



PREPARO DE MEMBRANAS COMPOSTAS NA FORMA DE FIBRA OCA POR
PRECIPITAÇÃO SIMULTÂNEA DE SOLUÇÕES POLIMÉRICAS

Felipe Coelho Cunha

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

Orientadores: Cristiano Piacsek Borges

Frederico de Araujo Kronemberger

Rio de Janeiro

Maio de 2013

PREPARO DE MEMBRANAS COMPOSTAS NA FORMA DE FIBRA OCA POR
PRECIPITAÇÃO SIMULTÂNEA DE SOLUÇÕES POLIMÉRICAS

Felipe Coelho Cunha

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. Frederico de Araujo Kronemberger, D.Sc.

Prof. José Carlos Mierzwa, D.Sc.

Dr. Roberto Bentes de Carvalho, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

MAIO DE 2013

Cunha, Felipe Coelho

Preparo de Membranas Compostas na Forma de Fibra Oca por Precipitação Simultânea de Soluções Poliméricas/
Felipe Coelho Cunha. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2013.

XIX, 121 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadores: Cristiano Piacsek Borges

Frederico de Araujo Kronemberger

Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Química, 2013.

Referências Bibliográficas: p. 107-117.

1. Fibras-ocas compostas. 2. Extrusão simultânea e dupla. 3. Formação de membranas. I. Borges, Cristiano Piacsek, *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

“imagine que o mundo seja algo como uma gigantesca partida de xadrez sendo disputada pelos deuses, e que nós fazemos parte da audiência. Não sabemos quais são as regras do jogo; podemos apenas observar seu desenrolar. Em princípio, se observarmos por tempo suficiente, iremos descobrir algumas das regras. As regras do jogo são o que chamamos de física fundamental.”

(Richard Feynman)

Agradecimentos

Primeiramente gostaria de agradecer aos meus Pais, David e Elza, pois sem eles as chances de realização deste trabalho seriam no mínimo menores e sem a educação que eles me propiciaram seria no mínimo mais difícil de ter e aproveitar da melhor maneira possível as oportunidades que tive até este momento da minha vida, inclusive esta de realizar minha dissertação de mestrado. Gostaria de agradecer também aos meus irmãos (Diego e Guilherme) por estarem sempre ao meu lado me propiciando bons momentos ao longo desta minha vida.

Gostaria de agradecer também à minha linda namorada, Helga, que transformou estes últimos meses da minha dissertação em meses extremamente prazerosos, devido a sua presença diária em minha vida! Peca, te amo!

Agradeço a todos os professores que já tive ao longo desta minha curta vida, começando pelos da pré-escola que me pegavam no colo quando eu começava a chorar na partida diária da minha mãe e do meu pai ao trabalho, passando pelos professores que tive no primeiro, segundo e terceiro grau até chegar aos professores que tive no meu mestrado no PEQ/COPPE/UFRJ, especialmente aos meus orientadores, Cristiano e Frederico pela paciência, disponibilidade e compreensão principalmente nestes últimos meses.

Às minhas grandes amigas Gabriela, Gisele e Karina pelos anos de amizade que se transformarão em décadas e, quem sabe, séculos! Aos meus igualmente grandes amigos Daniele, Diego, Ivone e Thiago que apesar da pouca frequência dos nossos encontros são partes fundamentais da minha vida.

À minha amiga Thaís pelos bons momentos dentro e fora do PAM. Ao meu amigo Bob pela amizade e indispensável ajuda técnica ao longo do desenvolvimento deste trabalho. Ao meu amigo Nicolas *Sarkozy*, que sem dúvida alguma contribuiu de maneira extremamente positiva com ideias e sugestões para o meu trabalho. Não sendo exagero afirmar que as minhas fiações tiveram um salto quilométrico em qualidade graças a você. Às minhas *queridinhas* Liliane e Jane pela amizade e pelo grande aprendizado profissional dentro do PAM. Aos amigos do PAM: Beth, Cristina, Mariana e Matheus pela indispensável ajuda técnica, Aline, Carolzinha, Cátia, Dílson, Felipe, Jader, Joel, Liana, Luciana, Paula, Rafael, Sandra e Sandro.

Ao Ricardo Michel pela contribuição na construção do medidor de velocidade inicial de precipitação, pois sem este o meu trabalho não seria o mesmo!

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

PREPARO DE MEMBRANAS COMPOSTAS NA FORMA DE FIBRA OCA POR PRECIPITAÇÃO SIMULTÂNEA DE SOLUÇÕES POLIMÉRICAS

Felipe Coelho Cunha

Maio/2013

Orientadores: Cristiano Piacsek Borges

Frederico de Araujo Kronemberger

Programa: Engenharia Química

As membranas de osmose inversa são predominantemente preparadas na geometria plana. Entretanto, há vantagens para a utilização de membranas na forma de fibras ocas, como a maior densidade de empacotamento, o fato de serem auto-suportadas e facilitarem a fabricação de módulos permeadores. As membranas sintetizadas neste trabalho são na forma de fibras ocas compostas obtidas por extrusão simultânea de duas soluções poliméricas, conferindo, portanto, a vantagem de se obter uma membrana composta sem a necessidade de uma segunda etapa de deposição da camada seletiva. Além disso, a camada da pele está localizada no interior da fibra-oca, ficando assim menos suscetível a possíveis danos externos durante seu manuseio. Para correlacionar as condições de preparo das membranas com suas morfologias, os pontos de turbidez foram associados aos parâmetros de solubilidade de Hansen, bem como foram realizados experimentos para medir a velocidade inicial de precipitação. O acompanhamento da precipitação das soluções também foi realizado com o intuito de se elucidar o que acontece nas primeiras frações de segundo em que as duas soluções poliméricas (da pele e do suporte) se encontram ao sair da extrusora. O presente trabalho propõe que a adesão entre as camadas está intrinsecamente ligada ao que acontece nestes primeiros instantes. E como principal conclusão, pode-se dizer que a medida da velocidade inicial de precipitação possibilita prever a adesão ou não entre duas soluções poliméricas distintas na síntese de fibras-ocas, sendo a camada do suporte formada pela poli(éter imida) e a camada da pele formada pelo acetato de celulose.

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

SYNTHESIS OF HOLLOW FIBER COMPOSITE MEMBRANES BY
SIMULTANEOUS PRECIPITATION OF POLYMERIC SOLUTIONS

Felipe Coelho Cunha

May/2013

Advisors: Cristiano Piacsek Borges

Frederico de Araujo Kronemberger

Department: Chemical Engineering

The majority of reverse osmosis membranes are prepared in a flat sheet shape. However, hollow fiber membranes present several advantages, such as higher packing density, self-supporting and simplified module fabrication. This work deals with dual-layer hollow fiber membranes synthesized by simultaneous extrusion process, avoiding a second step of depositing a selective layer upon the hollow-fiber membrane support. The selective layer is located on the inner surface of the hollow-fiber, which decreases significantly the possibility of external damage. To investigate the membrane formation cloud points were determined for each polymer solution and related to Hansen solubility parameters, as well as the initial precipitation velocity was determined in order to elucidate what happens in the very beginning of the contact between both polymeric solutions. This work proposes that the adhesion between the layers is intrinsically related to the first moment of precipitation and it was observed that the initial precipitation velocity can be used to predict adhesion or delamination between two distinct polymeric solutions in the dual layer hollow fiber synthesis.

Sumário

1. Introdução	1
1.1 – Contextualização.....	1
1.2 – Objetivo Principal e Objetivos Específicos	5
1.3 – Organização da Dissertação.....	6
2. Revisão Bibliográfica	7
2.1 – Fenômeno Osmótico	7
2.2 – Fenômeno da Osmose Inversa (OI)	9
2.3 – Processo de Separação por Membranas	11
2.4 – Formação de Membranas	14
2.4.1 – Termodinâmica.....	14
2.4.1.1 – Parâmetros de Solubilidade de Hansen (PSH)	17
2.4.2 – Membranas Planas.....	23
2.4.3 – Membranas na forma de Fibras Ocas	36
2.4.3.1 – <i>Extrusão Simples</i>	36
2.4.3.2 – <i>Extrusão Dupla</i>	45
2.5 – Fibras-Ocas no PAM: uma profícua história	50
3. Materiais e Metodologia Experimental	52
3.1 – Materiais	52
3.1.1 – Polímeros.....	52
3.1.2 – Solventes (e/ou Não-Solventes)	52
3.2 – Metodologia Experimental	53
3.2.1 – Ensaio para determinação do ponto de turbidez	53
3.2.2 – Ensaio de Velocidade Inicial de Precipitação.....	56
3.2.3 – Caracterização Morfológica das Membranas Planas	59
3.2.4 – Ensaio de Síntese de Membranas na forma de Fibra Oca	60

3.2.5 – Caracterização Morfológica das Membranas Fibras-ocas	64
3.2.6 – Medição da Viscosidade das Soluções Poliméricas Utilizadas.....	67
4. Resultados e Discussão.....	68
4.1 –Parâmetros de Solubilidade de Hansen e os Ensaio para determinação do Ponto de Turbidez	68
4.2 – Ensaio de Velocidade de Precipitação e Morfologia de Membranas Integrais na forma Plana	76
4.2.1 – Interface 1: lado do PEI/PVP/NMP (vide Figura 28)	77
4.2.2 – Interface 3 (vide Figura 28).....	81
4.2.3 – Interface 2 e lado do AC/FO/AT da Interface 1 (vide Figura 28).....	82
4.3 – Morfologia de Membranas Compostas na forma de Fibra Oca.....	84
4.3.1 – Fiação 1	86
4.3.2 – Fiação 2	89
4.3.3 – Fiação 3	93
4.3.4 – Fiação 4	97
5. Conclusões e Sugestões de Trabalhos Futuros	104
6. Referências Bibliográficas.....	107
Anexo A.....	118
Anexo B.....	121

Índice de Figuras

Figura 1. Experimento idealizado de equilíbrio osmótico, onde (a) representa o momento inicial ($t=0$): compartimento 1 contém a mistura salina mais concentrada e compartimento 2 contém água pura na pressão P_1 e P_2 , respectivamente, e (b), o equilíbrio osmótico ($t>0$): compartimento 1 contém a mistura salina mais diluída e compartimento 2 contém água pura na pressão P_3 e P_4 , respectivamente. A temperatura é considerada constante e homogênea em todo o sistema e d e d' são as distâncias percorridas pelos pistões dos compartimentos 1 e 2, respectivamente.	8
Figura 2. Experimento idealizado de osmose inversa, onde P é a pressão aplicada contra o pistão do compartimento 1. (a) $P_3 = P$: a pressão aplicada (P) é igual à pressão osmótica, não havendo ainda deslocamento do pistão e (b) $P_3 < P$: a pressão aplicada (P) é maior do que a pressão osmótica, ocasionando, portanto, o deslocamento do pistão. 10	
Figura 3. Ilustração das seções transversais dos principais tipos de morfologia existentes nas membranas. Figura adaptada de Baker [12].	12
Figura 4. Ilustração de uma filtração típica para membranas de OI.	13
Figura 5. Esquema típico de um experimento de solubilização de um determinado polímero em vários solventes para a determinação dos seus parâmetros de solubilidade de Hansen, onde (a) a representação tridimensional é utilizada para determinação dos quatro parâmetros da teoria de Hansen (δ_P , δ_D , δ_H e R_o) e também estão representados os planos (b) δ_P vs δ_D , (c) δ_H vs δ_D e (d) δ_P vs δ_H . Planos 2-D adaptados de Hansen [17]. 22	
Figura 6. Representação de uma molécula de polímero (a) isolada e em presença de moléculas de uma substância de baixa massa molar que tem (b) uma ótima interação com o polímero e (c) uma péssima interação com o polímero.	24
Figura 7. Representação do fenômeno de inversão de fases pelo método de imersão-precipitação. (a) solução polimérica sem não-solvente, (b) solução polimérica com apenas uma molécula de não-solvente (situação hipotética) e (c) solução polimérica com grande quantidade de não-solvente (situação real).	25
Figura 8. Representação do processo de inversão de fases em membranas planas em duas situações: (a) solução polimérica em contato com a atmosfera ambiente (evaporação de componentes voláteis) e (b) solução polimérica em contato com um banho de coagulação.	26

Figura 9. Diagrama de fases ternário para um sistema genérico contendo polímero(s)/solvente(s)/não-solvente(s), onde (I) é região de uma fase, (II) região metaestável (nucleação da fase pobre em polímero), (III) região instável (poros interconectados) e (IV) região de vitrificação. O ponto A é chamado de ponto crítico e o ponto B de ponto de Berghmans [28].	28
Figura 10. Representação microscópica próxima à interface solução polimérica-banho de coagulação (a) imediatamente após a imersão e (b) frações de segundo após a imersão.	29
Figura 11. Fotomicrografias de morfologia (a) com bastante macrovazios, (b) com alguns macrovazios e (c) porosa sem nenhum macrovazio.	30
Figura 12. (a) Representação da extrusão conferida a uma solução polimérica, (b) seção transversal da extrusão antes de entrar em contato com o banho de coagulação e (c) seção transversal da extrusão logo após entrar em contato com o banho de coagulação.	38
Figura 13. Efeito da taxa de cisalhamento e de alongamento nas conformações das moléculas poliméricas. Adaptado de Cao <i>et al.</i> [68].	41
Figura 14. Ilustração do fenômeno de expansão visco-elástica da solução polimérica ao sair da extrusora.	42
Figura 15. (a) Representação da extrusão conferida as duas soluções poliméricas, (b) seção transversal da extrusão antes de entrar em contato com o banho de coagulação e (c) seção transversal da extrusão logo após entrar em contato com o banho de coagulação.	46
Figura 16. Estrutura química das substâncias utilizadas no trabalho.	53
Figura 17. Frasco de vidro encamisado para os ensaios para determinação do ponto de turbidez.	54
Figura 18. Representação onde o(s) polímero(s), solvente(s) e não-solvente(s) são agrupados para representar um diagrama pseudo-ternário.	55
Figura 19. (a) Pesagem dos polímeros utilizados, (b) do solvente (ou mistura de solvente e não-solvente) e (c) agitação magnética com (ou sem) aquecimento.	57
Figura 20. (a) Espalhamento da solução polimérica em placas de vidro com o auxílio de uma faca de espalhamento, (b) início do espalhamento, (c) meio do espalhamento, (d) final do espalhamento e vista ampliada de detalhe da faca de espalhamento, (e) equipamento para a medição da queda da transmitância com o tempo, (f) placa de vidro	

com a solução polimérica espalhada imersa no banho de precipitação do equipamento,	
(g) vista frontal do cenário apresentado no item f.	58
Figura 21. Velocidade inicial de precipitação obtida após o tratamento dos dados.	59
Figura 22. Troca de não-solventes (a) uma hora em etanol, (b) uma hora em n-hexano e	
(c) exposição ao ar ambiente por uma noite.	60
Figura 23. (a) Pesagem dos polímeros utilizados, (b) do solvente e (c) agitação	
mecânica com aquecimento.	61
Figura 24. (a) Pesagem dos polímeros utilizados e (b) do solvente.	62
Figura 25. Esquema do caminho percorrido pelas soluções poliméricas até o banho de	
coagulação.	63
Figura 26. (a) Esquema detalhado do caminho percorrido pelas soluções poliméricas	
desde a saída da extrusora até o recolhimento da membrana formada, (b) seção	
transversal das soluções poliméricas extrudadas antes de entrar no banho de coagulação,	
(c) seção transversal das soluções poliméricas extrudadas logo após entrar no banho de	
coagulação e (d) medida da extrusora utilizada (desenho fora de escala).	64
Figura 27. Troca de não-solvente (a) por duas horas em solução aquosa de 20% glicerol	
e (d) exposição ao ar ambiente por uma noite.	64
Figura 28. Esquema das soluções poliméricas que originarão a membrana composta	
anisotrópica na forma de fibra oca, ressaltando as interfaces entre as soluções	
poliméricas.	71
Figura 29. Diagrama de fases pseudo-ternário das soluções poliméricas utilizadas.	73
Figura 30. Fotografias obtidas pelo MEV dos ensaios de velocidade inicial de	
precipitação (a) VP2, (b) VP5, (c) VP3 e (d) VP6. Aumento de 9.000 vezes em todas as	
fotos e as setas vermelhas indicam a superfície que ficou em contato com o banho de	
precipitação.	79
Figura 31. Incidência de macrovazios no experimento (a) VP2 e (b) VP3.	80
Figura 32. Fotografias obtidas pelo MEV dos ensaios de velocidade inicial de	
precipitação (a) VP4 e (b) VP6. Aumento de 9.000 vezes em todas as fotos e as setas	
vermelhas indicam a superfície que ficou em contato com o banho de precipitação.	82
Figura 33. Fotografias obtidas pelo MEV dos ensaios de velocidade inicial de	
precipitação (a) VP7, (b) VP9, (c) VP8 e (d) VP10. Aumento de 9.000 vezes em todas	
as fotos e as setas vermelhas indicam a superfície que ficou em contato com o banho de	
precipitação.	86

Figura 34. Fotomicrografias da fiação 4 com diferentes vazões de líquido interno (g/min) (a) 1,3 (F1C1), (b) 1,9 (F1C2), (c) 2,5 (F1C3) e (d) representação da influência da vazão de LI. Todas as fotomicrografias possuem aumento de 180 vezes.	88
Figura 35. Fotomicrografia da fibra-oca F1C3 com aumento de 1.200 vezes.	89
Figura 36. Visão microscópica de uma solução polimérica com (a) baixa e com (b) alta concentração polimérica.	89
Figura 37. Fotomicrografias da fiação 2 com DEB (cm) de (a) 1 (F2C1), (b) 5 (F2C2) e (c) 8 (F2C3). As fotomicrografias possuem magnitude de 180 vezes.....	90
Figura 38. Fotomicrografia da fibra-oca F2C3 com aumento de 4.000 vezes. A seta branca representa o lado da interface 2 (Figura 28).	91
Figura 39. Visão esquemática da formação da fibra ocas na condição da fiação 2. (a) aumento em uma porção da seção transversal da solução da pele, (b) início do acúmulo de AC na interface 1, (c) entrada da água pela interface 2, (d) crescimento de macrovazios e morfologia formada, (e) fotomicrografia da Fibra-oca F1C3 com magnitude de 4.000 vezes. A seta branca indica a Interface 2 representada pela Figura 28.	92
Figura 40. Fotomicrografias da fiação 3 com diferentes vazões de líquido interno (g/min) (a) 1,3 (F3C1), (b) 1,9 (F3C2), (c) 2,5 (F3C3) e (d) representação da influência da vazão de LI. Todas as fotomicrografias possuem aumento de 180 vezes.	95
Figura 41. Fotomicrografia da fibra-oca F3C3 com ampliação de 1.200 vezes.....	96
Figura 42. Fotomicrografias da fiação 4 com vazões de suporte (g/min) de (a) 5,7 (F4C1) e (b) 4,7 (F4C2), e (c) detalhe da interface da fibra-oca F4C2 no aumento de 15.000 vezes. As fotomicrografias (a) e (b) possuem aumento de 180 vezes.	97
Figura 43. Fotomicrografias da fiação 4 com vazões de suporte (g/min) de (a) 4,7 (F4C3) e (b) 5,7 (F4C4). As fotomicrografias possuem aumento de 180 vezes.	99
Figura 44. Fotomicrografias da fiação 4 com vazões de suporte (g/min) de (a) 5,7 (F4C7), (b) 7,5 (F4C8) e (c) 8,5 (F4C10). As fotomicrografias possuem aumento de 180 vezes.	100
Figura 45. Fotomicrografias da fiação 4 com DEB de 8 centímetros e com vazões de LI (g/min) de (a) 1,9 (F4C9), (b) 2,5 (F4C10), (c) 3,1 (F4C11) e (d) representação da influência da vazão de LI. As fotomicrografias possuem aumento de 180 vezes.	101
Figura 46. Esquema ilustrando a taxa de alongamento e as forças atuantes na camada da pele durante o DEB.....	103

Figura 47. Calibração da vazão mássica (g/min) versus pressão (bar) para a solução polimérica de PEI/PVP/NMP com concentração (%p/p) de 15/02/83.....	118
Figura 48. Calibração da vazão mássica (g/min) versus pressão (bar) para a solução polimérica de PEI/PVP/NMP com concentração (%p/p) de 15/10/75.....	118
Figura 49. Calibração da vazão mássica (g/min) versus pressão (bar) para a solução polimérica de AC/FO/AT com concentração (%p/p) de 15/05/80.....	119
Figura 50. Calibração da vazão mássica (g/min) versus pressão (bar) para a solução polimérica de AC/FO/AT com concentração (%p/p) de 20/05/75.....	119
Figura 51. Calibração da vazão mássica (g/min) versus rotação da bomba de engrenagem (-) para a água como líquido interno.....	120

Índice de Tabelas

Tabela 1. Concentração das Soluções Poliméricas utilizadas na Síntese das Membranas na forma de Fibra Oca.	65
Tabela 2. Condições de todas as Sínteses de Fibras-Ocas realizadas.....	66
Tabela 3. Viscosidade das soluções poliméricas medidas para diferentes RPM.....	67
Tabela 4. Parâmetros de Solubilidade, Raio de Interação (R_o) e Volume Molar (V) [17].	69
Tabela 5. Valores de RED comparando a PEI, PVP e AC com diferentes substâncias.	70
Tabela 6. Relação entre as interfaces da Figura 28 e os ensaios para determinação do ponto de turbidez.	72
Tabela 7. Relação entre os Ensaios de Velocidade Inicial de Precipitação e as Interfaces (vide Figura 28).	77
Tabela 8. Velocidade Inicial de Precipitação simulando a Interface 1 (lado do PEI/PVP/NMP) da Figura 28.	78
Tabela 9. Viscosidade das Soluções Poliméricas utilizadas.....	81
Tabela 10. Velocidade Inicial de Precipitação simulando a Interface 3 da Figura 28. ...	82
Tabela 11. Velocidade Inicial de Precipitação simulando a Interface 2 e interface 1 (lado do AC/FO/AT) da Figura 28.	83
Tabela 12. Relação entre Variáveis de Fiação e Adesão.....	102
Tabela 13. Composição Inicial e Final no Frasco Encamisado e na Seringa dos Ensaios para determinação do ponto de turbidez.....	121

Lista de Símbolos

Abreviações de Polímeros e Solventes

AC – Acetato de Celulose

AT – Acetona

DMAc – DiMetilAcetamida

DMF – DiMetilFormamida

DMSO – DiMetilSulfóxido

EG – Etileno Glicol

FO – FOrmamida

IPA – Iso-PropAnol

NMP - N-Metil-Pirrolidona

PAI – PoliAmida-Imida

PEG – PoliEtileno-Glicol

PEI - Poli(Éter Imida)

PES – Poli(Éter-Sulfona)

PS – PoliSulfona

PTFE – Poli(Tetra-Fluoro Etileno)

PU – PoliUretano

PVDF – Poli(Fluoreto de ViniliDeno)

PVDF-HFP – Poli(Fluoreto de ViniliDeno-co-HexaFlúor-Propileno)

PVP - Poli(Vinil Pirrolidona)

THF – TetraHidroFurano

Abreviações dos Processos de Separação com Membranas

NF – NanoFiltração

NOS – Nanofiltração de Solventes Orgânicos

OD – Osmose Direta

OI – Osmose Inversa

PV – PerVaporação

SG – Separação de Gases

Variáveis e Parâmetros de Equações

$P_{\text{água}}$ – Permeabilidade da água

$J_{\text{água}}$ – fluxo de água através da membrana

Δp - diferença de pressão através da membrana

$\Delta\pi$ - pressão osmótica

R - rejeição ao sal

C_{permeado} - concentração salina na corrente do permeado

$C_{\text{alimentação}}$ - concentração salina na corrente da alimentação

H – entalpia

U - energia interna

P – pressão

G - energia livre de Gibbs

T - temperatura

S - entropia

V_s - volume da mistura polímero-solvente

ϕ - fração volumétrica

δ - parâmetro de solubilidade de Hildebrand

E_{coe} – energia coesiva

e_{coe} – densidade de energia coesiva

V – volume molar

E_D – contribuição das forças de dispersão para a energia coesiva

E_P – contribuição das forças dipolo permanente – dipolo permanente polar para a energia coesiva

E_H – contribuição das ligações de hidrogênio para a energia coesiva

e_D – densidade de energia coesiva referente a força de dispersão

e_P – densidade de energia coesiva referente a força dipolo permanente – dipolo permanente

e_H – densidade de energia coesiva referente a ligação de hidrogênio

δ_D - parâmetro de solubilidade de Hansen para as forças de dispersão

δ_P - parâmetro de solubilidade de Hansen para as forças de dipolo permanente – dipolo permanente

δ_H - parâmetro de solubilidade de Hansen para as forças de ligação de hidrogênio

DM – momento dipolar da solução

R_o – raio da esfera de solubilidade

Ra - distância entre os parâmetros de solubilidade

RED - Diferença de Energia Relativa (do inglês “Relative Energy Difference”)

X – fração molar

$\Delta\delta_{i,j}$ – parâmetro de solubilidade mútua

$\Delta\delta_t$ – parâmetro de solubilidade total

PSH – Parâmetros de Solubilidade de Hansen

Φ – taxa de alongamento

DE – diâmetro externo

DI – diâmetro interno

Variáveis de Fiação

VF – Velocidade de Fiação

DEB – Distância Extrusora-Banho

DBC – distância percorrida pelas soluções poliméricas do banho de coagulação

LI – Líquido Interno

Subscritos

m - indica uma determinada mistura em um sistema

1 – representa o solvente

2 – representa o polímero

não-comb – contribuição não-combinatória

i e *j* – representam diferentes solventes

1. Introdução

1.1 – Contextualização

São incontáveis as civilizações que se originaram em encostas de rios ao longo da história da humanidade como, por exemplo, o rio Nilo, onde floresceu a nação egípcia, e os rios Tigre e Eufrates, onde nasceu a civilização mesopotâmica, entre muitas outras. É de conhecimento comum que sem água abundante e limpa não há forma alguma de desenvolvimento, muito pelo contrário, os efeitos serão opostos sem qualquer tipo de progresso econômico ou social para qualquer civilização. Ao redor do planeta Terra, é comum encontrar países com algum tipo de problema relacionado à água, seja por escassez de fontes de água potável, seja pelo mau uso das mesmas pela própria população, tanto por meios industriais, quanto domésticos. Cerca de 96,5% da água do planeta está localizada nos mares e oceanos, 1,7% se encontram na forma de gelo nos polos, 1% são águas salobras encontradas em estuários e em aquíferos salgados e apenas 0,8% está disponível para imediato consumo humano [1]. No cenário atual, a pequena parcela de água disponível acima mencionada está longe de suprir a demanda dos vários países, tanto desenvolvidos, quanto emergentes, sendo muitos em franco desenvolvimento, como a China, por exemplo. Portanto, é de se esperar que a possível obtenção de água potável através da dessalinização seja algo bastante atrativo, uma vez que possibilitaria a sua obtenção por meio de uma fonte praticamente inesgotável de água, tanto salobra, quanto salina.

Na história moderna, o uso da dessalinização começou com a necessidade de se obter água potável para a tripulação de navios, com o intuito de aumentar o tempo e a distância das viagens, uma vez que a necessidade de estocar água potável não seria mais necessária [2]. Nesta época, a principal tecnologia utilizada era a evaporação. No final do século 19, o cenário da dessalinização era composto por algumas poucas plantas com pequena capacidade de produção, com destaque para a primeira tentativa de se utilizar a dessalinização em escala comercial em Malta, 1881 [2]. Somente em 1930, no estado da Califórnia, Estados Unidos da América (EUA), surgiu o primeiro grande interesse em processos de dessalinização, devido a uma grande seca ocorrida no período, porém devido a enorme crise enfrentada pelos EUA nesta época, não houve muitos avanços decorrentes deste interesse [3]. Somente na década de 1960, foi instalada no Kuwait a

primeira unidade de dessalinização em escala industrial no mundo [4]. A partir deste momento, várias outras unidades foram instaladas ao redor do mundo, com destaque para o Oriente Médio, onde alguns países utilizaram o processo de dessalinização para tratamento de água de uso doméstico pela primeira vez [2]. Este processo foi ganhando cada vez mais espaço no cenário mundial, tanto é que atualmente alguns países do Oriente Médio são altamente dependentes desta tecnologia [5]. Dentre os países com maior capacidade de produção estão a Arábia Saudita (17,4%), EUA (16,2%), Emirados Árabes Unidos (14,7%), Espanha (6,4%) e Kuwait (5,8%) [5].

Embora a tecnologia vigente após a Segunda Guerra Mundial fosse baseada em tecnologias térmicas, iniciou-se na Universidade da Califórnia (UCLA) em 1949 o primeiro estudo sobre membranas de osmose inversa, realizado por Hassler [6]. Valendo a pena lembrar que as pesquisas na UCLA foram motivadas principalmente por contínuos problemas relacionados à seca que o estado da Califórnia sempre enfrentou, conforme mencionado anteriormente. A membrana almejada por Hassler era inspirada nas membranas celulares responsáveis pelo transporte de água através das células, porém esta membrana nunca produziu os resultados esperados, ou seja, a quantidade de água produzida sempre foi muito pequena. Consequentemente, o projeto foi abandonado por volta de 1960 [6]. Porém, é importante ressaltar o pioneirismo de Hassler, que abriu portas para muitas outras pesquisas que culminaram nas membranas de dessalinização hoje vigentes no mercado. Na década de 1950, sugeriram muitos trabalhos experimentais sobre o desempenho de várias membranas poliméricas densas no que diz respeito às rejeições salinas, sendo o acetato de celulose (AC) destacado como um dos mais promissores materiais para a sua fabricação [6]. Apesar da boa rejeição alcançada pelas membranas densas de AC, o fluxo de água através das mesmas ainda era considerado muito baixo para satisfazer os anseios comerciais. Portanto, está bastante claro neste momento que uma membrana só teria importância comercial se, e somente se, esta possuísse uma boa rejeição salina aliada a um fluxo grande de água. Tendo isto em mente, já seria de se esperar que membranas com este tipo de característica fossem almejadas pelos grupos de pesquisa ao redor do mundo. Somente em 1958, Loeb e Sourirajan desenvolveram a primeira membrana com um bom fluxo de água e altas rejeições salinas. Isto foi possível devido à característica peculiar apresentada pela membrana desenvolvida, que possuía uma morfologia anisotrópica ao longo da sua seção transversal, ou seja, a parte superior da membrana era densa, sendo

esta, portanto, responsável pela alta rejeição salina, e a parte inferior era porosa, conferindo assim a resistência mecânica necessária para sustentar a parte seletiva (densa) [6], conforme será visto com mais detalhes no Capítulo 2. Esta magnífica descoberta feita por Loeb e Sourirajan abriu caminho para, finalmente, se desenvolver membranas de Osmose Inversa (OI) no âmbito comercial, especialmente após 1961, quando as membranas desenvolvidas foram divulgadas através do depósito de patentes [6].

A primeira empresa a utilizar a OI como tecnologia de dessalinização foi a Havens Industries, com origem no Sul da Califórnia, EUA. Esta fabricava fibras de vidro e desenvolveu um método de espalhamento da solução polimérica de AC dentro da parede dessas fibras de vidro, que tinham o papel tanto de servir como suporte para a membrana, quanto de vaso de pressão [6]. Em meados da década de 1960, duas grandes empresas químicas também entraram no ramo da dessalinização, a Dow Chemical e a DuPont, e ambas investiram fortemente em P&D na área de membranas para dessalinização, que culminaram em módulos com membranas na forma de fibra oca [6,7,8]. Importante ter em mente que a Dow Chemical desenvolveu membranas de AC [7], ao passo que a DuPont desenvolveu membranas de poliamida [8]. Deste período em diante, as membranas de OI foram ganhando cada vez mais espaço, tanto isto é verdade que atualmente esta tecnologia é responsável por 44% da capacidade de produção mundial de água dessalinizada e atualmente 80% das plantas existentes para a dessalinização utilizam a tecnologia de membrana [2]. Tornando, portanto, a OI a principal tecnologia de dessalinização utilizada nas novas plantas instaladas. Isto tem acontecido devido a algumas vantagens inerentes aos processos com membranas, como pouco espaço requerido por seus sistemas, maior eficiência, baixo consumo de energia, redução em custos de capital, menor impacto ambiental e maior segurança na sua operação, entre outros [9]. Existem dois principais tipos de geometria de membranas em vigência atualmente no mercado: planas e fibras-ocas. Quando Loeb e Sourirajan desenvolveram membranas assimétricas de AC, estas foram desenvolvidas na forma plana (para mais detalhes, ver Capítulo 2), portanto, não seria surpresa afirmar que os primeiros estudos realizados na área de membrana foram para membranas planas e, como consequência direta, a maioria das tecnologias vigentes no mercado para dessalinização de águas se baseia em membranas na forma plana [10]. As vantagens

associadas às membranas na forma plana são as mesmas vantagens associadas às membranas em geral. São elas [11]:

- Economia de energia, pois na maioria das vezes permite a separação sem a necessidade de mudança de fase;
- Simplicidade de operação;
- Escalonamento: os processos envolvendo membranas são modulares, permitindo, portanto, que condições operacionais em escala industrial possam ser reproduzidas em escala piloto.

Apesar do domínio das membranas planas, as membranas na forma de fibra oca também têm o seu nicho no mercado, como separação de gases, ultrafiltração, pervaporação e diálise [10]. As fibras-ocas para dessalinização são praticamente inexistentes no mercado, portanto, ainda podem ser consideradas como uma promessa. Promessa essa que se justifica pelas vantagens das membranas fibras-ocas se comparadas às planas. As vantagens são [10]:

- Maior área de permeação por volume de módulo (maior densidade de empacotamento);
- São auto-suportadas, devido a sua geometria cilíndrica;
- Maior facilidade na fabricação dos módulos.

Valendo ressaltar que a primeira vantagem mencionada permite construir módulos de membranas com aproximadamente 10 vezes mais área de permeação para um mesmo volume interno de módulo [12] se comparado às membranas planas. Porém tais vantagens têm um preço! A complexidade envolvida na síntese das fibras-ocas é bem maior, se comparado às planas. Portanto, a luz do que foi dito até agora, o estudo de fibras-ocas é, sem dúvida, bastante desafiador. Adiciona-se o fato de, no trabalho desenvolvido neste Mestrado, as membranas estudadas serem produzidas por extrusão simultânea de duas soluções poliméricas diferentes, na qual uma das soluções dará origem a uma camada fina e densa (responsável pela rejeição, denominada pele) e a outra, a uma camada porosa (responsável por suportar a camada fina da pele, denominada suporte). Neste caso, a complexidade de sua síntese será ainda maior,

conforme se verá mais adiante (Capítulo 2). Porém tal complexidade traz consigo algumas vantagens [10]:

- Grande economia de materiais que formam a camada densa e fina, os quais costumam ser caros;
- A camada fina e densa presente na fibra oca composta obtida por extrusão simultânea elimina a necessidade de uma segunda etapa para a deposição da camada seletiva sobre o suporte, o que torna a sua produção muito mais fácil e barata.

Dentro do contexto apresentado, os objetivos deste Trabalho de Mestrado vêm a seguir.

1.2 – Objetivo Principal e Objetivos Específicos

O objetivo principal deste trabalho consistiu em estudar a adesão entre as camadas da pele e do suporte (poroso) de membranas na forma de fibra oca (Figura 28). Os objetivos específicos são:

- Realização de ensaios para determinação dos pontos de turbidez, que em conjunto com os parâmetros de solubilidade de Hansen (PSH), permitem um maior entendimento dos fenômenos termodinâmicos envolvidos;
- Síntese de membranas integrais planas para a análise morfológica e a medição da velocidade inicial de precipitação com diferentes soluções poliméricas em diferentes banhos de coagulação de modo a simular os ambientes das interfaces da extrusão simultânea de duas soluções poliméricas;
- Síntese de membranas compostas na forma de fibra oca e a correlação da adesão de suas camadas com as velocidades iniciais de precipitação e morfologias obtidas das membranas planas, bem como com os ensaios para determinação dos pontos de turbidez e parâmetros de solubilidade de Hansen obtidos na literatura.

1.3 – Organização da Dissertação

Esta dissertação está dividida em seis Capítulos. O atual capítulo tem como principal função apresentar o objetivo principal deste trabalho, bem como os objetivos específicos que o cercam, após uma breve contextualização para justificar o trabalho. No Capítulo 2 se encontra a Revisão Bibliográfica, a qual abordará alguns princípios básicos relacionados a membranas em geral (permeabilidade, rejeição, alguns tipos de morfologia, etc.) e, também, alguns princípios básicos que envolvem especificamente membranas para Osmose Inversa. Em seguida, uma breve revisão teórica sobre os principais estudos relacionados à formação de membranas planas e fibras-ocas compostas e integrais foi feita, sendo abordados nesta revisão teórica basicamente aspectos termodinâmicos em detrimento aos aspectos de transferência de massa, os quais só foram citados. Já no Capítulo 3, todos os materiais utilizados e experimentos realizados foram explicados de maneira detalhada. Os seguintes experimentos foram realizados: ensaios para determinação do ponto de turbidez, síntese de membranas planas integrais para obtenção da velocidade inicial de precipitação e, posterior, análise morfológica, síntese de membranas na forma de fibra oca para análise morfológica e medição da viscosidade das soluções poliméricas utilizadas. O Capítulo 4 discute e compara os resultados obtidos dos experimentos descritos entre si, lançando mão dos parâmetros de solubilidade de Hansen, de maneira a promover estudos termodinâmicos que possam esclarecer a adesão ou não entre as duas camadas das membranas compostas na forma de fibra-oca. O Capítulo 5 ressalta as principais conclusões advindas dos resultados e discussões deste trabalho. E, por fim, o Capítulo 6 expõe as referências bibliográficas utilizadas pelo presente trabalho, sendo estas organizadas por ordem de alusão no texto. Também foram incluídos dois anexos na parte final do trabalho, sendo o primeiro, Anexo A, constituído das calibrações realizadas de vazão mássica por pressão (ou rotação da bomba) de todas as soluções poliméricas utilizadas na síntese de membranas compostas na forma de fibra oca. No Anexo B se encontram todas as composições envolvidas nos ensaios para determinação do ponto de turbidez.

2. Revisão Bibliográfica

Neste capítulo, os principais fenômenos que cercam as membranas em geral e mais especificamente as membranas de Osmose Inversa (OI) são brevemente apresentados. Em seguida, uma revisão bibliográfica apresentando os principais conceitos sobre formação de membranas é exposta tanto para membranas integrais na forma plana, quanto para membranas integrais e compostas na forma de fibra oca.

2.1 – Fenômeno Osmótico

Este fenômeno é bastante comum de ser observado na natureza, sendo crucial para a existência da vida como ela é conhecida, como por exemplo, no trato digestório, onde diariamente muitos fluidos são reabsorvidos osmoticamente pelas células que revestem o intestino [13]. As plantas também utilizam este fenômeno para promover a entrada de água no interior de suas células [13]. Com estes exemplos, fica clara a importância deste fenômeno na natureza, logo, é de se esperar que o mesmo tenha despertado interesse de vários cientistas das mais variadas especialidades ao longo dos séculos, dentre eles o botânico Wilhelm Pfeffer e o químico Jacobus Henricus van't Hoff. Para explicar tal fenômeno, o seguinte experimento idealizado foi proposto. Suponha um recipiente dividido em duas partes por uma membrana semipermeável¹, onde de um lado tem-se uma solução sal (1) / água (2) e do outro lado água pura. Em ambos os lados do recipiente encontra-se um pistão móvel, de maneira a permitir variar a pressão nos dois compartimentos. Neste caso a membrana semipermeável mencionada permitirá a passagem somente da água. Neste experimento considerar-se-á a temperatura uniforme e constante em todo o recipiente, ao passo que a pressão irá variar no decorrer do experimento, graças aos dois pistões localizados em cada um dos compartimentos do recipiente, conforme indicado na Figura 1. Consequentemente, a água se difundirá do compartimento de menor concentração salina (compartimento 2) para o de maior concentração salina (compartimento 1). Com isso a pressão no compartimento 1 aumentará para uma pressão de equilíbrio, $P_3 (>P_1)$. Ao se atingir P_3 , ter-se-á um equilíbrio termodinâmico, descrito pela equação abaixo:

¹Membrana que permite a passagem de somente um componente em detrimento de outro.

$$f_2(T, P_3, x_2 < 1) = f_2(T, P_4) \quad (2.1)$$

onde f_2 representa a fugacidade da água na mistura no compartimento 1, T a temperatura do sistema, P_3 a pressão de equilíbrio no compartimento 1, P_4 a pressão de equilíbrio no compartimento 2, x_2 a fração molar da água no compartimento 1. A diferença entre as pressões no compartimento 1 e 2, $\Delta\pi = P_3 - P_4$, é a chamada pressão osmótica da solução. E ao equilíbrio termodinâmico alcançado dá-se o nome de equilíbrio osmótico.

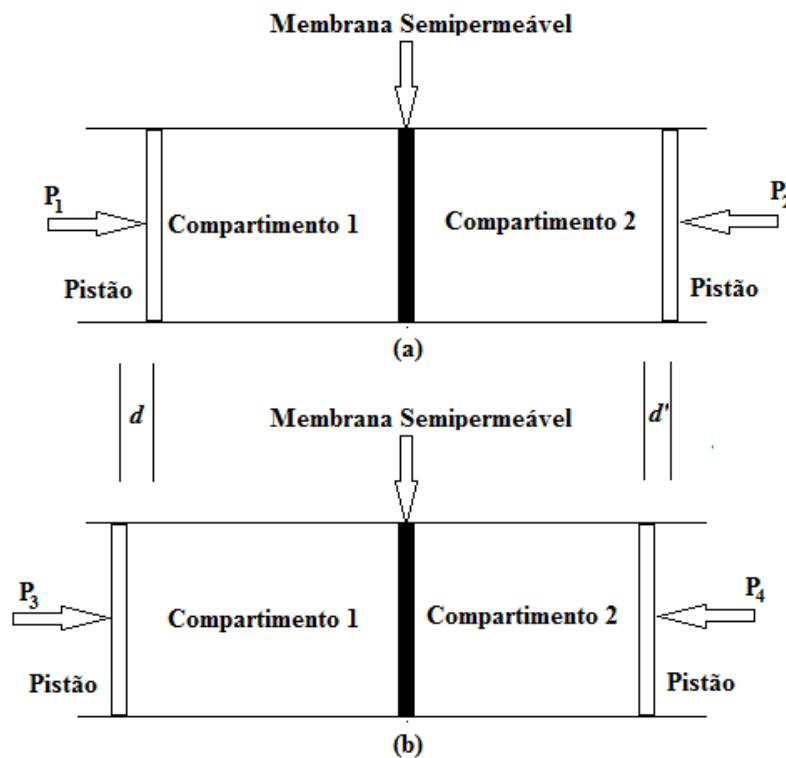


Figura 1. Experimento idealizado de equilíbrio osmótico, onde (a) representa o momento inicial ($t=0$): compartimento 1 contém a mistura salina mais concentrada e compartimento 2 contém água pura na pressão P_1 e P_2 , respectivamente, e (b), o equilíbrio osmótico ($t>0$): compartimento 1 contém a mistura salina mais diluída e compartimento 2 contém água pura na pressão P_3 e P_4 , respectivamente. A temperatura é considerada constante e homogênea em todo o sistema e d e d' são as distâncias percorridas pelos pistões dos compartimentos 1 e 2, respectivamente.

Do ponto de vista termodinâmico, pode-se dizer que o fenômeno da osmose representa a necessidade de se igualar o potencial químico entre ambos os compartimentos do experimento, que em um momento inicial são diferentes devido à presença de sal na água em um dos compartimentos. Por se ter uma barreira seletiva

somente à água entre ambos os compartimentos e lembrando que o potencial químico é função do número de moles presentes na solução, temperatura do sistema (neste experimento constante) e pressão, conforme indicado na equação (2.2), pode-se dizer que o sistema só atingirá o equilíbrio termodinâmico ao se mudar o número de moles de água e a pressão entre os compartimentos, ou seja, haverá um fluxo de água do compartimento 2 para o 1, de modo que haverá um conseqüente aumento de pressão no compartimento 1.

$$\mu_2 = \frac{\partial nG}{\partial n_2}_{P,T,n_1} \quad (2.2)$$

onde μ_2 representa o potencial químico da água, n_2 e n_1 o número de moles da água e de sal, respectivamente. Importante notar também que, pela equação (2.1), algumas equações fundamentais deste fenômeno podem ser derivadas, como, por exemplo, a equação de van't Hoff, equação (2.3).

$$\pi = \frac{m \cdot x_1 \cdot R \cdot T}{V_2} \quad (2.3)$$

onde m representa o número de íons dissociados na solução, x_1 a fração molar do sal, R a constante universal dos gases e V_2 o volume molar da água. A derivação acima mencionada e explicações mais detalhadas podem ser encontradas em Smith *et al.* [14].

2.2 – Fenômeno da Osmose Inversa (OI)

Ao se aplicar uma pressão contra o pistão do compartimento 1, alguns cenários podem ser vislumbrados, conforme observado na Figura 2. Caso a pressão aplicada contra o pistão do compartimento 1 (P) seja igual à P_3 , ou seja, $\Delta P = P - P_4 = \Delta\pi (= P_3 - P_4)$, o pistão não se moverá na mesma direção e sentido da força exercida, ao passo que se P for maior que P_3 , ou seja, $\Delta P = P - P_4 > \Delta\pi (= P_3 - P_4)$, portanto, o pistão se moverá para a direita (Figura 2b), fazendo com que o fluxo de água através da membrana seja invertido (se comparado à Osmose), passando assim para o compartimento 2.

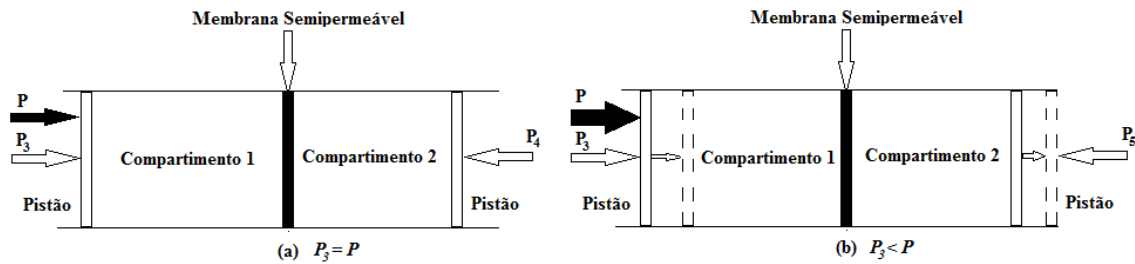


Figura 2. Experimento idealizado de osmose inversa, onde P é a pressão aplicada contra o pistão do compartimento 1. (a) $P_3 = P$: a pressão aplicada (P) é igual à pressão osmótica, não havendo ainda deslocamento do pistão e (b) $P_3 < P$: a pressão aplicada (P) é maior do que a pressão osmótica, ocasionando, portanto, o deslocamento do pistão.

À diferença $P - P_3$, dá-se o nome de pressão efetiva à qual o pistão está sendo submetido. Ao se incluir tal pressão no sistema, o mesmo terá que atingir um novo estado de equilíbrio, o qual não será mais o ditado pelo fenômeno da Osmose. Uma vez que os potenciais químicos não mais serão os mesmos,

$$f_2(T, P, x_2) < 1 > f_2(T, P_4) \quad , \quad (2.4)$$

agora ter-se-á um cenário onde o potencial químico entre a solução salina e a água pura terão que se igualar e isto irá acontecer com a passagem de água do compartimento 1 para o 2. Ao fenômeno de inversão de fluxo de água, com relação ao fenômeno osmótico, através da membrana semipermeável com a aplicação desta pressão dá-se o nome de *Osmose Inversa* (OI).

É pertinente ressaltar que os experimentos acima foram idealizados. No mundo real, os experimentos estão sujeitos a uma série de limitações e uma delas se encontra exatamente nesta membrana semipermeável perfeita, que seria uma membrana ideal para OI. Atualmente, uma boa membrana para OI consegue reter aproximadamente 99,5% dos sais de uma solução com alta concentração salina (este valor pode variar com uma série de fatores, como, por exemplo, o grau de salinidade da água, a pressão efetiva aplicada pelo lado da solução salina, temperatura do sistema, entre outros), ou seja, a membrana, embora facilite a passagem da água, também permite que passe alguma quantidade de sal. Com isso pode-se afirmar peremptoriamente que a membrana semipermeável perfeita não existe. Conforme mencionado no Capítulo 1, as membranas para OI começaram a ser estudadas em 1949 por Hassler e, desde então, são alvo de estudos com o intuito de melhorar cada vez mais as suas propriedades de transporte

(permeabilidade e rejeições salinas) e sua longevidade, uma vez que se tornaram a principal tecnologia para dessalinização de águas.

2.3 – Processo de Separação por Membranas

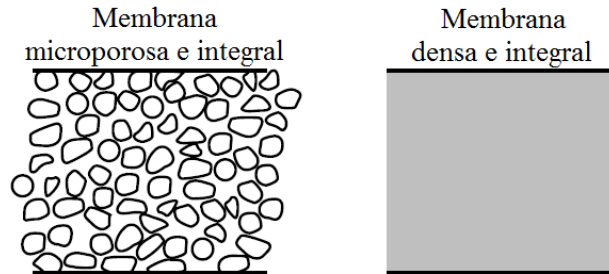
Antes de entrar na explicação de fenômenos relacionados à formação de membranas, é importante ter em mente alguns conhecimentos básicos no que diz respeito aos processos envolvendo membranas, como por exemplo, tipos de membranas existentes e suas respectivas morfologias, condições de operação, entre outros. A melhor maneira de se começar tal assunto é pela definição geral de membranas. Trata-se de “uma barreira que separa duas fases e que restringe total ou parcialmente o transporte de uma ou várias espécies químicas presentes nas fases [11]”.

Os principais tipos de morfologia são encontrados na Figura 3. Importante reparar nesta Figura que as morfologias são divididas em duas principais categorias, sendo a primeira isotrópica e a segunda anisotrópica. As membranas isotrópicas possuem simetria, seja de poros ou densa, ao longo de toda a sua seção transversal. As membranas porosas apresentam distribuição de poros bastante homogênea e o mecanismo de separação se dá pelo diâmetro médio de poro, bem como por sua distribuição, de maneira que os componentes com diâmetros médios maiores praticamente não conseguirão atravessá-la. Nas membranas densas, o mecanismo de separação é o de sorção-difusão, onde o componente terá que se solubilizar na membrana e, posteriormente, se difundir através dela. Portanto, o fator de separação é a afinidade química e a capacidade de se difundir através do material da membrana.

Já nas morfologias anisotrópicas não se observa uma simetria, mas sim um aumento gradual da porosidade ao longo da seção transversal no sentido da parte superior para a inferior no caso das membranas com morfologia porosa. Como a separação acontece na superfície (ou bem próximo dela), a subcamada restante tem como principal papel o suporte mecânico da camada seletiva, portanto quanto maior os poros nesta camada, menor será a resistência oferecida ao transporte dos componentes separados para o outro lado da membrana. Logo se pode concluir que as membranas anisotrópicas possuem uma vantagem inerente, uma vez que são capazes de manter a rejeição e facilitar o fluxo através da mesma se comparadas às membranas isotrópicas porosas. Em alguns casos presentes na literatura, os poros presentes na superfície são tão pequenos que a camada superior da membrana pode ser considerada densa. Neste

caso o mecanismo de separação obviamente também mudará para o de sorção-difusão, enquanto que nas membranas exclusivamente porosas o mecanismo será o de exclusão por tamanho.

Membranas Isotrópicas



Membranas Anisotrópicas

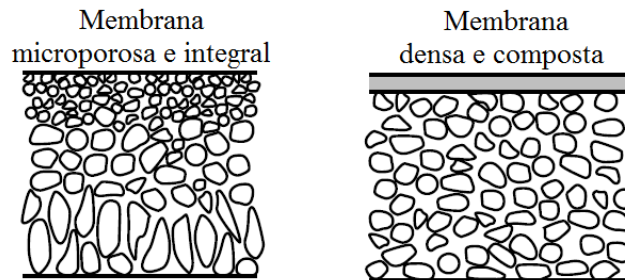


Figura 3. Ilustração das seções transversais dos principais tipos de morfologia existentes nas membranas. Figura adaptada de Baker [12].

Na morfologia anisotrópica densa, a subcamada também é porosa e continua conferindo suporte mecânico e pouca resistência ao transporte, ao passo que a camada densa continua sendo responsável pela separação. Também podem ser encontradas membranas anisotrópicas densas compostas por dois materiais diferentes, sendo um deles o responsável por formar a camada seletiva (camada densa) e o outro a subcamada porosa (camada do suporte), portanto as membranas anisotrópicas densas também podem ser compostas.

A almejada membrana de OI mencionada no final da seção anterior (seção 2.2) tem que possuir necessariamente a morfologia anisotrópica e composta apresentada na Figura 3. Neste momento fica ainda mais claro o porquê desta morfologia ser a melhor possível, sendo a camada densa responsável por separar o sal da água, ao passo que a subcamada porosa é crucial para conferir suporte mecânico, uma vez que em processos envolvendo OI é comum o uso de pressões na ordem de 30 bar. E tal camada densa tem

que ser a mais fina possível de maneira manter a rejeição ao sal e oferecer pouca resistência ao transporte da água. A Figura a seguir ilustra o processo de separação normalmente utilizado nas membranas para OI.

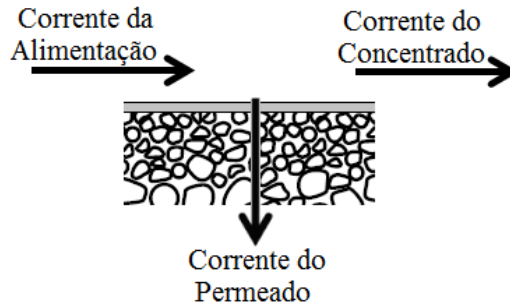


Figura 4. Ilustração de uma filtração típica para membranas de OI.

Importante reparar que a corrente de alimentação escoia tangencialmente à superfície seletiva da membrana e, por isso, este tipo de filtração é chamado de filtração tangencial. Este tipo de filtração é bastante utilizado, uma vez que permite a redução dos efeitos de polarização por concentração e incrustação na superfície da membrana [15]. Quanto à corrente do permeado, esta tem sua direção perpendicular à superfície da membrana. Para maiores detalhes sobre polarização por concentração e incrustação, alguns livros podem ser úteis [12,15]. Normalmente o desempenho das membranas de OI é avaliado pelo fluxo normalizado pela pressão (permeabilidade) e pela rejeição salina. As equações que permitem o cálculo destes dois parâmetros são:

$$P_{\text{água}} = \frac{J_{\text{água}}}{\Delta p - \Delta \pi} \quad (2.5)$$

$$R = 1 - \frac{C_{\text{permeado}}}{C_{\text{alimentação}}} \cdot 100 \quad (2.6)$$

onde $P_{\text{água}}$ representa a permeabilidade da água ($L \cdot m^2 \cdot h \cdot bar^{-1}$), $J_{\text{água}}$ o fluxo de água através da membrana ($L \cdot m^2 \cdot h^{-1}$), Δp a diferença de pressão através da membrana (bar), $\Delta \pi$ a pressão osmótica (bar) (apresentada na seção 2.1 deste Capítulo), R a rejeição ao sal (%), C_{permeado} concentração salina na corrente do permeado (g/L) e $C_{\text{alimentação}}$ concentração salina na corrente da alimentação (g/L). É importante observar que o gradiente de pressão exercido pelo processo tem que ser maior do que o gradiente de pressão osmótica, caso contrário não haverá fluxo de água da alimentação para o permeado através da membrana, se $\Delta p \leq \Delta \pi$, então $J_{\text{água}} = P_{\text{água}} \cdot \Delta p - \Delta \pi \leq 0$. Tal conceito foi devidamente explicado na seção 2.2.

2.4 – Formação de Membranas

Quando Loeb e Sourirajan desenvolveram membranas de AC com bom fluxo de água e altas rejeições salinas, estas foram obtidas pelo fenômeno conhecido como inversão de fases, que conferiu às membranas uma morfologia assimétrica (conforme citado na seção 2.3), onde a parte superior da membrana plana era densa, sendo, portanto, responsável pela rejeição ao sal, e a parte inferior era porosa, conferindo suporte mecânico à parte densa e apenas uma pequena resistência ao transporte da água através da membrana, o que significou um aumento no fluxo com relação às membranas densas isotrópicas.

O fenômeno de inversão de fases será explicado de maneira mais detalhada nesta seção, uma vez que o mesmo será utilizado na obtenção das membranas tanto na forma plana, quanto na forma de fibra oca neste trabalho. Este fenômeno pode ser induzido por redução na temperatura da solução polimérica, *imersão da solução em um banho de não-solvente*, contato da solução polimérica com vapor de não-solvente ou evaporação de não-solvente [16]. O método utilizado neste trabalho será o de induzir a separação de fases ao se imergir a solução polimérica em um banho de não-solvente, que a partir de agora será chamado de método *imersão-precipitação*.

2.4.1 – Termodinâmica

Como é de conhecimento geral, a energia livre de Gibbs possui um termo entálpico e um entrópico. Sendo o primeiro termo descrito pela equação

$$dH_m = dU_m + d(PV)_m \quad (2.7)$$

onde H representa a entalpia (J), U a energia interna (J), P a pressão (Pa) e V o volume (m^3), todos referentes a um sistema fechado, e o subscrito m indica uma determinada mistura neste sistema. Sabe-se que o primeiro termo da equação 2.7, a energia interna, quantifica as mais variadas formas de armazenamento de energia, como, por exemplo, as advindas das interações intermoleculares presentes no sistema. Já o termo entrópico representa o número possível de rearranjos que pode existir em um dado sistema fechado. Portanto, a energia livre de Gibbs é composta por dois termos que se complementam, onde o entálpico tenta estabelecer alguma ordem no sistema, ao passo que o entrópico é o responsável pela desordem. Geralmente o termo entrópico é o termo

sobrepujante. A equação abaixo estabelece de maneira muito simples e clara esta relação entre ambos os termos:

$$dG_m = dH_m - TdS_m, \quad (2.8)$$

onde G representa a energia livre de Gibbs (J), T a temperatura (K) e S a entropia de um dado sistema fechado (J/K). Sendo importante ressaltar que para uma determinada substância se solubilizar em outra, a energia livre de Gibbs de mistura tem que ser menor ou igual a zero, $dG_m \leq 0$. Fato este que é bastante compreensível ao se analisar a equação 2.8, onde a mistura homogênea entre as moléculas de solvente e polímero, implicará em uma grande contribuição da parte entrópica. E ao mesmo tempo a natureza e a intensidade das forças intermoleculares não podem ser muito discrepantes, implicando assim em uma entalpia de mistura bem baixa, resultando, portanto, em um valor negativo para a energia livre de Gibbs ($dG_m \leq 0$).

Em 1949, Hildebrand propôs o primeiro modelo na tentativa de se calcular a energia livre de Gibbs para a mistura entre polímeros e solventes, conforme descrito na equação 2.9.

$$\Delta G_{m,não-comb} = \Delta H_m = V_s \cdot \varphi_1 \cdot \varphi_2 \delta_1 - \delta_2^2, \quad (2.9)$$

onde V_s representa o volume da mistura, φ é a fração volumétrica, δ é o parâmetro de solubilidade e os subscritos 1 e 2 representam o solvente e o polímero, respectivamente. Segundo Hansen [17], esta equação também pode ser interpretada como sendo a contribuição não combinatória para a energia livre de Gibbs de mistura ($\Delta G_{m,não-comb}$), sendo a contribuição combinatória pertencente à parte entrópica, a qual implicaria simplesmente na mistura dos polímeros e solventes sem levar em conta as forças intermoleculares. Interessante observar que a parte não combinatória é representada pelo termo entálpico, portanto, uma vez que os parâmetros de solubilidade sejam iguais (ou muito próximos), a parte entálpica será nula (ou muito próxima de zero), restando, conseqüentemente, o termo entrópico, que será o responsável pela mistura entre as macromoléculas do polímero e as moléculas do solvente. Importante notar que nesta situação a energia livre de Gibbs será negativa, vide equação 2.8, pois o termo relativo à entropia será sempre positivo. Portanto os parâmetros de solubilidade (δ) acima apresentados podem ser considerados parâmetros da energia livre de Gibbs.

Entretanto, neste modelo somente são consideradas soluções regulares, ou seja, soluções onde a variação da entropia pode ser descrita como sendo de uma solução ideal, ao passo que a variação da entalpia não ($\Delta H_m \neq 0$). Logo, é razoável que soluções poliméricas que tenham forças de dispersão como sendo a principal interação intermolecular entre polímeros e solventes sejam mais bem explicadas a luz deste modelo, uma vez que interações mais fortes, como ligações de hidrogênio, promovem um desvio bastante significativo entre o comportamento previsto por este modelo e a realidade [17,18]. É importante ressaltar neste modelo a importância do pioneirismo na explicação dos comportamentos altamente não ideais das soluções poliméricas e, também, a introdução dos parâmetros de solubilidade, sendo que os últimos permitiram pela primeira vez comparar de maneira quantitativa a dissolução (ou não) de um determinado polímero em um determinado solvente. Tendo em mente que este parâmetro é proporcional à densidade de energia coesiva de uma substância, quanto mais próximos os δ 's, mais próximas serão as energias coesivas entre polímeros e solventes, ou seja, as forças intermoleculares entre ambos serão parecidas, o que facilitaria a formação de uma solução entre ambos, ao passo que quanto mais distantes os δ 's, mais diferentes serão as energias coesivas entre os polímeros puros e os solventes puros, o que implicaria em uma menor tendência a se misturarem homoganeamente [17,18,19]. A energia de coesão, $E_{coe} \text{ J mol}^{-1}$, é definida como sendo a energia necessária, fornecida a uma matéria sólida ou líquida, para que todas as forças intermoleculares sejam eliminadas [18], de maneira que a mesma seja totalmente vaporizada. Sendo esta grandeza relacionada à [17,18,19]

$$\text{densidade de energia coesiva: } e_{coe} = \frac{E_{coe}}{V} \text{ a } 298 \text{ K} - \text{unidade MPa} \text{ e} \quad (2.10)$$

ao parâmetro de solubilidade:

$$\delta = \sqrt{\frac{E_{coe}}{V}} \text{ a } 298 \text{ K} - \text{unidade MPa}^{1/2} . \quad (2.11)$$

sendo V o volume molar em m^3 .

A densidade de energia coesiva está intimamente relacionada com o calor de vaporização, quando se trata de moléculas de baixa massa molar. Porém, sabe-se que os polímeros não são vaporizáveis, ou seja, é impossível se determinar a densidade de energia coesiva dos mesmos por este método. Geralmente, métodos indiretos são

empregados, como por exemplo, o inchamento relativo ou experimentos onde o polímero é dissolvido em solventes de densidade de energia coesiva conhecida [17,18]. Além das alternativas experimentais, o cálculo da densidade de energia coesiva através da contribuição de grupos também é possível. Para maiores detalhes da evolução deste método, o leitor pode recorrer às seguintes referências bibliográficas [17,18].

É importante mencionar que a energia coesiva é obtida ao se medir o calor de vaporização do solvente puro, ou seja, ao se vaporizar uma molécula de solvente, as ligações rompidas ao seu redor serão todas similares. Em outras palavras, o parâmetro de solubilidade obtido pela medida do calor de vaporização em **solventes puros** será útil somente na representação de sistemas que possuem polímeros e solventes com interações intermoleculares muito próximas umas das outras, de maneira a “simular” um ambiente o mais próximo possível do ambiente de um solvente puro. Portanto, neste momento já se pode compreender melhor o porquê dos parâmetros de solubilidade calculados por este modelo serem capazes de descrever com alguma precisão somente soluções regulares, pois, em situações muito distantes da idealidade, as moléculas de uma determinada substância não interagirão mais como se estivessem cercadas por moléculas no mínimo parecidas, elas interagirão de uma maneira completamente diferente. Portanto, os parâmetros de solubilidade utilizados neste trabalho serão os de Hansen. Charles Hansen [17] propôs um modelo onde estes parâmetros pudessem prever melhor as interações entre as moléculas do polímero, solvente e não-solvente. Para tal, era preciso acrescentar algumas interações além da de dispersão. Dentre as diversas interações intermoleculares existentes, Hansen [17] adicionou mais duas interações intermoleculares argumentando que no universo das moléculas orgânicas, os dois principais tipos de interações, além da de dispersão, seriam as interações polares e as de hidrogênio. Por isso, é importante ressaltar neste momento que o modelo proposto por Hansen tem uma maior abrangência, podendo, portanto, ser utilizado para descrever *soluções fortemente não ideais*.

2.4.1.1 – Parâmetros de Solubilidade de Hansen (PSH)

Conforme acima mencionado, o modelo de Hansen para o cálculo dos parâmetros de solubilidade leva em consideração não somente as forças de dispersão até então consideradas por Hildebrand, mas também outras forças intermoleculares

normalmente presentes em moléculas orgânicas, como as forças dipolo permanente – dipolo permanente e as ligações de hidrogênio.

As forças de dispersão foram descobertas e explicadas pelo físico alemão chamado Fritz Wolfgang London (1900-1954) por volta de 1930. Este tipo de força intermolecular também é conhecido como força de London em sua homenagem [19]. Embora em um determinado período de tempo suficientemente longo, o balanço de cargas positivas (núcleo) e negativas (elétrons) seja nulo, há um desequilíbrio instantâneo de cargas [19]. Se existisse a possibilidade de se tirar fotos instantâneas das moléculas, poderia se observar que, devido às oscilações dos elétrons ao redor do núcleo, há um desequilíbrio momentâneo entre as cargas positivas e negativas e, devido a este fenômeno, campos eletromagnéticos são criados a todo o momento ao redor desta molécula, induzindo assim um dipolo igualmente momentâneo nas moléculas vizinhas, caracterizando, portanto, as forças de dispersão, as quais possuem uma natureza atômica [17,19]. É importante ressaltar que todas as moléculas possuem este tipo de força intermolecular. Já as forças de dipolo permanente – dipolo permanente e as ligações de hidrogênio são forças de natureza molecular, onde a primeira é responsável pela contribuição polar da energia coesiva E_p e pode ser explicada pelo desequilíbrio de cargas intramolecular, mas agora de maneira permanente, de modo a gerar um campo eletromagnético permanente, influenciando as moléculas vizinhas de maneira muito mais forte do que as forças de dispersão [17,18,19]. Quanto às ligações de hidrogênio, estas surgem quando um átomo de hidrogênio está ligado covalentemente a um átomo bastante eletronegativo (F, O e N). Com isso, o elétron compartilhado covalentemente do hidrogênio estará mais próximo do átomo mais eletronegativo, fazendo assim com que o núcleo de hidrogênio tenha um balanço ligeiramente positivo. Portanto, se em uma dada solução existem moléculas que possuem átomos com pares de elétrons disponíveis, os mesmos serão atraídos pelo núcleo positivamente carregado do hidrogênio [19]. O resultado de tal ligação resulta em uma solução na qual o desvio da idealidade será bastante significativo. Com isso, pode-se imaginar que estas três forças sejam fundamentais para a razoável descrição termodinâmica de qualquer sistema, ainda mais quando neste sistema estão presentes moléculas orgânicas. Tendo isso em mente, não é de se surpreender que o modelo de parâmetros de solubilidade proposto por Hansen tenha alcançado rapidamente grande utilidade em diversas áreas, nas quais a

solubilidade entre polímeros e solventes e a miscibilidade entre solventes fossem necessárias, como é o caso da área de Formação de Membranas.

A energia de coesão E_{coe} acima definida pode ser dividida em três principais tipos de energia coesiva, relacionadas a forças de dispersão (E_D), dipolo permanente – dipolo permanente (E_P) e ligações de hidrogênio (E_H). Valendo lembrar que o modelo considera a soma individual de cada energia, pode-se escrever a seguinte equação:

$$E_{coe} = E_D + E_P + E_H. \quad (2.12)$$

Ao se dividir a equação 2.12 pelo volume molar (V), tem-se além da densidade de energia coesiva total (equação 2.10), a densidade de energia referente à força de dispersão ($e_D = E_D / V$), à força de dipolo permanente – dipolo permanente ($e_P = E_P / V$) e à força de ligação de hidrogênio ($e_H = E_H / V$). Conforme descrito na equação abaixo:

$$e_{coe} = e_D + e_P + e_H. \quad (2.13)$$

E ao utilizar a definição de parâmetro de solubilidade apresentada na equação 2.11, tem-se:

$$\delta^2 = \delta_D^2 + \delta_P^2 + \delta_H^2, \quad (2.14)$$

onde δ_D representa o parâmetro de solubilidade de Hansen para as forças de dispersão, δ_P representa o parâmetro de solubilidade de Hansen para as forças de dipolo permanente – dipolo permanente e δ_H representa o parâmetro de solubilidade de Hansen para as forças de ligação de hidrogênio. Uma breve explicação sobre cada um destes parâmetros será dada a seguir.

Determinação do Parâmetro de Solubilidade de Hansen de Dispersão (δ_D)

Conforme escrito mais acima, as moléculas orgânicas interagem entre si através de três principais forças intermoleculares, sendo uma delas a de dispersão. Portanto, é crucial a determinação quantitativa desta contribuição. Para tal, a idéia de homomorfismo² é utilizada [20]. Este conceito foi aplicado por Blanks *et al.* [21], onde

²Moléculas de diferentes substâncias, porém com estruturas e tamanhos parecidos entre si.

para uma determinada substância orgânica polar foi encontrado um homomorfo apolar e, por conseguinte, o seu calor de vaporização foi determinado. Com isso, para uma mesma temperatura reduzida, o seu parâmetro de solubilidade δ foi calculado sem maiores problemas utilizando a equação 2.11. Sendo este parâmetro calculado, portanto, o δ_D almejado. Valendo a pena comentar que, para substâncias como cicloalifáticos ou aromáticos substituídos, o cálculo é feito considerando-se as duas partes em separado, onde a energia de dispersão desta substância é calculada ao se realizar a média ponderada entre as energias de dispersão de ambas as partes com a ponderação sendo feita pelo número de átomos significativos que compõem a estrutura química das moléculas das substâncias em separado [17].

Determinação do Parâmetro de Solubilidade de Hansen Dipolo Permanente – Dipolo Permanente (δ_P)

Para o cálculo deste parâmetro, é necessário tanto o conhecimento do volume molar da substância, quanto do momento dipolar, para então ser utilizada a equação 2.15, desenvolvida por Hansen e Beerbower:

$$\delta_P = 37,4 \frac{DM}{V^{1/2}} \quad (2.15)$$

onde DM representa o momento dipolar da solução. Esta equação, embora bastante simples, foi considerada, segundo Hansen *et al.* [17], bastante confiável, desde que o momento dipolar e o volume molar tenham sido bem determinados experimentalmente, o que costuma ser um problema em muitos casos. Quando a determinação experimental não pode ser realizada por algum motivo, cálculos feitos por contribuição de grupos podem ser realizados ou experimentos utilizando homomorfos também podem ser feitos [17].

Determinação do Parâmetro de Solubilidade de Hansen para as Ligações de Hidrogênio (δ_H)

Após a obtenção dos dois primeiros parâmetros (δ_D e δ_P) e, também, do parâmetro de solubilidade total (δ), o parâmetro δ_H é obtido por uma simples subtração ao se utilizar a equação 2.14.

Os métodos acima explicados, como podem ser facilmente notados, funcionam de maneira satisfatória para substâncias de baixa massa molar. Já com relação aos

polímeros, os seus parâmetros de solubilidade têm que ser calculados por outros métodos. Estes métodos são experimentais, onde o polímero é colocado em contato com aproximadamente 40 substâncias de baixa massa molar, os quais podem funcionar, tanto como um solvente, quanto como um não-solvente para o polímero. Nestes experimentos alguns tipos de interação são observados, de maneira a se determinar o grau de afinidade entre estas substâncias e o polímero em questão. Este grau de afinidade pode ser o grau de inchamento, mudança no volume, entre outros [17]. O objetivo principal deste tipo de experimento é conseguir relacionar estes solventes e não-solventes com o polímero, de maneira a se determinar os três PSH e o Raio da Esfera de Interação deste polímero. O mais utilizado destes experimentos é o de solubilização em diferentes solventes e, portanto, este será explicado em mais detalhes, de maneira a elucidar alguns pontos em aberto desta teoria. Para tal, lançar-se-á mão da Figura 5. Tal metodologia pode ser encontrada em [17,18]. Na Figura 5b, c e d cada ponto representado nos gráficos 2-D significa que o polímero em estudo foi submetido a um teste de solubilização para cada uma das substâncias de baixa massa molar, sendo estes de parâmetros de solubilidade conhecidos e os seus resultados foram divididos em solúvel, extremamente solúvel e insolúvel. Em seguida estes pontos foram plotados em uma representação 3-D (Figura 5a) e em seguida uma esfera de raio R_o foi calculada com base nos pontos obtidos. Sendo a sua equação encontrada logo abaixo:

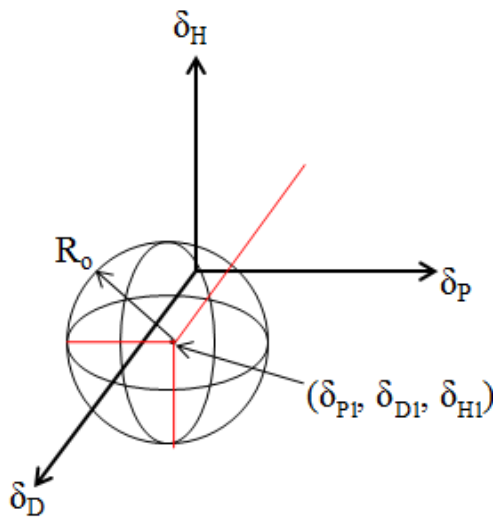
$$R_o^2 = 4 \delta_{D2} - \delta_{D1}^2 + \delta_{P2} - \delta_{P1}^2 + \delta_{H2} - \delta_{H1}^2, \quad (2.16)$$

onde δ_{D1} , δ_{P1} e δ_{H1} são o centro da esfera ajustada e também representam os Parâmetros de Solubilidade de Hansen de um determinado polímero para as ligações de Dispersão, Dipolo permanente – Dipolo permanente e ligações de Hidrogênio, respectivamente. Já δ_{D2} , δ_{P2} e δ_{H2} representam parâmetros de solubilidade de solventes situados na superfície da Esfera obtida e que é chamada de Esfera de Solubilidade e, portanto, R_o é chamado de Raio da Esfera de Solubilidade. A comparação quantitativa entre os parâmetros de solubilidade dos polímeros e solventes é feita conforme a equação abaixo, onde RED significa Diferença de Energia Relativa (do inglês “Relative Energy Difference”) e será bastante utilizada neste trabalho:

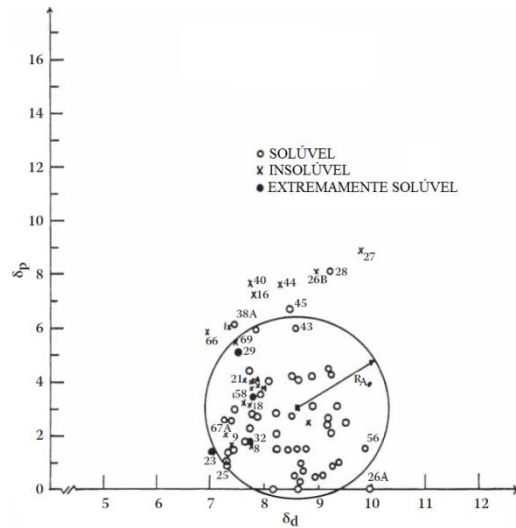
$$RED = Ra / R_o, \quad (2.17)$$

sendo Ra conhecido como distância entre os parâmetros de solubilidade [17]. Portanto, solventes a uma distância maior do que R_o ($Ra > R_o$) não terão a tendência de solubilizar

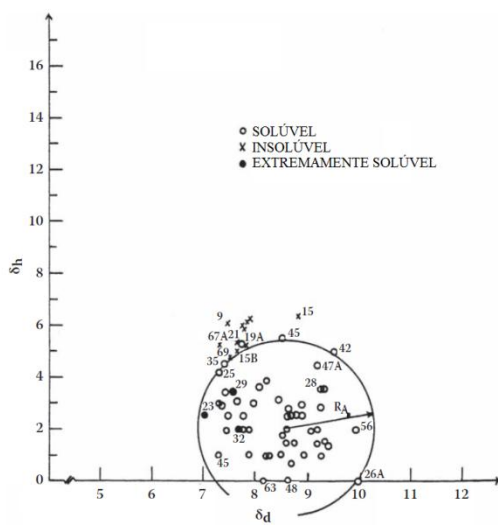
o polímero (estarão localizados fora da esfera de solubilidade; $RED > 1$), logo estes provavelmente serão péssimos solventes (i.e., não-solventes), ao passo que solventes a uma distância menor do que R_o ($Ra < R_o$) terão a tendência de solubilizar o polímero, sendo, portanto, considerados bons solventes (estarão localizados dentro da esfera de solubilidade do polímero; $RED < 1$).



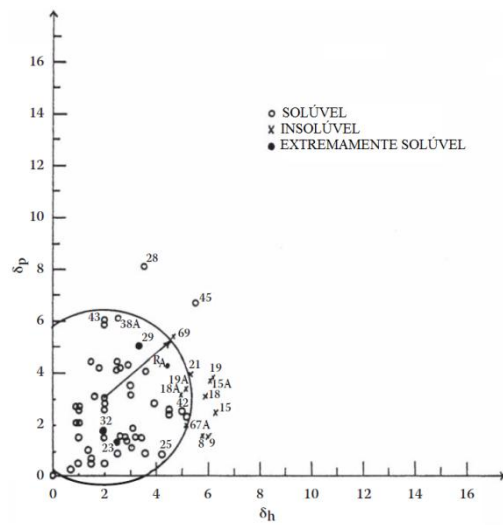
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 5. Esquema típico de um experimento de solubilização de um determinado polímero em vários solventes para a determinação dos seus parâmetros de solubilidade de Hansen, onde (a) a representação tridimensional é utilizada para determinação dos quatro parâmetros da teoria de Hansen (δ_P , δ_D , δ_H e R_o) e também estão representados os planos (b) δ_P vs δ_D , (c) δ_H vs δ_D e (d) δ_P vs δ_H . Planos 2-D adaptados de Hansen [17].

Após uma breve explanação sobre os parâmetros de solubilidade referentes às três principais forças intermoleculares existentes nas moléculas orgânicas, é importante ressaltar que, na ausência de dados experimentais confiáveis, como, por exemplo, o momento dipolar de uma determinada substância, o cálculo por contribuição de grupos tem sido bastante utilizado, tanto para substâncias de baixa massa molar, quanto para os polímeros [17]. Até o momento, o conceito de “contribuição de grupos” foi citado em algumas passagens deste texto, porém sem a exposição de uma clara definição. São praticamente infinitas as maneiras como os átomos podem se organizar em diversas estruturas moleculares, porém alguns arranjos são bastante característicos e são encontrados com alguma frequência na natureza e, além disso, esses arranjos conferem características peculiares às moléculas nas quais se encontram. A estes arranjos dá-se o nome de grupos funcionais. Uma das considerações advindas do conceito de contribuição de grupos consiste em dizer que as moléculas são formadas por uma série de grupos funcionais que, ao se somarem, conferem características similares aos compostos reais [18]. Agora fica bastante clara a importância deste método para o cálculo dos parâmetros de solubilidade, principalmente dos polímeros, caso haja ausência de dados experimentais confiáveis.

2.4.2 – Membranas Planas

Quando Loeb & Sourirajan sintetizaram as primeiras membranas para OI, estas foram obtidas na forma plana. Portanto, não seria surpresa alguma afirmar que, desde a década 1960, um grande enfoque tem sido dado no estudo de membranas com esta geometria, tanto do ponto de vista termodinâmico, quanto de transferência de massa. Assim, nesta seção serão expostos alguns dos trabalhos mais importantes relacionados à síntese de membranas na forma plana. Embora a transferência de massa seja importante para o entendimento das diferentes morfologias formadas, é crucial primeiramente o entendimento termodinâmico, pois sem o mesmo, não há possibilidade alguma de entendimento dos fenômenos cinéticos envolvidos (transferência de massa). Conforme mencionado mais acima, o método de imersão-precipitação consiste em imergir uma determinada solução polimérica em um banho de não-solvente com o intuito de desestabilizar a mesma (ver Figura 20a-f, Figura 25 e Figura 26). Assim, com o intuito de se diminuir a energia livre de Gibbs, duas fases serão geradas, decorrentes de uma separação líquido-líquido, sendo uma fase rica em polímero (dando origem a membrana) e outra fase pobre em polímero (dando origem aos poros). É fundamental o

entendimento deste fenômeno de separação líquido-líquido para o entendimento desta dissertação. Primeiramente, imaginar-se-á uma situação hipotética onde uma única molécula de um determinado polímero esteja isolada (Figura 6a). Ao se colocar a molécula do polímero em contato com moléculas de uma substância com a qual possua uma ótima interação (Figura 6b), a mesma terá a tendência de se distender, de maneira a maximizar o contato com as moléculas que a circunda. Caso contrário, a molécula do polímero tomaria uma conformação bastante retraída (Figura 6c), pois a molécula teria tendência a minimizar o contato com as moléculas que a circundam. Portanto, em um cenário mais realista, onde milhares de moléculas de um determinado polímero estivessem em contato com outros milhares de moléculas da substância que mostrou ter boa interação com o polímero, ter-se-ia, é claro, uma solução polimérica bastante estável e é exatamente este o cenário ilustrado pela Figura 7a, onde as moléculas do solvente não estão representadas para não sobrecarregar o desenho. Agora, imagine uma situação novamente hipotética onde somente uma molécula da substância que mostrou ter péssima interação com este polímero seja adicionada a esta solução polimérica (Figura 7b).

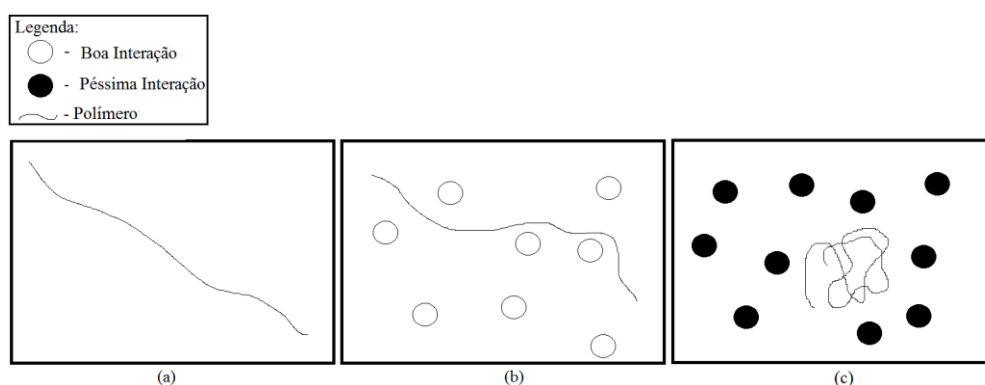


Figura 6. Representação de uma molécula de polímero (a) isolada e em presença de moléculas de uma substância de baixa massa molar que tem (b) uma ótima interação com o polímero e (c) uma péssima interação com o polímero.

Ao entrar em contato com a solução polimérica, seria razoável pensar que as moléculas deste polímero tenderiam a se afastar desta molécula, com o intuito de ficar o mais distante possível e, também, o mais próximo possível de seus pares e das moléculas do solvente, pois elas possuem boa interação entre si. Com isso criar-se-ia uma pequena zona ao redor desta molécula, onde se encontrariam somente moléculas de solvente ao redor da molécula que possui péssima interação com o polímero, valendo a

pena ressaltar que, no método de imersão-precipitação, é mandatório que solventes e não-solventes para um dado polímero sejam miscíveis entre si. Neste momento, fica mais fácil perceber que a substância que teve péssima interação com o polímero, funcionará como um péssimo solvente (i.e., não-solvente) para ele. Importante ressaltar ainda que os Parâmetros de Solubilidade de Hansen (PSH) indicam exatamente o quão boa ou ruim será essa interação entre determinadas substâncias, permitindo assim, em boa parte dos casos, predizer de maneira quantitativa qual será o comportamento de um determinado polímero na presença de substâncias de baixa massa molar. Ao se imaginar novamente um cenário mais realista, onde várias moléculas de não-solvente entram na solução polimérica (Figura 7c), não é difícil de imaginar que as moléculas de polímero terão o seu espaço cada vez mais reduzido, uma vez que as macromoléculas dos polímeros encontrarão várias moléculas de não-solvente as circundando. Chegará um momento que tantas moléculas de não-solvente terão entrado na solução e, conseqüentemente, o espaço disponível para as macromoléculas estará tão reduzido, e, conseqüentemente, tão concentrado em polímero, que haverá a solidificação dos polímeros neste espaço.

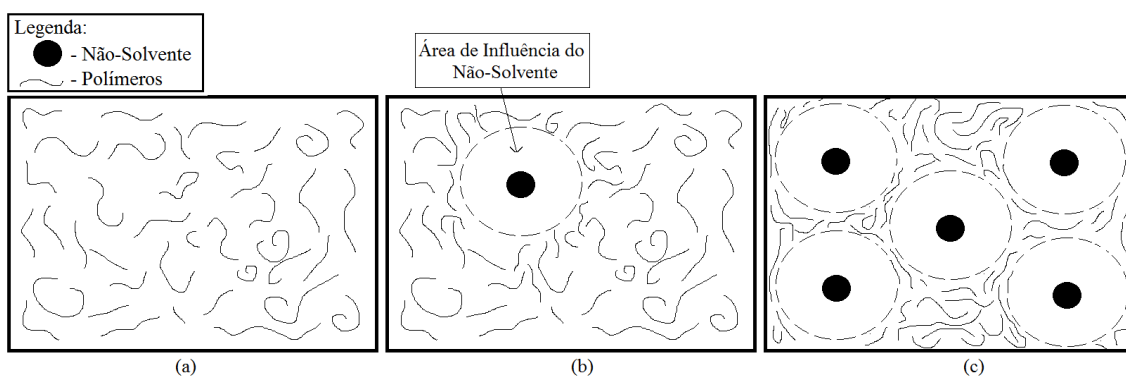


Figura 7. Representação do fenômeno de inversão de fases pelo método de imersão-precipitação. (a) solução polimérica sem não-solvente, (b) solução polimérica com apenas uma molécula de não-solvente (situação hipotética) e (c) solução polimérica com grande quantidade de não-solvente (situação real).

Não sendo difícil perceber neste momento que esta região rica em polímero dará origem à membrana, ao passo que a região pobre em polímero dará origem aos poros. O fenômeno que acaba de ser descrito vem sendo estudado intensivamente nos últimos 40 anos para explicar a formação de membranas pelo método de imersão-precipitação. Somente na década de 1970 apareceram os primeiros estudos sobre morfologia de

membranas, sendo Strathmann *et al.* [22], os primeiros a promover estudo relacionando a termodinâmica com as diferentes morfologias, em 1971. Eles utilizaram pela primeira vez um diagrama de fases ternário para correlacionar a termodinâmica envolvida, ou seja, a geração de duas fases (uma pobre e outra rica em polímero), com as morfologias. Em seu trabalho, a seção transversal da membrana foi dividida em duas principais regiões, sendo que na região mais próxima à interface entre o filme polimérico e o banho de não-solvente ocorre uma concentração maior de polímero, e isso acontece devido ao grande gradiente de concentração de polímero entre o filme polimérico e o banho de não-solvente. Além disso, soma-se a entrada de não-solvente e a saída de solvente, de maneira que nesta região haverá uma supersaturação do polímero (este conceito de supersaturação foi considerado mais tarde como sendo bastante simplista [23]), causando assim uma rápida desestabilização. Após esta precipitação, a saída de solvente, a entrada de não-solvente e a diminuição do gradiente de potencial químico do polímero (devido à camada densa formada nesta interface), poros ao longo da morfologia da membrana serão formados, resultando assim em uma membrana com uma fina camada densa e subcamada porosa, estando, portanto em concordância com as membranas sintetizadas por Loeb e Sourirajan (vide Figura 8b).

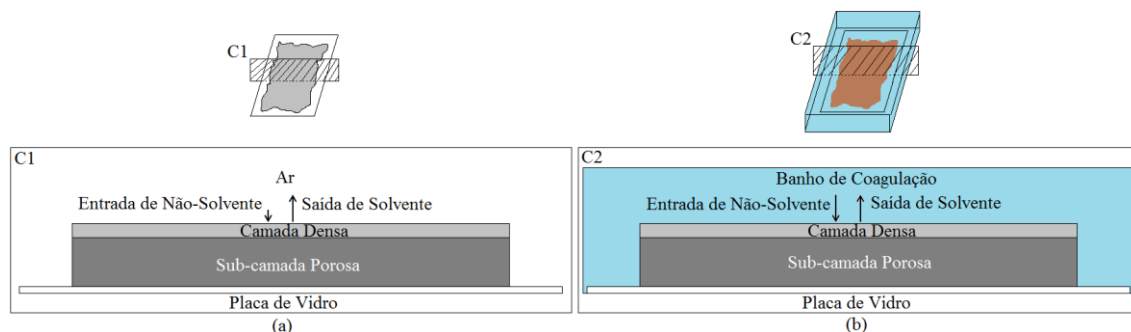


Figura 8. Representação do processo de inversão de fases em membranas planas em duas situações: (a) solução polimérica em contato com a atmosfera ambiente (evaporação de componentes voláteis) e (b) solução polimérica em contato com um banho de coagulação.

Esta interpretação física da formação de membrana foi correlacionada com o diagrama de fases ternário, onde as diferentes áreas de miscibilidade foram correlacionadas com as diferentes regiões propostas dentro do filme polimérico, resultando em dois diferentes tipos de morfologia, uma esponjosa e outra com

macrovazios na “forma alongada” (em inglês “finger-like”), valendo ressaltar que ambas as morfologias possuíam uma camada densa na superfície.

Na Figura 9, um diagrama ternário (ou pseudo-ternário) típico está representado, sendo este um diagrama termodinâmico utilizado para prever a existência de uma ou mais fases em equilíbrio de um sistema com três componentes (ou mais de três componentes), onde cada vértice do diagrama representa cada componente puro e os eixos representam misturas binárias (ou pseudo-binárias), como, por exemplo, no eixo Polímero(s)-Solvente(s), onde estarão as misturas binárias (ou pseudo-binárias) destes componentes, e, analogamente, nos eixos Polímero(s)-Não-Solvente(s) e Solvente(s)-Não-Solvente(s). No interior deste diagrama estão representadas as misturas ternárias (ou pseudo-ternárias) de Polímero(s)/Solvente(s)/Não-Solvente(s). A linha de amarração representa as composições de equilíbrio da fase rica e pobre em polímero que são geradas na separação de fase. Durante o processo de formação de membrana, a composição ao longo da membrana muda de a para d . É importante se ter em mente que o ponto d sobre a linha S-L determina a porosidade global (e não local) da membrana. O ponto b , também presente na Figura 9, representa a concentração em que há a precipitação da primeira molécula de polímero. E o ponto c representa a concentração em que a fase rica em polímero pode ser interpretada como sendo sólida devido a sua alta concentração.

Esta idéia de dividir a seção transversal da membrana em regiões foi amplamente aceita, tanto é que vem sendo bastante utilizada para a explicação de vários fenômenos relacionados à formação de membranas [23,24,25,26,27], como macrovazios, por exemplo. A Figura 10 mostra de maneira mais detalhada a relação existente entre separação de fase líquido-líquido, a divisão da seção transversal em diferentes regiões e a morfologia formada. Importante reparar que as características de cada região definida ao longo da seção transversal da solução polimérica em contato com o banho de coagulação são delimitadas de acordo com a interface entre banho de coagulação e solução polimérica. Logo após a imersão da solução polimérica no banho contendo o não-solvente, uma camada densa se formará e, conforme dito acima, tal camada terá influência direta na separação das regiões logo abaixo da mesma. Machado *et al.* [27], com base nesta ideia, subdividiram a membrana em três principais partes sob a influência da interface solução polimérica-banho de coagulação (vide Figura 10), onde estas zonas teriam velocidades de precipitação diferentes, formando assim diferentes

resistências ao longo da seção transversal da membrana. Tal modelo permitiu explicar qualitativamente o comportamento oscilatório na formação de macrovazios, bem como as diferentes morfologias ao longo da membrana, porém neste modelo somente a composição de solvente no banho de coagulação foi levada em consideração, sendo outros aspectos como, por exemplo, a concentração de não-solvente na solução polimérica e a viscosidade não considerados.

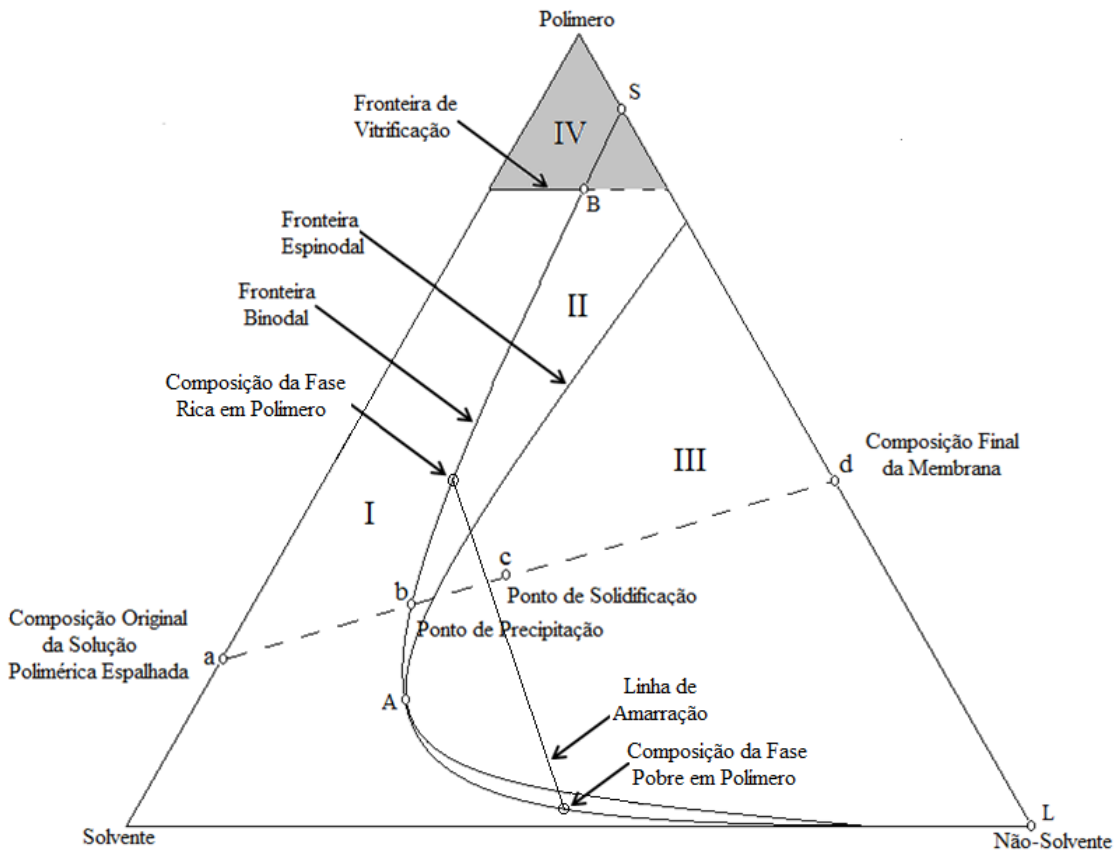


Figura 9. Diagrama de fases ternário para um sistema genérico contendo polímero(s)/solvente(s)/não-solvente(s), onde (I) é região de uma fase, (II) região metaestável (nucleação da fase pobre em polímero), (III) região instável (poros interconectados) e (IV) região de vitrificação. O ponto A é chamado de ponto crítico e o ponto B de ponto de Berghmans [28].

Vale ressaltar que este estudo foi aplicado não somente para membranas planas, mas também para fibras ocas simples e compostas, as quais serão abordadas mais adiante.

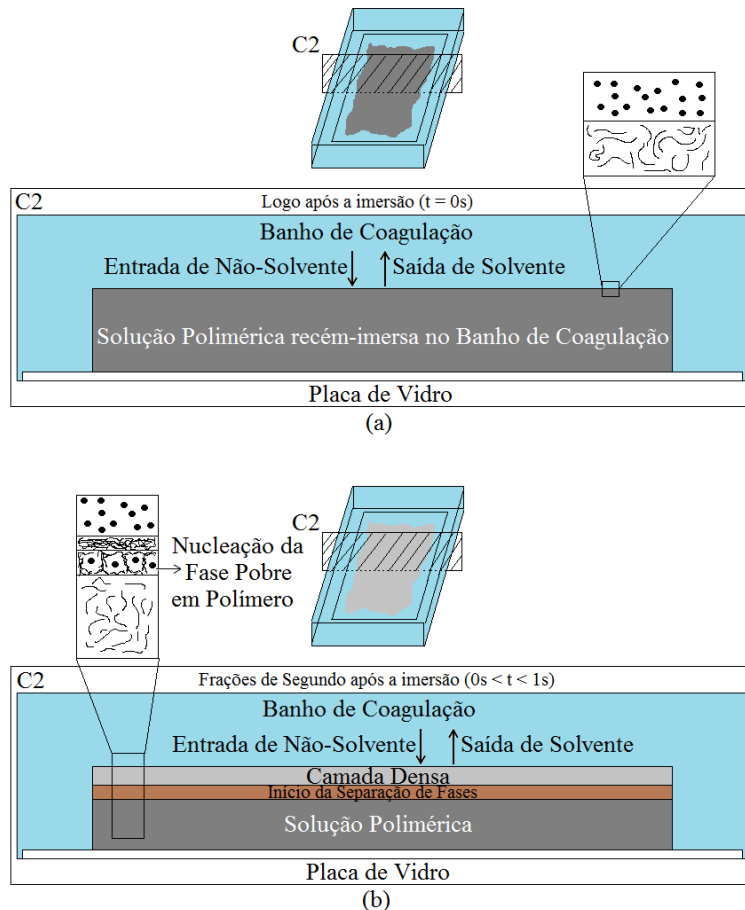


Figura 10. Representação microscópica próxima à interface solução polimérica-banho de coagulação (a) imediatamente após a imersão e (b) frações de segundo após a imersão.

A idéia de supersaturação acima apresentada e tempos depois descartada por ser considerada muito simplista [22], posteriormente foi novamente utilizada para explicar alguns fenômenos relacionados à formação de membranas por outros autores, como Broens *et al.* [29]. Estes sustentaram o conceito de supersaturação como sendo a principal causa da formação de uma camada densa na parte superior da estrutura da membrana como consequência direta da formação de uma camada gelificada, sendo a gelificação também alvo de diversos estudos na formação de membranas [28,30,31]. Os estudos das diferentes morfologias existentes em membranas estão intimamente ligados ao estudo da origem de macrovazios [22,23,24,25,26,32,33]. Estes são definidos como poros muito grandes formados em algumas morfologias de membranas, conforme se pode notar em fotomicrografias realizadas no Laboratório de Processos de Separação com Membranas e Polímeros (PAM) do Programa de Engenharia Química (PEQ) da COPPE (Figura 11).

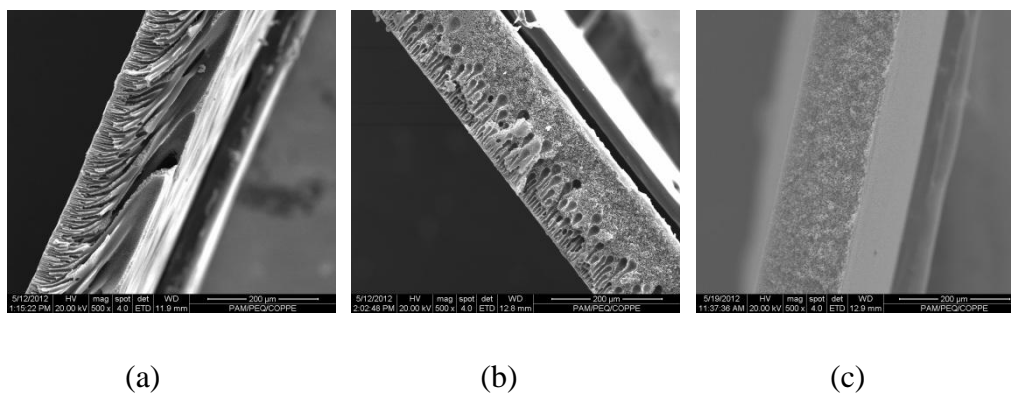


Figura 11. Fotomicrografias de morfologia (a) com bastante macrovazios, (b) com alguns macrovazios e (c) porosa sem nenhum macrovazio.

A formação de macrovazios tem sido alvo de muitos estudos, já que membranas com este tipo de estrutura são indesejáveis na maioria das vezes, pois podem representar um provável ponto de ruptura [32,33,34,35], especialmente para aplicações que exigem altas pressões de trabalho, como é o caso de membranas para Osmose Inversa (OI), por exemplo. A formação de macrovazios geralmente é dividida em duas etapas, iniciação e crescimento [25,26]. A iniciação de macrovazios foi creditada inicialmente a fenômenos relacionados à interface, uma vez que muitos macrovazios eram formados próximos à interface solução polimérica-banho de coagulação [32,33]. Matz [32], em 1972, estudou o sistema de acetato de celulose (AC)/formamida (FO)/acetona (AT) na forma de membrana tubular e pelas suas observações ele concluiu que os macrovazios (por ele chamado de oclusões na época) eram originados devido a fenômenos relacionados à tensão interfacial, onde a entrada de acetona no banho de não-solvente (água) causava um decréscimo na tensão interfacial da fase do banho, ao passo que a saída de acetona da solução polimérica causava um aumento na tensão interfacial da fase polimérica. Portanto, em algum momento, as tensões iriam se igualar e neste instante a interface entre a solução polimérica e o banho de precipitação ficaria instável e, conseqüentemente, extremamente suscetível a qualquer perturbação, o que propiciaria a preferencial saída de solvente (acetona, neste estudo) para o banho, devido a sua menor viscosidade. Portanto, as camadas poliméricas formadas neste cenário estariam em maior contato com a acetona do que as camadas previamente existentes, gerando assim camadas de acetato de celulose plastificadas, que permitiriam a maior difusão de solventes e não-solventes no interior da região pobre em polímero recém formada,

fazendo com que esta fase pobre em polímero crescesse exageradamente formando os macrovazios.

Além de tensões interfaciais, outros fenômenos foram creditados à formação dos macrovazios, como o gradiente de excesso de energia potencial intermolecular originado devido ao acentuado gradiente de concentração na interface entre solução polimérica e banho de não-solvente [36]. O principal resultado deste modelo foi prever a razão entre profundidade e largura dos macrovazios formados em sistemas de acetato de celulose (AC)/dimetilformamida (DMF) ou polisulfona (PS)/dimetilacetamida (DMAc) utilizando água ou mistura de água e DMAc nos banhos de não-solvente.

Já Strathmann *et al.* [23] atribuíram a iniciação de macrovazios a rupturas na pele densa formada, representada na Figura 10, e, conseqüentemente, ao aumento da troca entre solvente e não-solvente neste ponto de ruptura, o que propiciaria o crescimento dos núcleos pobres em polímeros (também representados na Figura 10) favorecendo, portanto, o exagerado crescimento destes núcleos, originando assim poros bastante grandes, que são chamados na literatura de macrovazios. Além disso, a concentração de polímero também foi considerada uma variável crucial para inibição ou não de macrovazios, sendo a alta concentração um inibidor de macrovazios [23,24,33]. Broens *et al.*, em 1980 [29], sustentaram a hipótese de supersaturação. Graças à heterogeneidade existente na pele formada, o não-solvente se difundirá mais em alguns pontos desta camada, e isto é válido para sistemas que possuam uma grande força motriz entre solvente e não-solvente. E a formação de macrovazios se dá pela preferencial transferência de massa para os núcleos recém-formados da região pobre em polímero, em detrimento da fase rica em polímero, favorecendo assim o surgimento de macrovazios na estrutura final da membrana.

Reuvers [37] propôs a existência de dois tipos de precipitação, a instantânea (que propicia a formação de macrovazios) e a com atraso. Os macrovazios têm o seu início nos núcleos pobres em polímeros, formados devido à separação líquido-líquido (segunda camada representada na Figura 10b). A difusão de solvente e não-solvente para o interior destes núcleos é quem vai determinar o crescimento excessivo dos mesmos, resultando em macrovazios [37].

Já Smolders *et al.* [26] propuseram um modelo que atualmente é um dos mais aceitos entre os estudiosos do assunto e, portanto, vem sendo amplamente utilizado

[38,39,40]. O modelo diz que a formação de macrovazios ao longo da estrutura da membrana ocorre devido a mudanças no tipo de precipitação, de instantânea para atrasada, a uma determinada distância da interface e esta mudança geralmente (mas nem sempre) ocorre bem próximo à interface. Tal mudança é originada pela formação da camada densa logo no início do contato entre solução polimérica e banho de coagulação (vide Figura 10) e pelo conseqüente retardo na entrada de não-solvente para as regiões abaixo, propiciando um atraso na precipitação destas regiões. Desta forma, os núcleos pobres em polímero originados nas regiões logo abaixo desta camada densa não encontrariam resistência ao crescimento, dando origem aos macrovazios. Neste modelo, várias teorias propostas anteriormente foram contrariadas, como, por exemplo, a teoria do Strathmann *et al.* [22], onde foi dito que a formação de macrovazios acontecia devido a rupturas na camada densa de polímero formada, e a teoria de Frommer *et al.* [33], que propôs a iniciação de macrovazios devido a fenômenos associados à tensão interfacial.

Com relação ao crescimento de macrovazios, também não há consenso entre os autores. Frommer *et al.* [33], por exemplo, sugeriram que os movimentos convectivos são oriundos do gradiente de tensão interfacial, sendo descartada a influência de um gradiente de densidade. Neste estudo, foram sugeridas pela primeira vez regras empíricas para a supressão de macrovazios, sendo elas: (1) diminuir a entrada de não-solvente na solução polimérica e (2) aumentar a viscosidade da solução polimérica ou criar uma camada gel no topo da mesma. Estes estudos [33] foram realizados para soluções envolvendo AC ou poliuretano (PU) como polímeros, dimetilsulfóxido (DMSO), dimetilformamida (DMF) e/ou tetrahidrofurano (THF) como solventes e água como não-solvente. Porém, a regra empírica de número 2 acima exposta foi classificada como “não convincente” por Sorokos *et al.* [38] ao verificar que membranas feitas de Ultem 1000 (um tipo de poliimida) foram menos propícias à formação de macrovazios em comparação com membranas feitas de P84 (um tipo de poliimida), uma vez que esta possui maior viscosidade do que aquela frente às mesmas concentrações e condições de espalhamento.

Em 1996, um modelo fenomenológico bastante interessante foi proposto por McKelvey *et al.* [34], na tentativa de explicar a formação de macrovazios. Neste trabalho, somente a influência da mudança na composição da solução polimérica com a entrada de não-solvente foi levada em consideração, outras variáveis como temperatura

e espessura inicial da solução espalhada, entre outras, não foram levadas em consideração. Ainda assim o modelo é bastante elucidativo e, segundo o próprio autor, apesar das suas limitações, o mesmo pode prover boas previsões do ponto de vista qualitativo para suprimir macrovazios. O modelo correlacionou a velocidade da frente de precipitação advinda da interface entre solução polimérica-banho de coagulação com a formação de macrovazios, onde uma frente de precipitação se movendo mais rapidamente do que a taxa de crescimento de um determinado núcleo pobre em polímero não favorecerá o crescimento do mesmo. Esta velocidade de precipitação foi relacionada com os diferentes tipos de separação (nucleação e crescimento, espinal e gelificação) e as diferentes resistências ao transporte por elas geradas. Vogrin [41] e Li *et al.* [42] observaram para membranas planas uma espessura crítica, abaixo da qual a formação de macrovazios era inibida.

Em 1998, Wang *et al.* [39] concluíram de seus estudos sobre macrovazios que o início destes é estritamente dependente do banho de coagulação, ao passo que o seu crescimento não. Tal conclusão foi tirada de um experimento onde a solução polimérica espalhada foi imersa consecutivamente em dois banhos de coagulação diferentes, permanecendo no primeiro por um tempo menor que 2 segundos e no segundo por 10 minutos; isso foi feito para diferentes banhos em diferentes sequências. As observações por ele realizadas estavam de pleno acordo com a teoria de formação de macrovazios desenvolvida por Smolders *et al.* [26] e Broens *et al.* [29]. Fenômenos relacionados à gelificação também foram atribuídos à inibição de macrovazios [30,31].

Li *et al.* [30] estudaram pela primeira vez o fenômeno de gelificação para sistemas ternários, água/N-metil-pirrolidona (NMP)/poli-éter-sulfona (PES) e água/DMAc/polisulfona (PS) e mostraram que o mecanismo sugerido por Berghmans [28] para a gelificação de sistemas amorfos é válido. Este conceito pode ser aplicado para todos os sistemas polímero/solvente/não-solvente, nos quais a binodal intercepta a fronteira de vitrificação [28].

Outro estudo interessante neste assunto foi realizado por Lin *et al.* [31], que estudaram o efeito da adição de não-solvente na solução polimérica com o intuito de suprimir macrovazios através da gelificação do sistema polímero/solvente/não-solvente. Entre as conclusões que cercam este estudo, uma delas diz que a fase rica em polímero não precisa vitrificar para haver a formação de gel. Importante ressaltar que este estudo

ajuda a explicar o porquê de um valor mínimo de não-solvente inibir macrovazios, conforme citado por Smolders *et al.* [26]. Outros resultados relacionando a morfologia com o uso de não-solventes como aditivos³ e com mais de um solvente na solução polimérica pode ser encontrado em outros estudos [38,43,44,45].

Wang *et al.* [40], em 2012, propuseram um modelo no qual diferentes tipos de regiões eram identificadas com base na velocidade média de entrada de não-solvente na solução polimérica e 4 casos da literatura foram estudados de maneira a corroborar o modelo. O sistema estudado foi poli(flúoreto de vinilideno) (PVDF)/DMAc/NH₂OH.HCl/FeCl₂.4H₂O.

Alguns trabalhos interessantes relacionando os Parâmetros de Solubilidade de Hansen (PSH) com a morfologia e propriedades de transporte também podem ser encontrados na literatura recente. Soroko *et al.* [38,44,45] promoveram alguns estudos divididos em três principais partes para a obtenção de membranas para a Nanofiltração de Solventes Orgânicos (NOS).

Na parte A deste estudo [38], o polímero para a síntese de membranas para a NOS que apresentou melhor desempenho, ou seja, que originou dentro de determinadas condições de síntese a membrana com melhor propriedade de transporte, foi escolhido com o auxílio dos parâmetros de solubilidade dentre outros critérios. Conceitos como o parâmetro de solubilidade de mistura de solventes, mútua e total, que até agora não tinham sido apresentados nesta revisão bibliográfica, foram utilizados. São eles:

$$\delta_{S,i,j} = \frac{\sum_{i=1}^{i=n} X_i V_i \delta_i}{\sum_{i=1}^{i=n} X_i V_i}, \quad (2.18)$$

$$\Delta\delta_{i,j} = \sqrt{\delta_{D,i} - \delta_{D,j}^2 + \delta_{P,i} - \delta_{P,j}^2 + \delta_{H,i} - \delta_{H,j}^2}; \quad (2.19)$$

$$\Delta\delta_t = \frac{\Delta\delta_{P,S} \cdot \Delta\delta_{S,NS}}{\Delta\delta_{P,NS}}; \quad (2.20)$$

onde δ_i representa o Parâmetro de Solubilidade de Hansen (PSH) [17], X_i a fração molar, V_i o volume molar de um componente i da mistura, $\Delta\delta_{i,j}$ representa o parâmetro

³ Quando a solução polimérica possui em sua composição inicial pequena quantidade de não-solvente, este é chamado de aditivo.

de solubilidade mútua entre os componentes i e j , que podem ser polímeros (P), solventes (S) ou não-solventes (NS) e, por fim, $\Delta\delta_t$ que representa o parâmetro de solubilidade total. Já na parte B [44], o efeito da etapa de evaporação (representação desta etapa na Figura 8a) foi analisado também com o auxílio dos parâmetros de solubilidade e a conclusão deste estudo foi bastante curiosa, pois a etapa de evaporação se mostrou desnecessária para a formação de membranas com boa permeabilidade e rejeição, uma vez que a inclusão de uma etapa de evaporação contribuiu para aumentar a espessura da camada densa superior (vide camada densa representada Figura 10b), o que resultou em queda do fluxo e rejeição praticamente inalterada, se comparado às membranas sintetizadas sem a etapa de evaporação. Quanto à parte C [45], poliimidas (PI) sintetizadas pelo próprio grupo foram utilizadas em sínteses de membranas e os parâmetros de solubilidade foram calculados por contribuição de grupos [18] e utilizados para melhor entender sua estrutura química, além de poder realizar uma comparação quantitativa entre polímeros, solventes e não-solventes, conforme foi feito nas partes A e B. Outros trabalhos na literatura utilizaram os PSH para melhor entender a formação de membranas em sistemas polímero/solvente(s)/não-solvente(s) com diferentes tipos de não-solventes presentes inicialmente na solução polimérica, composição do banho de coagulação e/ou etapa de evaporação [46] [47]. Ainda na parte da etapa de evaporação, um interessante modelo desenvolvido por Shojaie *et al.* [48] sobre espalhamento de solução polimérica sobre uma placa de vidro, porém somente com a etapa de evaporação, foi proposto e validado pelo sistema AC/Água/AT. Neste modelo não existem parâmetros ajustáveis, sendo baseado somente em princípios puramente relacionados à termodinâmica e à transferência de massa acoplada à transferência de calor [48], uma vez que neste caso tem-se a etapa de evaporação de solvente. Deste modelo, uma interessante teoria sobre a formação de macrovazios foi proposta, onde o gradiente de concentração da água e da AT ao longo da seção transversal da membrana, devido à evaporação preferencial da AT pela superfície entre solução polimérica-gás, gera um gradiente de tensão interfacial ao longo da superfície do núcleo pobre em polímero (formado pela separação líquido-líquido) e, com isso, uma convecção interfacial direcionada da superfície para a interface solução polimérica-vidro é criada, fazendo com que o macrovazio cresça neste sentido. Portanto, novamente fenômenos associados à interface entram em cena [32,33]. Apesar de primordialmente este modelo ter sido proposto para o método de inversão de fases por evaporação, este também é válido para o método de imersão-precipitação [48,49]. A

gama de trabalhos gerados desde os primórdios do estudo de formação de membranas é imensa e a intenção desta revisão bibliográfica sobre formação de membranas planas foi oferecer um panorama bem geral que ilustrasse bem as controvérsias existentes nesta área, bem como introduzir alguns conceitos fundamentais que podem ser aplicados de maneira qualitativa para a explicação das morfologias nas membranas na forma de fibra oca. Tal relação com as fibras-ocas são válidas, porém devem ser realizadas com bastante parcimônia. Tal cautela se tornará evidente na próxima seção. As principais diferenças nas morfologias formadas por uma ou por outra se encontram, elementarmente falando, na geometria conferida à solução antes de entrar em contato com o banho de coagulação, conforme será mais bem abordado na próxima seção.

Este trabalho de mestrado abordará fenômenos termodinâmicos, lançando mão apenas de conceitos básicos sobre transferência de massa para explicar a adesão entre as camadas do suporte e da pele e, por isso, aspectos de transferência de massa relacionados à formação de membranas não serão abordados nesta revisão bibliográfica. Porém, o leitor encontra trabalhos bastante interessantes na literatura que abordam este tema [37,50,51,52,53,54,55,56,57]. Alguns estudos termodinâmicos relacionando a formação de membrana com modelos matemáticos também foram realizados e podem ser encontrados na literatura [52,58,59].

2.4.3 – Membranas na forma de Fibras Ocas

2.4.3.1 – Extrusão Simples

Partindo de uma mesma solução polimérica é possível se obter tanto membranas planas quanto na forma de fibra oca. Se for utilizada uma faca de espalhamento para espalhar a solução polimérica sobre uma placa de vidro, a mesma resultará em uma membrana plana (vide Figura 20 para maiores detalhes do espalhamento), porém, se for utilizada uma extrusora (vide Figura 25 e Figura 26 para maiores detalhes da extrusão), uma membrana na forma de fibra oca será gerada, sendo importante ressaltar que para a síntese das últimas uma viscosidade mínima é necessária para que a mesma possa ser moldada pela extrusora [60,61]. A geometria conferida à solução polimérica (plana ou fibra oca) antes de entrar em contato com o banho de precipitação muda bastante o modo como acontece a transferência de massa entre solução polimérica e banho de coagulação. Ao se espalhar a solução polimérica sobre uma placa de vidro (vide Figura 8), será criada somente uma interface, seja entre a solução polimérica e o ar (Figura 8a)

ou entre a solução polimérica e o banho de coagulação (Figura 8b). Ao passo que ao se extrudar a solução polimérica através de um molde circular, ter-se-á o cenário ilustrado na Figura 12. Para a manutenção do vão interno característico das fibras ocas, é imprescindível a existência de um líquido (ou ar) o preenchendo, de modo a conferir a forma adequada de fibra oca, este líquido precisa ser constituído de não-solvente(s), ou no mínimo uma mistura contendo solventes e não-solvente(s).

Portanto, neste momento fica evidente que a solução polimérica extrudada possui duas interfaces com diferentes banhos de coagulação, sendo um deles externo, chamado simplesmente de banho de coagulação, e o outro interno, chamado de líquido interno (LI). Além das duas frentes de precipitação, há também a variação do fluxo de solvente(s) e não-solvente(s), devido ao formato cilíndrico característico das fibras ocas. A frente de precipitação originada na parte interna da fibra oca irá desacelerar, ao passo que a frente de precipitação originada na parte externa sofrerá uma aceleração. Tendo em mente essas principais diferenças entre membranas planas e na forma de fibra oca, não é de se surpreender que a morfologia resultante para uma membrana na forma plana e uma na forma de fibra oca partindo de uma mesma solução polimérica será na maioria das vezes bem diferente. Conforme observado no final da seção anterior, analogias qualitativas podem ser feitas, uma vez que a termodinâmica envolvida é bastante *semelhante*. A palavra *semelhante* está grifada, pois a síntese de fibras ocas envolve variáveis que a síntese de membranas planas não envolve. São elas: dimensões da extrusora, dimensões da fibra, tensões durante o escoamento dentro da extrusora, vazão da solução polimérica, vazão do líquido interno, tensão de recolhimento (a última roldana é responsável por esta última variável – vide Figura 26) [43], razão entre as vazões de LI e Solução Polimérica e distância extrusora-banho (DEB).

Assim como nas membranas planas integrais, nas membranas na forma de fibra oca a morfologia almejada também inclui uma camada fina e densa (camada seletiva) e uma subcamada porosa e de maior espessura (para maiores detalhes sobre esta morfologia vide Figura 3), sendo ambas sem macrovazios, pelo mesmo motivo exposto na seção anterior para as membranas planas. Neste momento, está claro que a complexidade da formação de membranas na forma de fibras-ocas é muito maior, se comparadas às membranas planas. Já foi dito que uma teoria estabelecida sobre os meandros da formação de membranas planas ainda está longe de um consenso entre os estudiosos. Logo, seria de se esperar que, com relação às fibras-ocas, uma almejada

teoria unificadora está ainda mais longe, não sendo um exagero afirmar que a maior parte das membranas desenvolvidas na forma de fibra oca tem sido pelo método tentativa-e-erro [61]. Assim quanto maior a complexidade envolvida, igualmente maior será o desafio, e alguns autores têm aceitado este desafio ao longo dos últimos anos.

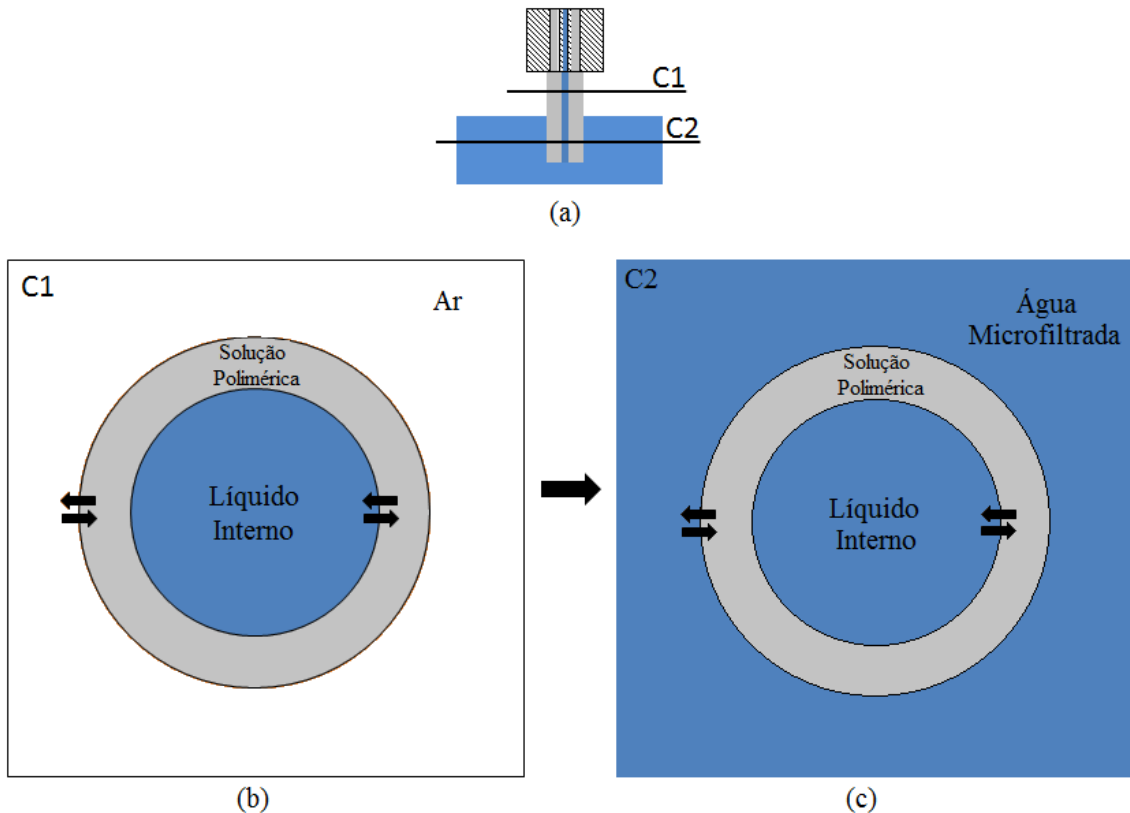


Figura 12. (a) Representação da extrusão conferida a uma solução polimérica, (b) seção transversal da extrusão antes de entrar em contato com o banho de coagulação e (c) seção transversal da extrusão logo após entrar em contato com o banho de coagulação.

Van't Hof [60], em sua tese de doutorado, estudou a formação de membranas integrais de PES na forma de fibra oca. Para melhor entender os fenômenos relacionados à síntese de membranas fibras-ocas, o autor utilizou a teoria proposta por Reuvers [37], porém levando em consideração as devidas diferenças na formação entre membranas planas e fibras-ocas. Van't Hof concluiu que a teoria proposta por Reuvers foi bastante satisfatória para a explicação qualitativa da formação de macrovazios nas membranas na forma de fibra-oca. Apesar disso, a termodinâmica presente na síntese de fibras-ocas envolvem fenômenos que não existem na formação das membranas planas. Um interessante trabalho realizado por Chung [62], diz que a teoria termodinâmica de

Flory-Huggins, que é geralmente aplicada a estudos em membranas planas, tem um uso bastante limitado para a descrição da termodinâmica envolvida na formação de fibras-ocas, uma vez que a sua síntese envolve processos não isotérmicos e tensões de alongamento oriundas da própria força peso da solução polimérica (de acordo com a Distância Extrusora-Banho), bem como do estiramento causado pela roldana de recolhimento presente no tanque de fiação (para maiores detalhe vide Figura 26).

Nesta dissertação, todos os experimentos realizados foram à temperatura ambiente, ou seja, foram conduzidos isotermicamente; por isso, estudos não isotérmicos não serão aqui abordados, mas podem ser encontrados sem dificuldade na literatura [63,64]. É razoável imaginar que a presença deste tipo de tensão atua diretamente na conformação das moléculas do polímero, de maneira a alinhá-las, aumentando assim a densidade de empacotamento das mesmas. Além disso, tal alinhamento provoca uma organização nas moléculas da solução polimérica, o que é desfavorável do ponto de vista entrópico e, conseqüentemente, um aumento na energia livre de Gibbs é esperado. Portanto, as seguintes conseqüências são esperadas: (1) instabilidade extra, (2) facilidade na separação de fases e (3) maior orientação das moléculas do(s) polímero(s) presente(s) [62]. Para se avaliar a taxa de alongamento, \emptyset , a qual a solução polimérica foi exposta antes da entrada no banho de precipitação, a seguinte equação pode ser utilizada [10] [65]:

$$\emptyset = \frac{DE^2 - DI^2}{DE^2 - DI^2} \frac{\text{extrusora}}{\text{fibras oca}} \quad (2.21)$$

onde DE e DI significam diâmetro externo e interno, respectivamente. Conforme mencionado acima, a velocidade de fiação imposta pela roldana controlada (vide Figura 26) impõe uma tensão de alongamento sobre a membrana [65]. Tal fato tem influência direta na inibição de macrovazios, à medida que há um aumento na velocidade de fiação. Isto se dá, pelo o aumento das tensões de alongamento promove uma maior densidade de empacotamento das membranas, o que pode retardar a entrada do não-solvente e o rápido encolhimento do diâmetro externo da fibra-oca pode acelerar a saída do solvente, reduzindo assim a intrusão capilar e/ou a difusão dos não-solventes [65].

Membranas com boas morfologias (i.e., camada fina e densa e subcamada porosa) e propriedades de transporte que são produzidas a altas velocidades de fiação são bastante interessantes, pois além de permitir uma maior produtividade, também

permitem produzir fibras ocas com diâmetro externo muito menor, o que tem influência direta na construção de módulos com maior densidade de empacotamento⁴, conforme mencionado no Capítulo 1 [65]. Assim como tensões geradas após a saída da extrusora (tensão de alongamento) têm um papel fundamental na termodinâmica da solução polimérica, a tensão cisalhante sofrida pela solução polimérica no interior da extrusora também influencia diretamente a termodinâmica da solução polimérica e, em última análise, influencia diretamente a morfologia e as propriedades de transporte das membranas sintetizadas [66,67,68].

Sharpe *et al.* [67] promoveram estudos sobre a influência da tensão de cisalhamento promovida pelo escoamento no interior da extrusora nas propriedades de transportes de membranas para a separação de gases e concluíram que existe uma tensão de cisalhamento ótima, onde a seletividade apresentada pela membrana é máxima. Acima desta tensão de cisalhamento, a seletividade cai abruptamente devido, provavelmente, à formação de macrovazios. Trabalhos com conclusões parecidas podem ser encontrados na literatura [69,70,71].

Chun *et al.* [68] promoveram um interessante estudo sobre a influência tanto da tensão de cisalhamento, quanto da tensão de alongamento sofridas pela solução viscosa no interior da extrusora. Para a realização de tal estudo, extrusoras possuindo canais internos com diferentes ângulos, de modo a causar uma taxa de alongamento na solução polimérica, foram utilizadas. As tensões foram calculadas utilizando um software de Fluido Dinâmica Computacional, o FLUENT. E as tensões calculadas foram correlacionadas com as propriedades de transporte das fibras ocas obtidas. Como uma das principais conclusões, pôde-se dizer que a tensão de alongamento permitiu alongar as moléculas do polímero, o que permitiu obter uma camada mais densa na parte mais externa da fibra oca, o que teve impacto direto nas propriedades de transporte, sendo a seletividade a mais beneficiada, ao passo que a tensão de cisalhamento foi responsável pelo alinhamento das cadeias poliméricas e teve maior impacto no aumento da permeabilidade das fibras ocas analisadas. A influência da tensão de cisalhamento e de alongamento na conformação das moléculas poliméricas pode ser mais bem entendida pela Figura 13. No início desta seção foi dito que uma determinada solução polimérica

⁴Densidade de empacotamento: total de área de permeação disponível por volume interno total do módulo.

precisa apresentar uma viscosidade mínima para poder passar pelo processo de extrusão. Esta viscosidade mínima na maioria das vezes é maior do que a mínima requerida para a síntese de membranas planas [60,61]. Sabe-se também que o aumento da viscosidade geralmente é consequência de um aumento na concentração polimérica da solução, o que muitas vezes implica em mudanças reológicas significativas [18]. Tal mudança se deve principalmente à intensificação dos entrelaçamentos entre as cadeias poliméricas, de maneira que comportamentos não-elásticos⁵ começam a aparecer acima de uma concentração crítica, caracterizando, portanto, um fluido visco-elástico. Conforme explicado mais acima, a solução polimérica (fluido visco-elástico) estará sobre a ação contínua de tensões ao passar pelos canais da extrusora.

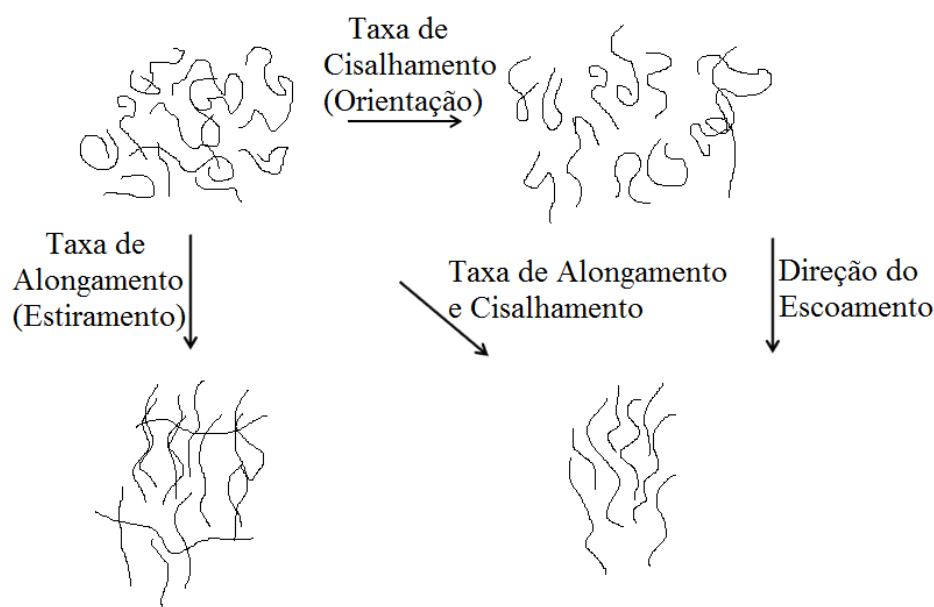


Figura 13. Efeito da taxa de cisalhamento e de alongamento nas conformações das moléculas poliméricas. Adaptado de Cao *et al.* [68].

Estas tensões ocorrem principalmente devido ao contato entre a solução polimérica e as paredes destes canais. Ao sair da extrusora, a solução polimérica não mais estará sobre a ação destas tensões e, como consequência, as moléculas do polímero terão a tendência a se desalinham e relaxarem, de maneira a aumentar a entropia e, conseqüentemente, reduzir a energia livre de Gibbs. A consequência direta será uma súbita expansão ao sair da extrusora. Tal fenômeno é bastante comum na síntese de

⁵Fluidos que possuem comportamento não elástico possuem uma interdependência entre deformação e tempo [18].

fibras ocas e tem o nome de expansão visco-elástica (em inglês: *die-swell*). A Figura abaixo ilustra este fenômeno.

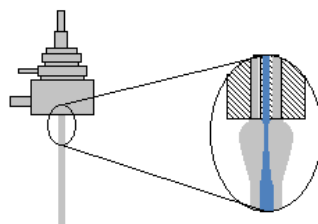


Figura 14. Ilustração do fenômeno de expansão visco-elástica da solução polimérica ao sair da extrusora.

Como era de se esperar, este fenômeno é bastante indesejado durante o processo de formação de fibras ocas por causar deformações nas suas paredes externa e interna. Tendo isso em mente, vários estudos sobre este efeito visco-elástico foram realizados ao longo dos anos [60,72,73]. Estudos promovidos por van't Hof [60] mostraram que a expansão na parte interna da solução tem dois efeitos que competem entre si, sendo (1) o estreitamento do espaço ocupado pelo líquido interno devido à expansão visco-elástica e (2) a resistência à expansão visco-elástica pelo líquido interno. Um resultado bastante interessante foi a presença de uma razão ótima entre solvente/não-solvente no líquido interno, onde a presença de somente um forte não-solvente é responsável pela rápida precipitação do polímero, fixando, portanto, a estrutura da membrana logo que a solução polimérica deixa a extrusora, o que impedirá a deformação da parede interna. Ao se utilizar uma razão de 50/50 (solvente/não-solvente), uma conformação interna bastante ondulada foi obtida, ao passo que ao se adicionar ainda mais solvente, agora na razão de 90/10 (solvente/não-solvente), uma forma esférica é novamente obtida; van't Hof [60] utilizou em seus estudos o sistema PES/NMP/Água (polímero/solvente/não-solvente).

Pereira *et al.* [72] também promoveram estudos sobre o fenômeno da expansão visco-elástica, demonstrando que o aumento da concentração de polímero na solução promove a síntese de membranas sem deformações, uma vez que a alta concentração aumenta a viscosidade, o que dificulta a transferência de massa do não-solvente do líquido interno para a solução polimérica, atrasando assim o começo da precipitação. Tal atraso permite que as tensões geradas devido à expansão visco-elástica sejam devidamente acomodadas antes do início da precipitação. Outro resultado exposto foi o

aumento do DEB como aliado para a eliminação das deformações, com explicação análoga à apresentada previamente.

Tal resultado também foi observado por Shi *et al.* [73], valendo dizer que o sistema estudado foi poli(fluoreto de vinilideno-co-hexaflúor-propileno) (PVDF-HFP)/NMP/água com e sem adição de poli(vinil pirrolidona) (PVP). Porém, outro resultado relatado por Shi *et al.* [73] encontrou um contorno interno bastante irregular em fibras ocas, ao se utilizar a água como líquido interno, contradizendo assim van't Hof [60], mas corroborando resultados obtidos por Pereira *et al.* [72], que utilizaram PEI/PVP/NMP na solução polimérica e mistura de água e NMP no líquido interno. É importante ressaltar que, para todos os casos indicados, a água atuava como um forte não-solvente. Os autores [73] se limitaram a explicar que o contato imediato com a água logo após a saída da extrusora e a consequente precipitação não foi suficiente para impedir a reorientação das moléculas do polímero após a saída da extrusora, devido à forte característica visco-elástica do PVDF-HFP. Porém, ao se adicionar solvente no líquido interno, o atraso na precipitação permitiu tempo suficiente para a completa (ou parcial, porém suficiente) reorientação das moléculas poliméricas e o consequente alívio das tensões originadas no interior da extrusora, eliminando assim a deformação da parede interna da fibra oca, algo que também foi observado por van't Hof [60].

Um estudo interessante ainda relacionado à deformação da estrutura interna da parede de fibras ocas foi realizado por Santoso *et al.* [74], onde esta deformação não foi associada ao fenômeno de expansão visco-elástica, mas sim às condições de fiação. Quando se tem condições com rápida precipitação da solução de PS/NMP com a água (LI) e altas taxas de alongamento, devido à alta Velocidade de Fiação (VF), criar-se-á um cenário propício à formação de vácuo na parte interna da solução polimérica recém-extrudada, com isso uma força resultante de fora para dentro será criada, gerando, portanto, uma fibra-oca com deformações na sua estrutura interna. Quatro foram as medidas tomadas com o intuito de se testar a hipótese levantada: (1) aumento na vazão do LI, (2) modificação da composição do LI (aumento gradual da concentração de NMP no LI), (3) aumento simultâneo da vazão da solução polimérica e do LI, mas mantendo a VF constante e (4) aumento simultâneo na vazão da solução polimérica e LI, e, na mesma proporção, aumento da VF. Dentre as medidas tomadas, a mais promissora foi a quarta, pois com isso o vácuo, antes presente, agora não existe mais, tanto por causa do completo preenchimento pelo LI do espaço existente no interior da solução polimérica

extrudada, quanto pelo aumento da concentração de NMP na parte interna da fibra-oca (com o aumento da vazão da solução polimérica), o que possibilitou a formação de uma parede interna bastante porosa. Outros estudos com relação ao fenômeno de expansão visco-elástica podem ser encontrados na literatura [75,76].

Também é comum na síntese de fibras-ocas a presença de mais de um polímero na composição das soluções poliméricas extrudadas. Um trabalho referência neste assunto foi realizado por Boom *et al.* [77]. Eles estudaram a adição de um terceiro componente na solução polimérica, sendo este aditivo outro polímero. Eles diferenciaram duas escalas de tempo diferentes, onde, na primeira escala os dois polímeros se comportam como um único polímero, enquanto os componentes de baixa massa molar participam do processo de troca de massa entre banho de coagulação e solução polimérica. Já na segunda escala de tempo, os polímeros começam a se mover entre eles, onde o aditivo (que tem afinidade com o não-solvente utilizado) começa a se difundir para a fase pobre em polímero. A termodinâmica nestas duas escalas de tempo é diferente. Na escala de tempo menor, a fase pobre em polímero não tem a presença do polímero utilizado como aditivo, ao passo que na escala de tempo maior, há aditivo na fase pobre em polímero, e tal fato terá como consequência o deslocamento da curva binodal para a direita (Figura 9). É importante ressaltar que tal deslocamento não implica em um atraso na precipitação, mas sim na interrupção do crescimento do núcleo pobre no polímero principal, devido ao adjacente crescimento de outro núcleo pobre em polímero, inibindo assim o crescimento de macrovazios.

Conforme mencionado no início desta subseção (Extrusão Simples), apesar dos estudos cada vez mais abundantes na área de formação de fibras-ocas, ainda há muito que ser feito. Assim como na revisão realizada para as membranas planas, a revisão para as fibras-ocas teve como principal objetivo dar um panorama geral do que tem sido feito nas últimas décadas. Muitos artigos têm surgido sobre a influência da tensão de cisalhamento e de alongamento na morfologia e, principalmente, nas propriedades de transporte das fibras-ocas, porém é importante adotar certa cautela ao analisar estes resultados. Cao *et al.* [68] promoveram estudos tentando separar a influência da tensão de cisalhamento e de alongamento no interior da extrusora, segundo os autores, há uma clara influência das duas tensões nas propriedades de transporte, porém tal influência pode ser bastante questionável, visto que a diferença na permeabilidade e seletividade foram muito pequenas, sem contar que o modelo utilizado para descrever o escoamento

da solução polimérica utilizando o software FLUENT, não foi muito bem explicitado. Dentre as conclusões deste artigo foi citado pelos autores o mérito de se estudar pela primeira vez os efeitos das tensões dentro da extrusora, na opinião do autor desta dissertação isso não é suficiente. Outro trabalho [67] obteve resultados de permeabilidade e rejeição mais discrepantes uns dos outros, à medida que a tensão cisalhante foi aumentada. Porém a afirmação do próprio artigo, que a influência da tensão de alongamento, graças ao peso da fibra, foi isolada, é bastante questionável.

Pois uma câmara de convecção forçada foi colocada logo na saída da extrusora com uma vazão de nitrogênio idêntica à vazão da solução polimérica, com isso os autores afirmaram que as moléculas poliméricas situadas na parte mais externa da solução recém-extrudada se solidificariam rapidamente com a rápida evaporação do solvente (THF), mantendo assim praticamente a conformação que adquiriu ao sair da extrusora. É fato que os resultados de permeabilidade e seletividade apresentam diferentes comportamentos, porém atribuí-los exclusivamente à tensão de cisalhamento é algo a ser indagado. As críticas acima realizadas servem para demonstrar o que foi dito algumas vezes nesta dissertação sobre o consenso entre os estudiosos na área de formação de membranas. Ainda não há um consenso geral sobre quais variáveis seriam ou não determinantes em certas condições, ou seja, ainda não existe uma maturidade intelectual a respeito das membranas na formação de fibras-ocas, porém muito têm sido feito no caminho deste amadurecimento intelectual, principalmente no que diz respeito aos estudos fenomenológicos.

2.4.3.2 – *Extrusão Dupla*

O processo de fabricação de uma membrana composta na forma de fibra oca por extrusão simultânea é bastante semelhante ao utilizado pelas fibras-ocas integrais (Figura 25 e Figura 26); porém, a extrusora utilizada deve apresentar três orifícios concêntricos (vide Figura 26d). Agora a complexidade é ainda maior, uma vez que há a presença de mais uma interface, a qual se situa entre as duas soluções poliméricas. Portanto, é razoável pensar que é estritamente necessária a transferência de massa entre as soluções nesta interface, de maneira a se obter uma membrana, onde as camadas se encontrem aderidas, pois somente nesta situação ter-se-á membranas com boas propriedades de transporte (alta permeabilidade e alta rejeição salina). Este tipo de extrusão foi primeiramente realizado por Yanagimoto, em 1987, que desenvolveu estas

membranas com o intuito de dificultar a incrustação em membranas de ultrafiltração [10,78]. Dois anos depois, Kuzumoto e Nitta também utilizaram a extrusão simultânea de duas soluções poliméricas com o intuito de melhorar a permeabilidade da água. Após a invenção deste novo tipo de extrusão, vários autores mostraram interesse no assunto e atualmente, segundo Setiawan *et al.* [78], membranas compostas na forma de fibra oca têm sido bastante estudadas para aplicações como Separação de Gases (SG), Pervaporação (PV), Nanofiltração (NF) e Osmose Direta (OD). As variáveis envolvidas na síntese destas fibras ocas são similares às envolvidas na síntese das membranas integrais na forma de fibras ocas: dimensões da extrusora, dimensões da fibra, tensões durante o escoamento dentro da extrusora para cada solução, vazão das soluções poliméricas, vazão do líquido interno, tensão de recolhimento e distância extrusora-banho (DEB). Porém agora haverá duas precipitações ocorrendo simultaneamente, o que aumenta, e muito, a complexidade envolvida na síntese deste tipo de membrana.

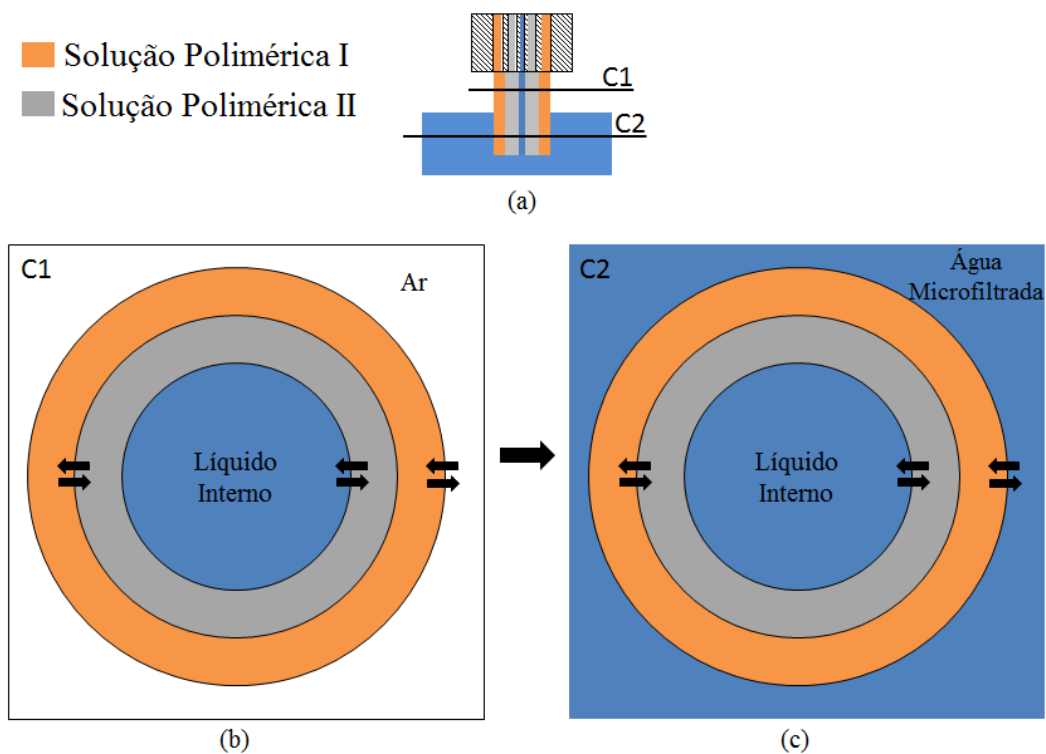


Figura 15. (a) Representação da extrusão conferida as duas soluções poliméricas, (b) seção transversal da extrusão antes de entrar em contato com o banho de coagulação e (c) seção transversal da extrusão logo após entrar em contato com o banho de coagulação.

Nos últimos anos tem sido expressivo o número de estudos divulgados sobre membranas compostas na forma de fibra oca obtidas por extrusão simultânea. Como, por exemplo, Setiawan *et al.* [78], que estudaram a formação de membranas compostas para OD obtidas por extrusão simultânea do sistema de poliamida-imida (PAI)/aditivo/NMP (camada da pele) e PES/aditivo/NMP (camada do suporte), sendo cloreto de lítio (LiCl) o aditivo para a solução que originou a camada da pele e, para a camada que originou o suporte, LiCl ou polietileno-glicol (PEG de massa molar 400). Assim como nas membranas integrais na forma de fibra oca, irregularidades no contorno interno das membranas compostas obtidas por extrusão simultânea também foram observadas [78]. Duas principais razões para tal irregularidade foram levantadas, sendo a primeira o fato de que a baixos DEB, as moléculas do polímero tem pouco tempo para aliviar as tensões, as quais as soluções são submetidas (escoamento pelo interior da extrusora e recolhimento pela última roldana), antes que a parte externa da fibra oca entre em contato com o banho de coagulação. Após entrar em contato, a precipitação instantânea solidifica rapidamente a parte externa da solução, fazendo com que as tensões sejam propagadas na direção da parte interna da fibra oca, a qual ainda se encontra em processo de precipitação, causando assim a deformação [73]. Já a segunda razão diz respeito a uma vazão de líquido interno insuficiente para manter a pressão interna necessária para evitar esta irregularidade [74]. Para eliminar tal irregularidade, tanto um maior DEB foi necessário, quanto um aumento na vazão de líquido interno, de maneira a se eliminar tais irregularidades. Porém, o ajuste do DEB e da vazão de líquido interno promoveram a formação de muitos macrovazios, que foram inibidos pela adição de aditivos na solução polimérica (LiCl e PEG400). A quantidade de macrovazios diminuiu bastante com a adição de LiCl, se comparado ao aditivo PEG400 e tal fato foi explicado pelo significativo aumento da viscosidade da solução polimérica com LiCl, o que retardou a entrada de não-solvente na solução polimérica, inibindo assim a formação de grandes macrovazios. Li *et al.* [79] conseguiram camadas seletivas livres de macrovazios e, segundo os autores, isto foi possível graças ao aumento da viscosidade e também devido a espessura desta camada se encontrar abaixo da espessura crítica de transição [41,42], abaixo da qual somente estruturas esponjosas são observadas. Já na camada do suporte, foi observada uma morfologia esponjosa (livre de macrovazios), onde se esperaria a formação de macrovazios. Uma das hipóteses levantadas foi a adição de um composto com características de surfactante, que neste trabalho foi o PEO, alterando assim significativamente o caminho de precipitação, o que

resultou em uma morfologia completamente livre de macrovazios. A influência da tensão de alongamento também foi estudada por Li *et al.* [79] e foi medida pela equação:

$$\phi = \frac{D_{\text{externo}}^2 - D_{\text{interno}}^2 - D_{\text{int}_1}^2 - D_{\text{int}_2}^2}{DE^2 - DI^2} \text{ fibra oca} \quad (2.22)$$

onde D_{externo} representa o diâmetro externo do orifício externo (por onde sai a solução polimérica I), D_{interno} representa o diâmetro interno do orifício pelo qual sai a solução polimérica II e D_{int_1} e D_{int_2} representam o diâmetro externo e interno do tubo intermediário, que divide as soluções poliméricas I e II. Ao se dividir por dois a diferença entre esses dois diâmetros (D_{int_1} e D_{int_2}) tem-se a espessura e representada na Figura 26d. Neste artigo também foi estudada a influência da tensão de alongamento na morfologia das membranas compostas sintetizadas e as conclusões são análogas às discutidas para as fibras-ocas integrais mais acima citadas [65]. Dentre estas conclusões pode-se destacar o aumento na produtividade e a diminuição do diâmetro externo da fibra-oca, além de produzir fibras-ocas compostas sem macrovazios. Acredita-se que estas tensões atuem nas soluções poliméricas durante o escoamento entre a extrusora e o banho de coagulação (DEB), conforme explicado na seção anterior para as membranas integrais obtidas por extrusão simples. A influência da composição do líquido interno também é importante. Na presença de um líquido interno que contenha somente 4% de IPA (iso-propanol), que funciona como um não-solvente e o restante de NMP, a morfologia é bastante porosa. Ao se aumentar a composição de IPA para 50%, a porosidade diminui muito e, além disso, também mudam os macrovazios formados que começam bem próximos a superfície para a menor concentração de IPA e depois passam a começar do meio da seção transversal. A transferência de massa entre as soluções poliméricas depende da termodinâmica entre aditivos, solventes, não-solventes e polímeros. Porém outros fatores tem que ser levados em consideração, como encolhimento das duas camadas durante a inversão de fases. A delaminação cria uma região entre as camadas para os coagulantes e a fase pobre em polímero preencherem e induzirem, portanto, a separação de fase. Teoh *et al.* [80] estudaram o sistema PVDF/NMP/EG (etileno glicol)/PTFE (poli(tetra-fluoro etileno)) com o intuito de desenvolver membranas para destilação, com NMP/água como líquido interno e IPA/água no banho externo. Tanto a camada da pele quanto o suporte tinham a mesma composição, com exceção do PTFE, que só foi colocado na camada seletiva de maneira

a aumentar a hidrofobicidade da pele. Tal adição também resultou em membranas com menos macrovazios, pois a adição de PTFE aumentou a viscosidade da solução.

Outro estudo interessante que utilizou tanto membranas integrais quanto compostas na forma de fibra oca foi realizado por Peng *et al.* [81], que observaram que a seletividade e a permeabilidade apresentam um máximo e um mínimo, respectivamente, nas fibras ocas integrais de poli(éter imida) (Extem[®]). A razão foi atribuída à rápida difusão das moléculas da água em direção à parte interna – a tolerância à água por este sistema é muito baixa (a água funciona como um forte não-solvente). Como resultado, uma subestrutura porosa bastante “empacotada” é formada e uma pele com defeitos também é formada. Para superar tal problema, membranas integrais obtidas por extrusão simultânea foram sintetizadas. As duas soluções foram do mesmo polímero, porém com concentrações diferentes. Com isso, uma concentração menor da solução na camada do suporte pôde ser utilizada para reduzir o empacotamento observado nas fibras obtidas por extrusão simples, além de não haver interface densa entre as camadas, o que diminuiria o fluxo de gás através da fibra. Para superar tais problemas, mudanças nas composições foram realizadas, ao se adicionar não-solvente na solução, de maneira a ficar mais próximo da curva binodal, o que facilita a separação de fases, formando uma camada densa na superfície, se o não-solvente puder deixar rapidamente a solução, caso contrário a camada possuirá poros. Bons resultados foram alcançados, onde a seletividade ideal de O₂/N₂ foi superior à seletividade ideal do filme denso.

Sun *et al.* [82] fabricaram membranas compostas PAI/CA por extrusão simultânea para NF, lançando mão da engenharia molecular para a fabricação de membranas com o intuito de investigar vários parâmetros como a adição de aditivos nas soluções poliméricas e a temperatura da extrusora e as suas consequências nas propriedades de transporte e morfologia. Os resultados encontrados para a delaminação consistiram em melhorar a precipitação da camada interna e aumentar a viscosidade da camada externa. A primeira medida resultou em uma camada interna com diâmetro maior, o que, conseqüentemente, reduziu o espaço entre camadas. A última medida retardou a difusão da água para a interface entre as camadas, de maneira a deixar um maior tempo de transferência de massa entre elas antes de precipitar, sendo importante ressaltar que a viscosidade não aumentou significativamente devido a adição de metanol na solução de PAI/NMP na camada externa, mas graças ao DEB existente, parte do

metanol vaporizou o que promoveu um aumento significativo da viscosidade antes da entrada da solução polimérica no banho de coagulação. A adição de diferentes não-solventes também foi estudada ao se adicionar um fraco não-solvente (IPA). Com isso, uma precipitação atrasada foi induzida, o que facilitou a formação de uma densa camada porosa, livre de macrovazios e delaminação. Ao passo que a adição de um forte não-solvente (metanol) promoveu a formação de uma camada densa mais fina.

Yang *et al.* [83] estudaram membranas compostas por extrusão simultânea, que inicialmente foram utilizadas para NF, para utilizar na osmose direta (OD) com o intuito de concentrar reagentes biomédicos de soluções diluídas. Wang *et al.* [84] desenvolveram membranas compostas com a camada seletiva sendo composta por PAI e a camada suporte sendo composta por PEI para desidratação de álcoois C1-C4 por pervaporação. Onde PEI apresenta pouco inchamento na presença de água e a membrana apresentou bom funcionamento por 200h. A membrana não apresentou delaminação, mas a interface entre as duas está evidente. Duas principais razões foram levantadas: (1) eles têm grupos imida em comum; (2) NMP foi utilizado como não-solvente. Foi observado que a superfície externa da camada interna e a superfície interna da camada externa são porosas e interpenetradas [85].

Assim como nas fibras-ocas integrais e nas planas integrais não há consenso sobre quais variáveis são mais importantes em detrimento de outras ao se sintetizar estas membranas, nas fibras-ocas compostas tal consenso está ainda mais longe. Haja vista a maior complexidade envolvida em sua síntese, bem como o pouco tempo de estudo sobre essas, se comparado às membranas na forma de fibra-oca integrais e, principalmente, na forma plana.

2.5 – Fibras-Ocas no PAM: uma profícua história

O Laboratório de Processos de Separação com Membranas e Polímeros (PAM) da COPPE possui uma ampla experiência em diversas áreas relacionadas às membranas fibras-ocas, nos estudos que a cercam, duas principais categorias podem ser destacadas: (1) aplicação em diversos processos de separação e (2) formação de membranas. O primeiro trabalho com fibras-ocas no laboratório se encaixa na segunda categoria e foi realizado em 1993 para a remoção de solutos orgânicos de soluções aquosas diluídas através do processo de pervaporação [86]. 20 anos depois, vários trabalhos já foram realizados e vêm sendo realizados, podendo-se dizer seguramente que o laboratório têm

se especializado no estudo de membranas na forma de fibras ocas e, não somente em pervaporação [86], mas em diversos processos de separação, seja com o foco em processos [87,88,89,90,91,92], seja com foco em fenômenos ligados à formação de membranas para separação de gases [93,94,95,96,97], micro- e ultrafiltração [98,99] ou nanofiltração/osmose inversa [100,101,102,85].

3. Materiais e Metodologia Experimental

3.1 – Materiais

3.1.1 – Polímeros

Todos os polímeros permaneceram na estufa a 60°C por no mínimo 24 horas para secagem. Para a síntese da solução polimérica do suporte, foram utilizados os seguintes polímeros:

- Poli (éter-imida) (PEI), fornecida pela GE, com o nome comercial de ULTEM 1000; e
- Poli(vinil pirrolidona) (PVP) com massa molar média de 360.000 g/mol, fornecida pela Sigma-Aldrich, com o nome comercial de PVP360.

Para a síntese da solução polimérica da pele, foi utilizado o seguinte polímero:

- Acetato de celulose (AC) com massa molar média de 30.000 g/mol, fornecida pela Sigma-Aldrich.

3.1.2 – Solventes (e/ou Não-Solventes)

Todos os solventes foram utilizados sem qualquer tipo de tratamento prévio. Para a síntese da solução polimérica do suporte, o seguinte solvente foi utilizado:

- N-metil-pirrolidona (NMP) P.A. para síntese, fornecida pela Vetec.

Para a síntese da solução polimérica da pele, os seguintes solventes foram utilizados:

- Formamida (FO) P.A., fornecida pela Vetec; e
- Acetona (AT) P.A. ACS, fornecida pela Vetec.

Também foi utilizada água microfiltrada e desmineralizada nos ensaios para determinação do ponto de turbidez, velocidade inicial de precipitação e como líquido interno nas fiações. Já no banho de coagulação (Figura 26), foi utilizada sempre água microfiltrada por um módulo para microfiltração com membranas na forma de fibras ocas adquirido da empresa PAM Membranas Seletivas.

Para realizar a troca de não-solventes, os seguintes não-solventes foram utilizados:

- Etanol P.A., fornecido pela Vetec;
- Hexano (mistura de isômeros), fornecido pela Vetec;
- Solução de 20% (p/p) de glicerol P.A., sendo o glicerol fornecido pela Vetec, em água microfiltrada e desmineralizada.

Abaixo se encontram as estruturas químicas de todas as substâncias utilizadas neste trabalho.

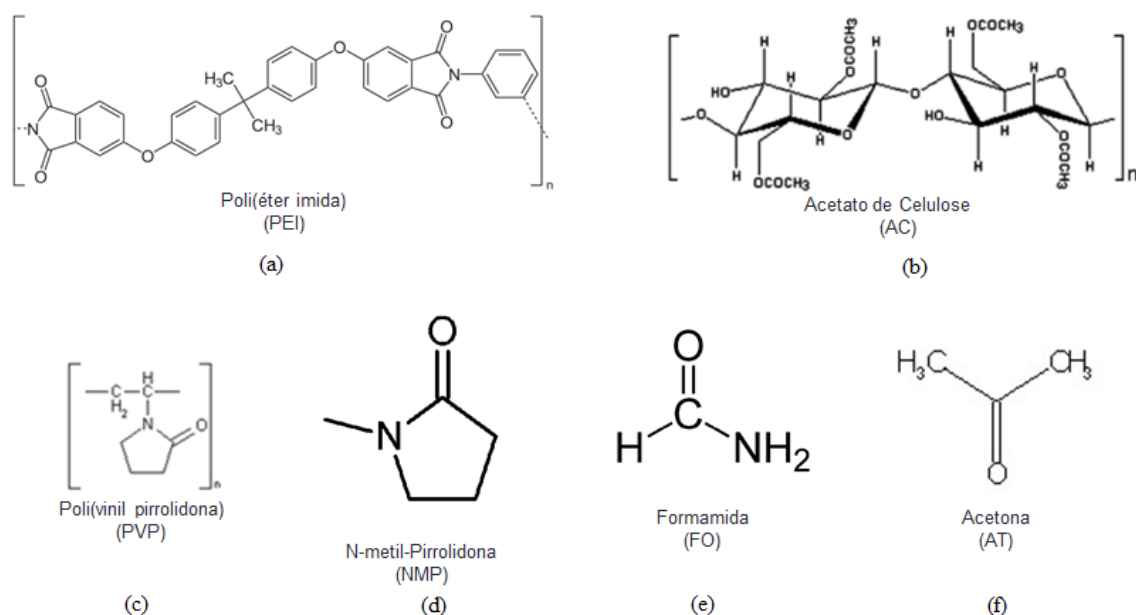


Figura 16. Estrutura química das substâncias utilizadas no trabalho.

3.2 – Metodologia Experimental

3.2.1 – Ensaios para determinação do ponto de turbidez

Objetivo: determinar a região de miscibilidade entre grupos específicos de solventes, não-solventes e polímeros em diagramas pseudo-ternários.

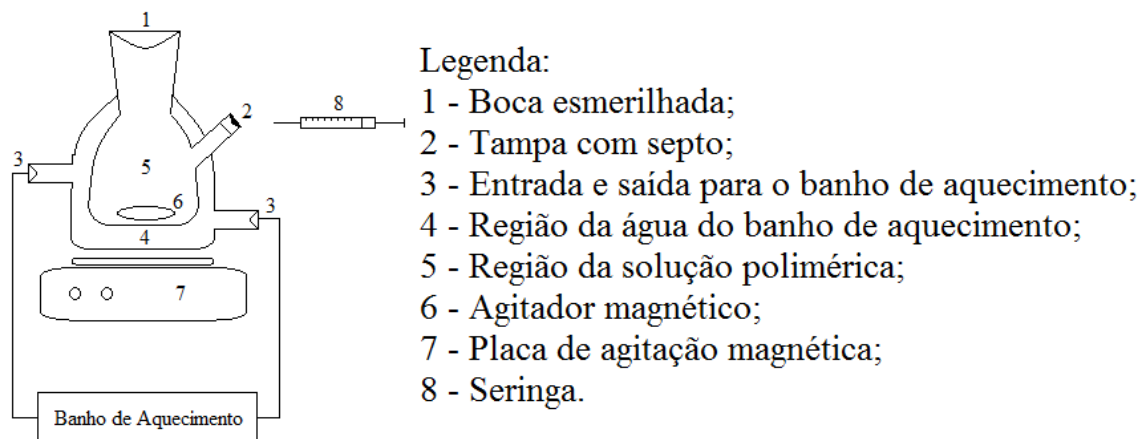


Figura 17. Frasco de vidro encamisado para os ensaios para determinação do ponto de turbidez.

Estes experimentos foram realizados em frascos de vidro encamisados (vide Figura 17). Logo abaixo, se encontram os passos para a realização destes ensaios:

1. A solução polimérica foi preparada diretamente no frasco encamisado, sendo o(s) polímero(s), solvente(s) e não-solvente(s) pesados com o auxílio de uma balança analítica de precisão de 0,0001g. Através de uma boca esmerilhada, todos os reagentes foram inseridos no interior do frasco (número 5, na Figura 17). Uma vez que o frasco esteja com a boca esmerilhada e a boca rosqueada devidamente fechadas com uma tampa esmerilhada e uma tampa com um septo, respectivamente, o interior do frasco (número 5) foi considerado isolado de qualquer contato com o ambiente externo;
2. Após a adição de todos os componentes, os mesmos foram submetidos a uma agitação eletromagnética (número 6 e 7) até a completa homogeneização. Caso houvesse a necessidade de aquecimento para a completa homogeneização, o banho de aquecimento era ligado em temperatura de aproximadamente 60°C;
3. Após o preparo da solução polimérica, o banho de aquecimento foi ajustado para a temperatura de 30°C e, depois de aproximadamente 1 hora, o sistema (frasco + banho de refrigeração + solução polimérica) foi considerado em equilíbrio térmico. O sistema de agitação (número 6 e 7) permaneceu ligado até o final do experimento;

4. Com isso, uma quantidade conhecida de mistura de solvente(s) com não-solvente(s) foi adicionada gota a gota com o auxílio de uma seringa (número 8), sendo que a cada gota adicionada, havia o turvamento parcial da solução polimérica, necessitando, portanto, de um determinado tempo para que a solução ficasse límpida novamente (total homogeneização do sistema). É importante lembrar que a seringa era pesada antes e depois da inserção de cada gota, de maneira que a massa de cada gota fosse conhecida por simples diferença.
5. O passo 4 foi repetido até o turvamento permanente da solução, indicando portanto o limite de miscibilidade da mistura na solução polimérica (ponto próximo à curva binodal);
6. Com a composição e massa total da solução polimérica no interior do frasco (número 5) conhecidas e a massa e composição da mistura na seringa (número 8) também conhecida, calculou-se a quantidade exata de polímero(s), solvente(s) e não-solvente(s) neste ponto de turvamento;
7. Os passos de 1 a 6 foram repetidos por mais duas vezes, mudando somente a composição da solução polimérica a cada repetição, de modo a obter um total de três experimentos por sistema polímero(s), solvente(s) e não-solvente(s), onde os pontos próximos a curva binodal representam cada experimento realizado (Figura 18).

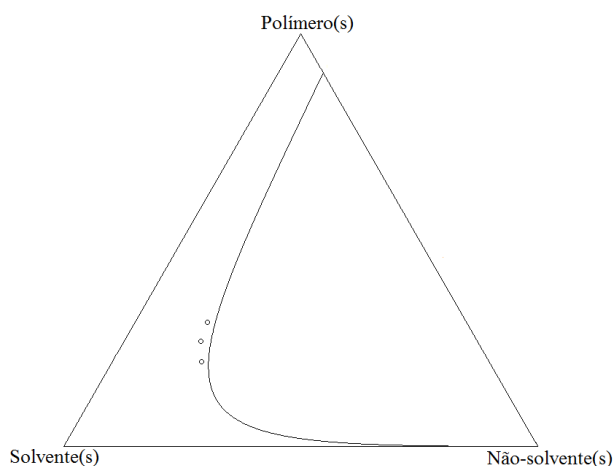


Figura 18. Representação onde o(s) polímero(s), solvente(s) e não-solvente(s) são agrupados para representar um diagrama pseudo-ternário.

As composições iniciais e finais das soluções poliméricas no interior do frasco encamisado e, também, as composições da solução de solvente(s) e não-solvente(s) no interior da seringa são encontradas no Anexo B, sendo que somente as composições finais no frasco foram colocadas todas em um mesmo diagrama pseudo-ternário, apresentado no Capítulo 4.

3.2.2 – Ensaios de Velocidade Inicial de Precipitação

Objetivo: determinar a velocidade inicial de precipitação das soluções poliméricas do suporte e da pele em diferentes banhos de precipitação (não-solventes puros ou misturas de solvente(s) com não-solvente(s)) ao se sintetizar membranas planas integrais.

Preparo das Soluções Poliméricas

1. Com o auxílio de uma espátula foi pesada uma determinada quantidade de polímero (PEI e PVP para a solução de PEI/PVP/NMP ou AC para a solução de AC/FO/AT) no interior de um frasco Schott de 250 mL utilizando uma balança analítica de precisão de 0,0001g (vide Figura 19a);
2. Em seguida no mesmo frasco Schott e com o auxílio de um béquer de vidro de 100 mL foi pesada uma determinada quantidade de solvente (NMP para a solução de PEI/PVP/NMP) ou uma mistura de solvente e não-solvente (FO e AT para a solução de AC/FO/AT) utilizando uma balança de precisão de 0,1g (vide Figura 19b);
3. Finalmente o frasco Schott contendo a mistura entre polímero(s), solvente(s) e não-solvente(s) foi colocada sobre agitação magnética e aquecimento sobre uma placa de aquecimento e agitação magnética. A mistura de PEI/PVP/NMP se homogeneizou após 8 horas de agitação e aquecimento, já a mistura de AC/FO/AT se homogeneizou após 4 horas de agitação sem aquecimento (vide Figura 19c).

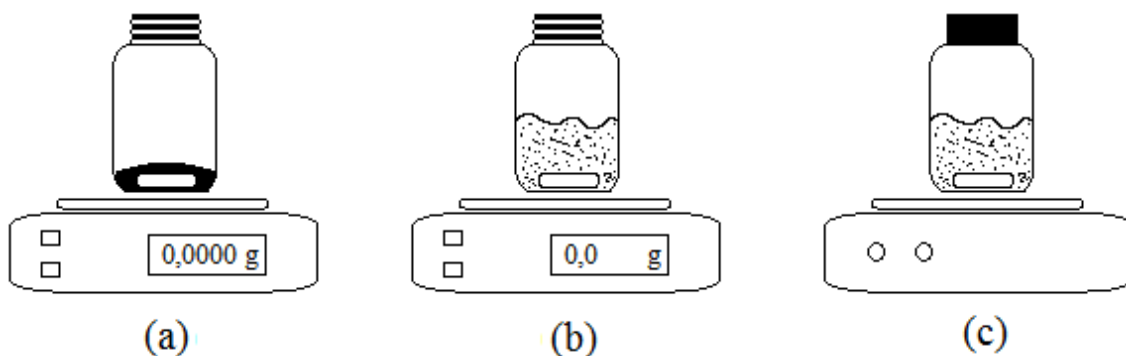


Figura 19. (a) Pesagem dos polímeros utilizados, (b) do solvente (ou mistura de solvente e não-solvente) e (c) agitação magnética com (ou sem) aquecimento.

Medição da Velocidade Inicial de Precipitação

A metodologia para a obtenção da Velocidade Inicial de Precipitação para diversos conjuntos de solução polimérica – banho de precipitação seguiu os seguintes passos:

1. Uma solução polimérica recém-preparada (número 2 na Figura 20a) foi vertida sobre uma placa de vidro (número 1 na Figura 20a);
2. A solução foi posteriormente espalhada com o auxílio de uma faca de espalhamento com espessura de 200 micrômetros (número 4 na Figura 20d) em atmosfera com 45-55% de umidade e, aproximadamente, 27°C;
3. Após o espalhamento da solução polimérica, a mesma foi imersa imediatamente em um recipiente de vidro pirex contendo um banho de precipitação (número 7 na Figura 20e);
4. Entre a placa de vidro imersa e a superfície do banho, há uma fonte de luz infravermelha (número 5 – importante observar que esta fonte foi devidamente selada de maneira a não entrar água, pois a mesma deve se encontrar logo abaixo da superfície do banho de precipitação) e, logo abaixo do pirex, se encontra um receptor de infravermelho (número 6 da Figura 20e) alinhado com a fonte. Ao imergir a placa de vidro com a solução polimérica espalhada, à medida que a solução polimérica precipita, o receptor recebe cada vez menos sinal da fonte de infravermelho;

5. O receptor é responsável por captar o sinal luminoso e converter em sinais expressos em milivoltagem, sendo o sinal máximo igual a 2,5 mV (máxima luminosidade recebida) e o mínimo, zero mV (nenhuma luminosidade recebida);
6. Os dados são armazenados no computador em uma tabela de mV por tempo;
7. Os dois gráficos típicos obtidos neste trabalho são os representados pela Figura 21a, na qual há um atraso na precipitação da solução polimérica imersa em uma determinada mistura de solvente(s) e não-solvente(s) , e pela Figura 21b, na qual praticamente não há atraso na precipitação.

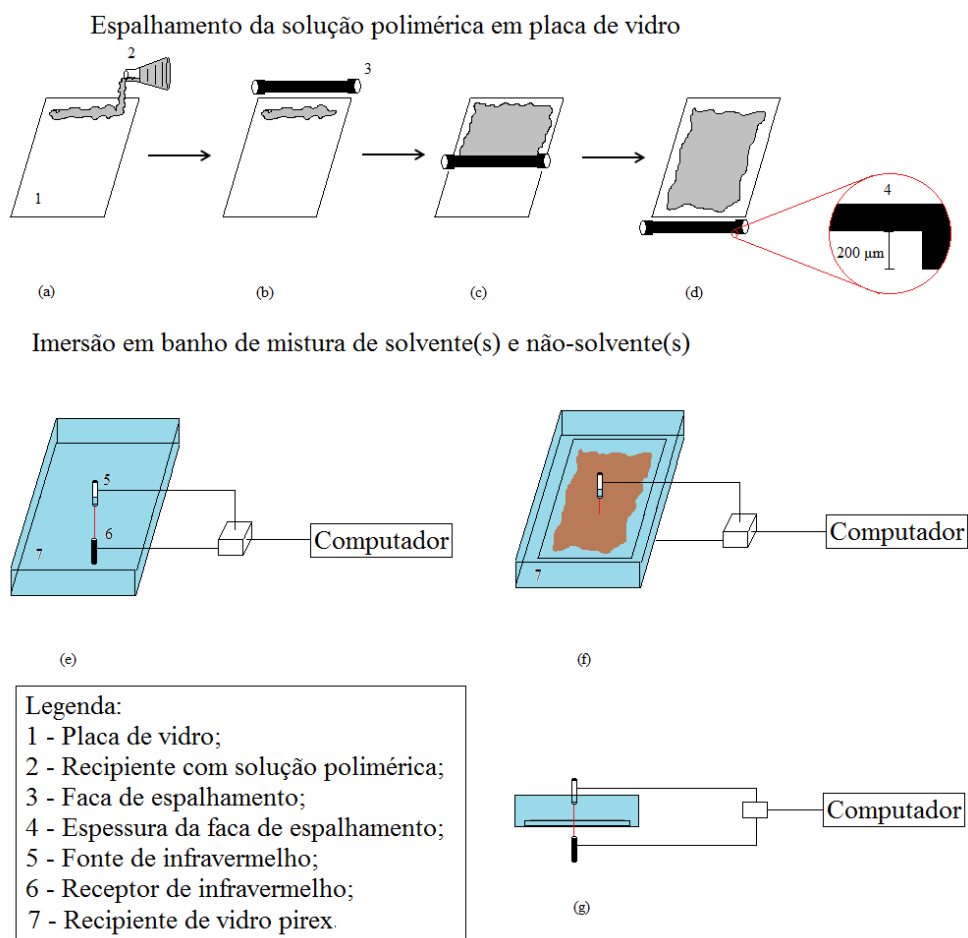


Figura 20. (a) Espalhamento da solução polimérica em placas de vidro com o auxílio de uma faca de espalhamento, (b) início do espalhamento, (c) meio do espalhamento, (d) final do espalhamento e vista ampliada de detalhe da faca de espalhamento, (e) equipamento para a medição da queda da transmitância com o tempo, (f) placa de vidro com a solução polimérica espalhada imersa no banho de precipitação do equipamento, (g) vista frontal do cenário apresentado no item f.

Tratamento de Dados

O tratamento dos dados desde a obtenção da tabela de mV por tempo até o cálculo da velocidade de precipitação será descrito a seguir:

1. O sinal obtido em mV foi normalizado pelo maior valor dentre os sinais gerados durante a precipitação. No caso dos estudos realizados, o maior valor foi sempre o primeiro sinal emitido durante o ensaio de precipitação, pois este é o momento em que a membrana se encontra mais translúcida. Por exemplo, o sinal recebido pelo receptor no instante zero foi de 2,5 mV (sinal máximo possível) e, após 0,270 s, o sinal recebido foi de 1,5 mV, portanto este sinal será normalizado por 2,5 mV e multiplicado por 100, de maneira que se obtenha como resultado tratado a porcentagem de sinal recebido no instante de 0,270 s em relação ao início. Em termos matemáticos, tem-se:

$$Sinal_{tratado} = \frac{Sinal_{recebido}}{Sinal_{início}} * 100 = \frac{1,5}{2,5} * 100 \therefore Sinal_{tratado} = 60\%.$$

2. Em seguida, foi realizada uma regressão linear com os pontos obtidos no primeiro meio segundo de precipitação, de maneira a se calcular a queda da transmitância pelo tempo e, a esta queda, deu-se o nome de Velocidade Inicial de Precipitação, $V(s^{-1})$ (vide Figura 21).

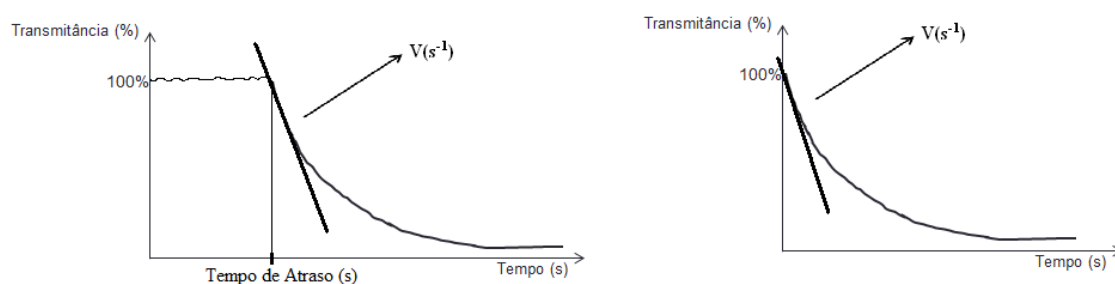


Figura 21. Velocidade inicial de precipitação obtida após o tratamento dos dados.

3.2.3 – Caracterização Morfológica das Membranas Planas

Após a síntese das membranas e o cálculo da velocidade inicial de precipitação para cada sistema solução polimérica – banho de precipitação, as membranas sintetizadas foram submetidas a um pós-tratamento, conforme descrito a seguir e ilustrado na Figura 22:

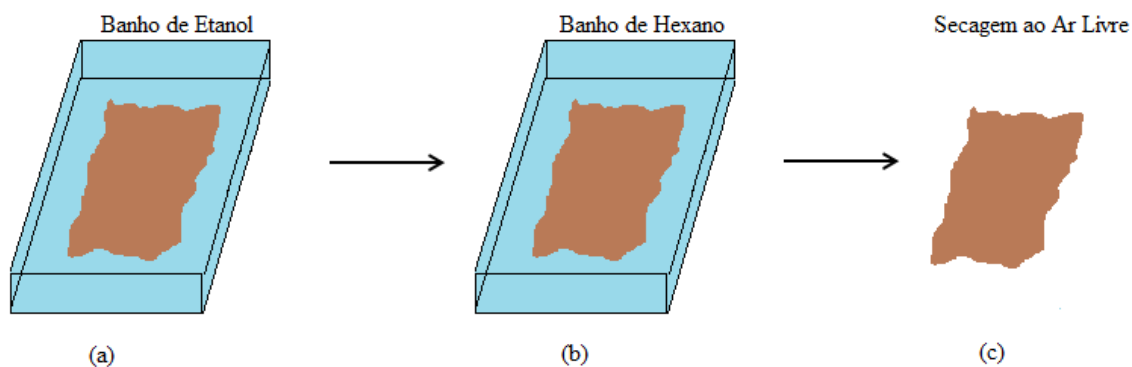


Figura 22. Troca de não-solventes (a) uma hora em etanol, (b) uma hora em n-hexano e (c) exposição ao ar ambiente por uma noite.

1. Primeiramente, cada membrana foi imersa em um banho de etanol por uma hora;
2. Em seguida, foi imediatamente imersa em um banho de n-hexano também por uma hora;
3. E, por fim, ela foi exposta à atmosfera por uma noite para a total secagem.

Para o estudo proposto, foi fundamental a caracterização morfológica das membranas planas, que seguiu os seguintes passos:

1. Um pequeno pedaço da membrana foi totalmente imerso em um recipiente contendo nitrogênio líquido, de modo a enrijecer a membrana, preservando assim a morfologia da mesma para os estudos necessários, e, com o auxílio de duas pinças, foi quebrado em duas partes;
2. Em seguida, uma das partes foi fixada em um suporte com o auxílio de uma fita adesiva de dupla face;
3. Posteriormente, a amostra foi coberta com uma fina camada de ouro através do equipamento (JFC – 1500, JEOL Ltd.) e analisada em um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) (Quanta 200, Fei Company).

3.2.4 – Ensaios de Síntese de Membranas na forma de Fibra Oca

Preparo das Soluções Poliméricas de PEI/PVP/NMP

1. Com o auxílio de uma espátula foi pesada uma determinada quantidade de polímero (PEI e, posteriormente, PVP) no interior de um frasco Schott de 1000 mL utilizando uma balança de precisão de 0,1g (vide Figura 25a);
2. Em seguida no mesmo frasco Schott e com o auxílio de um béquer de vidro de 500 mL foi pesada uma determinada quantidade de NMP utilizando uma balança de precisão de 0,1g (vide Figura 25b);
3. Finalmente o frasco Schott devidamente vedado e contendo a mistura entre polímeros e solvente foi colocada sobre agitação mecânica e aquecimento sobre uma placa de aquecimento. A mistura se homogeneizou após 24 horas de aquecimento e agitação.

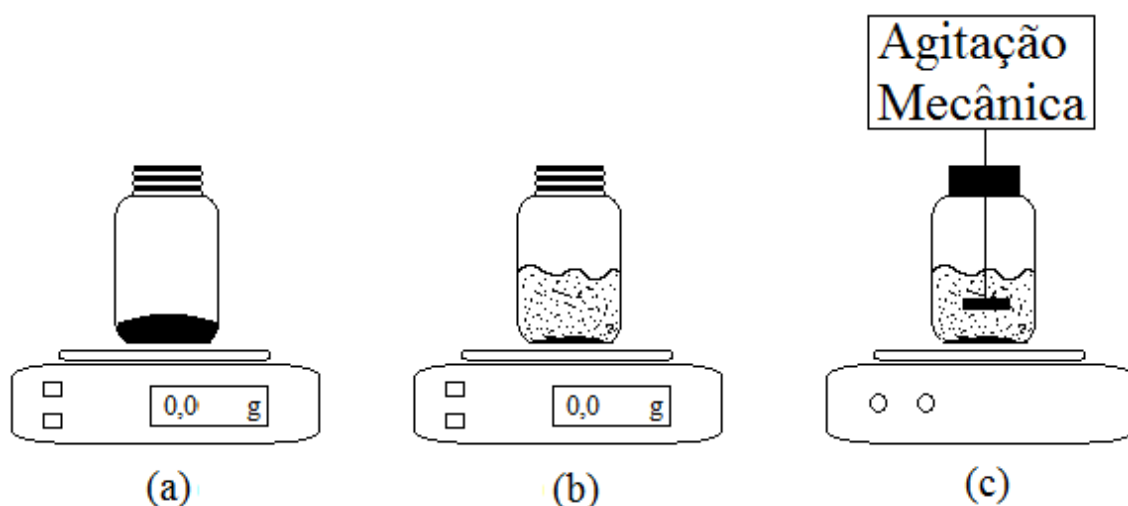


Figura 23. (a) Pesagem dos polímeros utilizados, (b) do solvente e (c) agitação mecânica com aquecimento.

Preparo das Soluções Poliméricas de AC/FO/AT

1. Com o auxílio de uma espátula foi pesada uma determinada quantidade de polímero (AC) no interior de um Erlenmeyer de 1000 mL utilizando uma balança de precisão de 0,1g (vide Figura 24a);
2. Em seguida no mesmo Erlenmeyer e com o auxílio de um béquer de vidro de 50 mL e 300 mL foi pesada uma determinada quantidade de FO e AT, respectivamente. Para ambas as pesagens foram utilizadas uma balança de precisão de 0,1g (vide Figura 24b);

3. Finalmente o Erlenmeyer com a mistura foi devidamente vedado e colocado sobre agitação (sem aquecimento) em um mini-shaker. A mistura se homogeneizou após 12 horas de agitação.

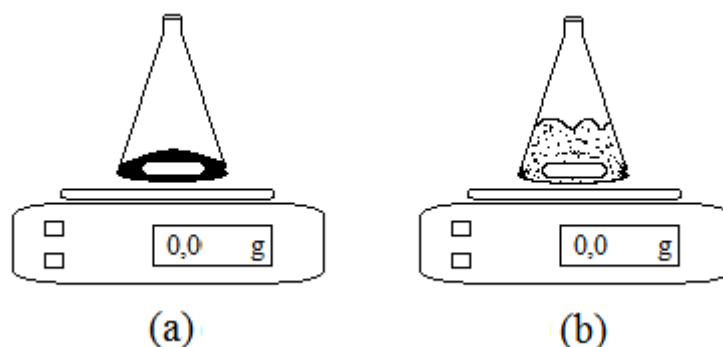


Figura 24. (a) Pesagem dos polímeros utilizados e (b) do solvente.

Síntese das Membranas na forma fibra Oca

Como esquematizado nas Figura 25 e a Figura 26, a metodologia a seguir foi realizada para a síntese de membranas na forma de Fibra Oca:

1. As soluções poliméricas foram armazenadas em recipientes de aço inoxidável totalmente fechados para a atmosfera ambiente, existindo nestes uma entrada (para o gás de Nitrogênio) e uma saída (para a solução polimérica). Estes recipientes foram construídos de maneira a resistir a pressões de até 9 bar. Quanto ao líquido interno, este foi armazenado em um recipiente feito de vidro e aberto para o meio ambiente;
2. Ao inserir gás Nitrogênio no interior dos tanques com as soluções poliméricas, as mesmas foram expulsas destes recipientes, percorrendo assim os caminhos indicados pelas setas na Figura 25 até a saída pela extrusora. Importante observar que uma dada pressão exercida nestes recipientes pela entrada de Nitrogênio corresponde a uma determinada vazão de solução polimérica na saída da extrusora. Todas as calibrações de vazão mássica do que sai pela extrusora (g/min) versus pressão exercida pelo N_2 nos tanques (bar), bem como da vazão mássica (g/min) versus a rotação da bomba de engrenagem para o Líquido Interno, estão expostas no Anexo A.

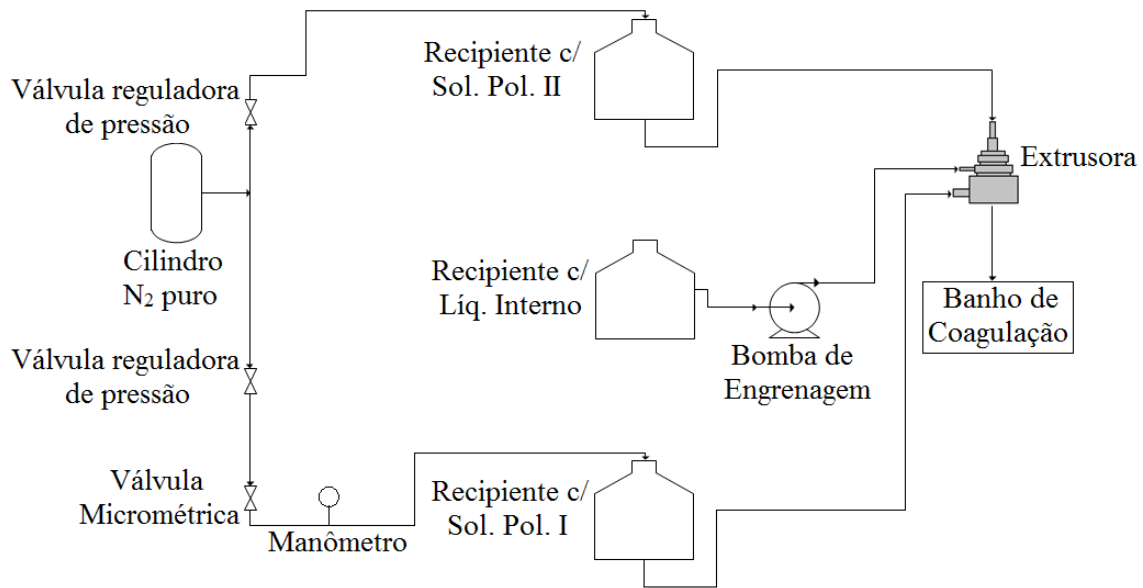


Figura 25. Esquema do caminho percorrido pelas soluções poliméricas até o banho de coagulação.

3. Ao sair da extrusora, a Solução Polimérica I entra em contato com a atmosfera ambiente e a Solução Polimérica II entra em contato com o Líquido Interno, além de entrarem em contato uma com a outra (cenário da Figura 26b). O Tempo de Exposição da Solução Polimérica I à atmosfera pode ser calculado ao se dividir a Distância entre a Extrusora e o Banho (DEB) e a Velocidade de Fiação (VF), sendo a última determinada pela última roldana do sistema, a qual tem sua velocidade angular controlada (vide Figura 26);
4. Após este contato com a atmosfera, a Solução Polimérica I entra em contato com o banho de coagulação externo que, neste trabalho, foi sempre água microfiltrada (cenário da Figura 26c) e percorre 7,5 metros no banho de coagulação, conforme indicado pela Figura 26, até o recolhimento em um recipiente preenchido com água microfiltrada, sendo que o tempo de imersão no banho também pode ser calculado ao se dividir a distância percorrida no interior do banho (DBC) pela Velocidade de Fiação (VF);

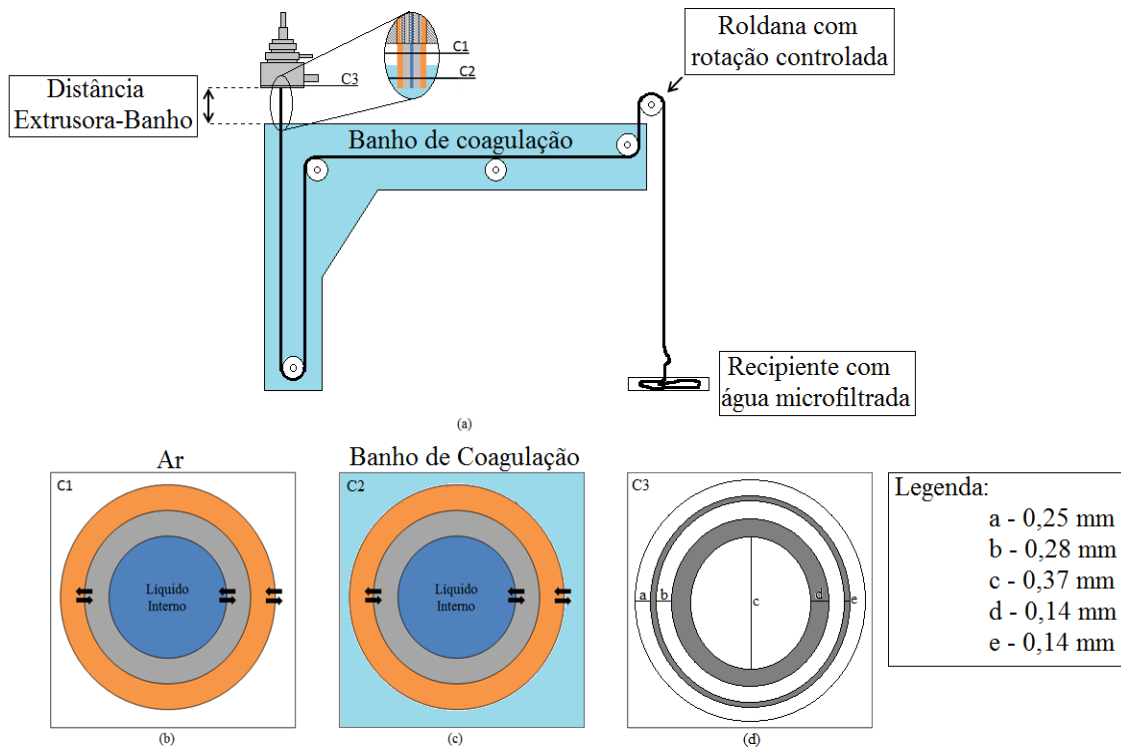


Figura 26. (a) Esquema detalhado do caminho percorrido pelas soluções poliméricas desde a saída da extrusora até o recolhimento da membrana formada, (b) seção transversal das soluções poliméricas extrudadas antes de entrar no banho de coagulação, (c) seção transversal das soluções poliméricas extrudadas logo após entrar no banho de coagulação e (d) medida da extrusora utilizada (desenho fora de escala).

3.2.5 – Caracterização Morfológica das Membranas Fibras-ocas

Após a síntese das membranas na forma de fibra oca, estas foram submetidas a um pós-tratamento, conforme descrito a seguir e ilustrado na Figura 27:

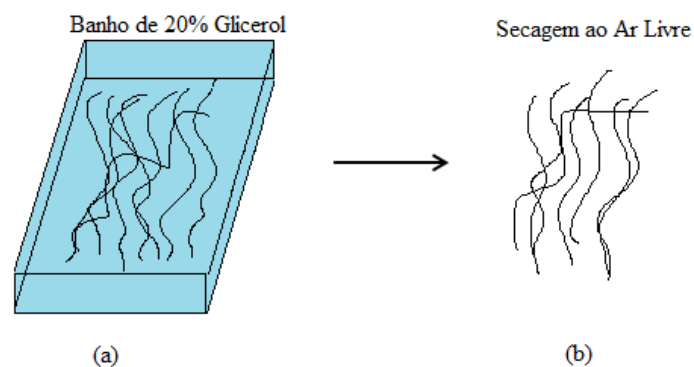


Figura 27. Troca de não-solvente (a) por duas horas em solução aquosa de 20% glicerol e (d) exposição ao ar ambiente por uma noite.

1. Primeiramente, as membranas foram imersas em solução aquosa de Glicerol a 20% por duas horas;
2. Por fim, foram expostas à atmosfera por uma noite para a total secagem.

O preparo das amostras de fibras-ocas para a análise no MEV foi rigorosamente igual ao realizado para as membranas planas.

As Tabelas explicitando as condições utilizadas na síntese de Membranas na forma de fibra oca deste trabalho foram expostas logo abaixo. Sendo pertinente ressaltar que para o líquido interno foi utilizado somente água microfiltrada e desmineralizada.

Tabela 1. Concentração das Soluções Poliméricas utilizadas na Síntese das Membranas na forma de Fibra Oca.

		Solução Polimérica da Pele (AC/FO/AT)	
		20/05/75	15/05/80
Solução Polimérica do Suporte (PEI/PVP/NMP)	15/10/75	Fiação 2	Fiação 4
	15/2/83	Fiação 3	Fiação 1

Tabela 2. Condições de todas as Sínteses de Fibras-Ocas realizadas.

Fiação	Condição	VS ¹ (g/min)	VP ² (g/min)	VLI ³ (g/min)	DEB ⁴ (cm)	VF ⁵ (m/min)	TE ⁶ (s)	TI ⁷ (s)
1	1	8,5	2,1	1,3	1	10	0,06	45
	2	8,5	2,1	1,9	1	10	0,06	45
	3	8,5	2,1	2,5	1	10	0,06	45
2	1	8,5	2,1	2,5	1	10	0,06	45
	2	8,5	2,1	2,5	5	10	0,30	45
	3	8,5	2,1	2,5	8	10	0,48	45
3	1	8,5	2,1	1,3	1	10	0,06	45
	2	8,5	2,1	1,9	1	10	0,06	45
	3	8,5	2,1	2,5	1	10	0,06	45
4	1	4,7	2,1	2,5	1	6*	0,10	75
	2	5,7	2,1	2,5	1	6*	0,10	75
	3	8,5	2,1	2,5	1	6*	0,09	64
	4	4,7	2,1	2,5	5	6*	0,50	75
	5	5,7	2,1	2,5	5	6*	0,50	75
	6	8,5	2,1	2,5	5	6*	0,30	45
	7	5,7	2,1	2,5	8	10	0,48	45
	8	7,5	2,1	2,5	8	10	0,48	45
	9	8,5	2,1	1,9	8	10	0,48	45
	10	8,5	2,1	2,5	8	10	0,48	45
	11	8,5	2,1	3,1	8	10	0,48	45

1: VS – Vazão da Solução do Suporte; 2: VP – Vazão da Solução da Pele; 3: VLI – Vazão do Líquido Interno; 4: DEB – Distância Extrusora-Banho; 5: VF – Velocidade de Fiação; 6: TE – Tempo de Exposição à Atmosfera e 7: TI – Tempo de Imersão no Banho de Coagulação. *Velocidades de Fiação máxima alcançadas.

3.2.6 – Medição da Viscosidade das Soluções Poliméricas Utilizadas

A viscosidade das soluções poliméricas utilizadas neste trabalho foram medidas com o auxílio de um viscosímetro digital da marca Brookfield da série LV (*Low Viscosity*). Para as soluções poliméricas utilizando PEI, PVP e NMP o *spindle* utilizado foi o de identificação 34 e para as soluções poliméricas utilizando AC, FO e AT o *spindle* utilizado foi o de identificação 31, sendo estas identificações padronizadas e fornecidas pelo fabricante (Brookfield Engineering Laboratories, inc). A Tabela 3 apresenta os dados de Rotação Por Minuto (RPM) utilizados para o cálculo da viscosidade de todas as soluções poliméricas utilizadas. Sendo importante ressaltar que todas as soluções poliméricas foram submetidas a duas RPM diferentes, de maneira a garantir que a viscosidade medida seja a *viscosidade a taxa de cisalhamento infinita* (η_{∞}).

Tabela 3. Viscosidade das soluções poliméricas medidas para diferentes RPM.

	Solução Polimérica (% p/p)	RPM	Viscosidade (cP)
Solução Suporte	PEI/PVP/NMP (15/02/83)	6	1.560 ± 91
		12	1.533 ± 48
	PEI/PVP/NMP (15/10/75)	0,6	24.633 ± 1.475
		1,5	25.453 ± 607
Solução Pele	AC/FO/AT (15/05/80)	12	313 ± 25
		30	291 ± 10
	AC/FO/AT (20/05/75)	6	1.210 ± 100
		12	1.039 ± 3

4. Resultados e Discussão

Este capítulo apresenta os resultados obtidos para esta dissertação de mestrado, bem como a discussão que os cerca. Todos os experimentos foram planejados e realizados com o objetivo de elucidar alguns fenômenos referentes à adesão entre as camadas da pele e do suporte de membranas compostas na forma de fibra oca obtidas por extrusão simultânea pelo método de imersão-precipitação.

4.1 –Parâmetros de Solubilidade de Hansen e os Ensaio para determinação do Ponto de Turbidez

Antes de apresentar os resultados, faz-se necessário justificar os polímeros utilizados. A poli(éter imida) é um polímero termoplástico amorfo e, devido a presença de grupos éter (-O-) e isopropilideno (-C(CH₃)₂-), possui alta resistência a temperatura, grande força de impacto, rigidez, entre outras características. Portanto, estas características permitiram que este polímero fosse amplamente utilizado na síntese de membranas para diversos fins nos laboratórios ao redor do mundo [38,45], inclusive no Laboratório de Processos de Separação com Membranas e Polímeros (PAM) da COPPE/UFRJ [72,85]. Neste trabalho especificamente a PEI será utilizada como suporte justamente pelas características acima apresentadas. Já com relação ao acetato de celulose (AC), este foi utilizado como camada seletiva por ter propriedades importantes no que diz respeito à rejeição salina [6].

Para se entender a síntese de fibras-ocas, é imprescindível saber como as diferentes substâncias envolvidas neste processo interagem entre si. Neste sentido, os parâmetros de solubilidade de Hansen (PSH) são úteis, uma vez que eles contêm valiosas informações sobre as três principais forças intermoleculares existentes nos compostos orgânicos, conforme explicado no Capítulo 2. Este modelo é baseado na natureza aditiva destas três forças [17] – tal consideração permitiu a determinação experimental das ligações acima citadas, o que possibilitou a previsão de solubilidade de várias substâncias entre si. No entanto, é preciso atentar para o fato de que tal consideração pode levar a falsas conclusões, como, por exemplo, no que diz respeito à interação entre água e NMP. Conforme pode ser visto pela Figura 16d, a estrutura química do NMP não permite que suas moléculas promovam ligações de hidrogênio entre si e tal fato também é corroborado pela parcela da energia coesiva relacionada à

ligação de hidrogênio, $\delta_H = 7,2 \text{ MPa}^{1/2}$, que é bem inferior ao da água, $\delta_H = 42,7 \text{ MPa}^{1/2}$ (vide Tabela 4). Porém, na presença de substâncias que realizem ligações de hidrogênio, como é o caso da água, o NMP é capaz de realizar ligações de hidrogênio [103]. Portanto, pode-se dizer que os dois componentes possuem boa interação entre si e, conseqüentemente, a parcela referente à ligação de hidrogênio da energia coesiva das moléculas de NMP neste caso será bem maior. Somente para exemplificar tal limitação do modelo proposto por Hansen, o cálculo do Parâmetro de Solubilidade Mútua entre NMP e Água foi realizado com base na equação 2.19.

$$\Delta\delta_{NMP,\acute{A}gua} = \sqrt{\delta_{D,NMP} - \delta_{D,\acute{A}gua}^2 + \delta_{P,NMP} - \delta_{P,\acute{A}gua}^2 + \delta_{H,NMP} - \delta_{H,\acute{A}gua}^2}$$

$$\therefore \Delta\delta_{NMP,\acute{A}gua} = 35,4 \text{ MPa}^{1/2}$$

Quanto maior for o valor do parâmetro de solubilidade mútua, pior será a interação entre ambos. Logo, o valor acima apresentado é considerado muito grande e tal discrepância do valor obtido a partir da equação 2.19 com a realidade advém exatamente do parâmetro de solubilidade de Hansen referente às ligações de hidrogênio das moléculas do NMP, pois as mesmas terão maior contribuição das ligações de hidrogênio na energia coesiva.

Tabela 4. Parâmetros de Solubilidade, Raio de Interação (R_o) e Volume Molar (V) [17].

	Parâmetros de Solubilidade ($\text{MPa}^{1/2}$)				R_o ($\text{MPa}^{1/2}$)	V (cm^3/mol)
	δ_D	δ_P	δ_H	δ		
Poli(éterimida) (PEI)	19,6	7,6	9,0	22,9	6	-
Acetato de Celulose (AC)	16,9	16,3	3,7	23,8	13,7	-
Poli(vinilpirrolidona) (PVP)	21,4	11,6	21,6	32,5	17,3	-
Água	15,5	16	42,3	47,8	-	18
Formamida (FO)	17,2	26,2	19	36,7	-	39,8
Acetona (AT)	15,5	10,4	6,9	19,9	-	74
N-Metil-2-Pirrolidona (NMP)	18	12,3	7,2	23,0	-	96,5

Porém tal mudança não é prevista pelo modelo de Hansen, devido ao caráter aditivo das ligações químicas e a sua utilização deve ser feita com parcimônia em alguns casos. Contudo, no que diz respeito às interações entre polímero-solvente, estes parâmetros se mostraram bastante confiáveis, conforme pode ser observado ao se confrontar a Tabela 5 e os diagramas pseudo-ternários obtidos através dos ensaios para determinação do ponto de turbidez para diferentes sistemas de polímero(s)/solvente(s)/não-solvente(s) e expostos na Figura 29 (para maiores informações sobre os pontos obtidos nestes ensaios para determinação do ponto de turbidez, vide Tabela 13 no anexo B). Esta maior confiabilidade tem origem no modo como os parâmetros de solubilidade de Hansen são determinados para os polímeros, que costumam ser baseados em dados experimentais de solubilidade em diversos solventes e não-solventes.

Tabela 5. Valores de RED comparando a PEI, PVP e AC com diferentes substâncias.

	PEI		PVP		AC	
	Ra	RED	Ra	RED	Ra	RED
Água	35,3	5,9	24,2	1,4	38,7	2,8
FO	21,7	3,6	17,0	1,0	18,2	1,3
AT	8,9	1,5	18,9	1,1	7,3	0,5
NMP	7,4	1,2	19,3	1,1	13,9	1,0

A Tabela acima evidencia quão ruim (ou boa) é a interação entre os polímeros e os solventes utilizados neste estudo. Ao se comparar a interação entre a PEI e os solventes utilizados, percebe-se que o RED é particularmente alto para a água. Tal fenômeno é explicado pelo fato de a água ser altamente polar, ao passo que a PEI tem caráter marcadamente apolar, devido à presença de anéis aromáticos. Analogamente para a FO, que também é bastante polar. Ao passo que a polaridade das moléculas dos solventes diminui como é o caso da AT, o RED também diminui, embora este ainda seja um não-solvente para a PEI. Já o NMP solubiliza a PEI. A análise com relação aos outros polímeros é semelhante. Com destaque para a boa interação entre o PVP e todos os solventes utilizados, sendo tal fato explicado pela presença do grupo pirrolidona pendurado na cadeia principal, permitindo, portanto, que o PVP realize ligações de hidrogênio em presença de componentes que realizem este tipo de ligação [103].

Já os ensaios para determinação do ponto de turbidez tem como principal objetivo obter informações de como interagem polímero(s), solvente(s) e não-solvente(s) de um dado sistema. Os experimentos realizados neste trabalho tiveram o intuito de elucidar alguns fenômenos que possam contribuir para a formação de uma membrana composta na forma de fibra oca com camadas aderidas. Os ensaios para determinação do ponto de turbidez, bem como os ensaios de velocidade inicial de precipitação, foram propostos com base na Figura 28, partindo do princípio de que as interfaces destacadas promovem interações entre os diversos componentes presentes na formação de fibras-ocas compostas, as quais valem a pena serem estudadas.

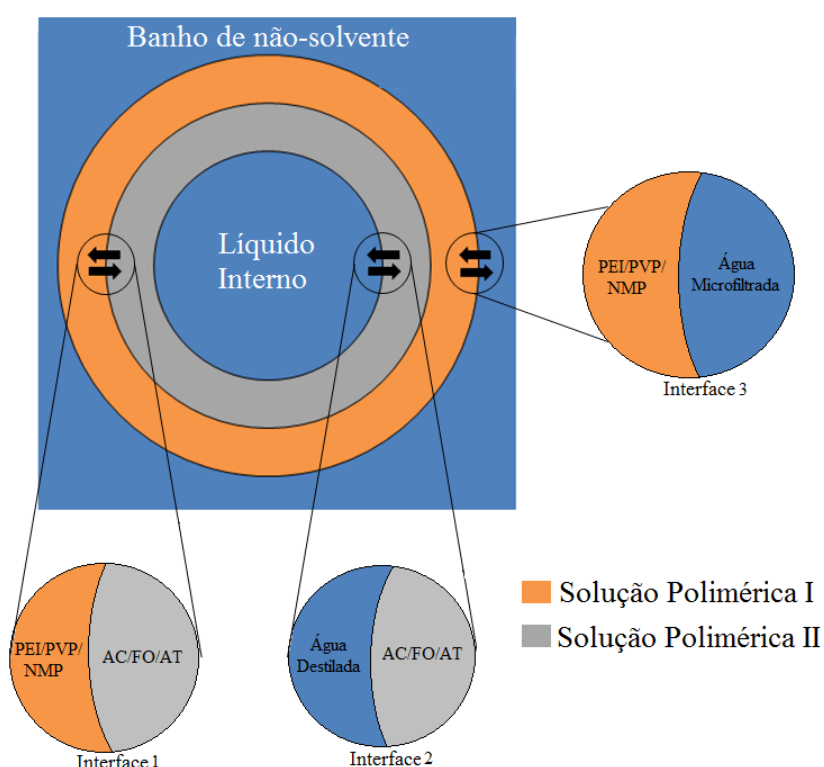


Figura 28. Esquema das soluções poliméricas que originarão a membrana composta anisotrópica na forma de fibra oca, ressaltando as interfaces entre as soluções poliméricas.

Esta Figura ilustra a seção transversal da extrusão simultânea entre as duas soluções poliméricas ao entrar em contato com o banho de não-solvente (vide Figura 15). A Tabela 6 indica as interfaces estudadas por cada ensaio para determinação dos pontos de turbidez realizado.

Tabela 6. Relação entre as interfaces da Figura 28 e os ensaios para determinação do ponto de turbidez.

Interface	Ensaio para determinação do ponto de turbidez
3	E1, E2 e E3
2	E13, E14 e E15
1 (lado PEI/PVP/NMP)	E4, E5, E6, E7, E8 e E9
1 (lado AC/FO/AT)	E10, E11 e E12

Assim que as soluções poliméricas são colocadas em contato ao sair da extrusora, na interface 1 haverá a transferência de massa tanto da AT quanto da FO no sentido da solução polimérica de PEI/PVP/NMP e a transferência de massa do NMP no sentido da solução de AC/FO/AT. Portanto, a AT, que é polar devido à presença do grupo carbonila (vide Figura 16f), e a FO, que além de ser polar também faz ligações de hidrogênio devido ao grupamento amida (vide Figura 16e), irão interagir com o PEI e PVP, tendo o primeiro polímero característica marcadamente apolar, devido principalmente à presença de anéis aromáticos em sua estrutura química (vide Figura 16a) e o segundo polar, devido principalmente ao grupo carbonila presente na estrutura da pirrolidona (vide Figura 16c). Logo, espera-se que a tolerância do PEI à AT e à FO não seja muito grande. Sendo, portanto, de se esperar que a região de miscibilidade deste sistema seja bastante pequena. E é exatamente este cenário que está sendo descrito pela Figura 29 (símbolo de estrela), onde se nota que a sua região de miscibilidade é bem menor, se comparado a sua região de imiscibilidade. Sendo importante lembrar que a região de miscibilidade se encontra a esquerda da curva definida pelos pontos experimentais (curva binodal), enquanto que a região de imiscibilidade se encontra a direita (vide Figura 9).

O parâmetro RED também corrobora com o que foi dito acima. Vale a pena lembrar que este parâmetro quantifica o quão boa ou ruim será a interação entre polímeros e solventes, sendo que para valores de RED maiores do que 1, o solvente costuma ser considerado um péssimo solvente (ou um não-solvente), ao passo que para valores de RED entre 0 e 1, ele costuma ser considerado um bom solvente [17]. Conforme mencionado no Capítulo 2, os PSH para os polímeros são obtidos ao se ajustar uma esfera com base nos PSH de diversos solventes testados. Embora o RED

entre PEI e NMP seja um pouco maior do que 1 ($\approx 1,2$), ainda pode-se dizer que o PEI se solubiliza no NMP em temperatura e pressão ambiente. Ainda assim, os valores dos PSH adotados para o sistema PEI/PVP/NMP com entrada de AT e FO foram considerados satisfatórios para posteriores análises.

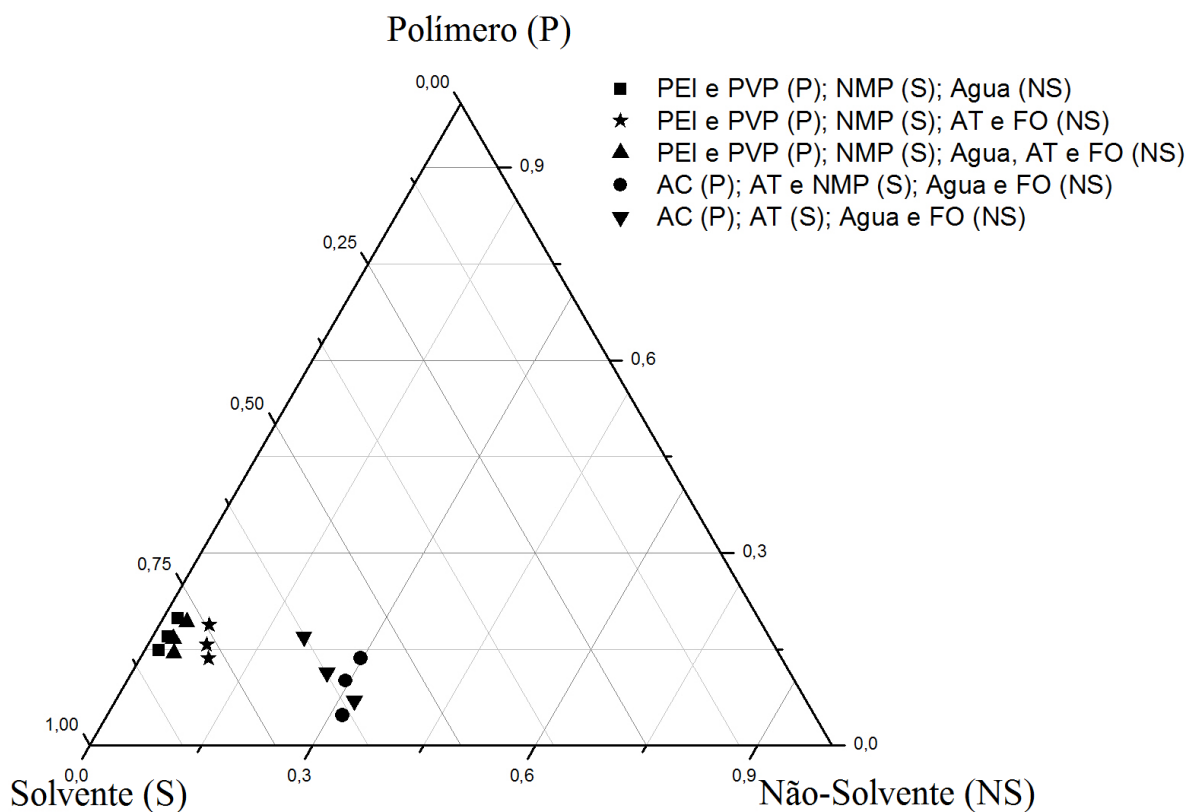


Figura 29. Diagrama de fases pseudo-ternário das soluções poliméricas utilizadas.

Ao se comparar tais observações com os valores de RED da teoria proposta por Hansen (Tabela 5), nota-se que as informações oriundas dos PSH são capazes de descrever razoavelmente bem este cenário. Tal afirmação pôde ser facilmente sustentada ao se comparar, por exemplo, a grande região de miscibilidade apresentada para os sistemas que possuem o AC com os valores de RED entre o AC e os solventes utilizados. Percebe-se que o par AC-solvente que apresentou o maior RED foi o da AC-Água, que se comparado com o RED entre o PEI e a água, nota-se que o último é aproximadamente duas vezes maior do que o primeiro. Ou seja, o AC tolera uma quantidade bem maior de água até a separação em duas fases, se comparado ao PEI, que separa de fases com uma quantidade bem menor de água. Tal fato, explica a pequena região de miscibilidade dos sistemas que possuem PEI, quando em contato com a água.

Já com relação ao lado do AC/FO/AT da interface 1 (Figura 28), as interações que irão ocorrer, a medida que o NMP se difunde na direção da solução polimérica de AC/FO/AT, serão entre AC-FO, AC-AT e AC-NMP. Dentre as três substâncias de baixa massa molar citadas (FO, AT e NMP), a mais polar sem dúvida alguma é a FO, uma vez que se trata de uma amida, ao passo que as outras duas substâncias apresentam menores polaridades, o que afetará diretamente a solubilidade do AC nestas substâncias, uma vez que a característica apolar do AC ($\delta_D = 16,9 MPa^{1/2}$) se destaca ao se comparar com as suas características polares advindas dos grupamentos $-OH$ ($\delta_H = 3,7 MPa^{1/2}$). Estas observações estão bem evidenciadas ao se comparar os PSH (vide Tabela 4) entre os componentes envolvidos. A luz do que acaba de ser escrito e com base na Tabela 5, pode-se dizer que os valores de RED para este sistema podem ser utilizados sem grandes problemas em posteriores análises neste trabalho.

Ao se mudar para a interface 2 (Figura 28), as interações entre AC-FO, AC-AT e AC-Água acontecerão, uma vez que haverá difusão da água para a solução de AC/FO/AT. As duas primeiras interações já foram previamente mencionadas e discutidas. Se o AC não se solubiliza em grandes quantidades na FO em temperatura ambiente, o mesmo vale para a água e tal fato é corroborado também pela Tabela 5, na qual se observa que o RED entre o AC e a água é o maior dentre os compostos analisados ($RED_{Água,AC} > RED_{FO,AC} > RED_{NMP,AC} > RED_{AT,AC}$). É importante observar na Figura 29 (quadrados marrons) que a região de miscibilidade deste sistema é bem maior se comparado aos sistemas que possuem PEI. Tal fato se deve à maior polaridade das moléculas do AC em relação às da PEI. A discrepância entre os Valores de RED da Água-AC e da FO-AC, sendo o primeiro maior, pode ser explicada pela ausência de grupamentos orgânicos na estrutura química da água, ao passo que na estrutura química da FO tem-se um grupamento orgânico, embora este seja composto por apenas um carbono.

E, por fim, na interface 3 (Figura 28) as interações ainda não discutidas serão aquelas entre PEI-Água e PVP-Água, nas quais a alta polaridade da água faz com que a solubilidade do PEI na mesma seja bastante reduzida. Já com relação ao PVP, este, por possuir grupos pirrolidona pendurados na sua cadeia, tem a capacidade de formar ligações de hidrogênio com substâncias que sejam capazes de tal, como é o caso da água. Ao se comparar os valores de RED do PEI e PVP em relação à água (Tabela 5) com o sistema PEI/PVP/NMP/Água (Figura 29 – quadrados vermelhos), percebe-se

claramente o quão baixa é a solubilidade entre PEI e Água. Tal fato terá relação direta com as morfologias geradas nas fibras-ocas sintetizadas neste trabalho, conforme será visto mais adiante.

O papel dos ensaios para determinação do ponto de turbidez neste trabalho não está relegado somente a validar ou não os PSH, mas também a fornecer informações importantes da interação entre todas as substâncias presentes no sistema ao mesmo tempo. Por exemplo, os valores de RED calculados fornecem informações sobre uma determinada interação PEI-Água, PEI-AT, PEI-FO, PVP-Água, PVP-AT e PVP-FO, porém somente a partir dos ensaios para determinação do ponto de turbidez puderam ser obtidas informações do comportamento global entre PEI-PVP-Água-AT-FO. Pelos ensaios realizados, percebe-se que o sistema PEI/PVP/NMP/Água foi o que apresentou a menor região de miscibilidade, como já seria de se esperar (Figura 29 – quadrados vermelhos). Ao se adicionar uma mistura com mesma massa de AT, FO e Água (vide Figura 29), a região de miscibilidade mostrou um tímido crescimento, o que indicou que, apesar da presença da FO, que ainda é considerada um forte não-solvente (porém não tão forte quanto a água) e da AT, que é considerada um fraco não-solvente, a presença da água ainda foi marcante o suficiente para caracterizar um meio bastante instável para as moléculas de PEI no sistema (Figura 29 – quadrados azuis). Tal fato fica ainda mais evidente ao se retirar a água do sistema (Figura 29 – quadrados verdes) – a região de miscibilidade aumentou um pouco mais, mas ainda assim é considerada muito pequena, pelo menos se comparada aos sistemas que possuem AC como polímero. O AC é um polímero bem mais tolerante à presença de água, fato este já discutido acima, o que tem como consequência direta o aumento observado (vide Figura 29) na região de miscibilidade dos sistemas com AC, sendo importante notar que a adição de uma mistura de 20% NMP e 80% Água (vide Figura 29) não causa muita influência no aumento desta região, se comparado à adição de água pura. Vale lembrar mais uma vez que os parâmetros de solubilidade de Hansen e os ensaios para determinação do ponto de turbidez fornecem informações puramente termodinâmicas, sem fornecer informação alguma dos fenômenos de transferência de massa envolvidos.

4.2 – Ensaios de Velocidade de Precipitação e Morfologia de Membranas Integrais na forma Plana

Os ensaios de velocidade de precipitação e a caracterização morfológica das membranas integrais sintetizadas na forma plana tiveram o intuito de fornecer algumas informações relacionadas aos aspectos cinéticos inerentes ao processo de formação de membranas. Estes ensaios, em conjunto com os experimentos para determinação da região de miscibilidade apresentados acima, serão muito úteis no estudo da adesão entre as camadas da pele e do suporte das membranas compostas na forma de fibra oca. Estas interações foram estudadas ao se colocar uma solução polimérica contendo polímero(s) e solvente, com ou sem não-solvente, em contato com um banho de não-solvente(s) ou uma mistura de solvente(s) e não-solvente(s), conforme explicitado no Capítulo 3. É importante observar a relação entre a composição das soluções poliméricas e dos banhos de precipitação (vide Tabela 7) e a Figura 28 para o bom entendimento destes experimentos. Por exemplo, o ensaio de velocidade de precipitação VP1 possui o banho de não-solvente contendo somente água e a solução polimérica contendo PEI, PVP e NMP, de maneira a simular o ambiente exposto na interface 3 da Figura 28. Quanto ao ensaio VP2, o banho de não-solvente contendo uma mistura de AT e FO (90/10) e a solução polimérica contendo PEI, PVP e NMP simula o ambiente criado pela interface 1 da Figura 28, com a difusão de AT e FO da solução de AC/FO/AT para a solução de PEI/PVP/NMP.

A composição das soluções poliméricas de AC/FO/AT utilizadas neste trabalho tem uma proporção de, aproximadamente, 94/6 de AT/FO, intencionalmente bem próximas da proporção de 90/10 (AT/FO) utilizada neste trabalho, com o intuito de simular os ambientes criados pelas interfaces durante transferência de massa entre as camadas na extrusão dupla de fibras-ocas compostas. Tais simulações são análogas para todos os experimentos de velocidade inicial de precipitação, sendo as interfaces simuladas por cada experimento apresentada na Tabela 7.

A velocidade inicial de precipitação reflete o quão rápida (ou lenta) é a interação entre solução polimérica e banho de precipitação no primeiro meio segundo de contato entre ambos, relacionando diretamente os Parâmetros de Solubilidade Hansen (PSH), ensaios para determinação do ponto de turbidez e o efeito da viscosidade da solução polimérica com os aspectos cinéticos durante o processo de formação das membranas.

Tabela 7. Relação entre os Ensaios de Velocidade Inicial de Precipitação e as Interfaces (vide Figura 28).

Interface	Experimentos de Velocidade de Precipitação
1 (lado PEI/PVP/NMP)	VP2, VP5, VP3 e VP6
1 (lado AC/FO/AT)	VP7 e VP9
2	VP8 e VP10
3	VP1 e VP4

Estes fatores precisam ser estudados simultaneamente, para se avaliar *a priori* a probabilidade de adesão entre as duas camadas das fibras-ocas compostas estudadas. Tal importância ficará mais explícita ao se expor os resultados pertinentes às fibras-ocas na próxima subseção.

4.2.1 – Interface 1: lado do PEI/PVP/NMP (vide Figura 28)

Serão apresentados inicialmente os experimentos relativos ao lado da solução de PEI/PVP/NMP na interface 1 da Figura 28, conforme explicitado na Tabela 8. Ao se manter a concentração da solução polimérica constante, nota-se que os dois banhos de não-solvente utilizados induzem a formação de membranas integrais anisotrópicas com muitos macrovazios para a solução polimérica de menor concentração (Figura 30a e Figura 30c). Porém, a incidência de macrovazios no experimento VP3 é mais marcante, conforme pode ser observado pela Figura 31. A incidência de macrovazios está intimamente ligada a interação entre o(s) solvente(s) e não-solvente(s) existentes em um sistema, sendo a incidência de macrovazios menor a medida que a interação entre solvente(s) e não-solvente(s) piora [37,33]. Tal piora na interação entre solvente(s) e não-solvente(s) permite criar condições nas quais a precipitação não seja instantânea, de maneira que, em um caso extremo, onde haja um tempo de atraso na precipitação, a incidência de macrovazios na estrutura da membrana seja nula [37].

Considerando o aumento de macrovazios do experimento VP2 para o VP3 e que a única condição alterada foi a adição de água no banho de não-solvente, pode-se afirmar que foram dois os fatores que contribuíram para o aumento na incidência de macrovazios: (1) a boa interação entre o solvente (NMP) e a mistura de não-solvente (AT/FO/Água), facilitando assim a saída de NMP para o banho e (2) o fato de a água ser

um forte não-solvente para o PEI (RED = 5,9, vide Tabela 5), o que resulta em uma grande instabilidade termodinâmica na solução, e como resultado deste cenário a precipitação é bastante rápida, como pode ser observado ao se comparar os valores de velocidade inicial de precipitação dos experimentos VP2 e VP3, que são 42 s^{-1} e 60 s^{-1} , respectivamente.

Tabela 8. Velocidade Inicial de Precipitação simulando a Interface 1 (lado do PEI/PVP/NMP) da Figura 28.

Banho de NS (AT/FO/Água)	$e_{densa} (\mu\text{m})^{\#}$	V. P. (s^{-1}) [*]	T.A. (s) ^{**}
PEI/PVP/NMP – 15/02/83			
90/10/0 (VP2)	1,3	42 ± 2	~ 0
0,3/0,3/0,3 (VP3)	2,6	60 ± 3	~ 0
PEI/PVP/NMP – 15/10/75			
90/10/0 (VP5)	0,9	14 ± 1	~ 0
0,3/0,3/0,3 (VP6)	2,3	14 ± 2	~ 0

* V.P. – Velocidade de Precipitação

** T.A. – Tempo de Atraso

e_{densa} – espessura da camada densa

Porém, ao se aumentar a concentração de PVP na solução polimérica, foi observada uma total supressão dos macrovazios, independentemente do banho de não-solvente utilizado. Esta supressão é frequentemente observada na literatura e é creditada normalmente ao aumento da viscosidade [33,37,60]. Porém, segundo Smolders *et al.* [26], esta inibição acontece não exatamente pelo aumento na viscosidade, mas pela diminuição da quantidade mínima de solvente próximo ao núcleo pobre em polímero recém-formado logo abaixo da camada densa formada (vide Figura 10), de maneira que a difusão de solvente para o interior deste núcleo seja muito pequena, a ponto de não crescer exageradamente e, conseqüentemente, não gerar um macrovazio.

Outro aspecto que vale ser observado diz respeito à espessura da camada densa (e_{densa}) formada nas membranas de PEI/PVP/NMP. Estas espessuras estão destacadas na Figura 30 e estão delimitadas pela superfície da membrana que ficou em contato com o banho de precipitação (indicada pela seta vermelha) e a reta vermelha.

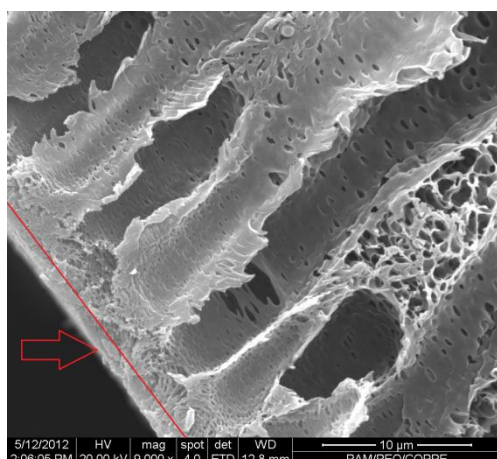
Solução de PEI/PVP/NMP

15/02/83

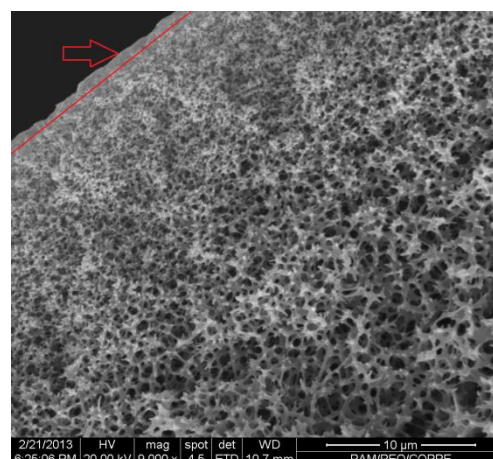
15/10/75

Banho de Não-Solvente

90 AT – 10 FO

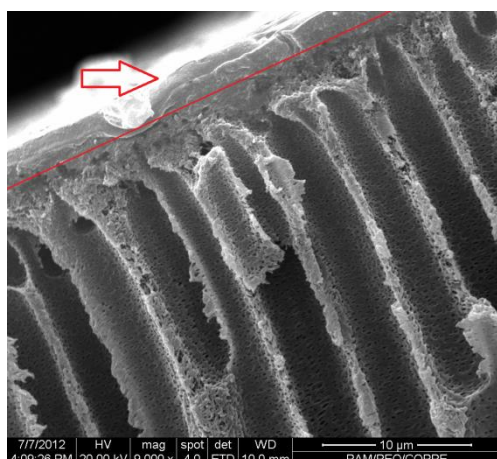


(a)

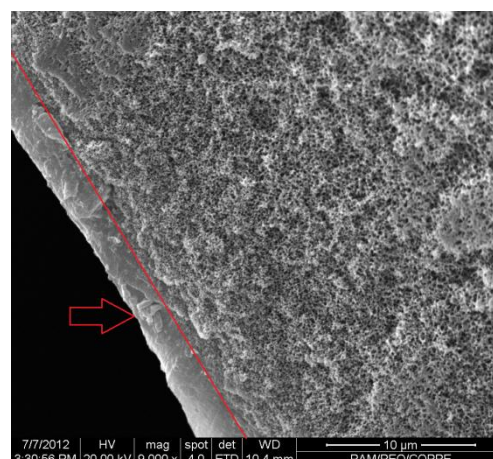


(b)

1/3 AT – 1/3 FO – 1/3 Água



(c)



(d)

Figura 30. Fotografias obtidas pelo MEV dos ensaios de velocidade inicial de precipitação (a) VP2, (b) VP5, (c) VP3 e (d) VP6. Aumento de 9.000 vezes em todas as fotos e as setas vermelhas indicam a superfície que ficou em contato com o banho de precipitação.

Foi interessante notar que as espessuras das camadas densas mudam de acordo com o banho de precipitação, porém sem sofrer grande influência ao variar a concentração da solução polimérica. Para os banhos de AT/FO (90/10), a espessura se mostrou menor, em torno de 1,0 micrômetro, se comparado aos experimentos que utilizaram AT-FO-Água (1/3-1/3-1/3), em torno de 2,5 micrômetros. A explicação dada para esta observação experimental é a seguinte: *a velocidade inicial de precipitação não é sensível à camada densa formada, uma vez que camadas densas costumam ser transparentes, portanto a passagem de luz infravermelha começará a ser bloqueada*

somente quando a separação de fase líquido-líquido tiver início (vide Figura 10). Tal afirmação é corroborada com alguns estudos encontrados na literatura, os quais utilizaram banhos duplos de precipitação [39,60], nos quais o tempo de residência no primeiro banho foi menor do que 1 segundo, ao passo que no segundo banho um tempo de residência da ordem de vários minutos foi utilizado [60]. Como principal conclusão destes trabalhos, foi afirmado que a iniciação de macrovazios leva apenas algumas frações de segundo para ocorrer. Considerando que a formação da camada densa acontece antes de se iniciar os macrovazios, pode-se supor que o tempo para medida da velocidade inicial de precipitação foi suficiente para a formação da camada densa e começo da nucleação da fase pobre em polímero (separação líquido-líquido). A definição acima para a velocidade inicial de precipitação é importante para o melhor entendimento da interação entre os componentes envolvidos na interface banho de coagulação-solução polimérica, pois permite identificar o início da separação de fases propriamente dita.

É interessante aludir ao fato de a camada densa formada ter uma espessura independente do aumento da viscosidade, devido ao contato direto com o banho de precipitação, fazendo assim com que a difusão da AT e FO seja rápida o suficiente para praticamente não depender da viscosidade da solução polimérica, mas somente da natureza química do banho de precipitação.

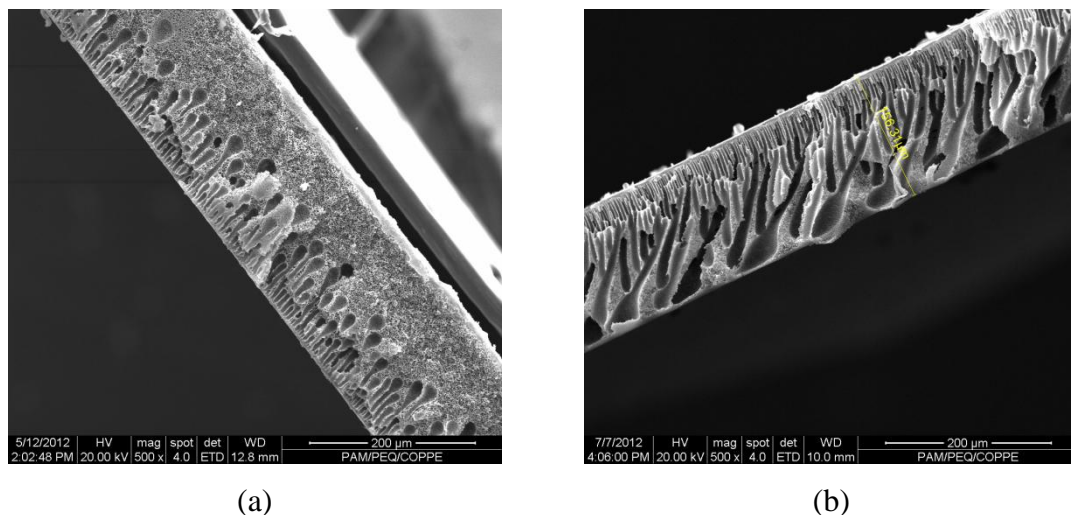


Figura 31. Incidência de macrovazios no experimento (a) VP2 e (b) VP3.

4.2.2 – Interface 3 (vide Figura 28)

Pela Figura 28, nota-se que a interface simulada ao se colocar em contato a solução de PEI/PVP/NMP com água é a interface 3. Conforme observado pelos estudos termodinâmicos apresentados anteriormente (vide Figura 29), a péssima interação entre Água e PEI, como seria de se esperar, é quem vai ditar a velocidade inicial de precipitação, para o caso da solução com concentração de 15/02/83 de PEI/PVP/NMP, já com relação à solução com concentração de 15/10/75, a viscosidade é bem mais elevada (vide Tabela 9), fazendo assim com que a entrada de água seja bastante reduzida, se comparado à solução de menor concentração de PVP, retardando, conseqüentemente, o início da separação de fases líquido-líquido.

Tabela 9. Viscosidade das Soluções Poliméricas utilizadas.

	Solução Polimérica (% p/p)	Viscosidade (cP)
Solução Suporte	PEI/PVP/NMP (15/02/83)	1.533 ± 48
	PEI/PVP/NMP (15/10/75)	25.453 ± 607
Solução Pele	AC/FO/AT (15/05/80)	291 ± 10
	AC/FO/AT (20/05/75)	1.039 ± 3

Tal fato é confirmado ao se comparar as velocidades iniciais de precipitação dos experimentos VP1 e VP4 que foram de 115 s⁻¹ e 18 s⁻¹, respectivamente (Tabela 10). Pela Figura 32 pôde-se observar, além da supressão de macrovazios com o aumento da concentração de PVP na solução polimérica, a independência da espessura camada densa com a concentração da solução polimérica. Importante lembrar que este comportamento também foi observado para os ensaios de velocidade inicial de precipitação VP2, VP3, VP5 e VP6, sendo pertinente acrescentar que a espessura da camada densa apresentou variação com a composição química do banho de coagulação. Tal observação corrobora com a definição acima dada para os ensaios de velocidade inicial de precipitação.

Tabela 10. Velocidade Inicial de Precipitação simulando a Interface 3 da Figura 28.

Banho de NS (AT/FO/Água)	e_{densa} (μm) [#]	V. P. (s^{-1}) [*]	T.A. (s) ^{**}
PEI/PVP/NMP – 15/02/83			
0/0/100 (VP1)	0,5	$115 < \pm 1$	~ 0
PEI/PVP/NMP – 15/10/75			
0/0/100 (VP4)	0,4	18 ± 1	~ 0

* V.P. – Velocidade de Precipitação

** T.A. – Tempo de Atraso

e_{densa} – espessura da camada densa

Interessante notar que assim como nos estudos relacionados à interface 1, a espessura nestes experimentos também não mostraram dependência com a concentração da solução polimérica, sendo a explicação análoga a dada anteriormente.

Solução de PEI/PVP/NMP

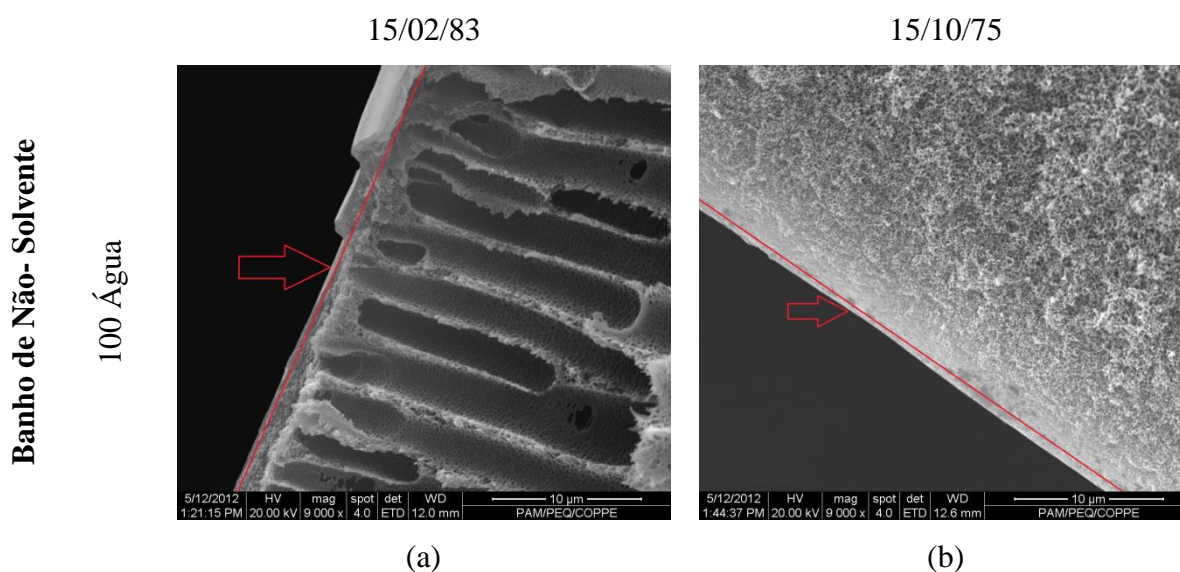


Figura 32. Fotografias obtidas pelo MEV dos ensaios de velocidade inicial de precipitação (a) VP4 e (b) VP6. Aumento de 9.000 vezes em todas as fotos e as setas vermelhas indicam a superfície que ficou em contato com o banho de precipitação.

4.2.3 – Interface 2 e lado do AC/FO/AT da Interface 1 (vide Figura 28)

Ao se passar para o lado da solução de AC/FO/AT na Interface 1, um cenário bastante diferente é encontrado. Agora se tem um polímero, que possui uma boa interação com o NMP advindo do outro lado da interface, o Acetato de Celulose (AC).

Em outras palavras, o NMP é um bom solvente para o AC nas condições estudadas e, portanto, só existirá precipitação neste lado da interface 1 se algum ambiente de instabilidade for criado. Dois ambientes possíveis poderiam ocorrer: (1) se a acetona sair da solução preferencialmente com relação à formamida, lembrando que a FO é um não-solvente para o AC (RED = 1,3, vide Tabela 5) ou (2) se a água se difundir, tanto do banho de precipitação, quanto do LI na direção e sentido da interface 1 para o lado da solução de AC/FO/AT. Dentre esses dois cenários, o mais provável de acontecer é o segundo, uma vez que a formamida possui menor volume molar e melhor interação com o NMP (vide Tabela 4), se comparado à acetona, o que dificilmente retardaria a saída de FO em relação à AT em direção à solução de PEI/PVP/NMP. Como o segundo cenário vislumbrado é o mais provável, experimentos de velocidade inicial de precipitação foram realizados ao se colocar em contato a solução de AC/FO/AT com uma mistura de Água/NMP (80/20) como banho de precipitação. A presença do NMP se fez necessária, uma vez que até a água chegar à interface 1, uma pequena quantidade de NMP já terá se difundido devido à contínua transferência de massa advinda da solução de PEI/PVP/NMP. Experimentos com água pura no banho de não-solvente também foram realizados. É interessante observar que todas as velocidades iniciais de precipitação medidas (Tabela 11), bem como as morfologias obtidas para as membranas planas integrais, foram bastante semelhantes (Figura 33).

Tabela 11. Velocidade Inicial de Precipitação simulando a Interface 2 e interface 1 (lado do AC/FO/AT) da Figura 28.

Banho de NS (Água/NMP)	e_{densa} (μm) [#]	V. P. (s^{-1}) [*]	T.A. (s) ^{**}
AC/FO/AT – 15/05/80			
80/20 (VP7)	-	4 ± 1	$8 < \pm 1$
100/0 (VP8)	-	7 ± 1	10 ± 1
AC/FO/AT - 20/05/75			
80/20 (VP9)	-	$5 < \pm 1$	20 ± 1
100/0 (VP10)	-	7 ± 1	15 ± 1

* V.P. – Velocidade de Precipitação

** T.A. – Tempo de Atraso

e_{densa} – espessura da camada densa

Todos os experimentos realizados com esta solução apresentaram um tempo de atraso na precipitação da solução polimérica de AC variando de, aproximadamente, 10 a 20 segundos, similar ao observado em outros estudos [37] e, como era de se esperar, não foi observada a presença de macrovazios, uma vez que precipitações com atraso geralmente não favorecem a formação destas estruturas [37,25,50,60], conforme pode ser notado pela Figura 33. Tal fenômeno pode encontrar explicação nos estudos termodinâmicos realizados, onde foi observada uma maior região de miscibilidade para o sistema AC/FO/AT/Água (vide Figura 29). Logo, pode-se dizer que o polímero presente no sistema demorou a precipitar, pois a quantidade de água suficiente para causar a separação de fases é relativamente grande se comparada aos sistemas com PEI/PVP/NMP. Tal tolerância à água faz com que a difusão de suas moléculas ocorra até a interface entre solução polimérica e placa de vidro, de maneira que, quando a composição no topo ultrapassar a curva binodal, a região da solução polimérica longe da interface com o banho terá bastante água presente, estando esta região bem próxima de ultrapassar a curva binodal, portanto pode-se supor que a precipitação ao longo da seção transversal da membrana ocorra de maneira bastante homogênea. Tal fato é corroborado pelas fotomicrografias da Figura 33, onde ao longo da seção transversal uma estrutura praticamente isotrópica é observada. Além da precipitação homogênea, a precipitação é diferente da ocorrida para as soluções de PEI/PVP/NMP. Para as soluções de AC/FO/AT a separação que ocorre é por nucleação da fase pobre em polímero (região II – região meta-estável – da Figura 9), ao passo que para as soluções de PEI/PVP/NMP a separação que ocorre é a espinodal (região III – região instável – da Figura 9).

4.3 – Morfologia de Membranas Compostas na forma de Fibra Oca

As duas camadas existentes nas membranas compostas sintetizadas na forma de fibras ocas obtidas por extrusão dupla (vide Figura 28) precisam apresentar velocidades iniciais de precipitação semelhantes, porém não muito elevadas, de maneira que haja um tempo suficiente para que ocorra a transferência de massa entre ambas as soluções antes que a precipitação total das camadas aconteça. Caso tal consonância entre as velocidades não exista, uma das camadas precipitaria primeiro, o que dificultaria a transferência de massa entre as duas, ocasionando assim a separação entre elas. A tal fenômeno dá-se o nome de *delaminação*.

Para se estudar este fenômeno, que é bastante comum e indesejado no desenvolvimento de membranas compostas na forma de fibras ocas, alguns experimentos foram realizados e discutidos neste trabalho. Antes de se iniciar os estudos dos experimentos com membranas na forma de fibras ocas, é importante destacar dois cenários opostos na síntese de fibras-ocas que dizem respeito à viscosidade das soluções poliméricas: (1) as duas soluções poliméricas têm viscosidade baixa o suficiente, de maneira a privilegiar a difusão dos componentes de baixa massa molar em relação aos polímeros, promovendo assim uma maior velocidade de precipitação das camadas, e (2) as duas soluções poliméricas tem viscosidade alta o suficiente para dificultar a transferência de massa dos polímeros de um lado da interface para o outro.

É fácil perceber que a almejada adesão entre as camadas não deve ser encontrada nem no cenário de baixa viscosidade e nem no cenário de alta viscosidade, nos quais o primeiro impede a adesão entre as camadas devido a altas velocidades de precipitação de uma ou das duas camadas e o segundo impede a adesão devido à dificuldade das moléculas dos polímeros de se transferirem de um lado para o outro da Interface 1 (Figura 28). Com base nestas considerações, as duas primeiras fiações foram realizadas com o intuito de se identificar estes cenários opostos. A fiação 1 foi realizada com as menores concentrações poliméricas dentre as estudadas (simulando o primeiro cenário) e a fiação 2 foi realizada com as maiores concentrações poliméricas dentre as estudadas (simulando o segundo cenário).

Vale a pena mencionar que as concentrações utilizadas, tanto para a solução polimérica do suporte, quanto para a solução polimérica da pele, foram as mesmas utilizadas para o estudo de membranas na forma plana, com o intuito de possibilitar as comparações entre as velocidades iniciais de precipitação obtidas para os diferentes banhos de coagulação com as fibras-ocas. As condições exatas dos experimentos deste trabalho se encontram na Tabela 1 e na Tabela 2 do Capítulo 3. A referência aos experimentos será realizada por códigos, onde o código F1C1 designa membranas obtidas da Fiação 1 (Tabela 1) e Condição 1 (Tabela 2), F2C3, analogamente, se refere à Fiação 2 e Condição 3 e assim sucessivamente.

Solução de AC/FO/AT

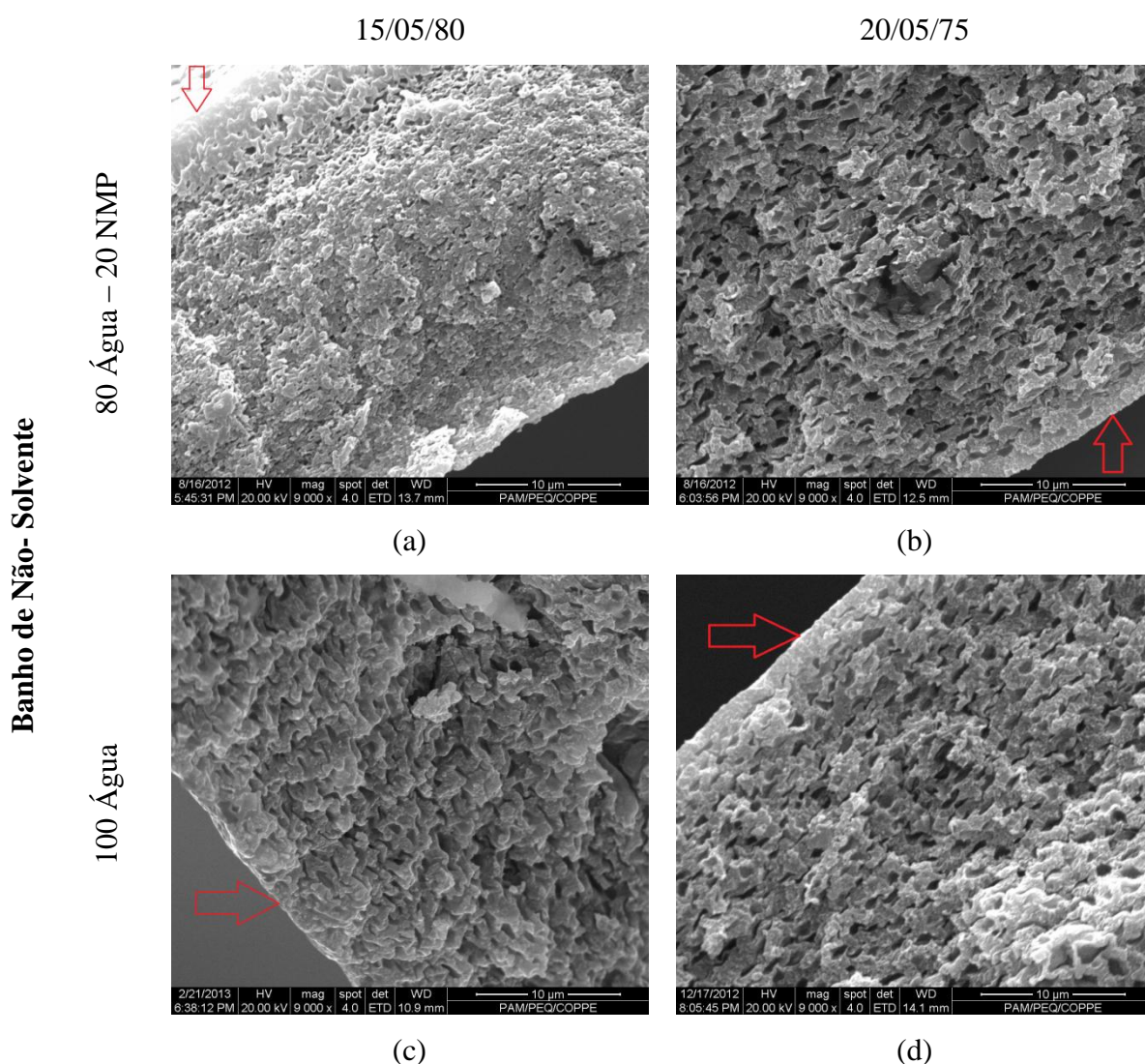


Figura 33. Fotografias obtidas pelo MEV dos ensaios de velocidade inicial de precipitação (a) VP7, (b) VP9, (c) VP8 e (d) VP10. Aumento de 9.000 vezes em todas as fotos e as setas vermelhas indicam a superfície que ficou em contato com o banho de precipitação.

4.3.1 – Fiação 1

Começar-se-á pela comparação dos experimentos F1C1, F1C2 e F1C3 entre si (vide Tabela 2). As concentrações utilizadas na fiação 1 para as soluções da pele e do suporte foram 15/05/80 (AC/FO/AT) e 15/02/83 (PEI/PVP/NMP), respectivamente. Esta fiação teve como principal objetivo a extrusão das duas soluções poliméricas que apresentaram a viscosidade mais baixa dentro do seu grupo (grupo das soluções do suporte e das soluções da pele – vide Tabela 9). Antes de se iniciar os estudos, é pertinente uma breve explicação sobre o papel do líquido interno na formação de fibras-

ocas. São vários os motivos para a presença de um líquido na parte interna da fibra, entre os quais se destacam: (1) promover a manutenção do vão interno da fibra-oca, evitando que esta colapse assim que sair da extrusora [85], (2) atuar diretamente na morfologia da parte interna da fibra-oca [10,85] e (3) pressionar a solução polimérica II (vide Figura 28), o que vai resultar em uma força na direção radial e com sentido para a parte externa da fibra-oca (Figura 34d) – com isso a solução polimérica II também tenderia a escoar na mesma direção e sentido desta força, melhorando assim a transferência de massa entre as soluções poliméricas I e II. Logo, o aumento da vazão do LI leva ao aumento da pressão sobre a camada da pele (solução polimérica II).

A Figura 34 mostra a influência do aumento da vazão de LI na morfologia das Fibras-ocas. Observou-se que tal incremento na vazão de LI não foi suficiente para promover a passagem do AC para a solução de PEI/PVP/NMP, sendo esta afirmação baseada na delaminação entre as camadas, mas foi suficiente para promover a transferência de massa dos componentes de baixa massa molar de um lado para o outro da Interface 1, fato confirmado ao se analisar a morfologia do suporte formado (Figura 35). A formação de macrovazios na direção radial e no sentido de dentro para fora e a parede interna porosa na camada do suporte evidenciam o contato com um não-solvente de fraco a moderado [85], como é o caso da AT ($RED_{PELAT} = 1,5$), a qual está presente em maior proporção (94/6 – AT/FO) na solução de AC/FO/AT. Isso expõe a principal causa pela qual a adesão entre as camadas não ocorreu, pois assim que as Soluções Poliméricas entraram em contato ao sair da extrusora (vide Figura 28), a rápida transferência de massa de AT para a solução de PEI/PVP/NMP foi motivo para uma desestabilização desta solução e sua consequente precipitação. Este fato é corroborado pelo estudo de velocidade inicial de precipitação realizado (experimento VP2 - Tabela 8), onde praticamente não existe tempo de atraso e a velocidade inicial de precipitação é relativamente alta (42 s^{-1}), se comparada à da solução de AC/FO/AT, a qual é praticamente nula nas primeiras frações de segundo em que esta entra em contato com o LI e a solução do suporte, devido ao tempo de atraso observado.

A AT, que também passa para o outro lado da interface, e o NMP, que vem do outro lado da interface, são solventes para o AC. Além da provável rápida precipitação acima mencionada para a solução de PEI/PVP/NMP, o tempo de exposição à atmosfera é muito baixo, aproximadamente 0,06 segundo. Ou seja, entre a saída da extrusora e a entrada no banho de coagulação, as soluções poliméricas teriam somente 0,06 segundo

para trocarem massa entre si, o que é insuficiente para privilegiar a adesão entre as camadas.

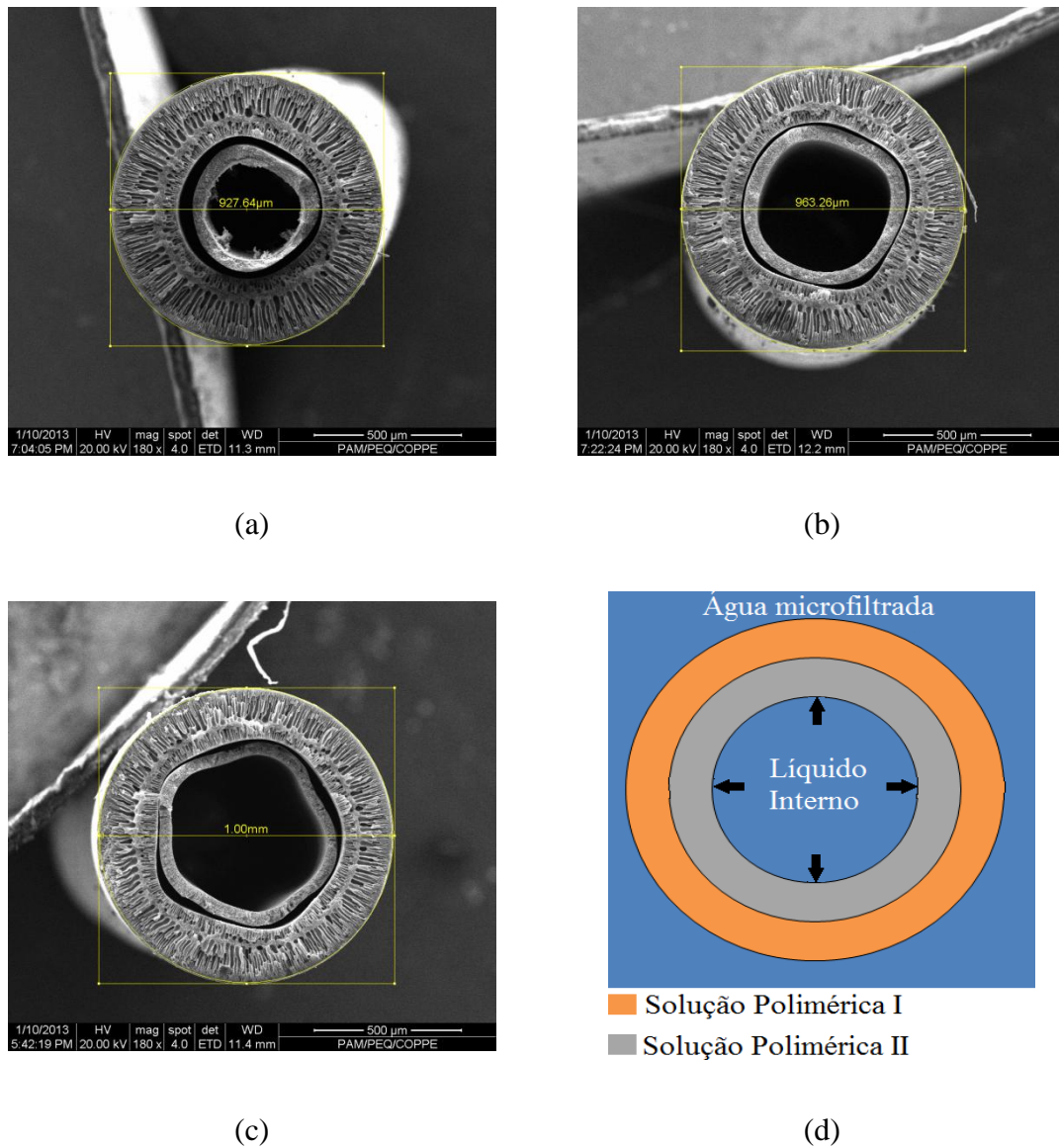
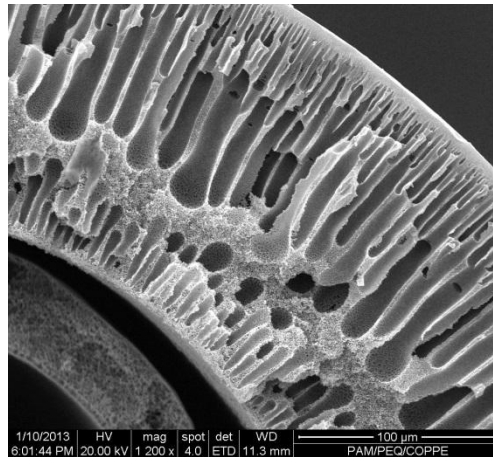


Figura 34. Fotomicrografias da fiação 4 com diferentes vazões de líquido interno (g/min) (a) 1,3 (F1C1), (b) 1,9 (F1C2), (c) 2,5 (F1C3) e (d) representação da influência da vazão de LI. Todas as fotomicrografias possuem aumento de 180 vezes.

Logo, maiores valores de DEB seriam necessários para disponibilizar um maior tempo para a transferência de massa entre as camadas. Porém, a concentração polimérica utilizada nesta fiação não foi suficiente para permitir que o DEB fosse maior do que um centímetro.



(a)

Figura 35. Fotomicrografia da fibra-oca F1C3 com aumento de 1.200 vezes.

A possibilidade de alcançar DEB maiores está intimamente ligada a altas concentrações poliméricas, no sentido de que altas concentrações permitem um maior entrelaçamento entre as cadeias poliméricas [104], permitindo assim que a solução tenha maior resistência ao rompimento ocasionado pelas tensões de alongamento originadas pelo próprio peso das soluções poliméricas durante o percurso entre a extrusora e o banho de coagulação (Figura 36) e pela roldana controlada (Figura 26).

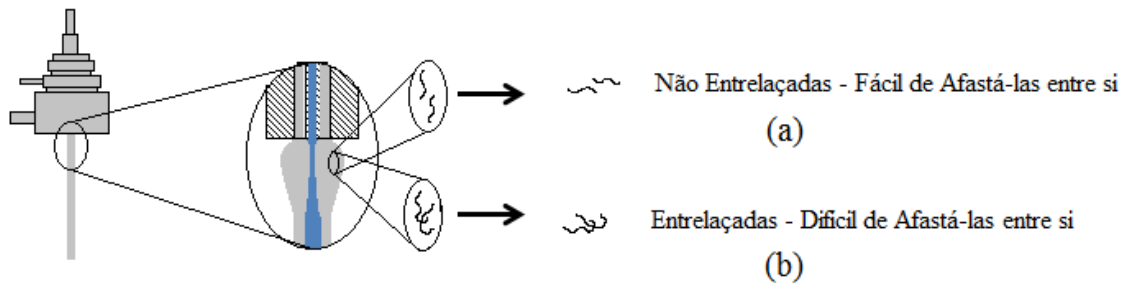


Figura 36. Visão microscópica de uma solução polimérica com (a) baixa e com (b) alta concentração polimérica.

Como conclusão desta fiação, pôde-se afirmar que as soluções poliméricas nas condições de fiação utilizadas se comportaram de maneira bem próxima ao cenário de baixa viscosidade anteriormente apresentado.

4.3.2 – Fiação 2

Conforme dito no início desta subseção, a segunda fiação foi proposta e realizada com o intuito de situar esta fiação no cenário entre os dois extremos em termos de viscosidade nas condições utilizadas. Com este intuito, o estudo promovendo

a variação do DEB e a sua influência na morfologia foi realizado e está apresentado na Figura 37. Porém, a partir da análise das morfologias das fibras-ocas produzidas alguns resultados podem ser destacados. Ao se observar as camadas de AC formadas nas três condições estudadas, observa-se que todas possuem macrovazios em sua estrutura, porém a condição de maior DEB (F2C3) apresentou a maior incidência de macrovazios ao longo da seção transversal analisada, conforme destacado na Figura 38.

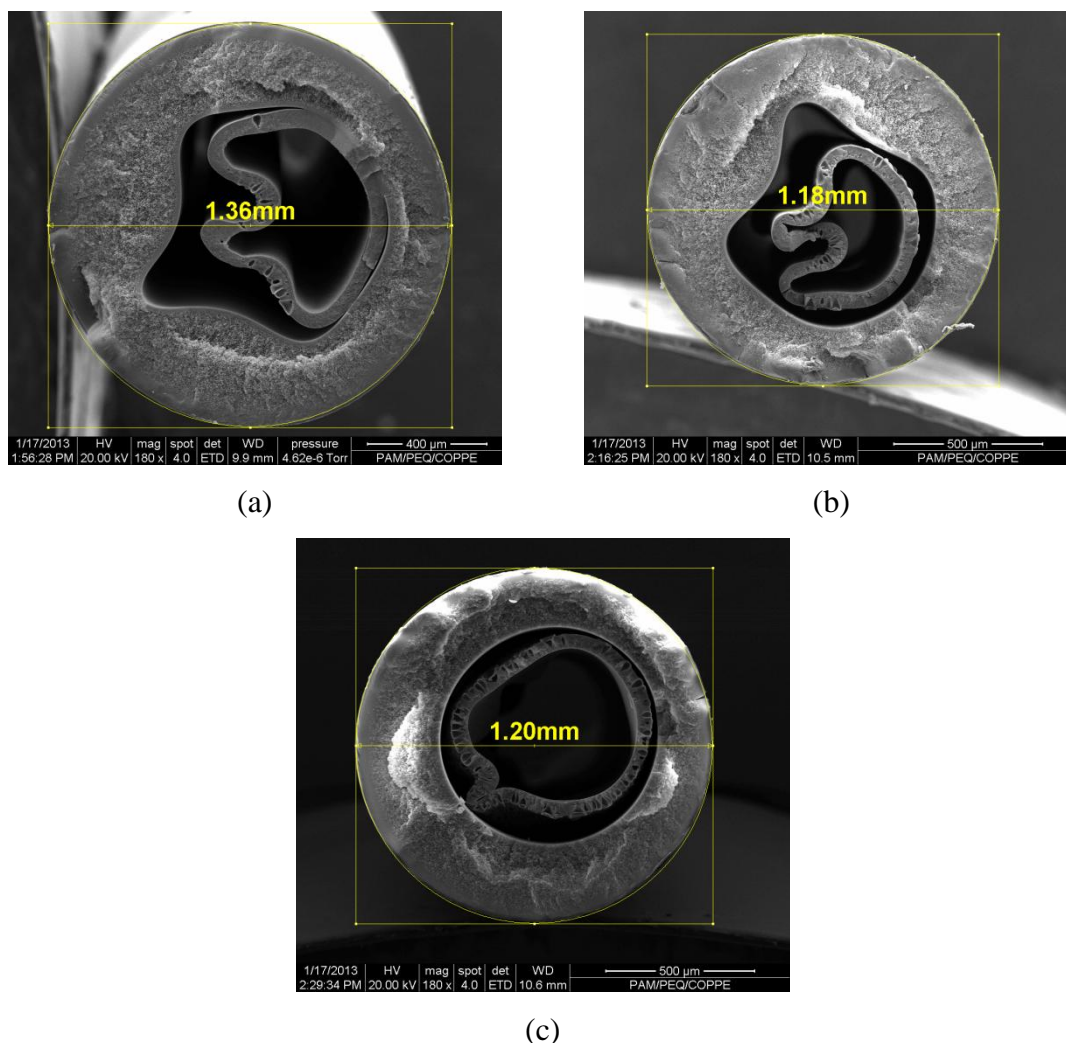


Figura 37. Fotomicrografias da fiação 2 com DEB (cm) de (a) 1 (F2C1), (b) 5 (F2C2) e (c) 8 (F2C3). As fotomicrografias possuem magnitude de 180 vezes.

É pertinente aludir ao fato de que estudos relacionando morfologias de fibras-ocas com a variação da vazão de LI não foram realizados para esta Fiação pelo simples motivo de já terem sido realizados para a Fiação 1, a qual continha soluções poliméricas de baixa viscosidade, e a pressão exercida pelo aumento da vazão de LI não surtiu o efeito desejado. Para a Fiação com as duas soluções poliméricas possuindo maiores viscosidades, tal estudo seria desnecessário. Um estudo bem mais interessante foi

realizado ao se promover o aumento do DEB, já que agora a solução polimérica possui maior concentração polimérica, o que permite alcançar maiores valores de DEB, conforme ilustrado na Figura 36. Entretanto, o aumento do DEB de 1 cm para 8 cm e, conseqüentemente, o aumento do tempo de exposição de 0,06 para 0,48 segundo (Tabela 2) não foi suficiente para propiciar a almejada transferência de massa entre as soluções poliméricas.

Ao se observar com mais atenção a seção transversal da pele da fibra-oca obtida na condição F2C3 (Figura 38), percebe-se que os macrovazios formados foram originados próximos à interface com o LI (Interface 2 - Figura 28) e, ainda mais interessante, os macrovazios cresceram tanto que chegaram a pressionar a camada densa formada próxima a interface entre as camadas poliméricas (Interface 1 - Figura 28), conforme pode ser visto na fotomicrografia da Figura 38. A Figura 39 ilustra o processo de formação da morfologia da camada da pele, que será explicada a seguir. Em um primeiro momento (Figura 39a), após as soluções saírem da extrusora, as interfaces 1 e 2 se formaram. Posteriormente, a água começou a se difundir do LI para a solução polimérica (AC/FO/AT), a AT e a FO começaram a se difundir para a solução de PEI/PVP/NMP e o NMP desta última começou a se difundir para a solução da pele.

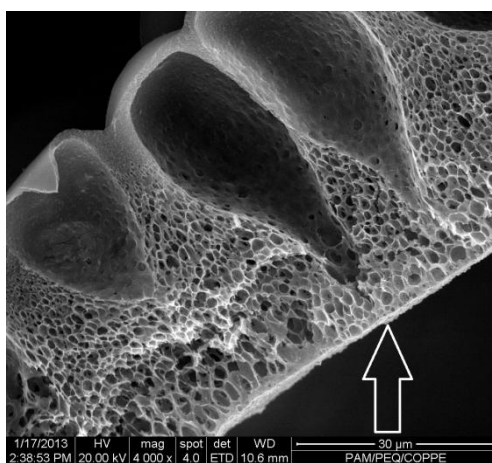


Figura 38. Fotomicrografia da fibra-oca F2C3 com aumento de 4.000 vezes. A seta branca representa o lado da interface 2 (Figura 28).

Considerando que houve delaminação de todas as condições estudadas nesta fiação, seria bastante plausível afirmar com base nos ensaios de velocidade inicial de precipitação realizados neste trabalho que a camada que precipitou primeiro foi a do suporte (PEI/PVP/NMP), criando, portanto um cenário de acúmulo de AC próximo a

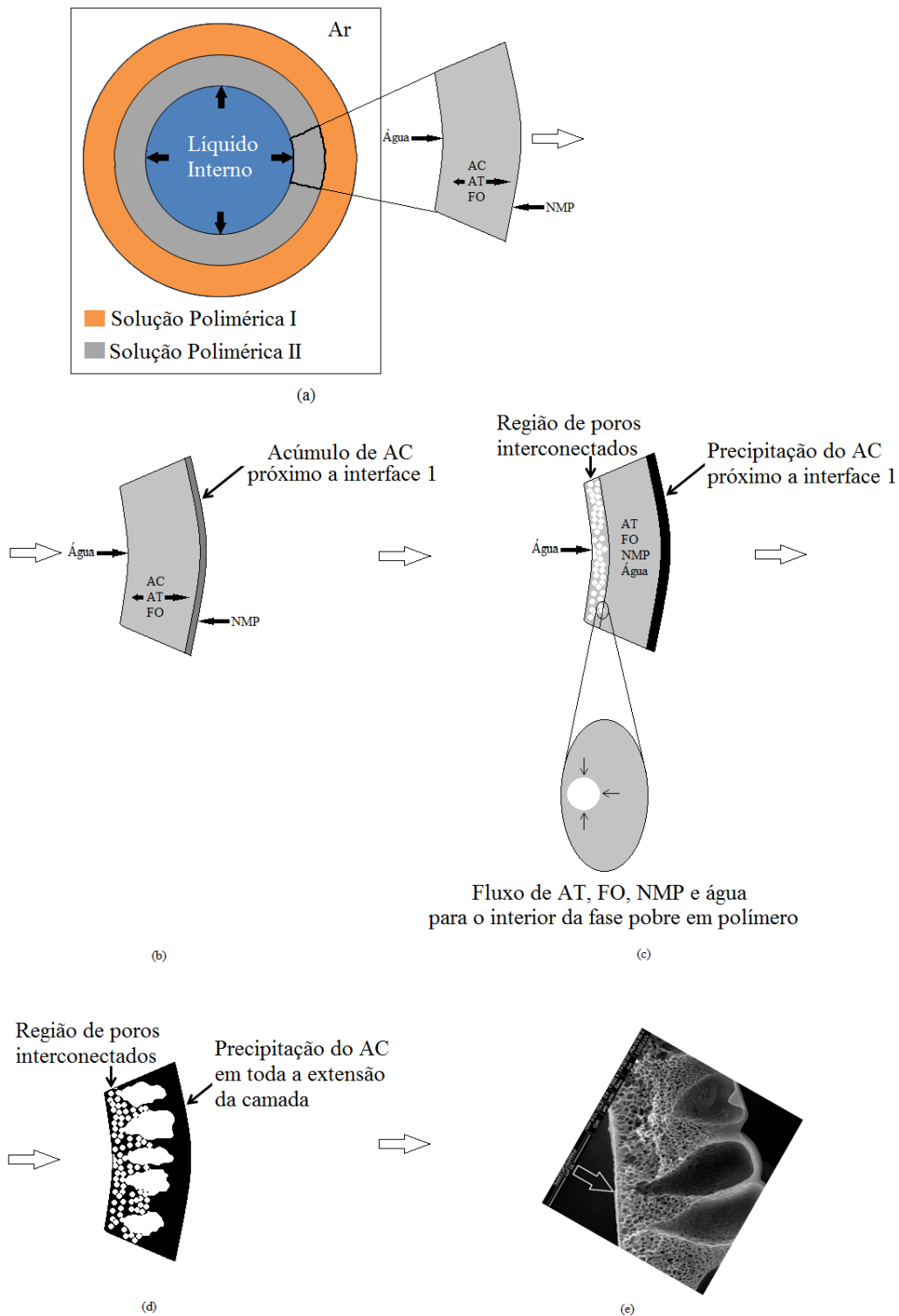


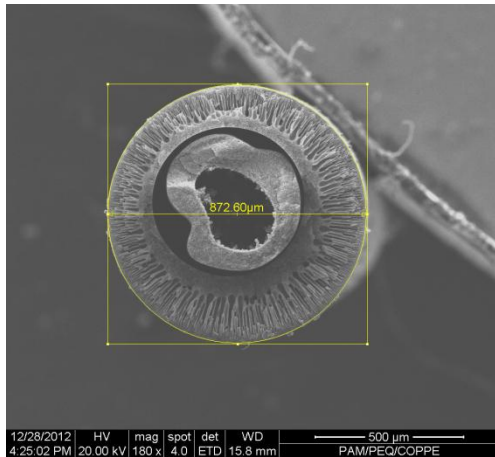
Figura 39. Visão esquemática da formação da fibra ocas na condição da fiação 2. (a) aumento em uma porção da seção transversal da solução da pele, (b) início do acúmulo de AC na interface 1, (c) entrada da água pela interface 2, (d) crescimento de macrovazios e morfologia formada, (e) fotomicrografia da Fibra-oca F1C3 com magnitude de 4.000 vezes. A seta branca indica a Interface 2 representada pela Figura 28.

interface 1, devido à diferença de concentração de AC entre os lados da interface. seria razoável afirmar que no tempo disponível durante o DEB, que variou entre 0,06 e 0,48 segundo, a solução da pele só começou a precipitar após a imersão das duas soluções poliméricas no banho de coagulação. É importante notar que a difusão do AC, AT e FO no sentido do LI (interface 2 – vide Figura 28) não foi tão pronunciada, uma vez que havia uma força sendo exercida pelo líquido interno sobre a solução da pele na direção e sentido da interface 1. Tal acúmulo ocorreu, principalmente, devido à demora da solução de AC/FO/AT em precipitar, conforme evidenciado pelos ensaios para determinação do ponto de turbidez realizados, dos quais nota-se uma grande região de miscibilidade entre todos os componentes (Figura 29), permitindo assim que a água se difundisse para o interior desta solução, desestabilizando-a e, conseqüente, separação líquido-líquido (região de duas fases ao lado direito da curva binodal – vide Figura 9). Tal fato foi corroborado com os ensaios de velocidade inicial de precipitação realizados, nos quais um tempo de atraso de aproximadamente 15 segundos foi observado (VP10 - Tabela 11). Portanto até o momento da imersão no banho de coagulação o cenário vislumbrado para a solução da pele é o ilustrado pela Figura 39b. Após o momento da imersão, a solução da pele ainda continuará recebendo uma grande quantidade de água advinda do LI. A água se difundirá até a interface entre as soluções poliméricas e, tendo em vista que a solução do suporte já estará praticamente precipitada, se acumulará no espaço existente entre as soluções poliméricas. Já na região próxima ao LI, a tendência será a separação líquido-líquido com nucleação da fase pobre em polímero. Quanto à região intermediária (entre a camada densa de AC e a nucleada próximo ao LI), esta estará rica em solventes (AT e NMP), tornando assim um ambiente bastante propício à difusão destes solventes para o interior dos núcleos recém-formados na região próxima ao LI, dando início, portanto, ao crescimento de macrovazios [26,37]. É interessante notar que os macrovazios apresentaram um aumento na sua incidência proporcional ao aumento do DEB. Isso está de acordo com o cenário ilustrado na Figura acima, pois quanto maior o DEB, maior será a quantidade de NMP que se difundirá até a região intermediária ilustrada na Figura 39c, o que, conseqüentemente, irá aumentar a força motriz para a difusão do NMP desta região para os núcleos pobres em polímero, aumentando, assim a quantidade de macrovazios ao longo da morfologia da pele de AC.

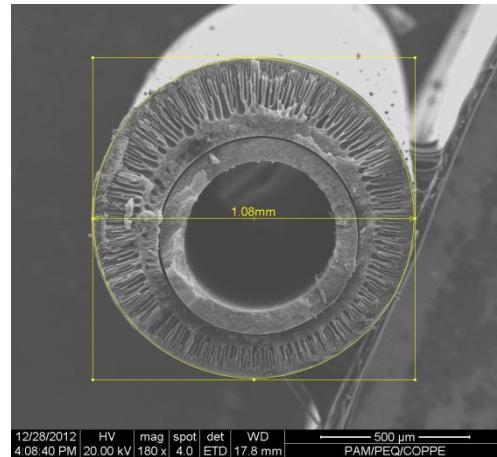
4.3.3 – Fiação 3

Com o intuito de retardar a saída de NMP da solução de PEI/PVP/NMP, de maneira a diminuir a velocidade inicial de precipitação desta solução na interface 1 (vide Figura 28), a concentração de AC na solução polimérica de AC/FO/AT foi aumentada de 15/05/80 para 20/5/75, ao passo que a concentração da solução de PEI/PVP/NMP foi mantida igual à utilizada na fiação 1, considerando que todas as concentrações neste trabalho foram calculadas em porcentagem mássica. A variação da vazão de LI foi realizada de maneira a estudar o seu efeito sobre a morfologia da membrana na forma de fibra oca gerada (Figura 40). Com a saída de NMP retardada, o cenário vislumbrado seria o de diminuir a velocidade inicial de precipitação do lado da solução polimérica de PEI/PVP/NMP, ao se manter a quantidade de solvente neste lado da interface elevada. Tal condição foi escolhida baseando-se nos resultados de ensaios para determinação do ponto de turbidez e velocidade inicial de precipitação realizados para a solução de PEI/PVP/NMP na concentração utilizada.

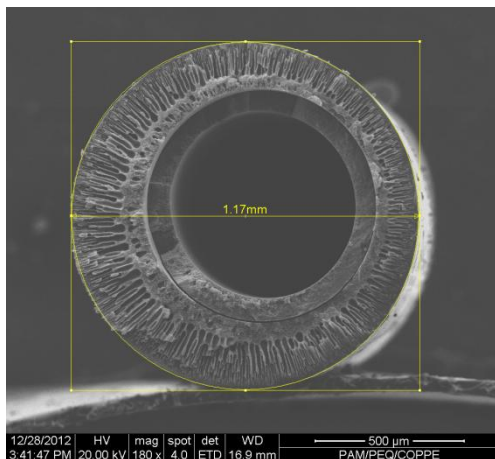
Os ensaios para determinação do ponto de turbidez mostraram que a região de miscibilidade dos componentes envolvidos na interface 1 e 3 é muito pequena, ou seja, a presença de uma pequena quantidade dos não-solventes utilizados já é capaz de fazer com que ocorra a separação líquido-líquido na solução polimérica, fato este corroborado com os experimentos de velocidade inicial de precipitação, os quais não mostraram tempo de atraso, mostrando assim que há uma precipitação praticamente imediata (vide Tabela 8 e Tabela 10). O aumento da viscosidade da solução da pele (AC/FO/AT) de 279 cP (solução com concentração 15/05/80) para 1.039 cP (solução com concentração 20/05/75– vide Tabela 9) reduziu a transferência de massa de todos os componentes da solução do suporte, em especial, os componentes poliméricos foram os mais afetados. Todas as membranas formadas nesta fiação não apresentaram adesão entre as camadas do suporte e da pele. Entretanto, algumas conclusões podem ser obtidas com a análise dos resultados apresentados. A redução na difusão de AT e FO pelo aumento da viscosidade pode ser referendada pela análise da morfologia das fibras-ocas F1C3 (Figura 35) e F3C3 (Figura 41), onde se percebe que a presença de macrovazios na parte interna do suporte é muito mais marcante na primeira do que na última.



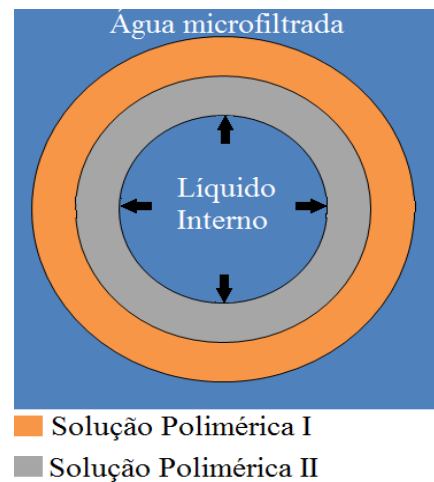
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 40. Fotomicrografias da fiação 3 com diferentes vazões de líquido interno (g/min) (a) 1,3 (F3C1), (b) 1,9 (F3C2), (c) 2,5 (F3C3) e (d) representação da influência da vazão de LI. Todas as fotomicrografias possuem aumento de 180 vezes.

Neste momento, faz-se necessário lembrar a revisão de alguns trabalhos da literatura apresentada no Capítulo 2, os quais afirmam que a formação de macrovazios tem relação direta com o tipo de precipitação que ocorre na solução polimérica e, quando esta ocorre instantaneamente, a formação de macrovazios será favorecida [37,26].

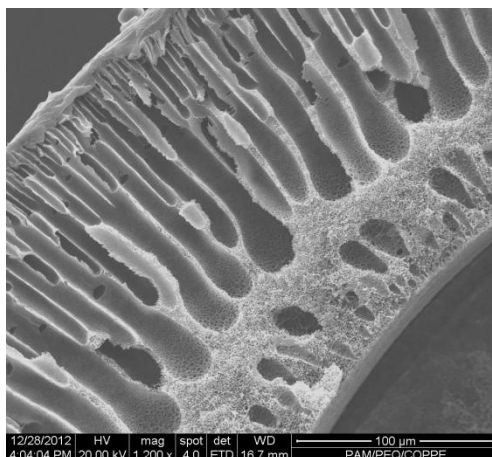


Figura 41. Fotomicrografia da fibra-oca F3C3 com ampliação de 1.200 vezes.

Os estudos de velocidade inicial de precipitação do PEI/PVP/NMP realizados neste trabalho indicaram claramente que a precipitação desta solução nas condições estudadas é praticamente instantânea, ou seja, sem tempo de atraso (vide Tabela 8 e Tabela 10), e pode-se afirmar que um cenário propício à formação de macrovazios irá acontecer desde que a concentração mínima de solvente na solução polimérica seja respeitada [50].

É importante ressaltar que a iniciação de macrovazios também está intimamente ligada à nucleação da fase pobre em polímero e, como esta nucleação está ligada à quantidade de não-solvente que entra na solução polimérica, a incidência de macrovazios aumenta quando a quantidade de não-solvente que entra na solução aumenta. Tal fenômeno pode ser observado claramente ao se comparar as morfologias da fibra-oca F3C3, que possui menos macrovazios, com a F1C3, que possui mais macrovazios na parte interna da fibra-oca. Porém, o aumento na viscosidade da solução de AC/FO/AT não surtiu o efeito desejado e todas as condições estudadas nesta fiação (F3C1, F3C2 e F3C3) não apresentaram a adesão entre as camadas do suporte e da pele, mesmo ao se aumentar a pressão aplicada sobre a solução da pele pelo aumento da vazão do LI. Além disso, a constante incidência de macrovazios na parte interna da fibra-oca, mesmo com o aumento da vazão do LI, indica que não houve aumento significativo de difusão da AT e FO para a solução do suporte. A precipitação foi rápida, a ponto de não permitir aumento do fluxo de AT e FO.

4.3.4 – Fiação 4

Na Fiação 4 o objetivo foi dificultar a entrada de AT e FO, os quais são não-solventes para o PEI, pelo aumento da viscosidade da solução de PEI/PVP/NMP (vide Tabela 9). A viscosidade foi aumentada ao se aumentar a concentração de PVP, sem, portanto, modificar a concentração de PEI. O aumento da quantidade de PEI implicaria em uma menor quantidade de não-solvente necessária para causar uma desestabilização na solução polimérica, o que contribuiria para o aumento da velocidade inicial de precipitação da mesma. A presença de uma maior concentração de PVP, além de aumentar a viscosidade, não deve alterar significativamente a região de miscibilidade da solução.

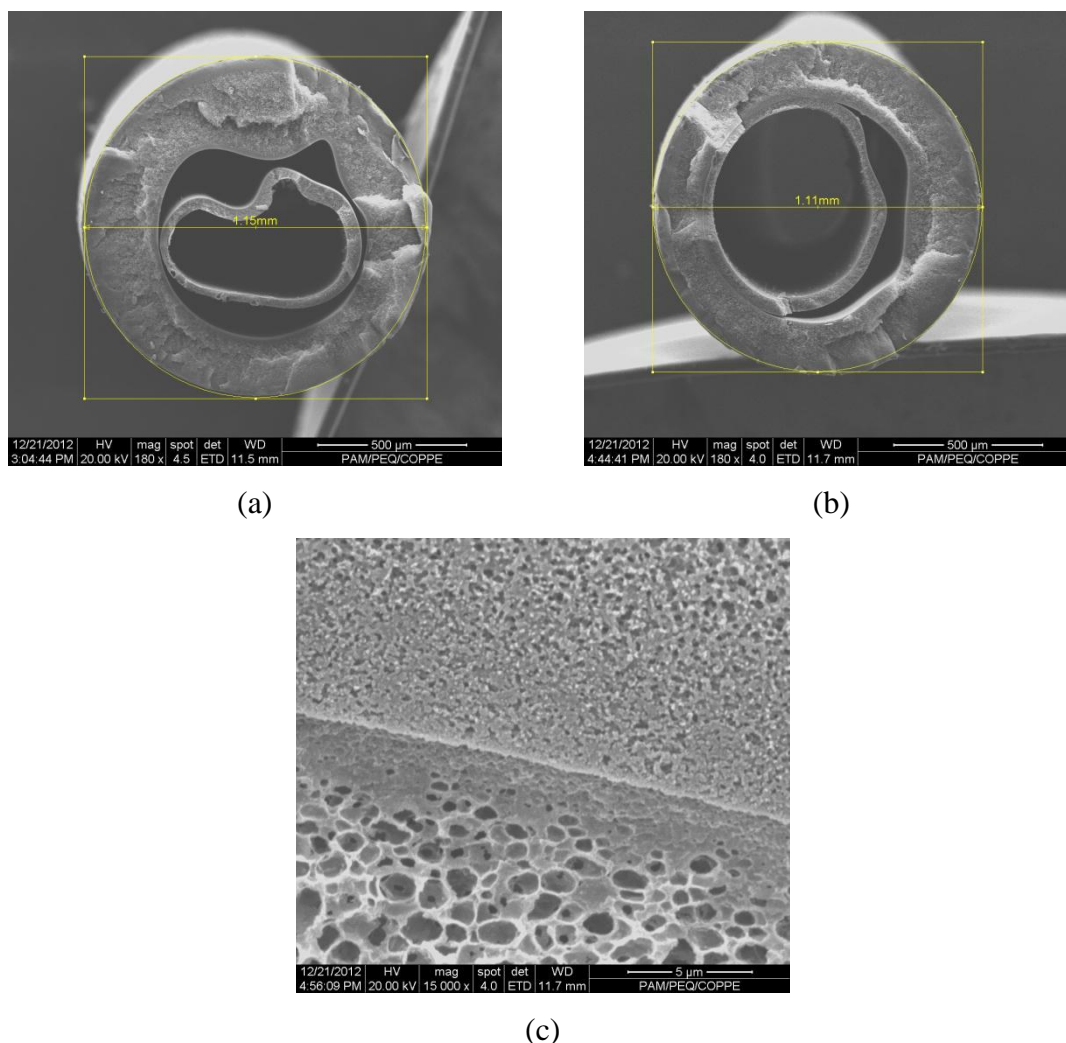


Figura 42. Fotomicrografias da fiação 4 com vazões de suporte (g/min) de (a) 5,7 (F4C1) e (b) 4,7 (F4C2), e (c) detalhe da interface da fibra-oca F4C2 no aumento de 15.000 vezes. As fotomicrografias (a) e (b) possuem aumento de 180 vezes.

Tal fato foi corroborado com os estudos de velocidade inicial de precipitação, pois a solução de PEI/PVP/NMP na concentração de 15/10/75 (%m/m) apresentou uma velocidade inicial de precipitação bem menor, 14 s^{-1} , se comparado à concentração de 15/02/83, que foi igual a 42 s^{-1} . Além disso, a observação da Interface 1 (vide Figura 28), evidencia que, além de ter a saída de AT retardada, há a entrada de NMP na solução de AC, que atua como um solvente para este polímero, conforme mencionado anteriormente. Este fato reduz ainda mais a velocidade inicial de precipitação da solução da pele. Em princípio, tal cenário seria bastante propício à transferência dos polímeros entre ambas as camadas, o que seria bastante favorável à formação de uma membrana composta na forma de fibra oca com as camadas devidamente aderidas entre si.

Na Figura 42, algumas morfologias foram expostas com o intuito de estudar o cenário acima vislumbrado, de maneira a confirmá-lo ou não. As fotomicrografias expostas acima indicam que a supressão de macrovazios foi total, o que provavelmente ocorreu devido à quantidade insuficiente de solvente para a expansão dos núcleos da fase pobre no polímero [26]. Esta morfologia pode ser vantajosa, já que a presença de macrovazios está associada à perda de propriedades mecânicas pela membrana [32,33,34,35].

Outro aspecto interessante a ser notado foi a maior uniformidade do perímetro interno da fibra-oca formada ao se diminuir a vazão da solução polimérica do suporte. Tal resultado encontra explicação na variação da tensão de cisalhamento imposta a solução na saída da extrusora. A redução na vazão da solução do suporte reduz a espessura da camada externa, intensificando o efeito exercido pela pressão do líquido interno e propiciando condições mais favoráveis para a obtenção de maior uniformidade do perímetro interno [68,76,62].

O aumento da Distância Extrusora-Banho (DEB) atua no mesmo sentido. O fenômeno da expansão visco-elástica é algo bastante indesejado e também por levar a fragilidade mecânica das fibras e, em se tratando de membranas compostas obtidas por extrusão dupla, ainda há um segundo motivo que torna estas expansões bastante indesejadas: a adesão entre as camadas é fortemente prejudicada, conforme pode ser visto na Figura 42b, onde a membrana formada apresentou boa adesão nas regiões com pouca deformação. Na Figura 43, um comportamento semelhante pode ser observado,

mas agora para um DEB igual a 5 centímetros. É pertinente notar que com o aumento do DEB, para a adesão entre as camadas, mesmo que parcial, uma maior vazão da solução do suporte precisou ser utilizada. Entretanto, a ocorrência de deformações no perímetro interno foi mais uma vez decisiva para a adesão somente parcial entre as duas camadas.

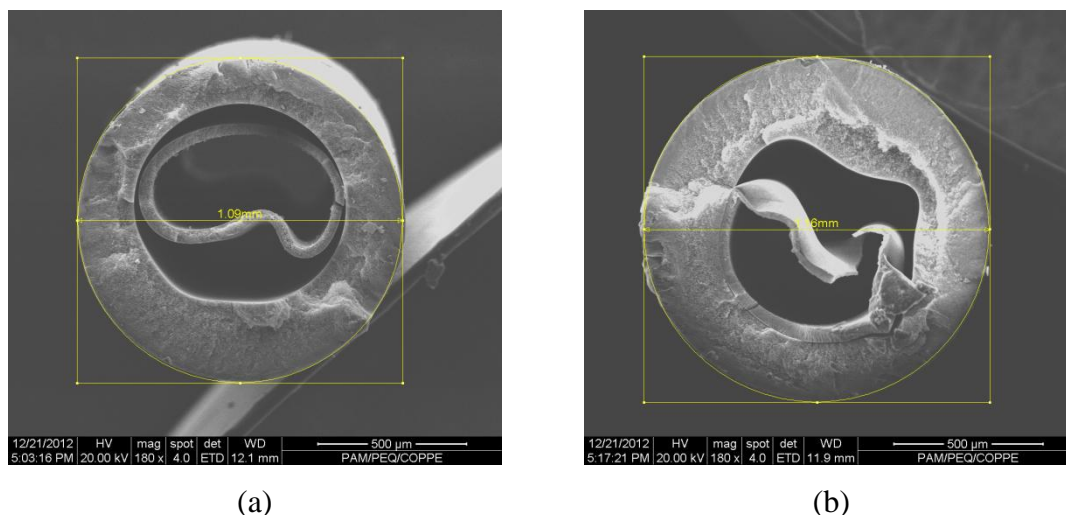


Figura 43. Fotomicrografias da fiação 4 com vazões de suporte (g/min) de (a) 4,7 (F4C3) e (b) 5,7 (F4C4). As fotomicrografias possuem aumento de 180 vezes.

O aumento do DEB se mostrou importante, tanto para fornecer tempo suficiente para a transferência de massa entre as camadas, quanto para permitir que as tensões sejam aliviadas ao serem distribuídas uniformemente pela solução polimérica antes do início da precipitação ao se entrar no banho de coagulação externo, evitando, com isso, as deformações acima observadas. Assim, o valor de DEB foi novamente aumentado, desta vez para 8 centímetros. Para o DEB igual a 8 centímetros, em todas as vazões investigadas da solução polimérica de PEI/PVP/NMP, houve uma melhoria acentuada na uniformidade do perímetro interno da região do suporte, porém a adesão não ocorreu (Figura 44).

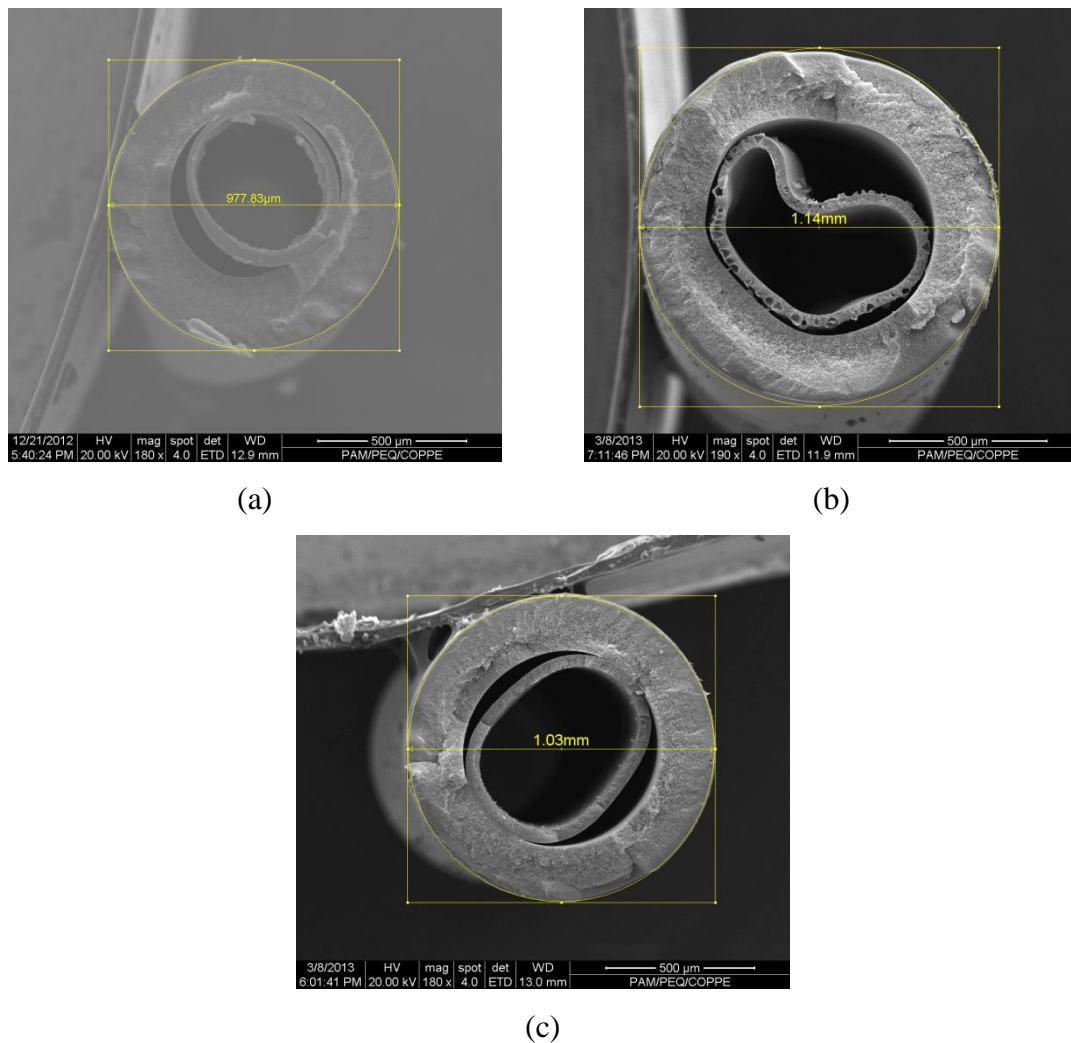
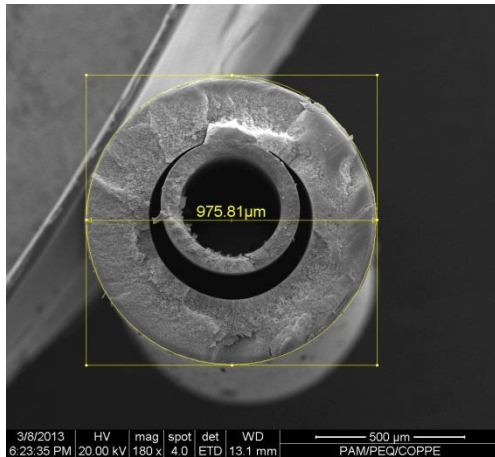
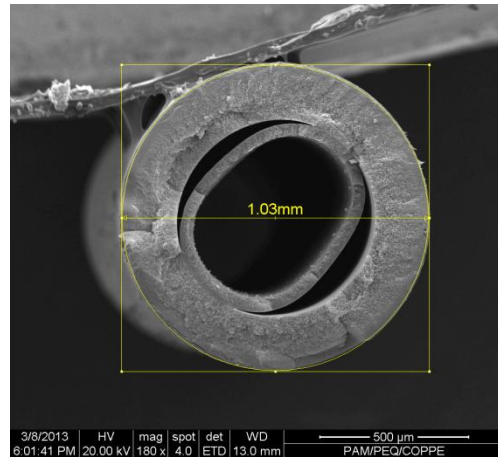


Figura 44. Fotomicrografias da fiação 4 com vazões de suporte (g/min) de (a) 5,7 (F4C7), (b) 7,5 (F4C8) e (c) 8,5 (F4C10). As fotomicrografias possuem aumento de 180 vezes.

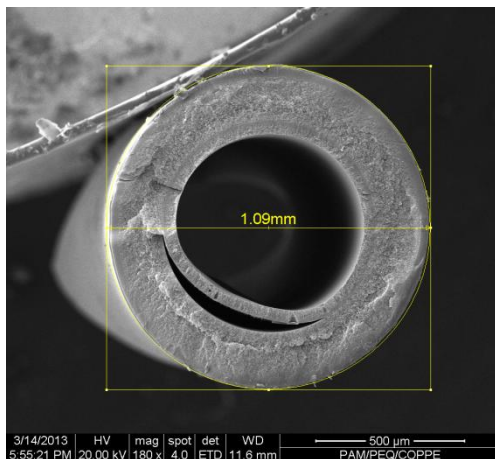
Este fato pode ser mais bem compreendido ao se analisar a influência da vazão do LI (Figura 45).



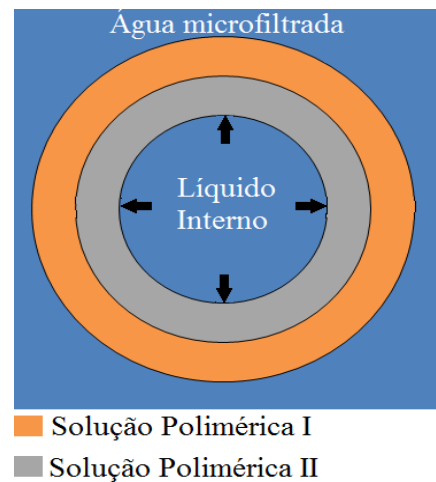
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 45. Fotomicrografias da fiação 4 com DEB de 8 centímetros e com vazões de LI (g/min) de (a) 1,9 (F4C9), (b) 2,5 (F4C10), (c) 3,1 (F4C11) e (d) representação da influência da vazão de LI. As fotomicrografias possuem aumento de 180 vezes.

Assim como nas outras Fiações realizadas, o aumento da vazão do Líquido Interno (LI) teve o intuito de aumentar a pressão sobre a solução da pele para facilitar a interpenetração entre as soluções. Cabe mencionar que existe uma evidente relação entre vazão mássica da solução polimérica do suporte, vazão mássica do líquido interno e DEB para a adesão entre as camadas. A Tabela abaixo evidencia esta relação.

Tabela 12. Relação entre Variáveis de Fiação e Adesão.

Condição	DEB ¹ (cm)	VS ² (g/min)	VLI ³ (g/min)	VF ⁴ (m/min)	Adesão
F4C1	1	4,7	2,5	6	Parcial
F4C2	1	5,7	2,5	6	Não
F4C3	1	8,5	2,5	6	Não
F4C4	5	4,7	2,5	6	Não
F4C5	5	5,7	2,5	6	Parcial
F4C6	5	8,5	2,5	6	Não
F4C7	8	5,7	2,5	10	Não
F4C8	8	7,5	2,5	10	Não
F4C10	8	8,5	2,5	10	Não
F4C11	8	8,5	3,1	10	Parcial (quase total)

1: DEB – Distância Extrusora-Banho; 2: VS – Vazão da Solução do Suporte; 3: VLI – Vazão do Líquido Interno; 4: VF – Velocidade de Fiação.

Apesar de a velocidade inicial de fiação não ser igual para todos os experimentos apresentados na Tabela 12, é importante salientar que representam o maior valor possível sem que ocorresse ruptura de fibra nascente. Em outras palavras, as soluções poliméricas estão submetidas às máximas taxas de alongamento possível. As soluções utilizadas para o suporte e pele, cujas condições de fiação são mostradas na Tabela 12, apresentam velocidade inicial de precipitação semelhantes. Esta é uma condição necessária, porém não suficiente para se conseguir a adesão completa entre as camadas poliméricas. Ao se separar os experimentos acima em grupos por DEB, mantendo a velocidade de fiação constante, percebe-se que existe uma relação entre a vazão mássica de suporte e adesão entre as camadas. Tal fato pode ser explicado pela pressão realizada pela camada do suporte sobre a solução da pele, o que facilita a adesão entre as camadas das soluções poliméricas.

Um aspecto importante é o equilíbrio entre a força exercida pelo líquido interno, que é relacionada a expansão da fibra, com a força resistiva oferecida pelas soluções poliméricas. Caso a força exercida pelo líquido interno for maior do que a força resistiva oferecida pela camada do suporte, a fibra-oca se romperá durante o DEB. Este

fato foi observado nos experimentos F4C7 e F4C8, os quais diferem entre si somente pelas vazões poliméricas das soluções do suporte que foram de 5,7 e 7,5 g/min, respectivamente (vide Tabela 12). Ao se aumentar a vazão do LI para 3,1 g/min, ambas as fibras-ocas se romperam. No experimento F4C11 a vazão do suporte de 8,5 g/min permitiu que uma maior pressão pudesse ser exercida pelo LI sem rompimento da fibra-oca nascente ao se ajustar a vazão do LI para 3,1 g/min. A Figura 42 ilustra o processo de balanço de forças que acaba de ser descrito.

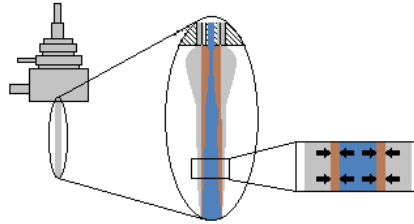


Figura 46. Esquema ilustrando a taxa de alongamento e as forças atuantes na camada da pele durante o DEB.

5. Conclusões e Sugestões de Trabalhos Futuros

Esta dissertação investigou o preparo de membranas em sistemas contendo polímero(s)/solvente(s)/não-solvente(s) utilizando ensaios para determinação do ponto de turbidez juntamente com os parâmetros de solubilidade de Hansen. As conclusões advindas destes estudos foram utilizadas para interpretar os ensaios de velocidade inicial de precipitação para membranas planas integrais de AC ou de PEI. Os experimentos de velocidade inicial de precipitação tiveram como principal premissa a simulação das interfaces criadas pela extrusão simultânea de soluções poliméricas, possibilitando o estudo simultâneo da influência das características termodinâmicas e cinéticas dos componentes envolvidos nas três interfaces (Figura 28).

Nos ensaios para determinação do ponto de turbidez realizados para as soluções de AC/FO/AT observou-se que a quantidade de água (não-solvente) necessária para o início da separação de fases é suficientemente grande, permitindo sua presença ao longo de toda a seção transversal da solução da pele. Este resultado foi satisfatoriamente sustentado pelos PSH dos componentes envolvidos, pela observação de morfologias porosas e isotrópicas ao longo da seção transversal, bem como pelas medidas de velocidade inicial de precipitação que não apresentaram variação ao se utilizar diferentes concentrações da solução de AC/FO/AT.

Para as soluções do suporte a precipitação é rápida, haja vista a ausência de tempos de atraso nas velocidades iniciais de precipitação. Os ensaios para determinação do ponto de turbidez realizados mostram que a região de miscibilidade com os não-solventes envolvidos é reduzida o suficiente para não permitir uma completa difusão destes ao longo da seção transversal antes do início da precipitação. Esta condição torna as precipitações das soluções com PEI bastante dependentes da viscosidade inicial da solução e confere uma heterogeneidade à precipitação ao longo da seção transversal da solução do suporte espalhada.

As informações advindas dos ensaios para determinação do ponto de turbidez, PSH, velocidade inicial de precipitação e da viscosidade de cada solução polimérica, permite prever qualitativamente a possibilidade de duas soluções poliméricas aderirem

entre si ou não. Por exemplo, ao se comparar os resultados de velocidade inicial de precipitação das soluções poliméricas da fiação 1, os quais foram 42 s^{-1} para a solução do suporte (VP2 – vide Tabela 8) e praticamente zero para a solução da pele, percebe-se que ocorrerá a imediata precipitação da solução do suporte ao sair da extrusora e entrar em contato com a solução da pele, ao passo que a solução da pele demora para iniciar sua precipitação, o que acaba impossibilitando a adesão entre as camadas. Por outro lado, mesmo com as velocidades iniciais de precipitação praticamente idênticas, como observado na fiação 4, a adesão também é influenciada significativamente pelo fato da alta viscosidade da solução do suporte, que retarda a transferência de AT e FO.

Algumas conclusões mais específicas também podem ser relacionadas:

1. Os ensaios para determinação do ponto de turbidez possibilitaram um melhor entendimento termodinâmico dos sistemas de polímero(s)/solvente(s)/não-solvente(s) utilizados neste trabalho. Possibilitaram a análise de todos os componentes ao mesmo tempo, enquanto que os PSH só permitem a análise isolada entre pares polímero-solvente. No entanto, os PSH permitiram um bom entendimento dos sistemas estudados, em particular dos resultados obtidos nos ensaios para determinação do ponto de turbidez;
2. A espessura das camadas densas das membranas planas de PEI não apresentou variação de acordo com a concentração das soluções poliméricas que as originaram. Porém apresentaram uma dependência com a composição do banho de precipitação. Fato este que evidenciou a relação direta da velocidade inicial de precipitação com nucleação da fase pobre em polímero;
3. A baixa viscosidade de ambas as soluções poliméricas do suporte e da pele não são suficientes para garantir uma boa adesão entre as camadas, pois a transferência de massa entre os componentes de baixa massa molar é favorecida em detrimento à interpenetração dos polímeros;
4. A redução na transferência de não-solvente e fluxo preferencial de AT e FO propiciou a densificação da solução de AC na região próxima da interface com a solução de PEI;
5. Os macrovazios formados na camada da pele puderam ser explicados a luz das teorias existentes e, com isso, evidenciou a proporção direta entre a entrada de NMP, advinda da solução do suporte, e o aumento do DEB na camada da pele;

6. A não uniformidade do perímetro interno da fibra-oca foi relacionada a efeitos oriundos da expansão visco-elástica das soluções poliméricas, o que também prejudica a aderência entre as camadas;
7. A Fiação 4 foi a que apresentou maior aderência entre as camadas, mostrando que o aumento da concentração da solução do suporte retarda a transferência de AT e FO e, conseqüentemente, diminui a velocidade inicial de precipitação. Esta condição aproxima a velocidade inicial de precipitação das duas soluções.

A seguir são sugeridos estudos adicionais com o intuito de complementar os realizados nesta dissertação:

1. Estudos de velocidade inicial de precipitação podem ser realizados na interface entre as camadas poliméricas ao se espalhar simultaneamente as soluções da pele e do suporte em atmosfera de gás inerte, de maneira a garantir que a queda na transmitância seja atribuída somente à precipitação na interface entre as soluções;
2. Utilizar diferentes substâncias como líquido interno, de maneira a promover estudos entre a interface da solução da pele e líquido interno com o intuito de se obter uma pele densa e isenta de defeitos;
3. Estudo da influência da espessura da faca de espalhamento nos resultados de velocidade inicial de precipitação de uma mesma solução polimérica e, posteriormente, estender o estudo para diferentes medidas dos espaços anulares da extrusora para as mesmas soluções poliméricas; e
4. Promover estudos semelhantes ao que foi desenvolvido neste trabalho, porém com outros polímeros, de maneira a estender as conclusões do trabalho realizado.

6. Referências Bibliográficas

1. U. S. Geological Survey. Disponível em: <<http://water.usgs.gov/owq/index.html>>. Acesso em: 30 outubro 2012.
2. GREENLEE, L. F. et al. Reverse osmosis desalination: Water sources, technology, and today's challenges. **Water Research**, 43, 2009. 2317-2348.
3. DELYANNIS, E.; BELESSIOTIS, V. Desalination: The recent development path. **Desalination**, 264, 2010. 206-213.
4. ALI EL-SAIE, M. H. History, experience and economics of water production in Kuwait. **Desalination**, 1, 1966. 77-96.
5. KHAWAJI, A. D.; KUTUBKHANAH, I. K.; WIE, J.-M. Advances in seawater desalination technologies. **Desalination**, 221, 2008. 47-69.
6. GLATER, J. The early history of reverse osmosis membrane development. **Desalination**, 117, 1998. 297-309.
7. MAHON, H. I. **Permeability separation apparatus and process utilizing hollow fibers**. US3228877, 11 Janeiro 1966.
8. RICHTER, J. W.; HOEHN, H. H. **Permselective, aromatic, nitrogen-containing polymeric membranes**. US3567632, 2 Março 1971.
9. MACEDONIO, F. et al. Efficient technologies for worldwide clean water supply. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, 51, 2012. 2-17.
10. LI, N. N. et al. **Advanced Membrane Technology and Applications**. 1ª edição. ed. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2008.
11. HABERT, A. C.; BORGES, P. C.; NÓBREGA, R. **Processos de Separação por Membranas**. 1ª edição. ed. Rio de Janeiro: E-papers Serviços Editoriais Ltda., 2006.

12. BAKER, R. W. **Membrane Technology and Applications**. 2^a edição. ed. [S.l.]: John Wiley & Sons Ltd, 2004.
13. KARP, G. **Cell and molecular biology**. 3^a edição. ed. New York: John Wiley & Sons, Inc., 2002.
14. SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M. **Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics**. 6^a edição. ed. Singapura: McGraw-Hill Company, 2001.
15. MULDER, M. **Basic Principles of Membrane Technology**. 2^a Edição. ed. [S.l.]: Kluwer Academic Publishers, 1996.
16. WIENK, I. M. et al. Recent advances in the formation of phase inversion membranes made from amorphous or semi-crystalline polymers. **Journal of Membrane Science**, 113, 1996. 361-371.
17. HANSEN, C. M. **Hansen Solubility Parameters. A User's Handbook**. 2^a edição. ed. [S.l.]: CRC Press, 2007.
18. VAN KREVELEN, D. W.; TE NIJENHUIS, K. **Properties of Polymers. Their correlation with chemical structure; their numerical estimation and prediction from additive group contributions**. 4^a edição. ed. Slovenia: Elsevier, 2009.
19. PRAUSNITZ, J. M.; LICHTENTHALER, R. N.; AZEVEDO, E. G. D. **Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria**. 2^a edição. ed. [S.l.]: Prentice-Hall, 1986.
20. BROWN, H. C. et al. Strained Homomorphs 14. General Summary. **Journal of the American Chemical Society**, 75, 1953. 1-6.
21. BLANKS, R. F.; PRAUSNITZ, J. M. Thermodynamics of polymer solubility in polar and nonpolar systems. **Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals**, 3, 1964. 1-8.

22. STRATHMANN, H.; SCHEIBLE, P.; BAKER, R. W. A rationale for the preparation of Loeb-Sourirajan-type cellulose acetate membranes. **Journal of Applied Polymer Science**, 15, 1971. 811-828.
23. STRATHMANN, H. et al. The formation mechanism of asymmetric membranes. **Desalination**, 16, 1975. 179-203.
24. STRATHMANN, H.; KOCK, K. The formation mechanism of phase inversion membranes. **Desalination**, 21, 1977. 241-255.
25. REUVERS, A. J.; SMOLDERS, C. A. Formation of membranes by means of immersion precipitation. Part 2. The mechanism of formation of membranes prepared from the system cellulose-acetate-water. **Journal of Membrane Science**, 34, 1987. 67-86.
26. SMOLDERS, C. A. et al. Microstructures in phase-inversion membranes. Part 1. Formation of macrovoids. **Journal of Membrane Science**, 73, 1992. 259-275.
27. MACHADO, P. S. T.; HABERT, A. C.; BORGES, C. P. Membrane formation mechanism based on precipitation kinetics and membrane morphology: flat and hollow fiber polysulfone membranes. **Journal of Membrane Science**, 155, 1999. 171-183.
28. VANDEWEERDT, P.; BERGHMANS, H. Temperature-concentration behavior of solutions of polydisperse, atactic poly(methyl methacrylate) and its influence on the formation of amorphous, microporous membranes. **Macromolecules**, 24, 1991. 3547-3552.
29. BROENS, L.; ALTENA, F. W.; SMOLDERS, C. A. Asymmetric membrane structures as a result of phase separation phenomena. **Desalination**, 32, 1980. 33-45.
30. LI, S.-G. et al. Physical gelation of amorphous polymers in a mixture of solvent and nonsolvent. **Macromolecules**, 29, 1996. 2053-2059.
31. LIN, K.-Y.; WANG, D.-M.; LAI, J.-Y. Nonsolvent-induced gelation and its effect

- on membrane morphology. **Macromolecules**, 35, 2002. 6697-6706.
32. MATZ, R. The structure of cellulose acetate membranes 1. The development of porous structures in anisotropic membranes. **Desalination**, 10, 1972. 1-15.
33. FROMMER, M. A.; MESSALEM, R. M. Mechanism of membrane formation. 6. Convective flows and large void formation during membrane precipitation. **Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop.**, 12, 1973. 328-333.
34. MCKELVEY, S. A.; KOROS, W. J. Phase separation, vitrification, and the manifestation of macrovoids in polymeric asymmetric membranes. **Journal of Membrane Science**, 112, 1996. 29-39.
35. PAULSEN, F. G.; SAEED, S. S.; KRANTZ, W. B. Effect of evaporation step on macrovoid formation in wet-cast polymeric membranes. **Journal of Membrane Science**, 91, 1994. 265-282.
36. RAY, R. J.; KRANTZ, W. B.; SANI, L. R. Linear stability theory model for finger formation in asymmetric membranes. **Journal of Membrane Science**, 23, 1985. 155-182.
37. REUVERS, A. J. **Membrane Formation. Diffusion induced demixing processes in ternary polymeric systems**. Twente: Universidade de Twente, v. Ph.D. dissertation, 1987.
38. SOROKO, I.; LOPES, M. P.; LIVINGSTON, A. The effect of membrane formation parameters on performance of polyimide membranes for organic solvent nanofiltration (OSN): Part A. Effect of polymer/solvent/non-solvent system choice. **Journal of Membrane Science**, 381, 2011. 152-162.
39. WANG, D.-M. et al. Formation mechanism of the macrovoids induced by surfactants additives. **Journal of Membrane Science**, 142, 1998. 191-204.
40. WANG, Z.; MA, J. The role of nonsolvent in-diffusion velocity in determining polymeric membrane morphology. **Desalination**, 286, 2012. 69-79.

41. VOGRIN, N. et al. The wet phase separation: the effect of cast solution thickness on the appearance of macrovoids in the membrane forming ternary cellulose acetate/acetone/water system. **Journal of Membrane Science**, 207, 2002. 139-141.
42. LI, D. et al. Thickness dependence of macrovoid evolution in wet phase-inversion asymmetric membranes. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, 43, 2004. 1553-1556.
43. AROON, M. A. et al. A mathematical analysis of hollow fiber spinning: Bore and dope velocity profiles in the air gap. **Journal of Membrane Science**, 348, 2010. 13-20.
44. SOROKO, I. et al. The effect of membrane formation parameters on performance of polyimide membranes for organic solvent nanofiltration (OSN). Part B: Analysis of evaporation step and the role of a co-solvent. **Journal of Membrane Science**, 381, 2011. 163-171.
45. SOROKO, I.; SAIRAM, M.; LIVINGSTON, A. G. The effect of membrane formation parameters on performance of polyimide membranes for organic solvent nanofiltration (OSN). Part C. Effect of polyimide characteristics. **Journal of Membrane Science**, 381, 2011. 172-182.
46. KIM, I.-C.; LEE, K.-H.; TAK, T.-M. Preparation and characterization of integrally skinned uncharged polyetherimide asymmetric nanofiltration membrane. **Journal of Membrane Science**, 183, 2001. 235-247.
47. VANDEZANDE, P. et al. High throughput study of phase inversion parameters for polyimide-based SRNF membranes. **Journal of Membrane Science**, 330, 2009. 307-318.
48. SHOJAIE, S. S.; KRANTZ, W. B.; GREENBERG, A. R. Dense polymer film and membrane formation via the dry-cast process. **Journal of Membrane Science**, 94, 1994. 281-298.
49. PEKNY, M. R. et al. Macrovoid pore formation in dry-cast cellulose acetate

- membranes: buoyancy studies. **Journal of Membrane Science**, 205, 2002. 11-21.
50. REUVERS, A. J.; VAN DEN BERG, J. W. A.; SMOLDERS, C. A. Formation of membranes by means of immersion precipitation. **Journal of Membrane Science**, 34, 1987. 45-65.
51. FERNANDES, G. R.; PINTO, J. C.; NOBREGA, R. Modeling and simulation of the phase-inversion process during membrane preparation. **Journal of Applied Polymer Science**, 82, 2001. 3036-3051.
52. ZHOU, B.; POWELL, A. C. Phase field simulations of early stage structure formation during immersion precipitation of polymeric membranes in 2D and 3D. **Journal of Membrane Science**, 268, 2006. 150-164.
53. SAXENA, R.; CANEBA, G. T. Studies of spinodal decomposition in a ternary polymer-solvent-nonsolvent system. **Polymer Engineering and Science**, 42, 2002. 1019-1031.
54. LEE, H.; KRANTZ, W. B.; HWANG, S.-T. A model for wet-casting polymeric membranes incorporating nonequilibrium interfacial dynamics, vitrification and convection. **Journal of Membrane Science**, 354, 2010. 74-85.
55. KIM, Y. D. et al. A new modeling of asymmetric membrane formation in rapid mass transfer system. **Journal of Membrane Science**, 190, 2001. 69-77.
56. COHEN, C.; TANNY, G. B.; PRAGER, S. Diffusion-controlled formation of porous structures in ternary polymer systems. **Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition**, 17, 1979. 477-489.
57. SHOJAIE, S. S.; KRANTZ, W. B.; GREENBERG, A. R. Dense polymer film and membrane formation via the dry-cast process. **Journal of Membrane Science**, 94, 1994. 255-280.
58. BAKHTIARI, L.; MADAENI, S. Thermodynamic-based predictions of membrane morphology in water/dimethylsulfoxide/polyethersulfone systems. **Polymer**, 53, 2012. 4481-4488.

59. WEI, Y.-M. et al. Mathematical calculation of binodal curves of a polymer/solvent/nonsolvent/ system in the phase inversion process. **Desalination**, 192, 2006. 91-104.
60. JAAP VANT' HOF. **Wet Spinning of Asymmetric Hollow Fiber Membranes for Gas Separation**. Twente: PhD Dissertation, 1988.
61. NA PENG et al. Evolution of polymeric hollow fibers as sustainable technologies: Past, present, and future. **Progress in Polymer Science**, 37, 2012. 1401-1424.
62. CHUNG, T.-S. The limitations of using Flory-Huggins equation for the states of solutions during asymmetric hollow-fiber formation. **Journal of Membrane Science**, 126, 1997. 19-34.
63. PENG N.; CHUNG TS; LAI JY. The rheology of Torlon solutions and its role in the formation of ultra-thin defect-free Torlon hollow fiber membranes for gas separation. **Journal of Membrane Science**, 326, 2009. 608-617.
64. CHUNG TS; KAFCHINSKI ER. The effects of spinning conditions on asymmetric 6FDA/6FDAM polyimide hollow fiber for air separation. **Journal of Applied Polymer Science**, 65, 1997. 1555-1569.
65. WANG, K. Y. et al. The observation of elongation dependent macrovoid evolution in single- and dual-layer asymmetric hollow fiber membranes. **Chemical Engineering Science**, 59, 2004. 4657-4660.
66. CHUNG, T.-S. et al. Effect of shear stress within the spinneret on hollow fiber membrane morphology and separation performance. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, 37, 1998. 3930-3938.
67. SHARPE, I. D.; ISMAIL, A. F.; SHILTON, S. J. A study of extrusion shear and forced convection residence time in the spinning of polysulfone hollow fiber membranes for gas separation. **Separation and Purification Technology**, 17, 1999. 101-109.
68. CHUN CAO et al. The study of elongation and shear rates in spinning process and its effect on gas separation performance of Poly(ether sulfone) (PES) hollow fiber

- membranes. **Chemical Engineering Science**, 59, 2004. 1053-1062.
69. CHUNG, T.-S.; LIN, W.-H.; VORA, R. H. The effect of shear rates on gas separation performance of 6FDA-durene polyimide hollow fibers. **Journal of Membrane Science**, 167, 2000. 55-66.
70. SHILTON, S. J.; BELL, G. The rheology of fibre spinning and the properties of hollow-fibre membranes for gas separation. **Polymer**, 35, 1994. 5327-5335.
71. SHILTON, S. J.; BELL, G. The deduction of fine structural details of gas separation hollow fibre membranes using resistance modelling of gas permeation. **Polymer**, 37, 1996. 485-492.
72. PEREIRA, C. C.; NOBREGA, R.; BORGES, C. P. Spinning process variables and polymer solution effects in the die-swell phenomenon during hollow fiber membranes formation. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, 17, 2000. 4-7.
73. SHI, L. et al. Fabrication of poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) (PVDF-HFP) asymmetric microporous hollow fiber membranes. **Journal of Membrane Science**, 305, 2007. 215-225.
74. SANTOSO, Y. E. et al. The investigation of irregular inner skin morphology of hollow fiber membranes at high-speed spinning and the solutions to overcome it. **Journal of Membrane Science**, 282, 2006. 383-392.
75. ZHANG, X. et al. Effect of air-gap distance on the formation and characterization of hollow polyacrylonitrile (PAN) nascent fibers. **Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics**, 47, 2008. 1039-1049.
76. QIN, J.-J.; CHUNG, T.-S. Effects of orientation relaxation and bore fluid chemistry on morphology and performance of polyethersulfone hollow fibers for gas separation. **Journal of Membrane Science**, 229, 2004. 1-9.
77. BOOM, R. M. et al. Microstructures in phase inversion membranes. Part 2. The role of a polymer additive. **Journal of Membrane Science**, 73, 1992. 277-292.

78. SETIAWAN, L. et al. Novel dual-layer hollow fiber membranes applied for forward osmosis process. **Journal of Membrane Science**, 421-422, 2012. 238-246.
79. LI, D.; CHUNG, T.-S.; WANG, R. Morphological aspects and structure control of dual-layer asymmetric hollow fiber membranes formed by a simultaneous co-extrusion approach. **Journal of Membrane Science**, 243, 2004. 155.
80. TEOH, M. M.; CHUNG, T.-S.; YEO, Y. S. Dual-layer PVDF/PTFE composite hollow fibers with a thin macrovoid-free selective layer for water production via membrane distillation. **Chemical Engineering Journal**, 171, 2011. 684-691.
81. PENG, N. et al. Evolution of ultra-thin dense-selective layer from single-layer to dual-layer hollow fibers using novel Extem polyetherimide for gas separation. **Journal of Membrane Science**, 360, 2010. 48-57.
82. SUN, P. S. et al. Novel polyamide-imide/cellulose acetate dual-layer hollow fiber membranes for nanofiltration. **Journal of Membrane Science**, 363, 2010. 232-242.
83. YANG, Q.; WANG, K. Y.; CHUNG, T.-S. A novel dual-layer forward osmosis membrane for protein enrichment and concentration. **Separation and Purification Technology**, 69, 2009. 269-274.
84. WANG, Y. et al. Polyamide-imide/polyetherimide dual-layer hollow fiber membranes for pervaporation dehydration of C1-C4 alcohols. **Journal of Membrane Science**, 326, 2009. 222-233.
85. CARVALHO, R. B. D. **Fibras Ocas Compostas para Nanofiltração e Osmose Inversa pela técnica de precipitação por Imersão de duas Soluções Poliméricas Extrusadas Simultaneamente**. Rio de Janeiro: Tese de D.Sc., COPPE/UFRJ, 2005.
86. BORGES, C. P. **Fibras Ocas Compostas para a Remoção de Poluentes Orgânicos de Soluções Aquosas pelo Processo de Pervaporação**. Rio de Janeiro: Tese de D.Sc., COPPE/UFRJ, 1993.

87. MERÇON, F. **Hidrólise Enzimática de Óleo de Babaçu em Reator com Membrana de Fibra Oca**. Rio de Janeiro: Dissertação de M.Sc., COPPE/UFRJ, 1994.
88. SÁ, A. C. T. D. **Purificação de Gás Natural a Baixas Pressões através de Permeação Gasosa em Fibras Ocas Poliméricas**. Rio de Janeiro: Dissertação de M.Sc., COPPE/UFRJ, 2007.
89. RAMOS, L. D. O. **Membranas Compostas de Poliuretano para Fracionamento de Misturas Benzeno/Hexano por Pervaporação**. Rio de Janeiro: Dissertação de M.Sc., COPPE/UFRJ, 2012.
90. RIBEIRO JÚNIOR, C. P. **Desenvolvimento de um Processo Combinado de Evaporação por Contato Direto e Permeação de Vapor para Tratamento de Sucos de Fruta**. Rio de Janeiro: Tese de D.Sc., COPPE/UFRJ, 2005.
91. KRONEMBERGER, F. D. A. **Produção de Rhamnolipídeos por Pseudomonas Aeruginosa PA1 em Biorreator com Oxigenação por Contactor de Membranas**. Rio de Janeiro: Tese de D.Sc., COPPE/UFRJ, 2007.
92. MORORÓ, R. R. **Estudo de Novo Permeador para Biorreatores com Membranas (BRM) visando ao Controle de Incrustações**. Rio de Janeiro: Dissertação de M. Sc., COPPE/UFRJ, 2013.
93. PEREIRA, C. C. **Desenvolvimento de Fibras Ocas Anisotrópicas para Separação de Gases**. Rio de Janeiro: Tese de D.Sc., COPPE/UFRJ, 1999.
94. NASCIMENTO, J. S. D. **Separação de Hidrogênio de Misturas Gasosas através de Membranas de Carbono do tipo Fibra Oca**. Rio de Janeiro: Dissertação de M.Sc., COPPE/UFRJ, 2010.
95. PEISINO, A. L. **Membranas Anisotrópicas Densas para a Remoção de CO₂ e H₂S do Gás Natural**. Rio de Janeiro: Dissertação de M.Sc., COPPE/UFRJ, 2009.
96. GOMES, D. D. F. **Síntese de Poli(difenil éter oxadiazol) visando o preparo de Fibras Ocas Anisotrópicas por Extrusão Tripla para Separação de Gases**. Rio

de Janeiro: Tese de D.Sc., COPPE/UFRJ, 2002.

97. MOREIRA, G. F. **Membranas tipo Fibras Ocas de Carbono a partir da Pirólise de Fibras Poliméricas de PEI/PVP para Separação de Gases em Escala Molecular e Altas Temperaturas.** Rio de Janeiro: Tese de D.Sc., COPPE/UFRJ, 2008.
98. LUCCIO, M. D. **Membranas Microporosas Planas e do tipo Fibra-Oca a partir de Sistemas contendo Policarbonato como Polímero Base.** Rio de Janeiro: Dissertação de M.Sc., COPPE/UFRJ, 1997.
99. BERTOLDO, L. C. **Desenvolvimento de Membranas de Fibras Ocas para Ultrafiltração e Nanofiltração utilizando Imersão em Banho Duplo de Precipitação.** Rio de Janeiro: Dissertação de M.Sc., COPPE/UFRJ, 2005.
100. MERMIER, N. R. J.-D. **Sistemas para Preparo de Fibras Ocas Compostas acoplado Inversão de Fases e Polimerização Interfacial Simultâneas.** Rio de Janeiro: Dissertação de M.Sc., COPPE/UFRJ, 2012.
101. CARVALHO, R. B. D. **Membranas Anisotrópicas para Nanofiltração e Osmose Inversa preparadas pelo Processamento Simultâneo de duas Soluções Poliméricas.** Rio de Janeiro: Dissertação de M.Sc., COPPE/UFRJ, 2001.
102. RAMOS, G. M. D. **Fibras Ocas Compostas para Osmose Inversa e Nanofiltração baseadas em Poli(Álcool Vinílico) com Resistência a Agentes Oxidantes e Incrustações Orgânicas.** Rio de Janeiro: Tese de D.sc., COPPE/UFRJ, 2008.
103. MORRISON, R. T.; BOYD, R. N. **Química Orgânica.** 3ª edição. ed. Lisboa: Fundação Calouste Gulbekian | Lisboa, 1972.
104. BRETAS, R. E. S.; D'ÁVILA, M. A. **Reologia de Polímeros Fundidos.** 2. ed. São Carlos: EdUFSCar, 2005.

Anexo A

Calibração das Soluções do Suporte

Vazão x Pressão

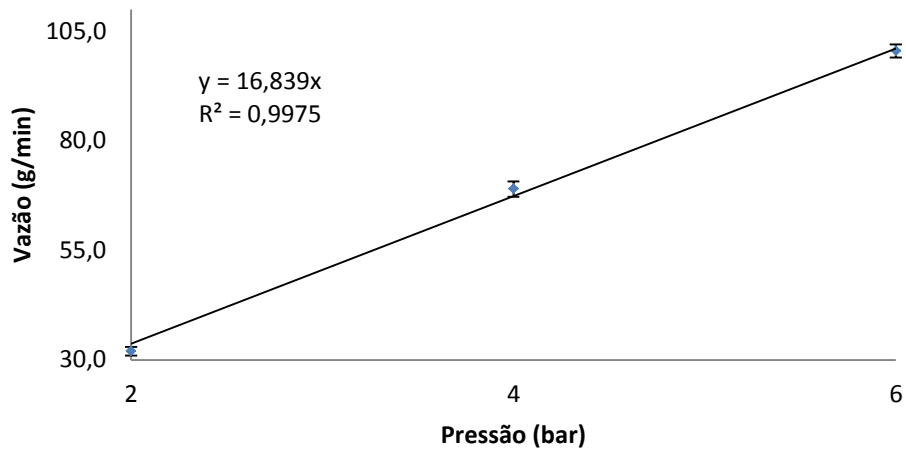


Figura 47. Calibração da vazão mássica (g/min) versus pressão (bar) para a solução polimérica de PEI/PVP/NMP com concentração (%p/p) de 15/02/83.

Vazão x Pressão

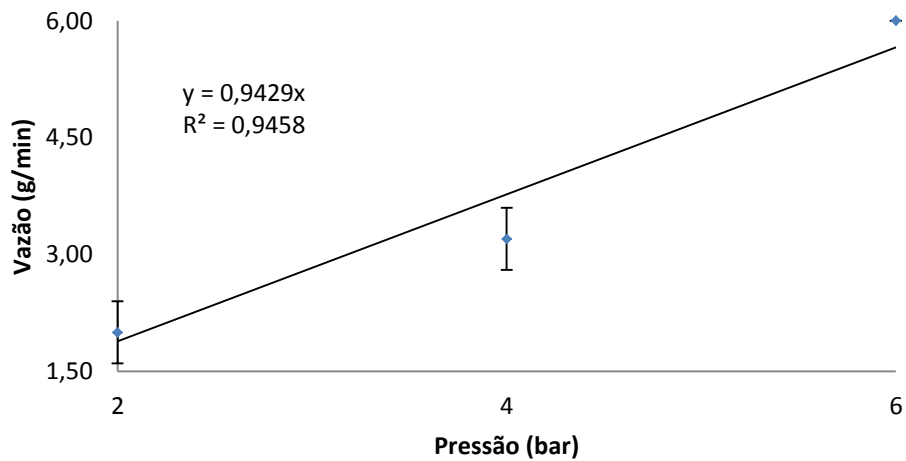


Figura 48. Calibração da vazão mássica (g/min) versus pressão (bar) para a solução polimérica de PEI/PVP/NMP com concentração (%p/p) de 15/10/75.

Calibração das Soluções da Pele

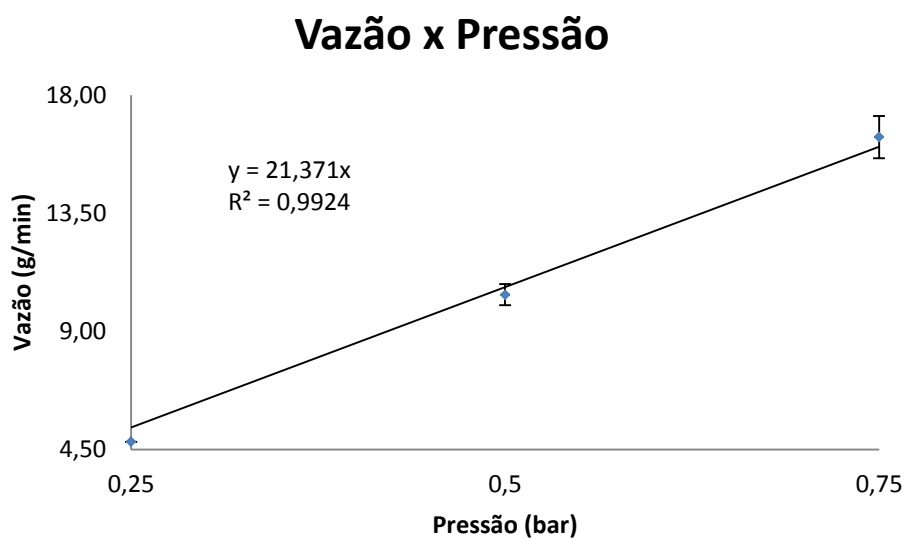


Figura 49. Calibração da vazão mássica (g/min) versus pressão (bar) para a solução polimérica de AC/FO/AT com concentração (%p/p) de 15/05/80.

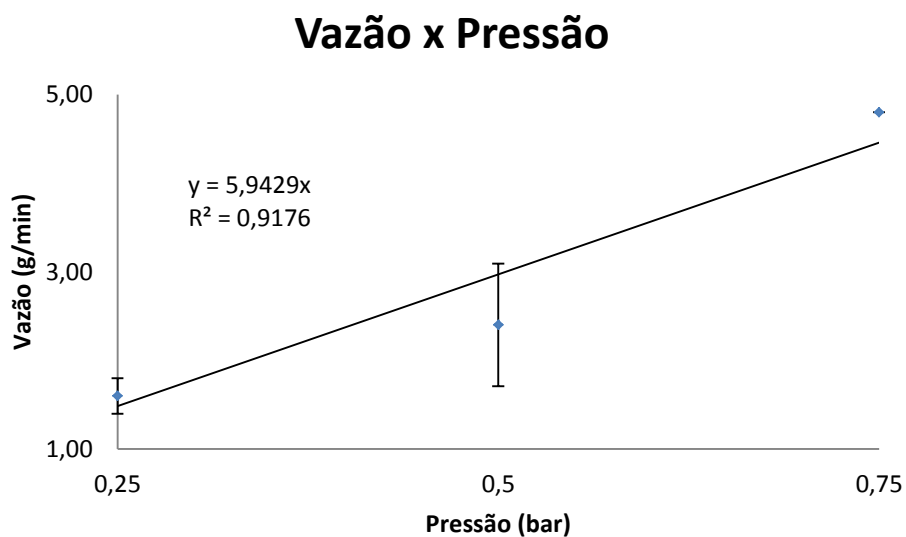


Figura 50. Calibração da vazão mássica (g/min) versus pressão (bar) para a solução polimérica de AC/FO/AT com concentração (%p/p) de 20/05/75.

Calibração do Líquido Interno

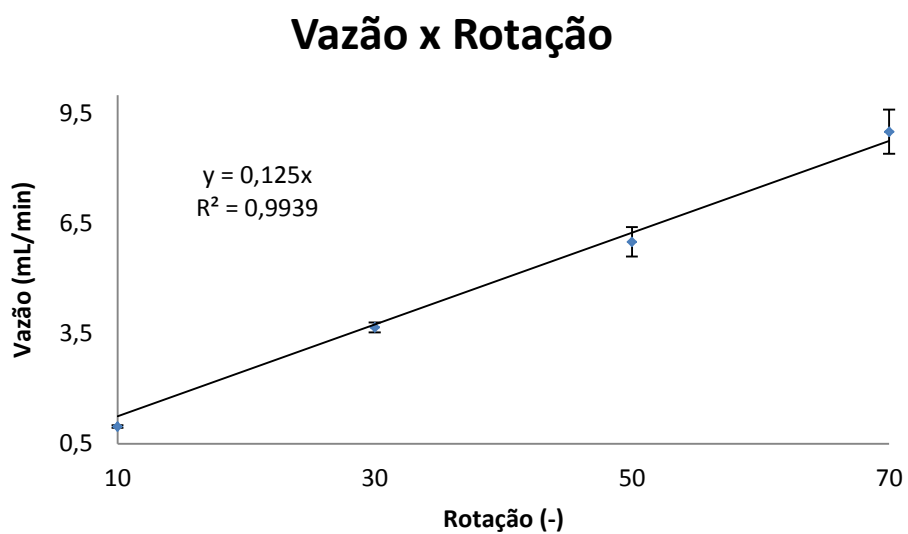


Figura 51. Calibração da vazão mássica (g/min) versus rotação da bomba de engrenagem (-) para a água como líquido interno.

Anexo B

Tabela 13. Composição Inicial e Final no Frasco Encamisado e na Seringa dos Ensaios para determinação do ponto de turbidez.

	Seringa				Frasco Encamisado	
	Composição (% p/p)				Composição (% p/p)	
	Água	FO	AT	NMP	Inicial	Final
Ensaio 1	100	0	0	0	PEI/PVP/NMP 10/05/85	PEI/PVP/NMP/Água 9,8/4,9/83,3/1,9
Ensaio 2	100	0	0	0	PEI/PVP/NMP 12/05/83	PEI/PVP/NMP/Água 11,8/4,9/81,5/1,8
Ensaio 3	100	0	0	0	PEI/PVP/NMP 15/05/80	PEI/PVP/NMP/Água 14,8/5,0/78,7/1,6
Ensaio 4	0	50	50	0	PEI/PVP/NMP 10/05/85	PEI/PVP/NMP/FO/AT 9,1/4,6/77,1/4,6/4,6
Ensaio 5	0	50	50	0	PEI/PVP/NMP 12/05/83	PEI/PVP/NMP/FO/AT 11,1/4,6/76,5/3,9/3,9
Ensaio 6	0	50	50	0	PEI/PVP/NMP 15/05/80	PEI/PVP/NMP/FO/AT 14,1/4,7/74,5/3,4/3,4
Ensaio 7	33	33	33	0	PEI/PVP/NMP 10/05/85	PEI/PVP/NMP/FO/AT/Água 9,6/4,9/81,4/1,3/1,4/1,4
Ensaio 8	33	33	33	0	PEI/PVP/NMP 12/05/83	PEI/PVP/NMP/FO/AT/Água 11,7/5,0/80,4/0,9/1,0/0,9
Ensaio 9	33	33	33	0	PEI/PVP/NMP 15/05/80	PEI/PVP/NMP/FO/AT/Água 14,5/4,8/77,3/1,1/1,2/1,1
Ensaio 10	50	0	0	50	AC/FO/AT 10/05/85	AC/FO/AT/NMP/Água 4,7/2,6/39,6/24,1/29,1
Ensaio 11	80	0	0	20	AC/FO/AT 15/05/80	AC/FO/AT/NMP/Água 10,1/3,5/53,7/6,7/26,0
Ensaio 12	80	0	0	20	AC/FO/AT 20/05/75	AC/FO/AT/NMP/Água 13,6/4,7/50,2/6,5/25,0
Ensaio 13	100	0	0	0	AC/FO/AT 10/05/85	AC/FO/AT/Água 7,0/7,5/60,8/24,7
Ensaio 14	100	0	0	0	AC/FO/AT 15/05/80	AC/FO/AT/Água 11,4/4,9/62,3/21,4
Ensaio 15	100	0	0	0	AC/FO/AT 20/05/75	AC/FO/AT/Água 16,9/4,2/62,7/16,2