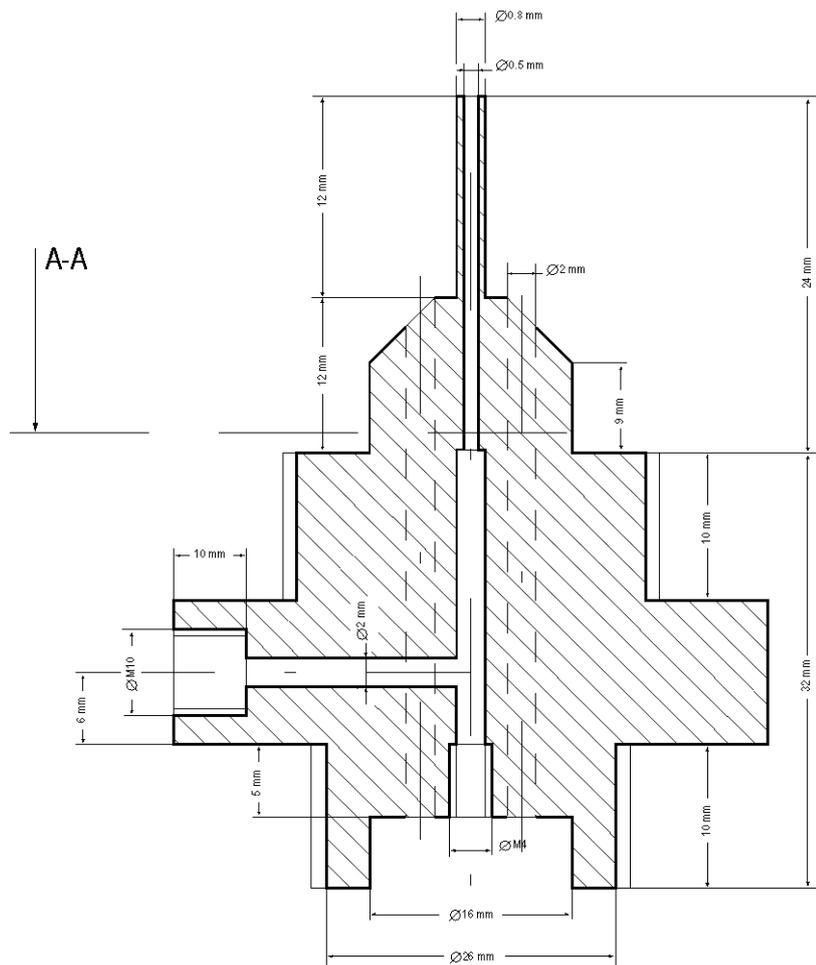


Figura VII.3 Reações prováveis de reticulação/degradação do PEI (ULTEM 1010), quando for submetido a ataques de agentes nucleofílicos.



Corpo & Agulha

Figura VII.4

Representação e dimensões do corpo e da agulha da extrusora quádrupla.

