



COPPE/UFRJ

FIBRAS OCAS COMPOSTAS PARA OSMOSE INVERSA E NANOFILTRAÇÃO
BASEADAS EM POLI(ÁLCOOL VINÍLICO) COM RESISTÊNCIA A AGENTES
OXIDANTES E INCRUSTAÇÕES ORGÂNICAS

Gabriela Marques dos Ramos

Tese de Doutorado 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 Doutor em Engenharia Química.

Orientador: Cristiano Piacsek Borges

Rio de Janeiro
Dezembro de 2008

FIBRAS OCAS COMPOSTAS PARA OSMOSE INVERSA E NANOFILTRAÇÃO
BASEADAS EM POLI(ÁLCOOL VINÍLICO) COM RESISTÊNCIA A AGENTES
OXIDANTES E INCRUSTAÇÕES ORGÂNICAS

Gabriela Marques dos Ramos

TESE 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 DOUTOR EM
CIÊNCIAS EM ENGENHARIA QUÍMICA.

Aprovada por:

Prof. Cristiano Piacsek Borges, DSc.

Prof. Alberto Cláudio Habert, DSc.

Profa. Isabel Cristina Tessaro, Ph.D.

Dr. Roberto Bentes de Carvalho, D. Sc.

Dr. Marcel Vasconcelos Melo, D. Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

DEZEMBRO DE 2008

Ramos, Gabriela Marques dos

Fibras Ocas Compostas para Osmose Inversa e Nanofiltração Baseadas em Poli(álcool vinílico) com Resistência a Agentes Oxidantes e Incrustações Orgânicas/ Gabriela Marques dos Ramos. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2008.

X, 198 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadores: Cristiano Piacek Borges

Tese (doutorado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Química, 2008.

Referencias Bibliográficas: p. 178-190.

1. Membranas. 2. Poli(álcool vinílico). 3. Osmose inversa. 4. Nanofiltração. I. Borges, Cristiano Piacek. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

**Dedico esta tese a minha amada filha Ana
Carolina, minha eterna fonte de inspiração e afeto.**

Agradecimentos

Ao meu grande amor e melhor amigo Luiz Cláudio pelo amor, paciência, parceria, dedicação. Agradeço eternamente por você ter entrado na minha vida.

Aos meus pais, pelo amor, apoio e dedicação, vocês são meus eternos exemplos de vida.

Ao meu querido amigo e orientador Cristiano Borges, pela excelente orientação, pelos papos, pelos conselhos, pelas broncas, pelos chopinhos nos bares do Brasil (e mundo) afora.

A todos do PAM, da nova e da antiga geração, por fazerem deste laboratório o melhor lugar para se trabalhar. Foi ótimo dividir com vocês estes anos de doutorado. Em especial ao meu grande amigo, pessoal e intransferível, Bob, por sua dedicação ao trabalho, pela sua alegria. Você indispensável!!

A Beth, sempre disposta a ajudar. A Cristina, que fez toda a diferença no laboratório com sua competência e organização.

A minha Pretinha Mariana, com seu sorriso contagiante, está sempre disposta a ajudar.

Às minhas grandes amigas de longa data Beth e Karina. Agradeço por ter a amizade de vocês. E sei que é eterna. Amo vocês.

Minha querida Luluquinha (Luzia) pela amizade que fortalece a cada dia. Muito obrigada pela ajuda, pela parceria, por me aturar. Você é muito importante na minha vida.

Minhas queridas amigas Carolzinha, Ana, Chaline, Gaby, Dani, Liana, Liliane, obrigada pela amizade, pelos papos, pelos chopes, pelos choros.

Meus amigos Fred, Allan, Leandro (Bixiguinha), Thiago, Batata, Sandro, André. É muito bom saber que posso contar com vocês. Adoro vocês.

Meus queridos anjos da guarda, Walter e Felipe que cuidam de mim, que me ajudam, que me aconselham, que aturam meus choros, meu ciúme, minhas chatices. Vocês são muito especiais! Quero para sempre ter a amizade de vocês.

Aos meus amigos Roberto Bentes e Leonardo, que foram os que me ensinaram os primeiros passos aqui no PAM.

Meu amado amigo Gustavo, admiro muito sua força e vontade de viver. Você é um exemplo!

Meus irmãos Duda e Ricardo, que mesmo com a distância, vibram e torcem por mim. Minhas cunhadas e amigas Patrícia e Carol e meus queridos sobrinhos, em especial meu afilhado Pedro Caio. Amo vocês.

A toda a galera da antiga, Fernanda, Cíntia, Ciça, Leandro, Alexandre. Foi muito bom ter convivido com vocês não só dentro do laboratório, mas em todos os momentos que vivemos.

Aos professores do PEQ, em especial ao professor Habert, pelas conversas sobre livros, filmes, música, pela preocupação.

A CAPES/CNPq pelo auxílio financeiro.

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

FIBRAS OCAS COMPOSTAS PARA OSMOSE INVERSA E
NANOFILTRAÇÃO BASEADAS EM POLI(ÁLCOOL VINÍLICO) COM
RESISTÊNCIA A AGENTES OXIDANTES E INCRUSTAÇÕES ORGÂNICAS

Gabriela Marques dos Ramos

Dezembro/2008

Orientador: Cristiano Piacsek Borges

Programa: Engenharia Química

As membranas comerciais de Osmose Inversa (OI) e Nanofiltração (NF), com pele densa de poliamida (PA), são facilmente incrustadas e perdem seu desempenho quando expostas a agentes oxidantes. Um dos maiores desafios destes processos é o desenvolvimento de membranas resistentes a oxidantes e aos fenômenos de incrustações. O Poli(álcool vinílico) (PVA), por ser um polímero hidrossolúvel, com baixo potencial a formação de incrustações, quimicamente estável e custo baixo, é um candidato potencial para a formação de membranas compostas para NF e OI mais resistentes à deposições e a agentes oxidantes. No presente trabalho foi realizada a síntese e caracterização de membranas de NF e OI através da técnica de recobrimento por imersão em solução de PVA diluída. No estudo da reticulação do PVA, o ácido maleico foi o agente reticulante mais eficiente. O número de etapas de recobrimento, a concentração do PVA na solução de recobrimento e a temperatura de reticulação são parâmetros que interferem diretamente nas propriedades de transporte das membranas formadas. As fibras ocas compostas apresentaram rejeição a sulfato de sódio em torno de 98% e alta resistência ao cloro quando comparada às membranas comerciais de poliamida. Os valores baixos de permeabilidade alcançados ($0,2- 0,5 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}^{-1}$) podem ser otimizados pela manipulação dos parâmetros de recobrimento e reticulação do PVA.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc.)

OXIDIZING AGENTS AND ORGANIC FOULING RESISTANT HOLLOW
FIBERS MEMBRANES BASED ON POLI(VINYL ALCOHOL) FOR REVERSE
OSMOSIS AND NANOFILTRATION

Gabriela Marques dos Ramos

December/2008

Advisor: Cristiano Piacsek Borges

Department: Chemical Engineering

In reverse osmosis (RO) and nanofiltration (NF) processes, the thin-layer composite polyamide (PA) membrane is accepted as a reference system. One of the major factors reducing the overall performance of the RO and NF processes is fouling. In addition, the major concern with PA membranes is their lost of performance when exposed to oxidizing agents. The main challenge for those processes is to develop membranes with enhanced resistance to fouling and oxidizing agents. Polyvinylalcohol (PVA) is a biocompatible, low-fouling, hydrophilic and chemically stable material. Therefore, it is a natural candidate to be investigated as selective layer in RO and NF more resistant to fouling and oxidizing agents membranes. In this work was investigated the synthesis of RO and NF composite membranes by using PVA as top layer, prepared by dip coating technique. In the PVA crosslinking study, maleic acid was the most efficient crosslinker. The composite membranes developed had a dense selective layer with complete adhesion on the porous support surface. The number of coating, the PVA concentration and crosslinking temperatures were parameters that directly affect the transport properties of the developed membranes. The composite hollow fiber showed sodium sulfate rejection around 98% and high resistance to chlorine when compared to commercial PA membranes. The low permeability achieved ($0.2 - 0.5 \text{ L}^{-1} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{bar}^{-1}$) can be optimized by the manipulation of coating and PVA crosslinking parameters.

Índice:

| | | |
|----------|---|-----|
| 1. | Introdução | 11 |
| 1.1- | Relevância e Objetivos do Trabalho | 9 |
| 1.2- | Organização da Tese | 13 |
| 2. | Fundamentação Teórica..... | 15 |
| 2.1- | Processos de Separação por Membranas..... | 15 |
| 2.2- | Morfologia das Membranas..... | 17 |
| 2.3- | Materiais das Membranas..... | 19 |
| 2.4- | Processos que Utilizam o Gradiente de Pressão como Força Motriz | 19 |
| 2.5- | Osmose Inversa..... | 20 |
| 2.6- | Nanofiltração | 24 |
| 2.6.1- | Modelos de Transporte | 28 |
| 2.7- | Incrustações | 31 |
| 2.8- | Degradação por Cloro de Poliamidas Aromáticas | 35 |
| 2.9- | Bioincrustações..... | 42 |
| 2.10- | Poli(álcool vinílico) - PVA..... | 43 |
| 2.10.1- | Propriedades Térmicas do PVA..... | 44 |
| 2.10.2- | Tratamento Térmico de Filmes de PVA..... | 46 |
| 2.10.3- | Inchamento do PVA em Água | 47 |
| 2.10.4- | Reações de Reticulação do PVA..... | 50 |
| 2.11- | Síntese de Membranas..... | 53 |
| 2.11.1- | Formação de Membranas por Inversão de Fases | 54 |
| 2.11.2- | Recobrimento de Suportes Porosos Através da Imersão em Solução Polimérica Diluída | 55 |
| 3. | Revisão Bibliográfica | 57 |
| 3.1- | Membranas de Osmose Inversa | 57 |
| 3.2- | Membranas de Nanofiltração..... | 64 |
| 3.3- | Membranas de PVA | 68 |
| 3.3.1- | Preparo e Propriedades de Membranas de PVA | 68 |
| 3.3.2 | Membranas Anisotrópicas Compostas de PVA | 83 |
| 3.3.3- | Filmes de PVA para Evitar Incrustações..... | 86 |
| 3.3.4- | Membranas de PVA para NF e OI | 88 |
| 3.4- | Suporte Poroso..... | 93 |
| 3.5- | Fibras Ocas | 94 |
| 3.6 – | Contextualização do trabalho de tese | 95 |
| 4. | Metodologia Experimental | 96 |
| 4.1 – | Estudo da Reticulação do PVA..... | 96 |
| 4.1.1- | Preparo dos filmes de PVA..... | 96 |
| 4.1.2- | Caracterização Estrutural dos Filmes de PVA..... | 98 |
| 4.1.2.1- | Teste de Sorção (Grau de Inchamento) | 98 |
| 4.1.2.2- | Análise Térmica por Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)..... | 98 |
| 4.1.2.3- | Análise da Degradação Térmica (TGA) | 99 |
| 4.1.2.4- | Análise por Espectroscopia de Infravermelho (FTIR) | 99 |
| 4.2. | Preparo das Fibras Microporosas | 99 |
| 4.3 – | Preparo das Fibras Compostas | 104 |
| 4.3.1- | Planejamento Experimental | 104 |

| | | |
|----------|--|-----|
| 4.3.2- | Aprimoramento das Condições de Cobrimento | 106 |
| 4.4- | Caracterização das Fibras Compostas | 106 |
| 4.4.1- | Propriedades de Transporte | 107 |
| 4.4.2- | Morfologia (MEV) | 109 |
| 4.5 - | Teste de Resistência ao Transporte dos Suportes Microporosos ao Tratamento Térmico | 110 |
| 4.6- | Teste de Resistência ao Cloro Livre | 111 |
| 5. | Resultados e Discussão..... | 112 |
| 5.1- | Estudo da Reticulação do PVA..... | 112 |
| 5.1.1- | Teste Sorção (Grau de Inchamento)..... | 113 |
| 5.1.2- | Análises Térmicas por Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) | 116 |
| 5.1.3- | Análise da Degradação Térmica (TGA)..... | 119 |
| 5.1.4- | Espectroscopia de Infravermelho (FTIR) | 124 |
| 5.2- | Preparo e Caracterização das Fibras Microporosas | 129 |
| 5.2.1- | Preparo do suporte poroso de PES | 130 |
| 5.2.2- | Recobrimento das Fibras Ocas de PES | 131 |
| 5.2.3- | Recobrimento do Suporte Poroso de PEI | 141 |
| 5.2.3.1- | PEI/PVA Reticulado com Ácido Oxálico..... | 145 |
| 5.3- | Teste de Resistência das Membranas Compostas a Oxidantes..... | 150 |
| 5.3.1- | Fibra Oca Composta - FO1 | 151 |
| 5.3.2- | Fibra Oca Composta - FO2..... | 155 |
| 5.3.3- | Fibra Oca Composta - FO3..... | 157 |
| 5.3.4- | Fibra Oca Composta - FO4..... | 158 |
| 6. | Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros | 172 |
| 6.1- | Conclusões..... | 172 |
| 6.1.1- | Estudo da Reticulação do PVA..... | 172 |
| 6.1.2- | Preparo e Caracterização das Fibras Compostas..... | 173 |
| 6.1.3- | Teste de Resistência a Agentes Oxidantes..... | 175 |
| 6.2- | Sugestões para Trabalhos Futuros | 176 |
| | Bibliografia..... | 178 |
| | Anexo A: Planejamento de Experimentos | 191 |
| A.1- | Preparo e caracterização das Membranas Compostas..... | 191 |
| A.2 - | Estimação de Parâmetros..... | 192 |
| A.2.1- | Permeabilidade | 193 |
| A.2.2- | Rejeição salina | 195 |
| A.3- | Conclusões..... | 197 |

1. Introdução

A água, o líquido mais abundante da superfície terrestre, tem sido tratada com descaso ao longo das últimas décadas, sendo poluída de forma indiscriminada pelas indústrias e pelo crescente aumento da população. Este fato, associado ao crescente aumento das áreas desmatadas, leva à previsão de escassez mundial de água potável. Segundo o relatório das Nações Unidas sobre o desenvolvimento dos recursos hídricos no Mundo, gestões equivocadas, recursos limitados e mudanças climáticas têm trazido sérios problemas com relação à água: um quinto da população do planeta não possui acesso à água potável e 40% não dispõe de condições sanitárias básicas.

A utilização dos recursos hídricos tem suscitado diversas discussões tanto devido à crescente demanda como pela preocupação com sua possível escassez. Mais de um bilhão de pessoas vivem sem acesso a água potável de fontes confiáveis. Mais de dois bilhões vivem em áreas com escassez de água. Acredita-se que em 2025 esse número chegue a três bilhões e meio de pessoas. A escassez de água, que não ocorre somente em regiões áridas, pode ser caracterizada como um desencontro entre a água fornecida e a demanda de água: a poluição e a exploração de aquíferos de águas subterrâneas e águas superficiais têm levado ao decréscimo da quantidade e qualidade das fontes de águas naturais disponíveis em muitas regiões (FRITZMANN *et al.*, 2007).

Neste sentido, o setor industrial tem buscado soluções tecnológicas que possibilitem a racionalização do uso da água, assim como o desenvolvimento de formas mais eficientes para o tratamento de seus efluentes. Um melhor tratamento dos efluentes industriais, empregando processos avançados de separação, reduz o impacto que estes ocasionam ao meio ambiente e possibilitam, inclusive, seu reuso parcial, integrando-o novamente ao processo industrial.

Associado a isto, com o surgimento de normas mais rígidas para o controle de despejos em águas superficiais e, em alguns países, a cobrança pela água captada de

rios, a busca por processos de tratamento de água, visando sua reutilização dentro da indústria, é de grande interesse em todo o mundo.

Estes fatos têm levado ao desenvolvimento de novas técnicas de utilização, tratamento e recuperação dos recursos hídricos. Estes recursos hídricos podem ser águas salobras e água do mar que, através de processos que apresentem eficiência energética, produtividade elevada e simplicidade de operação, podem torná-las adequadas para o consumo humano.

A dessalinização de águas é uma alternativa para fornecer água, que de outra forma, não seria acessível, para irrigação, uso industrial e uso municipal. O mercado de dessalinização tem se expandido ao longo das décadas. O mercado que possui a maior capacidade de dessalinização instalada é a região do Golfo (oriente médio), seguido pelo Mediterrâneo, Américas e Ásia. O Golfo continuará sendo o maior mercado para novas instalações devido ao rápido crescimento populacional e a necessidade de substituição das plantas mais antigas. Uma duplicação da capacidade é esperada até 2015. Os países ao redor do Mar Mediterrâneo apresentarão a maior taxa de crescimento. A Ásia se tornará um mercado com rápido crescimento ao longo dos anos devido a sua enorme população e crescimento econômico, levando a uma demanda de água que não poderá ser satisfeita com fontes de água convencionais. A Figura 1.1 mostra uma previsão da capacidade de dessalinização até 2015 em diferentes regiões (FRITZMANN *et al.*, 2007).

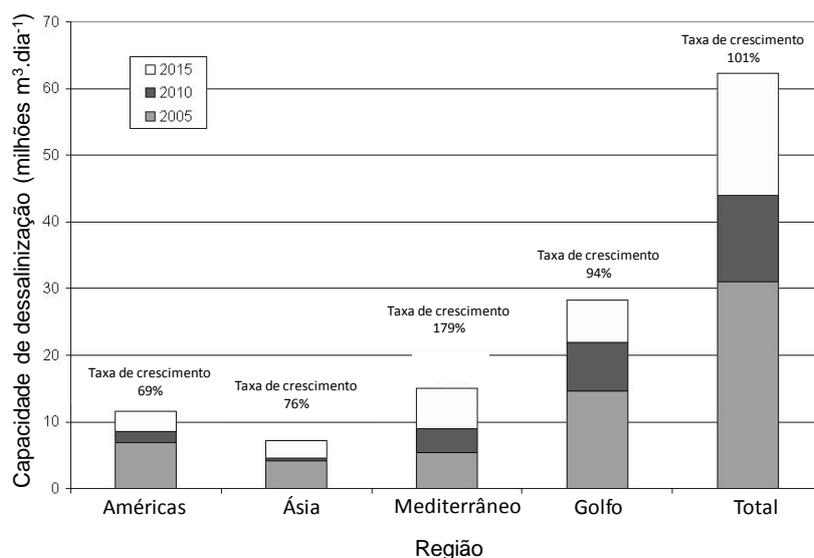


Figura 1.1: Expectativa de crescimento da capacidade de dessalinização ao redor do mundo (FRITZMANN *et al.*, 2007).

A tecnologia de dessalinização pode ser classificada através do seu mecanismo de separação entre dessalinização térmica e por membranas (FRITZMANN *et al.*, 2007).

Neste contexto, os processos de separação por membranas (PSM) vêm ganhando espaço como técnica de separação viável e segura. Estes processos apresentam como principal característica o fato de a maioria das separações ocorrerem sem mudança de fase, sendo energeticamente mais favoráveis aos processos convencionais. Outras vantagens incluem facilidade de operação, a possibilidade de combinação com outros processos e ampliação de escala de produção, pois são sistemas compactos e modulares (MULDER, 1991).

Os PSM podem ser empregados em um vasto número de aplicações em diferentes áreas, tais como nas áreas médicas, biológica, farmacêutica e em indústrias químicas, petroquímicas e de alimentos.

Dentre os PSM, os processos de osmose inversa (OI) e nanofiltração (NF) têm se destacado, sendo progressivamente implementados para o tratamento de águas e reuso de efluentes líquidos. Esses processos, em combinação com processos convencionais de tratamento ou operados isoladamente, possibilitam a retenção de sólidos solúveis, como sais, colóides e componentes orgânicos, gerando um tratado com qualidade adequada para ser utilizado na geração de vapor, em torres de resfriamento, na produção de água para injeção em poços de extração de petróleo, ou mesmo na potabilização da água. Adicionalmente, a OI e NF também podem ser facilmente empregadas na indústria de química fina (separação de moléculas orgânicas) e na recuperação de moléculas com altos valores agregados (fármacos, enzimas e biocatalizadores).

A OI é amplamente utilizada para tratamento e dessalinização de águas, sendo a principal aplicação dos PSM no mercado americano, como se pode ver na Figura 1.2.

O marco para o crescimento industrial e comercial dos PSM foi a partir do desenvolvimento de membranas anisotrópicas de Osmose Inversa (OI) pelos pesquisadores LOEB e SOURIRAJAN (1963), utilizando a técnica de inversão de fases.

Essas membranas apresentaram fluxo 100 vezes maior que qualquer membrana simétrica já desenvolvida até então. As primeiras membranas de OI comercialmente desenvolvidas, introduzida, no mercado na década de 1970 foram membranas de acetato de celulose (AC) (FRITZMANN *et al.*, 2007).

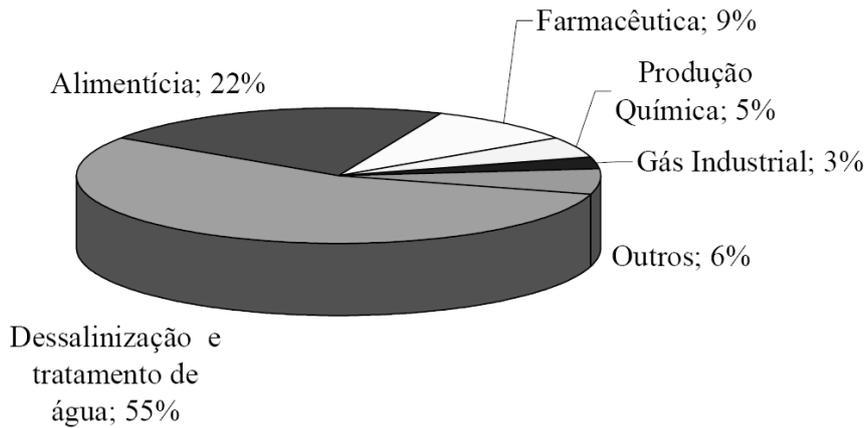


Figura 1.2: Mercado americano de membranas, 2001 (US\$ 1,5 bilhões).

The Freedonia Group Inc., Membrane Technology, September 2002 (ATKINSON, 2002).

Com o desenvolvimento das membranas compostas de poliamida aromática por CADOTTE na década de 70, houve uma substituição gradual das membranas de AC de LOEB e SOURIRAJAN. As membranas compostas possuem inúmeras vantagens frente às anisotrópicas integrais. Atualmente, o mercado de membranas de OI utiliza quase que exclusivamente membranas compostas de PA, principalmente na dessalinização da água do mar, devido às suas melhores características de fluxo e rejeição salina. A Tabela 1.1 apresenta as características das membranas de PA comparadas com as de AC ao longo do tempo e mostra que as membranas de PA dominam completamente o mercado da dessalinização de águas do mar por OI.

Tabela 1.1: Transição entre as membranas de acetato de celulose e poliamida aromática e suas características de fluxo e rejeição ao longo dos anos (MICKOLS, 2008).

| Ano | Poliamida Aromática | | Acetato de Celulose | |
|--------------|---------------------|--------------|---------------------|--------------|
| | Vazão (gpd) | Rejeição (%) | Vazão (gpd) | Rejeição (%) |
| Água salobra | | | | |
| 1990 | 8.000 | 98 | 7.500 | 95 |
| 1998 | 10.000 | 99,2 | 9.000 | 97-98 |
| 2007 | 11.000 | 99,8 | ~10.000 | 99 |
| Água do mar | | | | |
| 1990 | 4.000 | 99,4 | 2.300 | 96 |
| 1998 | 5.500 | 99,5 | 4.000 | 99 |
| 2007 | 7.500-8.000 | 99,8 | - | - |

A OI é o processo de dessalinização que apresenta o menor consumo energético, como pode ser verificado na comparação com alguns processos apresentada na Figura 1.3, sendo utilizada em mais da metade das instalações de dessalinização de água espalhada pelo mundo (CARVALHO, 2005).

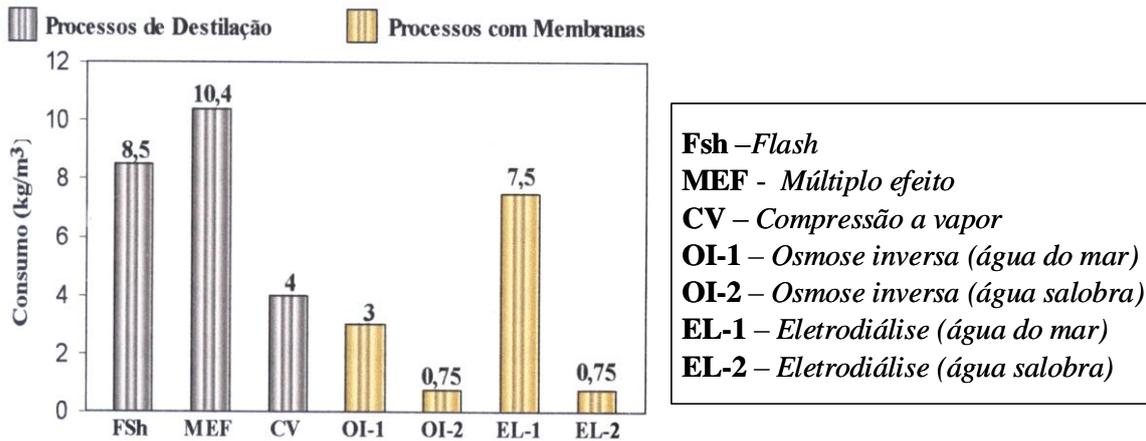


Figura 1.3: Consumo energético (em quilos de óleo combustível por metro cúbico de água purificada) nos diferentes processos de dessalinização de águas (CARVALHO, 2005).

A Figura 1.4 mostra uma ilustração esquemática do custo total dos processos de dessalinização em função da salinidade da alimentação. Para baixas concentrações de íons, a eletrodialise pode oferecer vantagens sobre a OI e é usada nas indústrias química e petroquímica para dessalinizar soluções aquosas diluídas. Porém, na ampla faixa de concentração de sais de 8 a 100 g.L⁻¹, a OI é o processo mais economicamente viável.

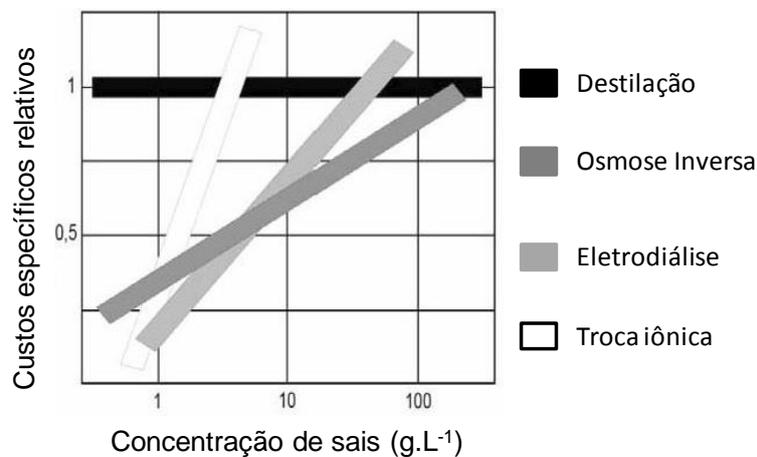


Figura 1.4: Custos específicos relativos da produção de água dos diferentes processos de dessalinização (FRITZMANN *et al.*, 2007).

A Figura 1.5 mostra o mercado europeu para as diferentes tecnologias de dessalinização de águas. A OI é a opção de dessalinização dominante na Europa, tanto para água do mar (a) como para a água salobra (b), a OI compreende em torno de 75% do mercado de dessalinização (FRITZMANN *et al.*, 2007).

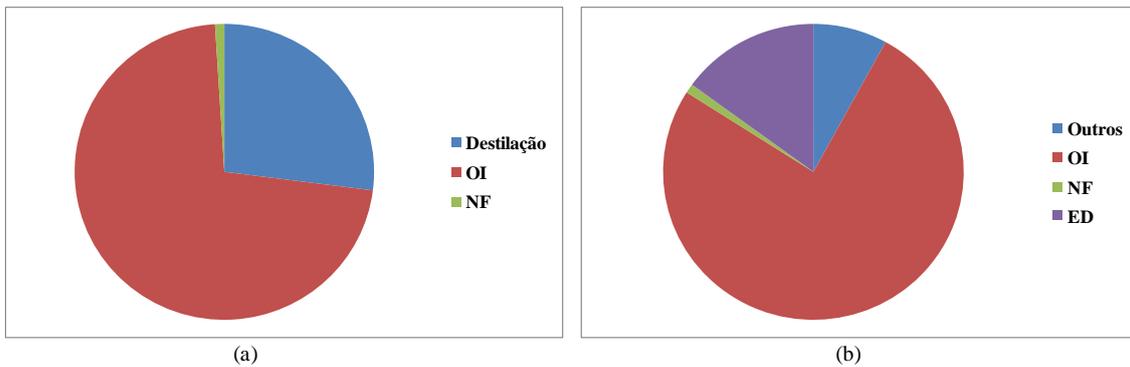


Figura 1.5: Divisão no mercado europeu das diferentes tecnologias de dessalinização para (a) água do mar, (b) água salobra, considerando somente plantas com capacidade acima de $700 \text{ m}^3 \cdot \text{dia}^{-1}$ (adaptada de FRITZMANN *et al.*, 2007).

Como processo alternativo a OI no tratamento de água tem-se o processo de Nanofiltração (NF), que opera em pressões mais brandas. As membranas de NF mostram uma rejeição comparável com as de OI para íons multivalentes, acima de 99%, mas diferem principalmente para os íons monovalentes, como o NaCl (MULDER *et al.*, 2005). Membranas de NF foram utilizadas pela primeira vez para produção de água potável no final da década de 80, no tratamento da água com dureza elevada e com alguma cor na Florida, representando atualmente um mercado em expansão. No tratamento da água, a capacidade de separação da NF permite a eliminação de pequenas moléculas orgânicas dissolvidas. Os custos operacionais para a OI são, geralmente, mais elevados devido à necessidade de altas pressões de operação (baixa permeabilidade), bem como requer maiores investimentos. Por outro lado, a passagem parcial de cálcio e bicarbonato através da membrana de NF pode ser uma desvantagem desta técnica em comparação com a OI.

A NF apresenta uma seletividade diferenciada a íons em solução e passou a ser encarada como uma tecnologia econômica e ambientalmente viável para o tratamento de água do mar, águas salobras e efluentes com salinidade variada. A capacidade

diferenciada das membranas de NF torna o processo uma eficiente técnica de separação quando se deseja eliminar de uma corrente, íons multivalentes como é o caso do sulfato.

Na indústria de petróleo, especificamente em processos de recuperação secundária em campos marítimos, há uma grande demanda de água marinha para injeção nos poços. A tecnologia de NF para dessulfatação da água do mar com o objetivo de utilização desta como fluido de injeção representa um importante avanço na área de produção de petróleo (ALVES, 2006). A NF tem sido amplamente empregada principalmente em poços *off shore*, onde a água do mar é a opção viável, até mesmo por fatores lógicos. Nas plataformas de extração da PETROBRAS, por exemplo, se encontram 7 unidades de NF para dessulfatação de água do mar com uma vazão total de água tratada em torno de $8.700 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$.

Isso se deve ao fato de que as membranas de NF são seletivas a íons divalentes e apresentam poros que permitem a passagem de íons menores como os cloretos de sódio e potássio, sendo possível manter a salinidade da água de injeção e desta forma as “argilas de formação” permanecem estáveis e a porosidade da formação é mantida. Além de evitar a precipitação de sulfato nas tubulações (ALVES, 2006).

O mercado de NF está em constante crescimento, devido ao desenvolvimento de novas membranas com alta permeabilidade e rejeição a solutos (LU *et al.*, 2007).

A Tabela 1.2 (CARVALHO, 2005) apresenta diversas aplicações atuais e algumas em potencial dos processos de OI e NF. Os processos vêm também sendo utilizados na recuperação de metais pesados de águas de rejeito, tais como, cromo, cobre, níquel e zinco, na indústria de galvanoplastia.

Dentre as outras aplicações existentes, pode-se destacar ainda a utilização da OI e NF no tratamento de efluentes terciários municipais e industriais (pintura eletrostática, metalização eletrostática, acabamento de fibras têxteis, etc.), nas indústrias de alimentos e de bebidas e na indústria soda-cloro (remoção de sulfetos). A separação dos produtos de reação, a separação de solventes e a recuperação de compostos com alto valor agregado (fármacos, enzimas, biocatalizadores e aminoácidos) podem ser destacadas como as atividades industriais que possuem maior potencial de crescimento no campo de NF (CARVALHO, 2005).

**Tabela 1.2: Aplicações dos processos de Osmose Inversa e Nanofiltração
(CARVALHO, 2005).**

| Atividade | Aplicação |
|--|---|
| Tratamento de água | Dessalinização da água do mar e água salobra, água para Caldeira, água super pura, dessulfatação da água do mar, pré-tratamento de água industrial, etc. |
| Indústria de alimentos | Concentração de suco de frutas, recuperação de aromas, fragrâncias, aromas, pectinas e proteínas, concentração de leite e soro de queijo, recuperação de produtos e insumos, etc. |
| Indústria farmacêutica e médica de uso laboral | Recuperação de produtos da fermentação, estudos bioquímicos e genéticos, fabricação de medicamentos, análises químicas, produção de água pura esterilizada, etc. |
| Indústria de biotecnologia | Separação, concentração e produção de aminoácidos, recuperação de enzimas, produção de antibióticos, etc. |
| Recuperação de substâncias | Processamento de soja, pescado e amido, recuperação de açúcares, metais, tintas e xilose e tratamento de resíduos da desidratação do álcool. |
| Uso hospitalar | Fluido para diálise, compostos farmacêuticos, alimentação de autoclaves, limpeza e lavagem de frascos. |
| Separação óleo-água | Tratamento de águas residuais: da indústria petroquímica do processamento do petróleo, do processamento de gorduras vegetais e animais emulsificadas. |
| Indústria do açúcar | Pré-concentração do caldo de cana limpo e descolorização do açúcar. |
| Catálise Homogênea | Separação de produtos da reação |
| Purificação de metais preciosos | Separação de ouro e de prata, após o tratamento com cianeto de alguns complexos que contém traços desses metais. |
| Tratamento de efluentes | Desnitrificação, desfosforização e dessalinização de efluentes para recuperação, reuso e reciclo. |
| Processamento/tingimento de têxteis | Recuperação de corantes, agentes de superfície e auxiliares das águas residuais. |
| Indústria de couro | Tratamento de efluentes aquosos. |
| Indústria de papel e celulose | Recuperação de lignina. |
| Indústria eletrônica | Produção de água ultrapura para a fabricação de condutores e para lavagem de microcircuitos |
| Indústria automobilística | Reuso de água e recuperação de produtos químicos. |
| Indústria nuclear | Despejo de águas radioativas. |

Mesmo com o mercado nacional e internacional apresentando favoráveis perspectivas ao crescimento do processo de OI e NF, existem, ainda, inúmeras limitações que podem ser superadas com o desenvolvimento de novas gerações de membranas. O aumento da produtividade de água tratada (permeabilidade) mantendo a seletividade das membranas disponíveis no mercado, o aumento da vida útil das membranas, a produção de membranas resistentes aos fenômenos de deposição de sais, colóides e matérias orgânicas, membranas resistentes a oxidantes, membranas que não sejam susceptíveis aos produtos utilizados nos seus procedimentos de limpeza e de regeneração, e membranas que possam ser operadas em uma ampla faixa de pH, em altas temperaturas e/ou em presença de produtos cáusticos continuam sendo objetivos constantemente perseguidos (CARVALHO, 2005, MATSUURA, 2001, ATKINSON, 2002, BAKER, 2004).

1.1- Relevância e Objetivos do Trabalho

No Brasil, face a tradicional característica de importador de tecnologia, as indústrias nacionais que utilizam os processos de OI e NF recorrem a fornecedores da tecnologia, que em sua totalidade consistem de empresas multinacionais ou de revendedores destas, que importam os processos e os equipamentos necessários, e principalmente as membranas. Esta situação cria uma dependência tecnológica, dificultando a utilização dos processos com membranas e criando resistência a sua implementação mais ampla. Adicionalmente, outro problema encontrado é o custo e o tempo envolvidos na aquisição e reposição das membranas. Em busca de uma maior autonomia e, sem dúvida, de uma redução dos custos, o desenvolvimento de tecnologia nacional de produção de membranas sempre foi um sonho. Com isso, processos como a OI e NF ficariam mais acessíveis, viabilizando a implementação intensiva de unidades em diversas aplicações e contribuindo para a sustentabilidade de nosso país (CARVALHO, 2005).

As membranas mais utilizadas nas unidades de OI e NF, dentro e fora do país, são membranas poliméricas compostas, formadas por uma pele densa de poliamida (PA). O uso das poliamidas aromáticas tem vantagens em relação aos outros polímeros devido às suas excelentes características de fluxo de permeado e rejeição salina.

Apesar destas vantagens, a PA, além de importada, é altamente sensível a agentes oxidantes. O cloro, utilizado como oxidante na maior parte das estações de tratamento de água, caso não seja removido, reage com a poliamida, resultando na degradação das cadeias poliméricas. O dano na membrana de PA pode ser severo, resultando em aumento da permeabilidade e decréscimo da seletividade. Essas mudanças no desempenho da membrana a tornam ineficazes para o uso em OI e NF (BAKER, 2004, LIGHT *et al.*, 1987, ADAMS, 1990, SINGH, 1994, SOICE *et al.*, 2004, GLATER *et al.*, 1983, GABELICH *et al.*, 2005, GLATER *et al.*, 1994, KANG *et al.*, 2007).

Desta forma, em sistemas de OI e NF que utilizam membranas de PA é necessário remover completamente o cloro livre da água de alimentação. A total eliminação de cloro livre leva à possibilidade de proliferação de microrganismos no sistema, bem como na superfície da membrana (bioincrustação), além de aumentar os custos de pré-tratamento para remoção do cloro.

Além da sensibilidade a agentes oxidantes, as membranas de PA são susceptíveis à formação de incrustações e bioincrustações por deposição em sua superfície, diminuindo o fluxo permeado e, conseqüentemente, os intervalos de limpeza química.

A obtenção de membranas mais resistentes aos efeitos de incrustações e membranas mais resistentes à degradação por oxidantes se tornou alvo de muitas pesquisas para síntese de membranas de OI e NF, tanto pela modificação na estrutura da PA, como o desenvolvimento de novos materiais e a elaboração de outras técnicas de preparo de membranas compostas (KIM e LEE, 2006, SHANG e PENG, 2008, KANG *et al.*, 2007, SHINTANI *et al.*, 2007, JAYARANI *et al.*, 2000, SOICE *et al.*, 2003, BAKER, 2004). Apesar da maior resistência ao cloro reportada na literatura, a industrialização dessas membranas esbarra na perda das propriedades de transporte quando comparadas às membranas comerciais de PA.

Uma alternativa às membranas de PA foi o desenvolvimento de membranas compostas obtidas por métodos de reticulação não interfaciais, incluindo o método de recobrimento de suportes porosos por uma solução polimérica diluída, utilizando polímeros hidrofílicos, onde a adesão de material orgânico promotor de incrustações é consideravelmente mais baixa.

O poli(álcool vinílico) (PVA), por ser um polímero hidrossolúvel, com baixo potencial a incrustações, biocompatível, quimicamente estável, com habilidade para

formação de filmes densos, facilidade de reticulação com diversos compostos multifuncionais e custo baixo, é um candidato potencial para formação de membranas de OI e NF com maior resistência ao cloro e redução nas incrustações.

Na literatura, são reportados alguns trabalhos que investigam membranas de PVA para OI e NF. Essas membranas apresentam bons resultados de rejeição salina e redução nas incrustações (YEOM *et al.*, 2000, BEZUIDENHOUT *et al.*, 1998, LANG *et al.*, 1996, JIAN e MING, 1987, CHANG, 1982). Entretanto, muitos estudos sobre a etapa do tratamento do PVA ainda devem ser feitos buscando melhorar as propriedades de transporte da membrana, visando o desenvolvimento e otimização de membranas compostas de PVA para OI e NF que possam competir com as membranas comerciais.

Certamente, esforços visando o aprofundamento deste tema podem contribuir de forma expressiva para o desenvolvimento tecnológico de membranas nacionais de OI e NF, utilizando materiais novos e mais resistentes como uma alternativa às membranas de PA, diminuindo os custos e viabilizando cada vez mais o crescimento dos processos de OI e NF no Brasil, principalmente a implantação de unidades de dessalinização nas regiões semi-áridas ou ampliando sua utilização no tratamento e reuso de efluentes.

Além disso, os elementos filtrantes de NF são em quase sua totalidade constituídos de membranas planas na forma espiralada (“spiral wound”), acondicionadas em vasos de pressão. No caso de membranas do tipo fibras ocas, entretanto, a concepção do elemento filtrante é mais simples, dispensando vários dos componentes utilizados para os elementos espirais. A configuração mais empregada para as fibras ocas é similar a um trocador de calor casco-tubo, no qual a alimentação bruta escoar por um lado das fibras (interno ou externo) e o tratado é recolhido pelo outro (CARVALHO, 2005).

As membranas na forma de fibras ocas têm a vantagem de serem auto-suportadas e de possibilitarem a utilização de elevadas densidades de empacotamento (área de membrana/volume do elemento filtrante). A primeira característica simplifica e reduz os custos no processo de construção dos elementos filtrantes. A segunda característica possibilita a confecção de equipamentos mais compactos. Uma vantagem adicional dos permeadores com fibras ocas, proporcionada pela eliminação de diversos pontos de colagem e da presença de materiais diferentes no elemento filtrante, é a ampliação da faixa de temperatura de operação, hoje restrita a 40°C (CARVALHO, 2005).

O Laboratório de Processos de Separação com Membranas e Polímeros (PAM), da Coordenação de Programas de Pós-Graduação em Engenharia (COPPE) da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ) desenvolve pesquisas na área de processos com membranas desde 1968, data de sua criação. Inicialmente, os estudos dedicavam-se ao processo de separação de gases e vapores (HABERT, 1971, NOBREGA, 1971, LEITÃO E SANTOS, 1968). No início da década de 80, iniciaram-se estudos sobre desenvolvimento e aplicação de membranas anisotrópicas planas sintetizadas por inversão de fases, utilizando principalmente o acetato de celulose (CALDEIRA, 1984, LOGAREZZI, 1984). Nos últimos anos, o preparo das membranas na forma de fibra oca vem sendo intensamente estudado, visando o controle das propriedades da membrana através da compreensão dos efeitos das variáveis de síntese, para aplicações em diversos processos como microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração, osmose inversa, etc. (BORGES, 1993, DI LUCCIO, 1997, PEREIRA, 1999, DUARTE, 2003, BERTOLDO, 2005, CARVALHO, 2005). Algumas técnicas de preparo de membranas compostas de OI também vêm sendo utilizadas no PAM. Uma delas é a técnica de recobrimento de fibras microporosas através da imersão em solução polimérica diluída (BORGES, 1993, PEREIRA, 1999, KRONEMBERG, 2000). Dentre os métodos de preparo de membranas compostas em duas etapas, esta técnica é a mais simples.

Neste contexto, o objetivo principal do presente trabalho é o desenvolvimento de membranas compostas de OI e NF a partir da técnica de recobrimento por imersão de fibras microporosas em solução polimérica diluída, utilizando como polímero de recobrimento o PVA.

Como objetivos específicos tem-se:

- 1- Investigar e compreender a relação entre os parâmetros estruturais do PVA reticulado e as propriedades de transporte da membrana composta. Investigar os parâmetros envolvidos na etapa de reticulação do PVA utilizado como camada seletiva de membranas compostas. Os parâmetros analisados foram estrutura do agente reticulante, a temperatura e o tempo de reação, assim como a proporção entre PVA e o reticulante.

- 2- Estabelecer a influência da morfologia do suporte poroso sobre as propriedades de transporte da membrana composta. O efeito do tamanho de

poros superficiais utilizando suportes porosos com morfologias distintas foi investigado. Foram testados dois tipos de suportes porosos.

3- Estudar a influência das variáveis envolvidas no recobrimento das fibras ocas microporosas. Foram avaliadas as influências dos parâmetros envolvidos no procedimento de recobrimento das fibras, tais como número de cobimrnetos, concentração de PVA, etc. sobre as propriedades morfológicas e de transporte da membrana composta obtida.

4- Investigar a estabilidade da camada seletiva de PVA a agentes oxidantes. As membranas formadas foram caracterizadas após serem submetidas à exposição ao cloro livre. Foram avaliadas as possíveis mudanças nas propriedades de transporte da membrana e na estrutura molecular do polímero da camada seletiva.

1.2- Organização da Tese

Este Capítulo inicial apresentou uma introdução geral sobre o assunto, situando o mercado atual dos processos de OI e NF e a necessidade de obtenção de novas membranas poliméricas capazes de superar os desafios ainda encontrados nesses processos.

Capítulo 2 - Fundamentação Teórica, onde são abordados os conceitos fundamentais sobre os processos de Nanofiltração e Osmose Inversa, os conceitos básicos envolvidos em preparação de membranas poliméricas, os mecanismos de degradação propostos das membranas de poliamida e uma revisão da literatura sobre o poli(vinil álcool), suas características e principais aplicações.

Capítulo 3 - Revisão Bibliográfica, onde são citados os principais trabalhos publicados sobre membranas compostas de NF e OI e membranas de PVA.

Capítulo 4 - Metodologia Experimental, que expõe a descrição dos materiais, a metodologia empregada nas análises do estudo da reticulação, a metodologia empregada no desenvolvimento das fibras compostas e as técnicas de caracterização utilizadas.

Capítulo 5 – Resultados e Discussão, onde se apresenta e discutem os resultados obtidos, mostrando as melhores condições de reticulação do PVA, a viabilidade da formação de membranas de NF e OI pela técnica proposta.

Capítulo 6 – Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros, onde são apresentadas as principais conclusões obtidas e as sugestões para trabalhos futuros.

Anexo A – Planejamento Experimental, onde são mostrados os resultados dos experimentos realizados a partir de um planejamento meio fatorial a dois níveis para identificar as variáveis significativas na formação de membranas compostas por recobrimento.

2. Fundamentação Teórica

Neste capítulo, são apresentados os principais conceitos sobre os processos de separação por membranas, com ênfase nos processos de nanofiltração e osmose inversa. Além de abordar os principais mecanismos para degradação de membranas de poliamida, os conceitos básicos envolvidos na preparação de membranas poliméricas, as principais características e aplicações do poli(vinil álcool) também serão tratados. Os conceitos apresentados servirão de base para a compreensão dos demais capítulos do trabalho.

2.1- Processos de Separação por Membranas

A partir da década de 1970, em adição aos processos clássicos de separação como destilação, filtração, absorção, troca iônica, centrifugação, extração por solvente, cristalização e outros, surge uma nova classe de processos que utilizam membranas sintéticas como barreira seletiva. As membranas sintéticas surgem como uma tentativa de se imitar as membranas naturais, em particular quanto às suas características únicas de seletividade e permeabilidade. De uma maneira geral, uma membrana é uma barreira que separa duas fases e que restringe total ou parcialmente o transporte de uma ou várias espécies químicas presentes nas fases (HABERT *et al.*, 2006).

Usualmente, são geradas duas correntes, uma denominada “concentrado”, mais rica na espécie menos permeável, e outra, chamada “permeado”, mais diluída em relação a esta mesma espécie, como ilustrado na Figura 2.1.

Os Processos de Separação por Membranas (PSM) representam operações destinadas a separar, concentrar ou purificar substâncias e ampliam a definição de filtração convencional para separações onde os solutos estão dissolvidos na corrente líquida ou gasosa. Os principais PSM compreendem Microfiltração (MF), Ultrafiltração (UF), Nanofiltração (NF), Osmose Inversa (OI), Diálise, Eletrodíálise, Pervaporação e Separação de Gases. HO e SIRKAR, 1992, relatam que tais processos têm sido progressivamente adotados por diferentes indústrias, substituindo os processos de

separação convencionais, sendo inclusive utilizados como meio alternativo para tratamento de efluentes gerados por processos industriais.

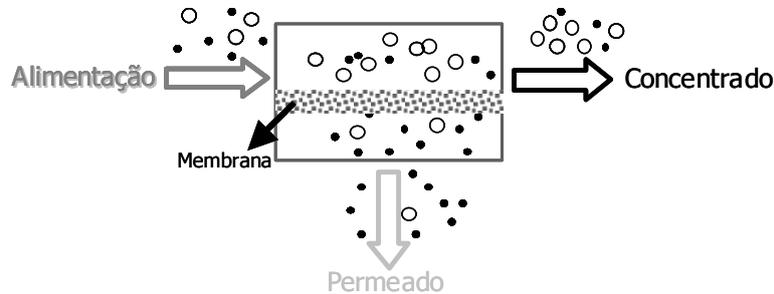


Figura 2.1: Representação esquemática de um sistema de membranas.

Os PSM se destacam devido a um baixo consumo energético e podem ser empregados na separação de substâncias termolábeis, muito comuns em sistemas de interesse biomédico, farmacêutico e alimentício, como na concentração de sucos, onde o uso de processos térmicos pode alterar as propriedades organolépticas do produto final. Outras vantagens destes processos são a simplicidade de operação, os equipamentos compactos, a facilidade de acoplá-los com outros processos, e uma conveniente acomodação de aumentos de escala de produção. As principais desvantagens destes processos são relacionadas à redução do fluxo de permeado que as membranas podem sofrer com o tempo (devido a incrustações) e as limitações de temperatura e resistência química que reduzem sua vida útil (HABERT *et al.*, 2005).

Na Figura 2.2 são apresentadas as faixas de atuação dos PSM, bem como sua comparação com alguns processos clássicos de separação.

Os PSM são geralmente diferenciados pela força motriz utilizada no transporte dos componentes através da membrana. Dependendo do processo, o potencial eletroquímico pode ser simplificado para as principais forças envolvidas, ou seja, gradiente de pressão, concentração, temperatura ou elétrico.

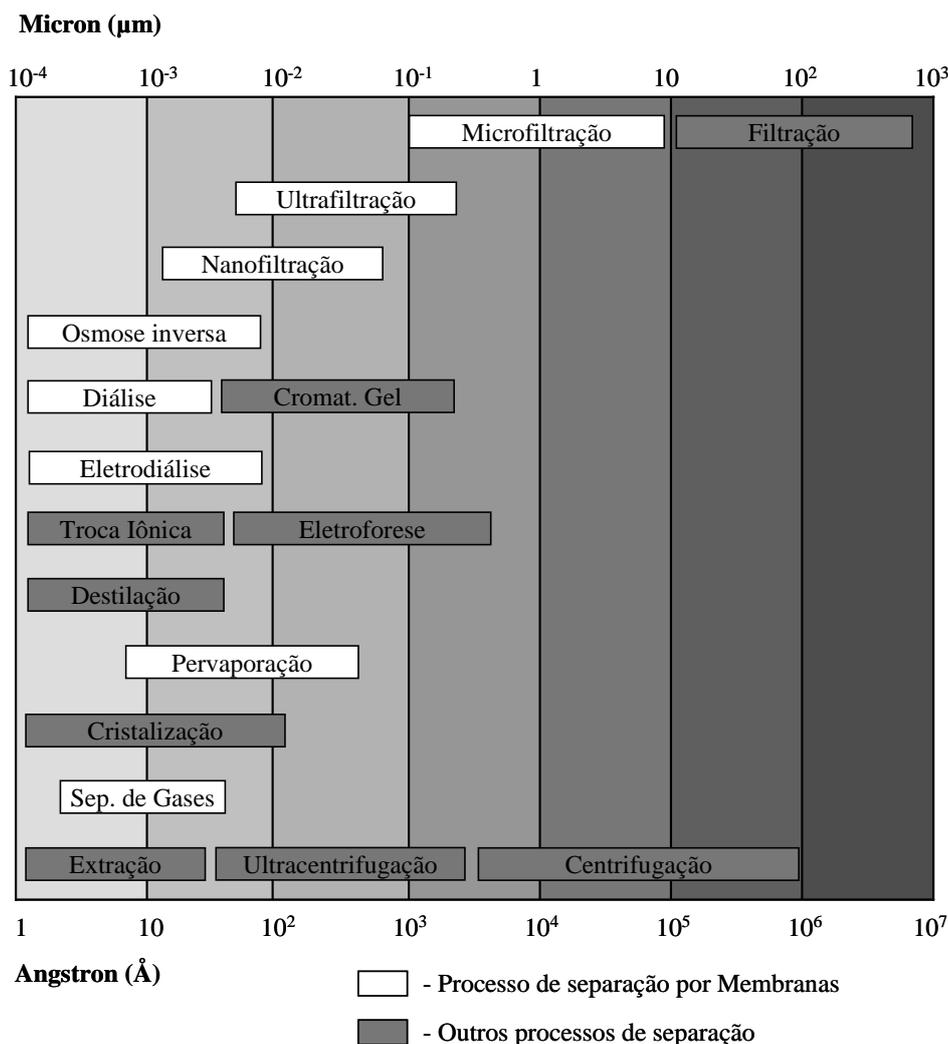


Figura 2.2: Faixas de aplicação dos principais PSM e dos processos clássicos de separação em função dos tamanhos das espécies dissolvidas/dispersas a recuperar (HABERT *et al.*, 1997).

2.2- Morfologia das Membranas

Em função das aplicações a que se destinam, as membranas apresentam diferentes morfologias. De um modo geral, as membranas são classificadas em porosas ou densas. As membranas porosas possuem poros superficiais de tamanhos variados, dependendo do processo ao qual se destinam. As membranas classificadas como densas não possuem poros e a permeação dos componentes ocorre através de espaços intermoleculares na matriz do material que constitui a membrana. Além disso, a membrana pode ser líquida, emulsionada ou na forma de um gel.

Segundo MULDER, 1996, a morfologia da membrana determina o mecanismo de separação e, portanto, sua aplicação. As membranas podem ser divididas em isotrópicas ou anisotrópicas. As duas classes podem ser subdivididas, como mostra a Figura 2.3.

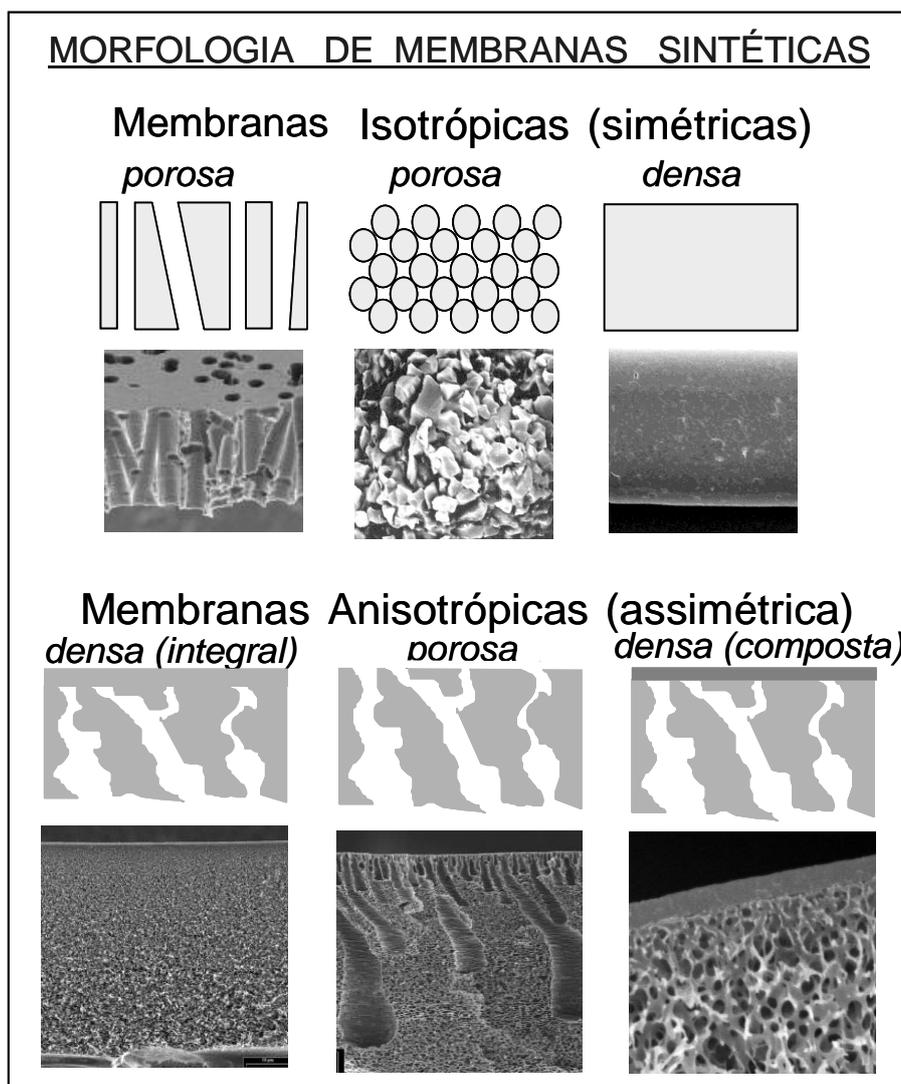


Figura 2.3: Representação esquemática e fotomicrografias ilustrativas das principais morfologias encontradas nas seções transversais de membranas sintéticas (HABERT *et al.*, 1997).

As membranas anisotrópicas consistem de uma camada seletiva superior fina (denominada “pele”), densa ou com poros muito pequenos, suportada por um substrato poroso. A pele é responsável pela seletividade da membrana e o substrato tem a função de proporcionar resistência mecânica à pele e oferecer pouca resistência ao transporte através da membrana. Quando a pele e o substrato são formados do mesmo material, a

membrana é dita anisotrópica integral, caso contrário, classifica-se de anisotrópica composta.

2.3- Materiais das Membranas

As membranas sintéticas mais antigas eram baseadas em celulose e seus derivados. Atualmente, vários materiais são utilizados na fabricação das membranas, tais como: metais, cerâmicas, polímeros, sólidos heterogêneos como a mistura de polímeros e vidros. Além disso, podem ser naturais ou sintéticas, neutras ou carregadas. As membranas cerâmicas são utilizadas em aplicações especiais, pois resistem a altas temperaturas. As membranas líquidas são muito estudadas, utilizadas na forma emulsificada ou imobilizadas, mas sua aplicação industrial ainda é muito restrita. As membranas poliméricas são as mais utilizadas tanto pelo baixo custo para sua produção, com por possibilitarem variedade das propriedades físico-químicas dos precursores poliméricos, além de permitirem grande flexibilidade no controle de sua morfologia, possibilitando controlar e aperfeiçoar suas propriedades de transporte.

2.4- Processos que Utilizam o Gradiente de Pressão como Força Motriz

Os PSM que utilizam gradiente de pressão como força motriz têm sido utilizados para concentrar, fracionar e purificar soluções diluídas, em particular soluções aquosas. Em função da natureza e do tipo de solutos e da presença ou não de partículas em suspensão, membranas com diferentes tamanhos e distribuição de poros ou mesmo densas são empregadas, caracterizando os processos conhecidos como Microfiltração (MF), Ultrafiltração (UF) e Osmose Inversa (OI). A literatura utiliza também o termo Hiperfiltração (HF) como uma alternativa para a OI. A Nanofiltração (NF) é um nome de utilização mais recente, e define um processo com membranas situando-se entre o limite superior da OI e o limite inferior da UF (HABERT *et al.*, 2006).

Embora nenhuma grande diferença exista entre os processos, na prática a morfologia das membranas, os materiais retidos e as condições de operação são em geral bastante diferentes (Tabela 2.1) (CARVALHO, 2005, HABERT *et al.*, 1997).

Tabela 2.1: Principais diferenças entre os processos comerciais com membranas que utilizam o gradiente de pressão como força motriz (HABERT et al., 1997).

| Processo | Força Motriz ($\Delta p - \Delta \pi$) | Diâmetro de Poros das Membranas (μm) | Material Retido | Material que Permeia |
|---------------------|--|---|---|---|
| Microfiltração (MF) | 0,5-2 bar | 0,09 - 10 | Material em suspensão, bactérias ($\text{MM}^* > 500 \text{ Da}$) | Água e sólidos dissolvidos |
| Ultrafiltração (UF) | 1-7 bar | 0,004 – 0,01 | Colóides, macromoléculas $\text{MM} > 2000 \text{ Da}$ | Água, sais e moléculas de baixa MM |
| Nanofiltração (NF) | 5-25 bar | 0,001 – 0,005 | Moléculas de MM média (entre 500 e 2000 Da) | Água, sais monovalentes e moléculas de baixa MM |
| Osmose Inversa (OI) | 10-80 bar | < 0,002 | Material solúvel | Água (solvente) |

*MM = Massa molar

A seguir será feita uma descrição dos processos de OI e NF, temas do presente trabalho, com suas definições, aplicações e conceitos básicos.

2.5- Osmose Inversa

Osmose inversa, como o nome já diz, é o processo onde o fenômeno da osmose é invertido pela aplicação de pressão superior à pressão osmótica da solução concentrada em contato com uma membrana semipermeável.

A osmose é um fenômeno que ocorre quando duas soluções com concentrações diferentes são separadas por uma membrana que é permeável ao solvente e praticamente impermeável ao soluto. O solvente permeia a membrana no sentido do meio mais diluído (hipotônico) para o meio mais concentrado (hipertônico) até que o equilíbrio termodinâmico seja atingido (igualdade do potencial químico do solvente em cada fase). Esta situação é ilustrada na Figura 2.4 (a), onde uma solução é inicialmente separada de seu solvente puro por uma membrana semi-permeável. Na Figura 2.4 (b) o equilíbrio termodinâmico é obtido e o desnível entre as colunas de líquido caracteriza a pressão osmótica (π) da solução na temperatura do teste. No caso de duas soluções de

concentrações diferentes, o desnível corresponderá à diferença de pressão osmótica das soluções.

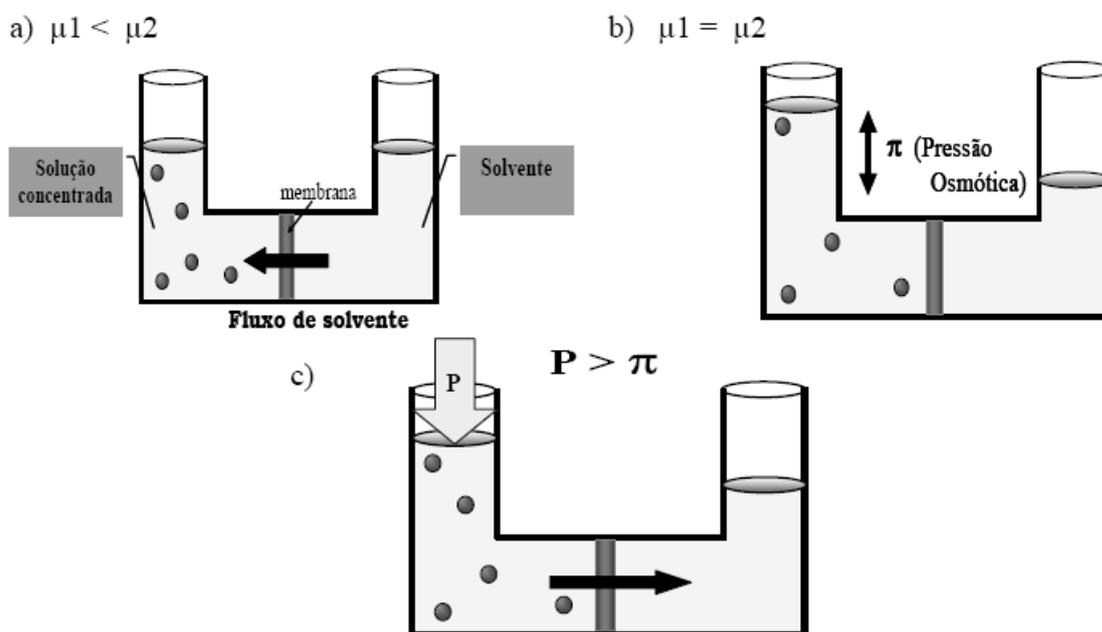


Figura 2.4: O fenômeno osmótico e o processo de Osmose Inversa. a) Condição inicial; b) Equilíbrio osmótico; c) Condição da Osmose inversa.

A Osmose inversa é provocada quando se aplica na solução de maior concentração uma pressão maior que sua pressão osmótica. Neste caso, para se restabelecer o equilíbrio, o solvente é transportado no sentido da solução mais concentrada para a menos concentrada (Figura 2.4 (c)). Inverte-se assim o sentido do escoamento do solvente que ocorreria na osmose, daí a denominação de Osmose Inversa.

De acordo com BYRNE, 1995, a utilização do processo de osmose inversa (OI) para o tratamento de água tem sido intensificada na indústria que requer remoção de solutos dissolvidos, seja para a produção de água altamente purificada ou para o tratamento de efluentes industriais. O processo de OI também é usado para produzir água potável pela dessalinização da água do mar.

O sucesso da tecnologia de OI se dá, principalmente, pela economia e simplicidade de sua operação. Comparada com outras tecnologias de remoção de sais, a OI apresenta baixo custo para aquisição e operação. Não requer gasto de energia para

mudança de fase, como a destilação, nem um grande volume de ácidos e bases fortes, como é necessário para sistemas de troca iônica. O sistema básico de OI usa uma bomba para pressurização e circulação da corrente de alimentação e uma membrana semipermeável. A membrana retém sais e outras impurezas e deixa passar a água, produzindo também uma corrente mais concentrada no lado onde é aplicada a pressão.

No processo de OI, geralmente, o objetivo é purificar ou concentrar soluções que contêm diferentes tipos de solutos, sendo que a membrana apresenta retenção diferenciada para cada soluto. A fim de medir a rejeição global de solutos através da membrana, é necessário que as concentrações de sólidos dissolvidos nas correntes de alimentação e de permeado sejam determinadas. Normalmente, os sólidos dissolvidos de soluções aquosas processadas em OI incluem pequenas quantidades de materiais orgânicos e quantidades consideráveis de sais dissolvidos.

As variáveis de operação importantes para a OI são a vazão de alimentação, a concentração dos solutos dissolvidos, o tipo de soluto, o grau de concentração, a pressão através da membrana, a temperatura, o pH e, caso estejam presentes, a concentração dos sólidos suspensos (HO e SIRKAR, 1992).

Nos processos que utilizam o gradiente de pressão como força motriz, o fluxo de solvente (J) é diretamente proporcional ao próprio gradiente de pressão. Entretanto, no caso de soluções contendo íons dissolvidos, a força motriz real para o fluxo de água através da membrana de OI depende da diferença da pressão aplicada através da membrana e da diferença de pressão osmótica entre a solução concentrada e a solução diluída, conforme descrito através da Equação 2.1 (AMJAD, 1992):

$$J_w = \frac{L_p(\Delta P - \Delta\pi)}{L}$$

Equação 2.1

onde:

J_w = Fluxo de água através da membrana ($\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$),

L_p = permeabilidade hidráulica da membrana ($\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$),

ΔP = diferença de pressão através da membrana (Pa),

$\Delta\pi$ = diferença de pressão osmótica através da membrana (Pa),

L = espessura da membrana (m).

A permeabilidade, L_p , depende das características morfológicas e do material que constitui a membrana, assim como da solução a ser processada e da temperatura de operação (HABERT *et al.*, 2005).

A pressão osmótica é proporcional à concentração da solução e depende das espécies iônicas presentes e da temperatura da solução. No caso particular de soluções diluídas, pode-se utilizar a equação de van't Hoff para o cálculo da pressão osmótica, representada pela Equação 2.2.

$$\pi_i = v_i c_i RT \quad \text{Equação 2.2}$$

Onde:

π_i = pressão osmótica do soluto i (Pa),

v_i = número de íons formados na solução,

c_i = concentração molar do soluto (mol.m^{-3}),

R = constante dos gases ideais ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$),

T = temperatura absoluta (K).

A pressão osmótica é uma propriedade coligativa, logo, depende do número de íons e moléculas presentes na solução. Assim, para uma mesma concentração mássica, a pressão osmótica de soluções contendo solutos com baixa massa molar será maior do que as de soluções de macromoléculas. Por isso, se comparadas com os outros PSM que usam gradiente de pressão como força motriz, as pressões de operação na OI são mais elevadas, da ordem de dezenas de bar.

No caso particular de dessalinização de água do mar, com concentração média de NaCl em torno de 3 % m/m, que foi a primeira grande aplicação da OI, é necessário aplicar uma pressão superior a 2.540 kPa (25,4 bar), que é o valor da pressão osmótica da água do mar. Pressões inferiores a este valor não produzirão um fluxo permeado de água dessalinizada.

O transporte de solutos iônicos através da membrana é proporcional ao gradiente de concentração do soluto através da membrana e independente do gradiente de pressão, como descrito pela Equação 2.3 (AMJAD, 1992).

$$J_s = \frac{K_s \Delta C}{L} \quad \text{Equação 2.3}$$

Onde:

J_S = fluxo de soluto através da membrana ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$),

K_S = permeabilidade do soluto na membrana ($\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$),

ΔC = diferença de concentração de sal através da membrana ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$),

L = espessura da membrana (m).

A permeabilidade do soluto através da membrana depende da capacidade de dissolução no material da membrana (sorção) e da sua difusividade através deste. Essas etapas são fortemente influenciadas pela temperatura.

Segundo MULDER, 1996, a seletividade das membranas de OI e NF, em relação à mistura é, normalmente, expressa em termos de rejeição de soluto pela membrana. O soluto é parcialmente ou completamente retido, enquanto o solvente permeia através da membrana. A rejeição é dada pela Equação 2.4:

$$R = \frac{C_F - C_P}{C_A} = 1 - \frac{C_P}{C_A} \quad \text{Equação 2.4}$$

Onde, R é a rejeição de solutos pela membrana, C_A é a concentração de solutos na alimentação, C_P é a concentração de solutos no permeado

2.6- Nanofiltração

A separação de sais multivalentes e solutos orgânicos de massa molar maior que 500 Dalton caracteriza membranas que possuem seletividades entre OI e UF. O processo que utiliza membranas com essas características de separação é chamado de Nanofiltração (NF). Embora este termo não tenha sido utilizado até a metade dos anos 80, essas membranas já existiam nos anos 60, sendo caracterizadas como OI aberta, OI/UF intermediária, OI seletiva ou UF fechada (LINDER E KEDEM, 2005). Para íons multivalentes, as membranas de NF mostram uma rejeição comparável com as de OI, acima de 99%, mas diferem principalmente para os íons monovalentes como o Na^+ e o Cl^- (MULDER *et al.*, 2005).

A Figura 2.5 mostra esquematicamente a transição entre membranas de OI e UF, com destaque para a região que considera-se como de atuação da NF. Em geral, há uma redução na permeabilidade quando as membranas se tornam mais seletivas, ou seja, a permeabilidade da água através das membranas de UF é maior que a permeabilidade através das membranas de OI (BAKER, 2004).

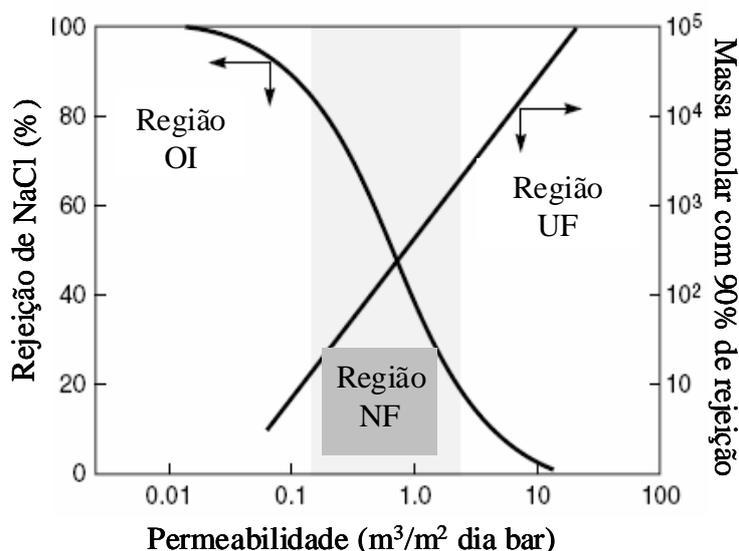


Figura 2.5: Transição esquemática entre membranas de NF, OI e UF (BAKER, 2004).

No início dos anos 1970, acetato de celulose (AC) e outros ésteres celulósicos eram os materiais mais utilizados em membranas de NF, mas sua reduzida estabilidade química e física limitava severamente a aplicação industrial. Após 1975, o desenvolvimento das membranas de NF se concentrou em outros materiais e em outros processos de fabricação, resultando na segunda geração de membranas de NF, baseada em membranas compostas não celulósicas. Na segunda metade dos anos 1980, o aumento na estabilidade, seletividade e fluxo das membranas de NF refletiram no crescimento do número de aplicações. Nesta época, o termo Nanofiltração foi introduzido pela Filmtec para membranas com seletividade a solutos não carregados com diâmetros de aproximadamente 10 Å ou 1 nm (LINDER e KEDEM., 2005).

A rejeição de algumas membranas comerciais de NF comparada com membranas de OI é mostrada na Tabela 2.2.

Tabela 2.2: Rejeição de diversos solutos por membranas comerciais de NF e OI (CADOTTE *et al.*, 1988).

| Solutos | Rejeição | | |
|-------------------|------------|------------|------------|
| | FT-30 (OI) | XP-45 (NF) | XP-20 (NF) |
| NaCl | 99,5 | 50 | 20 |
| MgCl ₂ | >99,5 | 83 | - |
| MgSO ₄ | >99,5 | 97,5 | 85 |
| NaNO ₃ | 90 | <20 | 0 |
| Etileno glicol | 70 | 24 | 11 |
| Glicerol | 96 | 44 | 15 |
| Glicose | 99 | 95 | 60 |
| Sacarose | 100 | 100 | 89 |

Os procedimentos utilizados na preparação de membranas de NF, freqüentemente, resultam na incorporação de grupos iônicos fixos na matriz polimérica. Entretanto, solutos neutros como a lactose, sacarose e rafinose não são afetados pela presença destes grupos e a rejeição da membrana aumenta proporcionalmente ao tamanho do soluto. Atualmente, existem membranas de NF para retenção de solutos neutros entre 150 e 1.500 Dalton. A Figura 2.6 mostra, para duas membranas comerciais, curvas de rejeições típicas para solutos de baixa massa molar (BRUGGEN *et al.*, 1999).

O transporte de solutos iônicos por membranas de NF carregadas, além do tamanho molecular, depende de efeitos de exclusão de cargas, denominada como exclusão de Donnan, ocasionada pelos grupos iônicos fixos na matriz polimérica da membrana.

PETERS *et al.*, 1998 demonstraram os efeitos na rejeição de espécies iônicas que podem ser esperados utilizando membranas de NF neutras, carregadas positivamente e carregadas negativamente (BAKER, 2004). A Figura 2.7 mostra alguns dos resultados relatados pelos autores.

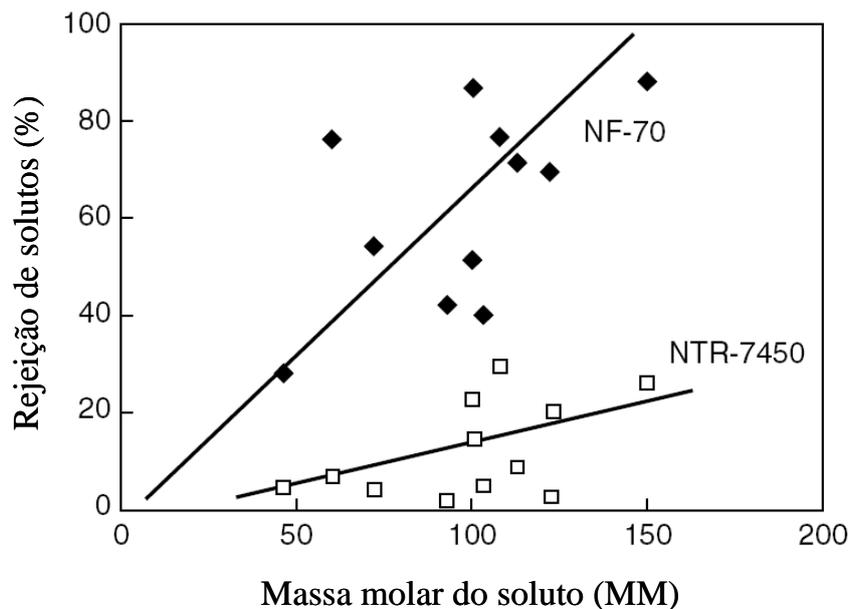


Figura 2.6: Rejeição de solutos neutros por dois tipos de membranas comerciais de NF (BRUGGEN *et al.*, 1999).

As membranas neutras rejeitam os sais em proporção ao tamanho molecular (raio iônico), ou seja: $\text{Na}_2\text{SO}_4 > \text{CaCl}_2 > \text{NaCl}$. As membranas aniônicas têm grupos positivos anexados à cadeia polimérica, estas cargas positivas repelem os cátions, particularmente os divalentes, como o Ca^{2+} , enquanto atraem ânions negativos, principalmente os divalentes, como o SO_4^{2-} . A ordem da rejeição de sais resultante é: $\text{CaCl}_2 > \text{NaCl} > \text{Na}_2\text{SO}_4$. As membranas de Nanofiltração catiônicas têm grupos negativos anexados à cadeia polimérica, estas cargas negativas repelem os ânions e atraem os cátions, ficando a rejeição de sais na seguinte ordem: $\text{Na}_2\text{SO}_4 > \text{NaCl} > \text{CaCl}_2$ (BAKER, 2004).

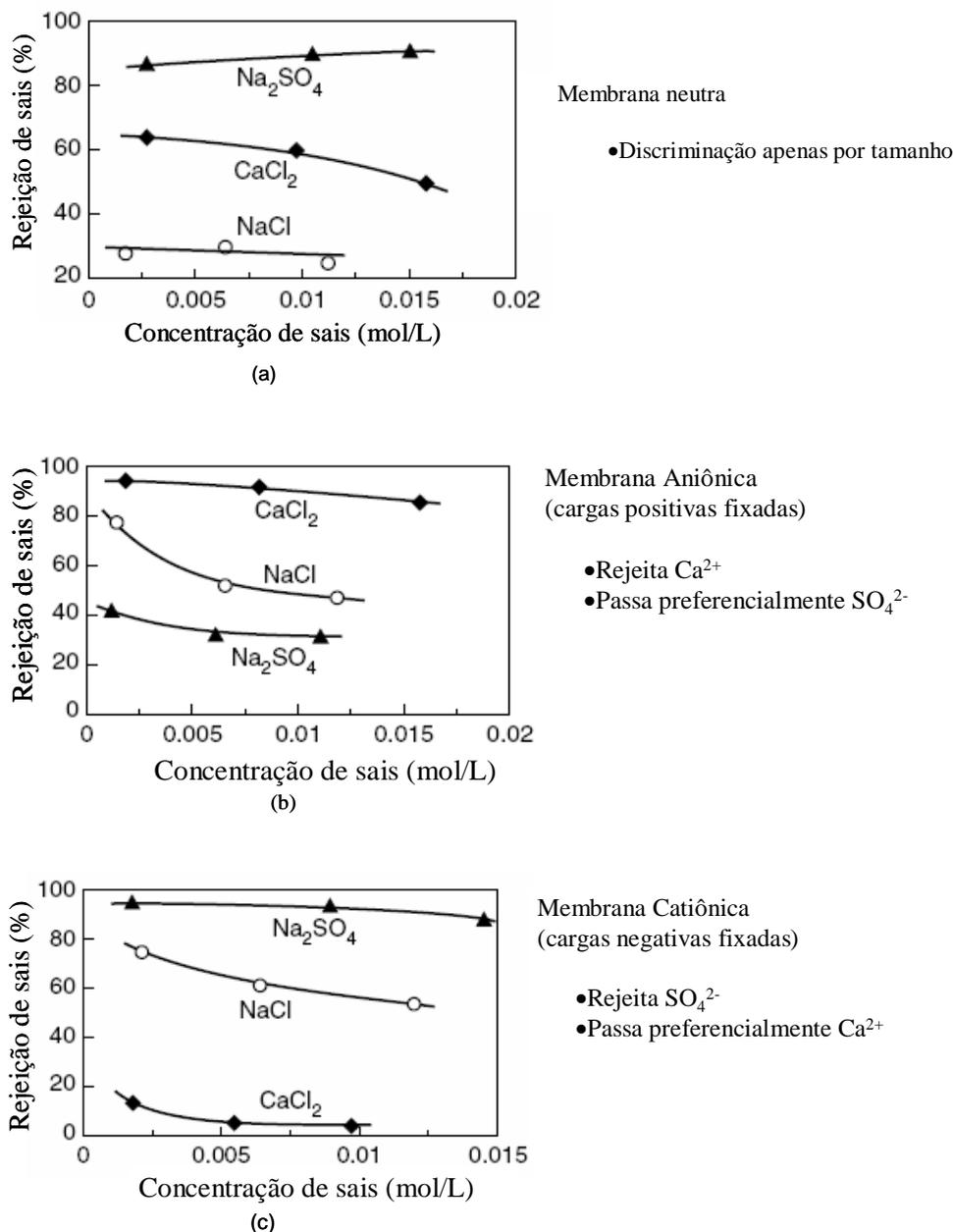


Figura 2.7: Rejeição de sais para membranas neutras (a), aniônicas (b) e catiônicas (c), mostrando o efeito da exclusão de Donnan e o efeito do tamanho dos solutos (PETERSEN et al., 1998).

2.6.1- Modelos de Transporte

As membranas de UF rejeitam macrosolutos, mas deixam passar íons dissolvidos, caracterizando o mecanismo convectivo. Por outro lado, as membranas de OI rejeitam íons tão pequenos quanto o sódio, caracterizando o mecanismo de sorção-difusão. As membranas de NF possuem poros com dimensões na faixa de nanômetros, na qual se acredita que ocorra uma transição entre os mecanismos de transporte por

sorção-difusão e convecção através dos poros com presença de efeitos eletrocinéticos. Estas membranas apresentam rejeição a íons divalentes e a maioria dos solutos orgânicos, mas baixas rejeições para íons monovalentes, na faixa de 20-70% (BAKER, 2004).

Os dois modelos usados para descrever o mecanismo de permeação estão ilustrados na Figura 2.8. No modelo de sorção-difusão, o permeante dissolve no material da membrana e então difunde através da membrana devido à presença de um gradiente de concentração. A separação ocorre por causa da diferença nas solubilidades e mobilidades dos permeantes no material da membrana. Quando o transporte ocorre por convecção através dos poros, os permeantes são transportados devido ao gradiente de pressão através dos poros e a separação ocorre devido à exclusão por tamanho e à carga dos permeantes em relação aos poros da membrana.

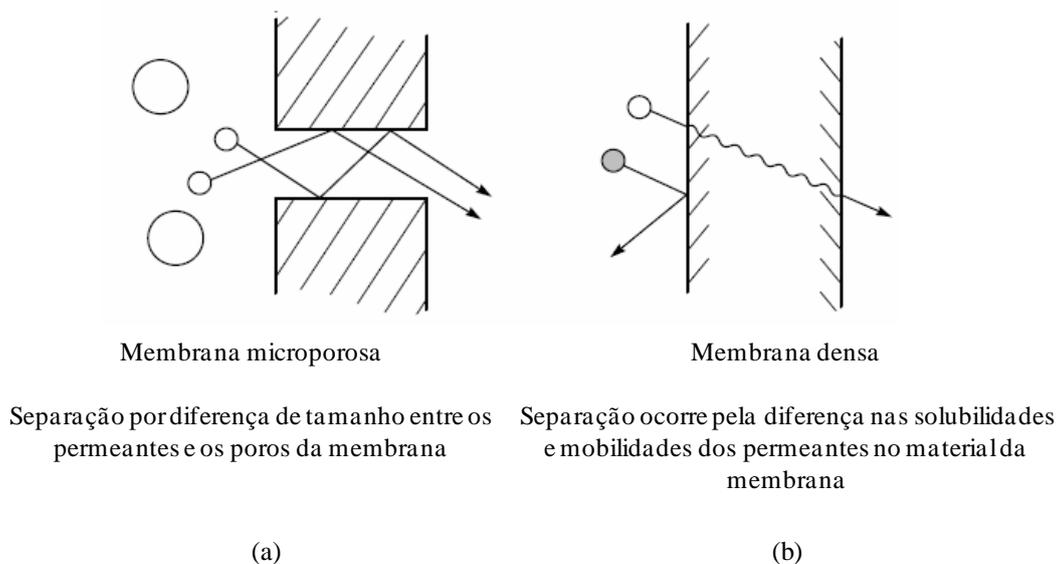


Figura 2.8: Representação esquemática dos mecanismos que descrevem o transporte através da membrana, (a) transporte por fluxo convectivo através de poros, (b) mecanismo de solução-difusão (BAKER, 2004).

Segundo HO e SIRKAR (HO e SIRKAR, 1992), o modelo sorção-difusão originalmente desenvolvido por LONSDALE, MERTEN e RILEY, 1965, admite que ocorra dissolução, tanto do solvente como do soluto, na camada superficial densa da membrana de OI, com posterior difusão através da mesma devido ao gradiente de potencial químico de cada espécie. Este gradiente é o resultado da diferença de

concentração e pressão através da membrana. As diferenças de solubilidade e difusividade do soluto e do solvente na membrana são importantes neste modelo, já que estas diferenças influenciam fortemente o fluxo através da membrana e sua seletividade.

Na situação em que predomina o mecanismo de sorção-difusão, o transporte na fase polimérica pode ser descrito pela lei de Fick, ocorrendo a difusão dos permeantes através dos espaços (volume livre) existentes entre as cadeias do polímero, intensificados pelo movimento térmico dos segmentos das cadeias poliméricas. A variação da distribuição de tamanho destes elementos de volume ocorre na mesma escala de tempo que os permeantes se movimentam através da membrana. Por outro lado, para uma membrana na qual o transporte através dos poros é predominantemente convectivo, a lei de Darcy pode ser utilizada. Neste caso, os volumes associados aos poros são grandes o suficiente para não apresentar variação temporal. Como uma regra, a transição entre volumes livres transientes (sorção-difusão) e poros permanentes (convecção) está na faixa de 5-10Å (BAKER, 2004).

O diâmetro médio dos poros em uma membrana é difícil medir diretamente e muitas vezes é deduzido a partir do tamanho das moléculas que permeiam e daquelas que são excluídas pela membrana ou por outras técnicas indiretas. A Figura 2.9 ilustra a classificação das membranas porosas e densas de acordo com o mecanismo de transporte predominante, morfologia e processo (BAKER, 2004).

No processo de NF, em algumas situações, a exclusão por tamanho ou cargas não são os fatores determinantes e os efeitos relacionados a solubilidade no material polimérico também podem contribuir para a eficiência de separação. A Tabela 2.3 mostra a rejeição por uma membrana de NF de poli(éter sulfona sulfonada) a quatro pesticidas com massas molares similares (MULDER *et al.*, 2005).

Os resultados claramente mostram que a massa molar não é um bom parâmetro para caracterizar membranas poliméricas de NF. Os efeitos do tamanho e da forma das moléculas contribuem, mas a solubilidade na matriz polimérica ou os aspectos de interação com o polímero também são importantes e podem ser dominantes, como visto através do caráter hidrofóbico dos pesticidas. O pesticida Tricyclazole é o mais hidrofóbico e mostra a menor rejeição (MULDER *et al.*, 2005).

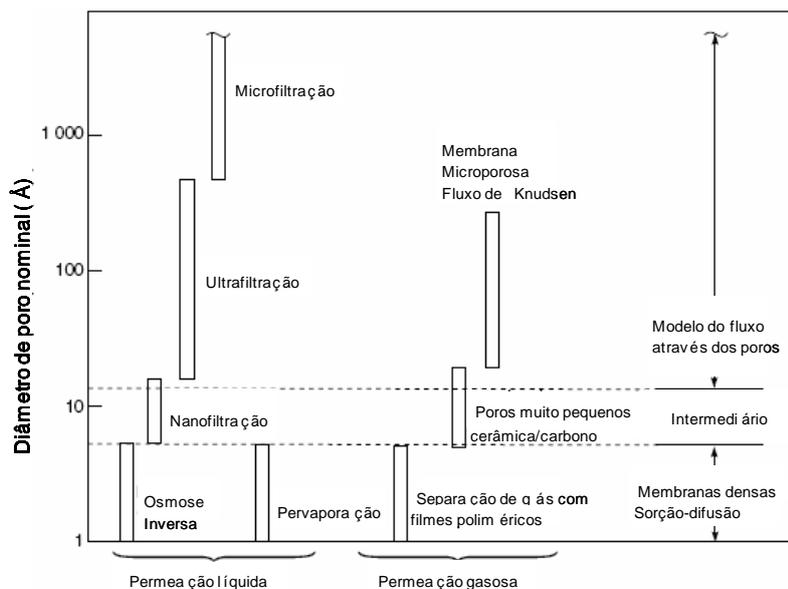


Figura 2.9: Classificação de membranas de acordo com o mecanismo de transporte, morfologia e processo (BAKER, 2004).

Tabela 2.3: Rejeição de uma membrana de NF (Denko Co Ltd.) a pesticidas (MULDER, 2005).

| Pesticida | MM (g/mol) | R(%) |
|--------------|------------|------|
| Tricyclazole | 189,2 | 17,0 |
| Fenobucarb | 207,3 | 14,6 |
| Carbaryl | 201,2 | 23,2 |
| Chloroneb | 207,1 | 98,6 |

2.7- Incrustações

O desempenho de um sistema de OI e NF, bem como sua manutenção, são influenciados diretamente pelas características da água de alimentação, que afeta a qualidade e quantidade do permeado produzido.

Essencialmente, duas classes de substâncias contidas na água de alimentação podem afetar a membrana: substâncias que podem causar danos químicos e degradar a membrana e substâncias que podem precipitar ou depositar na superfície da membrana. A Figura 2.10 apresenta as principais substâncias que podem causar danos às membranas (RAUTENBACH e ALBRECHT, 1989, FRITZMANN, 2007).

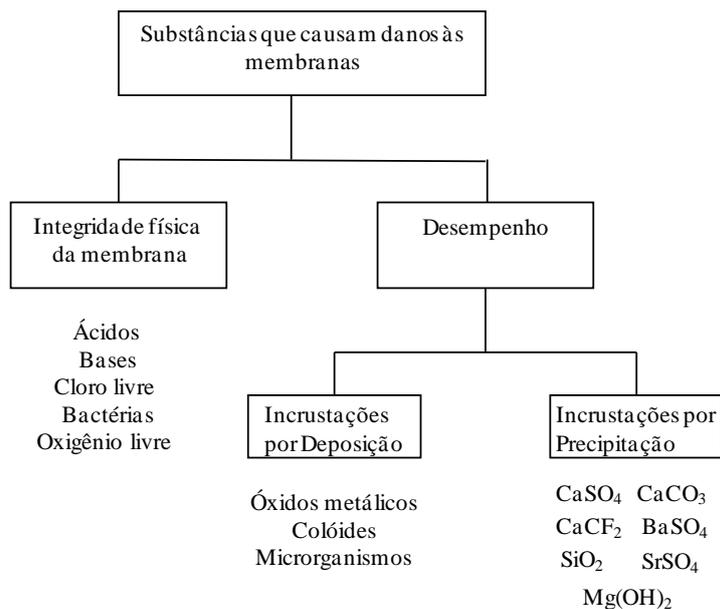


Figura 2.10: Substâncias que causam danos às membranas.

Em contraste com as substâncias que degradam a membrana, as quais são específicas para o tipo de material utilizado na fabricação de cada membrana, as substâncias que tendem a precipitar ou depositar na superfície da membrana, formando incrustações, afetam todos os tipos de membranas.

Considerando esses aspectos, a análise físico-química da alimentação torna-se de fundamental importância. As principais análises qualitativas são: turbidez, cor, odor e gosto, enquanto que as análises quantitativas buscam determinar a composição do material solúvel, pH, quantificar o teor do material em suspensão, bem como, identificar presença de material orgânico e biológico. Os principais parâmetros físico-químicos para análise da água de alimentação estão mostrados na Tabela 2.4 (RAUTENBACH e ALBRECHT, 1989 FRITZMANN, 2007).

Além da possibilidade de deposição de partículas em suspensão e adsorção de compostos orgânicos, que levam a formação de incrustações e bioincrustações, o fenômeno de polarização de concentração, inerente a todo PSM, limita o desempenho e intensifica a formação das incrustações.

Tabela 2.4: Parâmetros físico-químicos mais importantes para análise da alimentação.

| |
|--|
| Parâmetros |
| <i>Temperaturas máximas e mínimas (°C), pH, Condutividade (µS/cm)</i> |
| Concentração de íons (mg/L): Cátions: Na ⁺ , K ⁺ , Ca ²⁺ , Mg ²⁺ , Ba ²⁺ , NH ₄ ⁺ , Fe ²⁺ , Mn ⁴⁺ , Al ³⁺ , Sr ²⁺ Ânions: Cl ⁻ , F ⁻ , SO ₄ ²⁻ , NO ₃ ⁻ , PO ₄ ³⁻ , HCO ₃ ⁻ , S ²⁻ , CO ₃ ²⁻ |
| Fe total (mg/L) |
| SiO ₂ coloidal (mg/L), SiO ₂ solúvel (mg/L) |
| CO ₂ livre (mg/L), O ₂ livre (mg/L), Cloro livre (mg/L) |
| Sólidos totais dissolvidos, STD (mg/L) |
| Orgânicos (TOC, DBO, DQO) |
| Material biológico (células, endotoxina, etc.) |
| Índice de Densidade de Sedimentos (SDI) |

O fenômeno de polarização de concentração é o aumento de concentração do soluto na interface membrana/solução, decorrente do fluxo convectivo do soluto em direção à superfície da membrana ocasionado pela permeação do solvente. Desta forma, ocorre um aumento da pressão osmótica da solução nas proximidades da membrana, o que diminui a força motriz para a separação e, conseqüentemente, reduz o fluxo do solvente. Este fenômeno é ilustrado esquematicamente na Figura 2.11 para a situação na qual a alimentação escoava tangencialmente à superfície da membrana, no caso de escoamento frontal, este efeito é ainda mais intensificado (HABERT *et al.*, 2005, HO e SIRKAR, 1992).

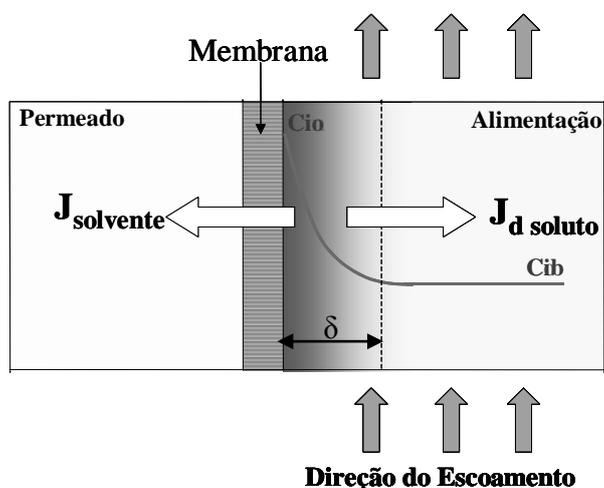


Figura 2.11: Fenômeno de polarização de concentração.

O fenômeno de polarização de concentração é reversível, porém, a sua ocorrência pode dar origem a outros tipos de fenômenos que podem prejudicar irremediavelmente o desempenho do processo: a formação de incrustações. Os possíveis efeitos negativos da polarização por concentração são:

- decréscimo do fluxo de permeado devido ao aumento na pressão osmótica na superfície da membrana;
- aumento da passagem de soluto através da membrana;
- precipitação de soluto se a concentração exceder o limite de solubilidade do sal;
- favorecimento de incrustações por deposição (HO e SIRKAR, 1992).

Os principais problemas operacionais dos PSM são causados por vários tipos de incrustações que podem ser divididas em quatro categorias principais: precipitação de sais, deposição de colóides e sólidos suspensos, microbiana e deposição de compostos orgânicos. Na maioria dos casos, não ocorre um tipo isolado de incrustação na superfície das membranas de plantas industriais de OI e NF (SCHAFER *et al.*, 2005, HABERT *et al.*, 2005).

A formação das incrustações aumenta os custos operacionais, pois gera uma maior demanda de energia (pelo aumento da pressão de operação, devido à diminuição do fluxo de permeado), diminui os intervalos entre as limpezas químicas, aumenta os gastos com produtos químicos e reduz significativamente o tempo de vida útil das membranas. A ocorrência de incrustações é, praticamente, inevitável, entretanto pode ser minimizada pela escolha dos pré-tratamentos adequados, o correto dimensionamento, a escolha das condições de operação e a escolha da membrana utilizada nos processos de OI e NF. A escolha do pré-tratamento é dependente das características da corrente de alimentação (BYRNE, 1995 e HO e SIRKAR, 1992).

A precipitação de sais e de sílica ocorre nos módulos localizados nos últimos estágios de permeação, quando é excedido o limite de solubilidade. Óxidos de metais e colóides podem se depositar na superfície das membranas quando o fluxo de permeado é relativamente alto, intensificando o efeito convectivo e a polarização de concentração. Incrustações orgânicas permanecem pouco compreendidas e é específica das características das moléculas incrustantes. Podem ocorrer nos estágios iniciais de permeação, bem como nos últimos, dependendo do mecanismo dominante. Bioincrustações podem ser encontradas em todos os estágios e nas tubulações (SCHAFER *et al.*, 2005, BYRNE, 1995, RAUTENBACH e ALBRECHT, 1989).

As membranas de NF têm características individuais de incrustações e, em geral, as membranas mais fechadas são menos incrustadas. Se um incrustante é capaz de permear através de uma membrana seu potencial de incrustação é maior. Além das condições de operação, as características da membrana e dos incrustantes determinam a intensidade das incrustações. A carga superficial da membrana, por exemplo, influencia diretamente na possibilidade de deposição de substâncias em sua superfície. Deseja-se que soluto e membrana tenham cargas idênticas para aumentar a repulsão e, portanto, diminuir a probabilidade de deposição. Porém, interações hidrofóbicas entre os incrustantes e as membranas podem se sobrepor às repulsões eletrostáticas (SCHAFER *et al.*, 2005).

Além das incrustações, outro problema encontrado nos processos OI e NF é o limitado tempo de vida útil das membranas devido à ação de produtos químicos, seja na limpeza química, seja na operação. O cloro, produto normalmente usado nas estações de tratamento de água, é altamente prejudicial às membranas comerciais de OI e NF.

2.8- Degradação por Cloro de Poliamidas Aromáticas

A cloração da água visa à desinfecção e prevenção do crescimento de algas e de outros microrganismos, constituindo parte das operações de rotina nas estações de tratamento. Mesmo indústrias que não requerem água potável, muitas vezes, fazem uso do cloro como coadjuvante da coagulação, já que esta substância destrói certos microrganismos que inibem a formação de flocos. Além disso, o cloro oxida a matéria orgânica prejudicial em certos processos industriais e ajuda a manter o sistema relativamente limpo (WHITE, 1972, FILHO, 1980).

Com exceção de algumas membranas de polissulfona, que são utilizadas em aplicações limitadas, todas as membranas comerciais de OI e NF são suscetíveis à degradação por agentes oxidantes, especialmente por cloro livre. Essas membranas expostas à água clorada são suscetíveis a reações químicas que degradam as suas estruturas. De fato, muitos polímeros podem degradar, em contato com o cloro livre, influenciando adversamente suas propriedades e, portanto seu desempenho. A Tabela 2.5 mostra alguns tipos de membranas mais usadas para OI e NF e seus limites de operação quanto à concentração de cloro livre e pH.

Tabela 2.5: Concentração de cloro e faixa de pH aceitáveis para membranas de OI e NF.

| Tipo de Membrana de OI | Concentração de Cloro Aceitável (mg/L) | Faixa de pH Aceitável |
|---|--|-----------------------|
| Acetato de celulose (AC) | 0,3 – 1,0 | 4 – 6 |
| Poliamida (PA) ^a | <0,05 | 4 – 11 |
| Membrana composta (TFC) – não resistente ^b | 0 | 3 – 11 |
| TFC – resistência mínima ^c | 0,05 | 3 – 11 |
| TFC – resistente ao cloro ^d | 1,0 | 3 - 11 |

^aPoliamida linear. ^bPoliamida ou poliuréia. ^cPoliamida aromática. ^dPolissulfona sulfonada.

TFC = Thin film composite (membranas compostas com filme fino).

Membranas de acetato de celulose (AC) são mais resistentes ao contato com agentes oxidantes que as membranas de poliamida (PA). Entretanto, as membranas de PA são as mais utilizadas em função de suas propriedades de transporte superiores as demais membranas.

Membranas compostas com pele densa de poliamidas aromáticas (Figura 2.12) perdem seus desempenhos quando expostas a agentes oxidantes. Entre 500 e 2000 mg.L⁻¹.h a rejeição de sais diminui e o fluxo aumenta. Para medir os efeitos combinados da concentração e do tempo de exposição, utiliza-se o produto da concentração de cloro pelo tempo de exposição (mg. L⁻¹.h).

A sensibilidade das membranas de PA frente a agentes oxidantes tem sido bastante documentada na literatura (LIGHT *et al.*, 1987, ADAMS, 1990, TESSARO, *et al.*, 2005, GLATER *et al.*, 1983, GABELICH *et al.*, 2005, GLATER *et al.*, 1994, KANG *et al.*, 2007, JAYARANI, *et al.*, 2000). Muitos trabalhos têm sido desenvolvidos com o objetivo de prevenir a degradação da membrana de PA por agentes oxidantes (KANG *et al.*, 2007, GLATER *et al.*, 1994, SOICE *et al.*, 2003, TAKEYUKI e HIROKI, 1984, SHINTANI *et al.*, 2007).

Para isso, é necessário o melhor entendimento das mudanças químicas e/ou morfológicas do polímero quando exposto ao cloro, bem como o entendimento do mecanismo de degradação da cadeia polimérica.

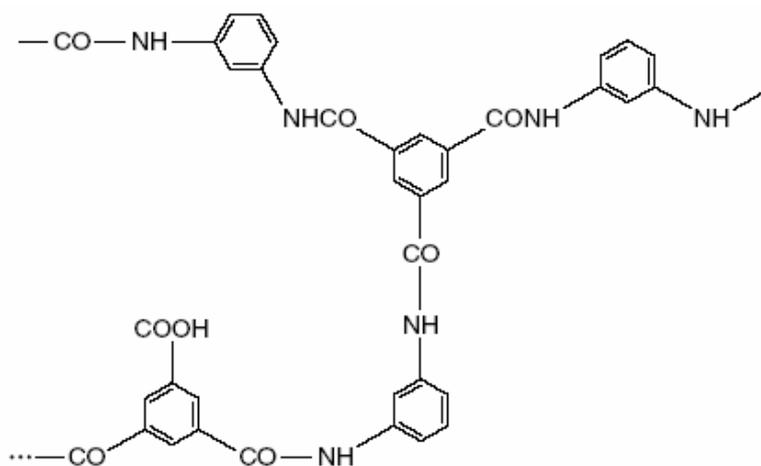


Figura 2.12: Estrutura química da membrana de poliamida aromática desenvolvida por CADOTTE, 1981.

KAWAGUCHI e TAMURA, 1984 (SOICE *et al.*, 2003) informaram que dois processos ocorrem em poliamidas e em compostos modelo de amida sob exposição ao cloro: cloração reversível do grupo N-H e cloração irreversível do anel aromático (Figura 2.13). Alguns autores acreditam que esses dois processos precedem a quebra da cadeia polimérica e a formação de ligações cruzadas intramoleculares (mais comumente na ligação amida).

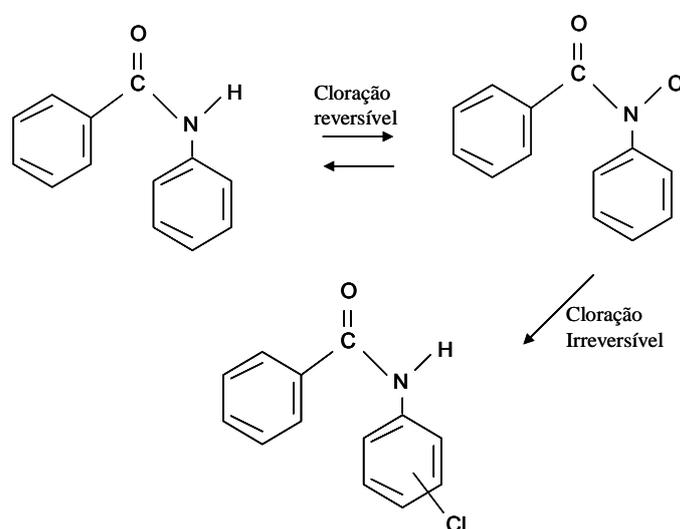


Figura 2.13: Mecanismo proposto para cloração em poliamidas (SOICE *et al.*, 2003).

O mecanismo conhecido como “Rearranjo de Orton” (Figura 2.14 (a)) envolve a cloração inicial do nitrogênio da amida, resultando em N-cloro amida, e então sofre um rearranjo intramolecular. Isto resulta em deformação nas cadeias e alteração no

deslocamento médio das cadeias dentro da estrutura da membrana. O dano na membrana de PA pode ser severo, resultando em aumento da permeabilidade e decréscimo da seletividade (IBORRA et al., 1996).

Porém, este não é o único caminho para a adição do cloro ao anel aromático. Dependendo do pH da solução e da concentração de cloro, a cloração direta do anel aromático pelo cloro também é possível (Figura 2.14 (b)). Porém, em condições normais de cloração, o rearranjo de Orton é o modo dominante de cloração do anel aromático.

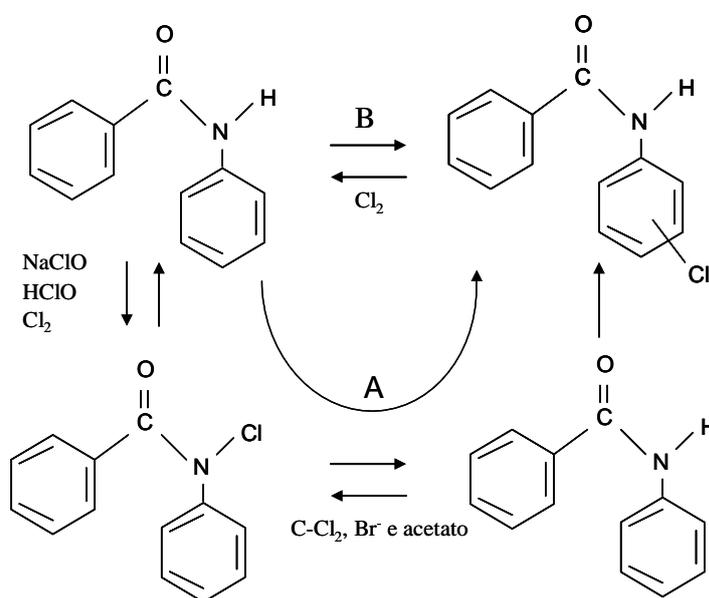


Figura 2.14: Possíveis caminhos para a cloração da poliamida: (A) rearranjo de Orton, (B) Cloração direta do anel aromático por cloro gasoso (IBORRA et al., 1996).

O efeito do cloro nas poliamidas aromáticas é função da estrutura química dos compostos diamina-aromáticos usados na sua síntese. O cloro em solução aquosa reage rapidamente com nitrogênio da amida, resultando na formação de produtos N-cloro. Anéis aromáticos também são suscetíveis à substituição eletrofílica pelo cloro fazendo com que ocorra a cloração do anel. A substituição eletrofílica de um anel aromático ligado ao grupo N-H das amidas é mais vulnerável à reação com o cloro (SOICE *et al.*, 2003, IBORRA *et al.*, 1996)

Vários autores mostraram a importância do grupo funcional N-H para a cloração do anel aromático. Os compostos N-etil acetanilida e acetato de fenila, dois compostos modelo, sem o grupo funcional N-H, não foram atacados pelo cloro. O anel aromático

ligado a uma amida é sensível ao ataque do cloro devido a uma região rica em elétrons (SOICE et al., 2003, SINGH, 1994). A cloração do anel aromático, pelo rearranjo de Orton, é facilitada pela presença do grupo N-H na molécula (Figura 2.14 A).

SOICE et al., 2003, estudaram a cloração de vários compostos modelos e mostraram que a cloração da amida aromática é fortemente dependente do pH. Em pH 4 uma concentração intermediária de cloro (1.000 mg/L) é suficiente para causar a cloração da maioria dos anéis aromáticos, enquanto que na mesma quantidade de cloro, em pH 7 a cloração dos anéis aromáticos foi substancialmente reduzida, cessando em pH 10, mesmo em altas concentrações de cloro. Estes resultados são consistentes com as mudanças observadas nas três espécies no equilíbrio da solução de hipoclorito em diferentes pH. Em pH muito baixo (pH = 1), Cl_2 existe numa concentração de aproximadamente 80%. Em pH 7 a solução contém aproximadamente 80% de HOCl, 20 % de OCl^- e traços de Cl_2 . Em valores de pH acima de 7, a espécie predominante é o OCl^- . Em pH 10, o HOCl existe em concentração menor que 1%. Baseado no potencial de oxidação/redução das espécies presentes em solução de hipoclorito sabe-se que a capacidade de oxidação do Cl_2 é aproximadamente igual ao do HOCl e bem maior que a do OCl^- .

Estes autores sugerem dois mecanismos para a perda do desempenho na membrana. No primeiro, em pH constante, próximo de 7, onde não ocorre hidrólise, a cloração ocorre nos grupos amina. Em seguida, ocorre a cloração da amida e do anel aromático. A quebra da ligação parece não ocorrer facilmente sob essas condições. Acredita-se que as mudanças no desempenho da membrana são causadas pela conversão do filme polimérico de um estado hidrofílico para um estado mais hidrofóbico. As poliamidas podem formar pontes de hidrogênio através dos grupos amina e amida. Entretanto, a exposição desses polímeros ao cloro converte as pontes de hidrogênio dos grupos N-H em pontes de hidrogênio dos grupos N-Cl, que são mais fracas, um processo que se torna irreversível sob condições extensas de cloração. Os autores acreditam que essas mudanças no filme polimérico conduzem à extrusão da água do polímero reticulado, ocorrendo redução do inchamento do polímero e perda de desempenho da membrana. Porém, detalhes das mudanças na morfologia e como essas mudanças levariam a falhas na membrana requerem mais estudos.

O segundo mecanismo considera que as mudanças são dependentes do pH. Se a exposição ao cloro é feita em pH suficientemente baixo para gerar quantidades suficientes de espécies N-cloradas, então subseqüentes mudanças no pH podem levar à

hidrólise e à quebra das ligações das amidas N-cloradas. Como a maioria das reações de cloração observadas experimentalmente ocorrem em pH constante, acredita-se que este não é o mecanismo principal de degradação das membranas.

SOICE *et al.*, 2003 fizeram experimentos com altas concentrações de cloro para examinar a possibilidade de quebra da ligação da amida para justificar a perda de desempenho da membrana. Outros autores (KAWAGUCHI e TAMURA, 1984, AVLONITIS *et al.*, 1992) não conseguiram evidenciar a quebra da cadeia polimérica, gerando alguma controvérsia na literatura.

Outros autores (SOICE *et al.*, 2004) sugerem outros dois mecanismos para a perda de desempenho das membranas de poliamida de OI quando expostas a soluções de cloro. O primeiro envolve falha física em condições de pH constante e o segundo conduz à degradação química do polímero e é dependente do pH.

Esses autores acreditam que a explicação mais simples para a perda do desempenho em pH constante é a separação da pele do suporte de polissulfona. Os experimentos mostraram um decréscimo na flexibilidade do filme polimérico sob exposição ao cloro, entretanto, não mostraram evidência de mudanças morfológicas da membrana. A adesão entre a pele e o suporte poroso parece ser altamente dependente do grau de inchamento e da flexibilidade do filme polimérico. Como estudos anteriores (SOICE *et al.*, 2003) não mostraram evidências de quebra das ligações da amida, e esses autores observaram a perda da pele sob exposição a altas concentrações de cloro, eles admitiram que a pele de poliamida não é sujeita a despolimerização, sugerindo que a exposição ao cloro causa mudanças nas propriedades mecânicas da pele, que pode afetar a adesão com o suporte de polissulfona. Esse fato, associado com a tensão mecânica sob condições de operação, pode induzir fraturas e eventuais perdas de partes da pele, permitindo o aumento do fluxo e da passagem de sais (Figura 2.15).

O segundo mecanismo sugerido pelos autores (SOICE *et al.*, 2004) está de acordo com o sugerido por trabalhos anteriores (SOICE *et al.*, 2003) sobre a dependência do pH na degradação da poliamida. Em pH mais baixo, há a geração de espécies N-cloradas e o posterior aumento do pH, causa a hidrólise dessas espécies. Este mecanismo pode se tornar ativo durante os procedimentos de limpeza química da membrana.

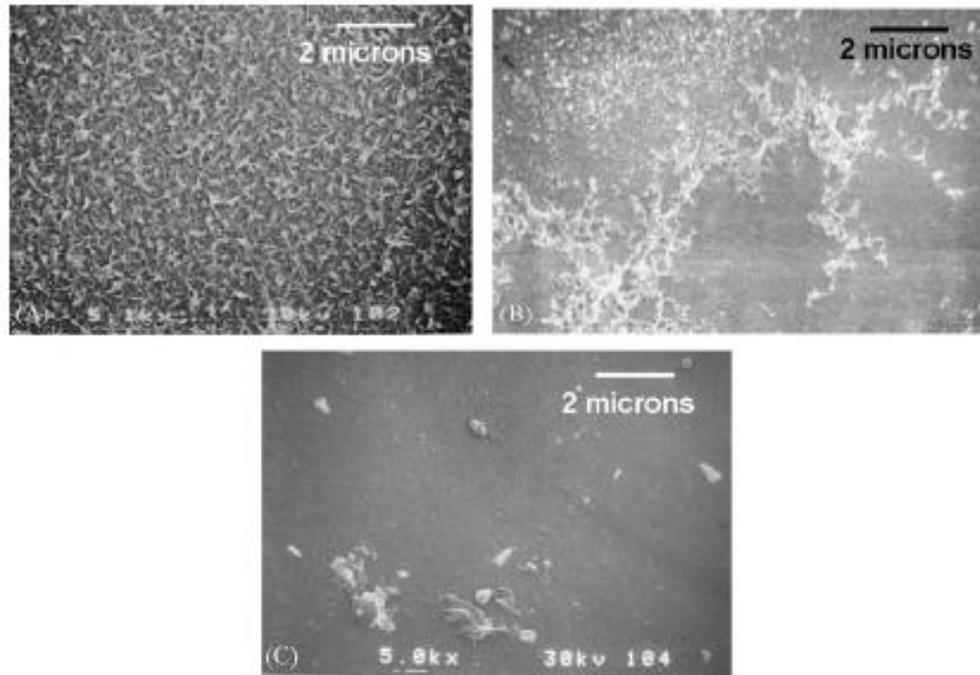


Figura 2.15: Fotomicrografia eletrônica de varredura mostrando os efeitos da exposição ao cloro sobre a superfície de uma membrana de OI comercial. (A) Antes da exposição ao cloro, (B) Após 10.000 (mg/L).h de exposição ao cloro, (C) Após 100.000 (mg/L). h de exposição ao cloro, em pH 7 (SOICE et al., 2004).

Além do pH, as características da água de alimentação também podem interferir na oxidação das membranas de PA pelo cloro livre. A habilidade dos metais de transição tais como ferro, manganês, cobre e zinco de mudar os estados de valência catalisando e aumentando o potencial de oxidação do cloro na superfície de membranas de OI, especialmente membranas de PA, tem sido reportada por alguns autores (BYRNE, 1995, HENLEY, 1996). Quando estes metais estão ao mesmo tempo presentes na superfície da membrana, os elétrons são mais fortemente removidos da estrutura da membrana.

TESSARO *et al.*, 2005 investigaram a degradação das membranas comerciais de PA catalisadas por ferro e alumínio. Muitas indústrias com sistemas de OI usam pré-tratamentos convencionais pré-existent onde a clarificação com sulfato de alumínio ou cloreto férrico, desinfecção (usualmente cloração) e filtro de areia são técnicas comumente empregadas. Os autores observaram que residuais de alumínio e ferro na água de alimentação aumentam o potencial de oxidação do cloro aquoso, ou seja, a taxa de reação entre a poliamida e o cloro aumenta, aumentando o fluxo de permeado e reduzindo a rejeição da camada seletiva. Foi observado também por esses autores que a

taxa de oxidação aumenta com o aumento da concentração de ferro e alumínio. O alumínio apresentou um poder catalisador levemente maior que o ferro.

2.9- Bioincrustações

Devido à necessidade de proteger a membrana de PA da degradação, nos sistemas de OI e NF, tem-se a completa remoção dos agentes oxidantes na etapa de pré-tratamento propiciando a formação de bioincrustações na superfície da membrana. A bioincrustação é, hoje, o maior problema operacional na utilização das membranas de PA podendo acarretar diversas conseqüências ao desempenho do processo. Estima-se que, apenas nos EUA, as bioincrustações custem mais de dez milhões de dólares anualmente, devido à perda de produtividade, à necessidade do uso de um pré-tratamento, ao aumento de custos com manutenção, ao aumento do consumo de energia e à diminuição do tempo de vida útil da membrana (BYRNE, 2002).

Mesmo após décadas de desenvolvimento e operação de sistemas industriais com membranas, as bioincrustações ainda permanecem como a principal razão para o declínio do fluxo de permeado. A Figura 2.16 mostra fotomicrografias da superfície de uma membrana de NF ilustrando a bioincrustação.

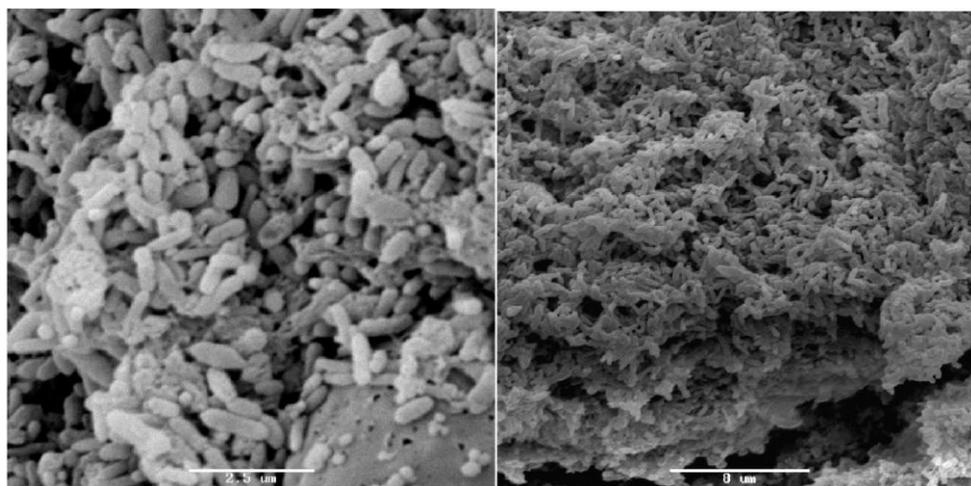


Figura 2.16: Fotomicrografia da superfície de uma membrana de NF após 16 dias de operação. (a) microorganismos e SPE. (b) biofilme desenvolvido. (IVNITSKY et al., 2005).

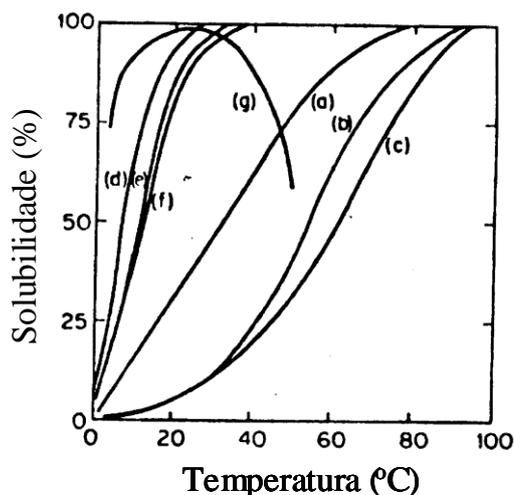
Uma maneira de reduzir e até acabar com esse problema seria o desenvolvimento de membranas resistentes a oxidantes, de modo que a adição desses produtos fosse constante, impossibilitando, desta forma, o crescimento de microrganismos. Em vista disso, outros tipos de materiais e técnicas de preparo de membranas compostas têm sido alvo de muitos estudos.

2.10- Poli(álcool vinílico) - PVA

Como alternativa às membranas comerciais de PA, o objetivo principal do presente trabalho foi o preparo de membranas compostas com pele densa a base de PVA. O PVA é um polímero hidrossolúvel, baixo potencial a incrustações, biocompatível, quimicamente estável e com habilidade para formação de filmes densos (MATSUYAMA *et al*, 1997). O PVA é preparado a partir da alcoólise do poli(acetato de vinila). As características do polímero dependem do grau da polimerização (GP) e do grau de hidrólise, sendo o efeito da hidrólise mais acentuado e relacionado aos grupos acetato que permanecem na molécula.

Os grupos hidroxila têm alta afinidade com a água, entretanto, a formação de fortes pontes de hidrogênio entre os grupos hidroxila intra e intermolecular, reduz a solubilidade em água. Por outro lado, os grupos acetato residuais no PVA parcialmente hidrolisado são essencialmente hidrofóbicos e enfraquecem as interações entre os grupos hidroxila adjacentes. Desta forma, a presença desses grupos acetato aumenta a solubilidade em água (TOYOSHIMA, 1973, BRAZEL e PEPAS, 1999).

A Figura 2.17 mostra a solubilidade do PVA em função da temperatura, com diferentes graus de polimerização e de hidrólise. A solubilidade do PVA hidrolisado 98% (normalmente chamado de totalmente hidrolisado) aumenta bastante quando o grau de polimerização diminui, mas o parcialmente hidrolisado (88%) é relativamente independente do grau de polimerização. O PVA 80% hidrolisado é bem mais solúvel em baixas temperaturas que o 88%, mas sua solubilidade decresce rapidamente com temperaturas acima de 40°C (TOYOSHIMA, 1973). A Tabela 2.6 apresenta algumas propriedades gerais do PVA.



| Hidrólise (% mol) | G. P. |
|-------------------|-----------|
| (a) 98-99 | 500-600 |
| (b) 98-99 | 1700-1800 |
| (c) 98-99 | 2400-2500 |
| (d) 87-89 | 500-600 |
| (e) 87-89 | 1700-1800 |
| (f) 87-89 | 2400-2500 |
| (g) 78-81 | 2000-2100 |

Figura 2.17: Solubilidade do PVA com diferentes graus de polimerização (G.P.) e hidrólise em água em função da temperatura (TOYOSHIMA, 1973).

Tabela 2.6: Propriedades Gerais do PVA

| Propriedade | Grânulo branco ou pó |
|---------------------------------|---|
| Massa específica | 0,4 - 0,7 |
| Temperatura de transição vítrea | 58°C (parcialmente hidrolisado), 85°C (completamente hidrolisado) |
| Ponto de fusão | 150-190°C (parcialmente hidrolisado) 210-230°C (completamente hidrolisado) |
| Estabilidade Térmica | Descoloração gradual em 100°C, escurece rapidamente acima de 160°C Decomposição gradual acima de 180°C |

2.10.1- Propriedades Térmicas do PVA

O PVA é um polímero semi-cristalino, apresentando fases amorfa e cristalina, entretanto as interações entre os grupos hidroxila adjacentes aumenta a complexidade na

interpretação de suas transições térmicas. A temperatura de transição vítrea (T_g) do PVA amorfo fica na faixa de 70 e 80°C. A partir de dados de T_g , nota-se que não há uma forte dependência com a taticidade e com o grau de polimerização. A temperatura de fusão dos domínios cristalinos (T_m) depende fortemente da taticidade do polímero e de sua pureza. As temperaturas de fusão do PVA geralmente seguem a seguinte ordem: *sindiotático* (230-267°C) > *atático* (228-240°C) > *isotático* (212-235°C), (ROBERT *et al.*, 1973).

Em relação ao grau de hidrólise, os grupos hidroxila são pequenos o suficiente para se ajustarem nos interstícios do cristal e aumentam a interação inter e intramolecular. O polímero hidrolisado se funde a partir de 232 a 235 °C, enquanto que aqueles com 12% de acetilação apresentam uma T_m de 195 °C (MILER e LUTZMANN, 1985).

Em geral, o PVA quando pirolisado sofre desidratação e despolimerização. Sua estabilidade depende do método de síntese do PVA. A decomposição do PVA ocorre em dois estágios. O primeiro estágio, o qual começa em torno de 200°C, envolve principalmente desidratação acompanhada pela formação de alguns produtos voláteis. Os resíduos são predominantemente polímeros com estruturas insaturadas conjugadas. No segundo estágio, o resíduo polieno é degradado em 450°C para formar carbonetos e hidrocarbonetos. O mecanismo envolvido na decomposição térmica do PVA foi deduzido por TSUCHIA e SUMI (ROBERT *et al.*, 1973). Quando a temperatura atinge 245°C, a água é retirada da cadeia polimérica, resultando num resíduo com uma estrutura de polieno conjugada, como ilustrado na Figura 2.18.

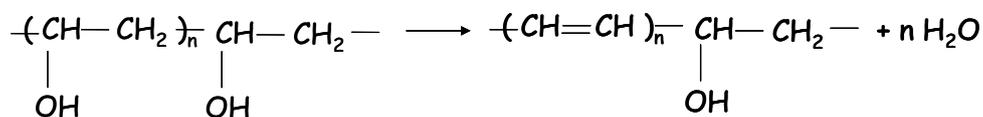


Figura 2.18: Reação de desidratação do PVA.

A cisão de várias ligações carbono-carbono leva à formação de grupos carbonila no final das cadeias. Por exemplo, os grupos aldeídos presentes no final da cadeia provavelmente se originam da reação apresentada na Figura 2.19.

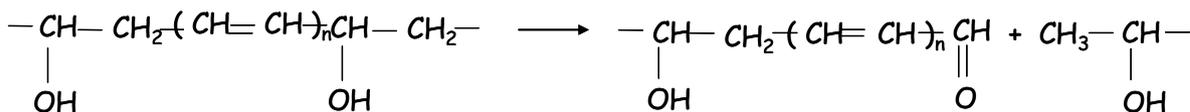


Figura 2.19: Formação de carbonilas terminais no PVA.

No segundo estágio da pirólise do PVA, os produtos voláteis consistem principalmente de hidrocarbonetos, isto é, n-alcanos, n-alquenos e hidrocarbonetos aromáticos (ROBERT *et al.*, 1973).

2.10.2- Tratamento Térmico de Filmes de PVA

O tratamento térmico de filmes de PVA pode ser adotado para aumentar a estabilidade em água pela promoção da cristalização. O grau de cristalinidade do PVA aumenta quase linearmente com a temperatura, (Figura 2.20) e pode ser medido usando os métodos de Raios-X, infravermelho ou medidas de densidade (TOYOSHIMA, 1973).

Em geral, observa-se um grande decréscimo da solubilidade mesmo com um discreto aumento na cristalinidade, quando se aumenta o tempo de tratamento térmico, a 180°C, de 10 para 60 minutos. Uma possível explicação é a formação de reações de reticulação entre segmentos de cadeia nas regiões amorfas, fazendo com que a solubilidade reduza. Conclui-se, então, que a solubilidade não depende somente do grau de cristalinidade, mas também da estrutura das regiões amorfas da cadeia polimérica.

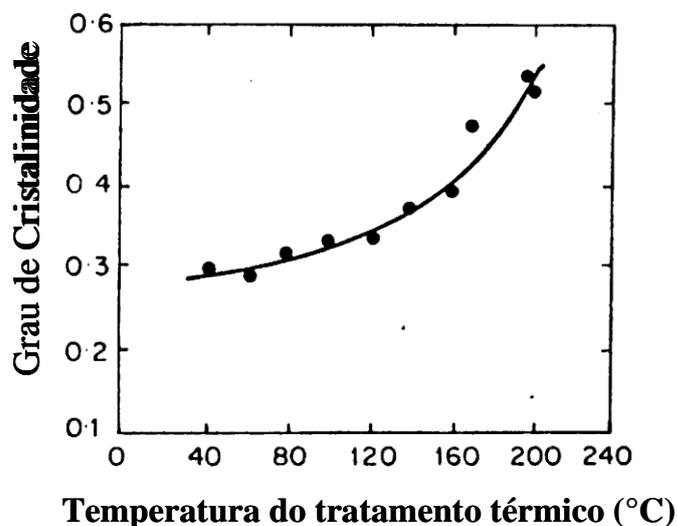


Figura 2.20: Efeito do tratamento térmico na cristalinidade do PVA (TOYOSHIMA, 1973).

Quando a temperatura do tratamento térmico aumenta, a temperatura para dissolução do PVA também aumenta (Figura 2.21). Na prática, filmes de PVA são secos em temperaturas próximas a 100°C, mas sua solubilidade em água não é significativamente diminuída. Para garantir resistência à água, é necessário o tratamento a altas temperaturas. Porém, acima de 200°C, ocorre a decomposição térmica do PVA, portanto a temperatura de 180°C é aceita como o limite superior.

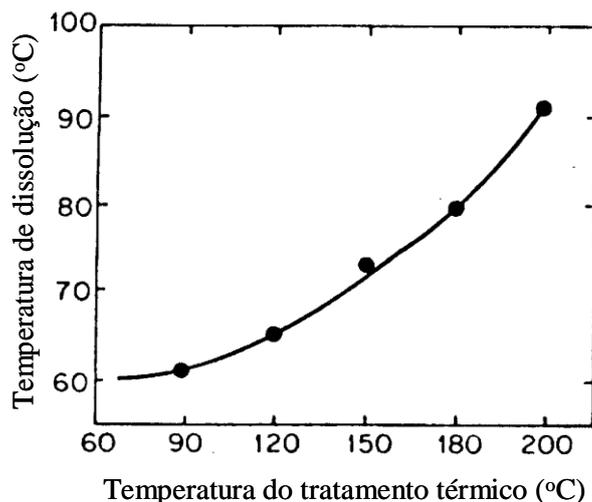


Figura 2.21: Relação entre a resistência à água e a temperatura do tratamento térmico de um filme de PVA 99,9% hidrolisado, com GP = 1750 (TOYOSHIMA, 1973).

2.10.3- Inchamento do PVA em Água

A imersão de filmes de PVA em água, dependendo do grau de cristalinidade, causa absorção de água e inchamento, ou mesmo eventual dissolução. O efeito do tratamento térmico no grau de inchamento é mostrado na Figura 2.22, que é baseado na razão da massa de água absorvida e da massa do filme seco. O grau de inchamento diminui rapidamente com o aumento da temperatura no tratamento térmico, mas se torna quase constante acima de 180°C. Quando as condições de formação do filme são idênticas, o grau de inchamento é diretamente relacionado com o grau de cristalização e independe do grau de polimerização. Porém, o inchamento é governado não somente pelo grau de cristalinidade, mas também pelo comprimento médio das cadeias nas regiões amorfas. Este último efeito é predominante em baixos graus de cristalinidade (TOYOSHIMA, 1973).

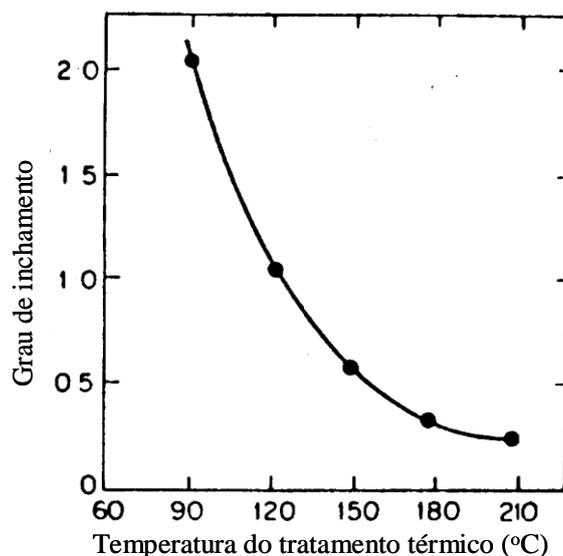


Figura 2.22: Grau de inchamento de um filme de PVA em água em função da temperatura de tratamento térmico. Grau de hidrólise = 99,9% e GP = 1750 (TOYOSHIMA, 1973).

A presença de grupos acetato residuais diminui a cristalinidade, aumentando o inchamento. Quando o filme de PVA é seco em temperaturas baixas, qualquer pequeno aumento no grau de hidrólise acarreta uma grande diminuição no inchamento. Quando o filme é tratado a 180°C, não há uma diferença significativa para o grau de inchamento de polímeros com graus de hidrólise próximos. Isto indica que o grau de inchamento depende fortemente do grau de cristalinidade do filme e da estrutura das regiões amorfas.

Após ocorrer a sorção de água por filmes de PVA, as moléculas do solvente podem interagir com os segmentos do polímero de diferentes formas. Em geral, os estados da água dentro de um polímero podem ser distinguidos em água livre (moléculas de água que mantêm suas propriedades físico-químicas, como temperatura de fusão, etc.), água fracamente ligada ou água fisiosorvida (moléculas de água que interagem com o meio através de forças secundárias, tais como van der Waals e London, mudando suas propriedades e deslocando as transições) e água fortemente ligada ou água quimiosorvida (moléculas de água que interagem fortemente com o meio, através de pontes de hidrogênio e adsorção química). Água livre apresenta temperatura de transição de fase na temperatura normal da água (273 K). Água fisiosorvida é definida como aquela que tem temperatura mais baixa que 273K, devido a fracas interações com o polímero. Água quimiosorvida é aquela que não tem transição de

fase detectável de 200 a 273K devido a forte interação com o polímero (KUSUMOCAHYO *et al.*, 2000).

A Figura 2.23 mostra um termograma obtido em DSC para uma amostra de PVA reticulada e inchada com água. Nesta figura podem ser observados dois picos de fusão, indicando que água livre e água fisiosorvida existem nos filmes de PVA (KUSUMOCAHYO *et al.*, 2000).

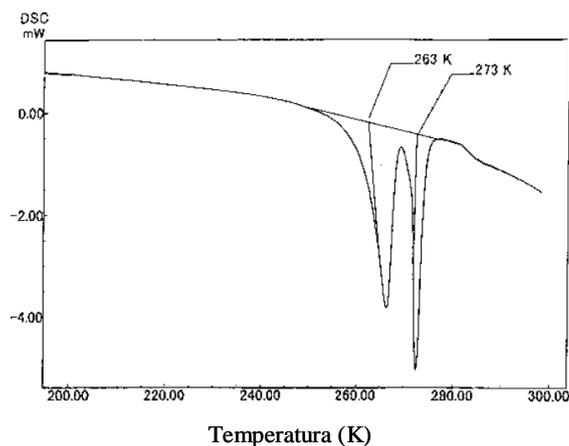


Figura 2.23: Termogramas (DSC) indicando o ponto de fusão da água presente em membranas de PVA reticuladas (KUSUMOCAHYO *et al.*, 2000).

A Figura 2.24: ilustra a distribuição das moléculas de água em uma determinada região de um filme de PVA reticulado, podendo-se identificar os diferentes estados de interação da água com os segmentos do polímero.

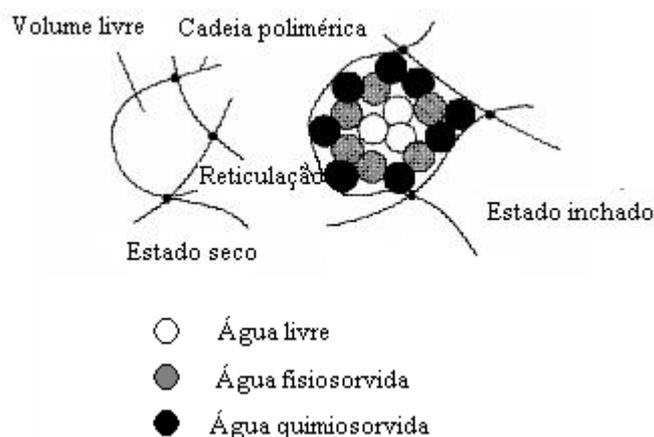


Figura 2.24: Modelo para representação dos diferentes estados da água em uma região da membrana de PVA reticulado (KUSUMOCAHYO *et al.*, 2000).

2.10.4- Reações de Reticulação do PVA

Dois métodos são empregados para melhorar a estabilidade do PVA: a cristalização (mencionado anteriormente) e a reticulação. Este último pode aumentar significativamente a estabilidade dos filmes de PVA na presença de água e solventes orgânicos, assim como em temperaturas elevadas. Isto é atribuído, principalmente, à presença dos grupos hidroxila, o que torna fácil a modificação do polímero com muitos agentes químicos (HAN *et al.*, 2003).

Muitos métodos de reticulação têm sido publicados para diferentes usos, já que como regra, todo composto multifuncional capaz de reagir com grupos hidroxila pode ser usado para obter malhas tridimensionais no PVA (KRUMOVA *et al.*, 2000, HIROTSU *et al.*, 1988, HIROTSU e NAKAJIMA, 1988, HUANG e YEOM, 1990, 1991, a e b, PRAPTOWIDODO, 2005). Os compostos mais utilizados na reticulação de membranas de PVA são: glutaraldeído (GA) e ácidos dicarboxílicos. A reação de reticulação do PVA é esquematizada na Figura 2.25.

De um modo geral, quando uma membrana polimérica é reticulada com um agente químico, à medida que a densidade de reticulação aumenta, a estrutura de rede da membrana se torna mais compacta, o que reduz a mobilidade das cadeias, com diminuição do volume livre e do grau de inchamento das membranas (PRAPTOWIDODO, 2005).

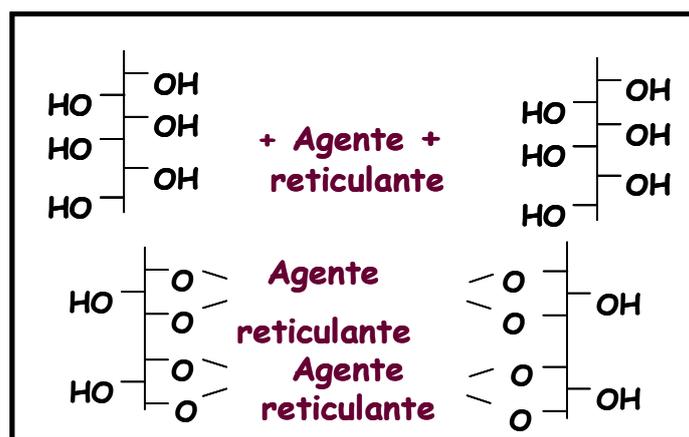


Figura 2.25: Reação de reticulação do PVA com compostos multifuncionais.

Membranas de PVA são macroscopicamente não porosas, mas microscopicamente consistem de uma malha de cadeias de macromoléculas conectadas

através de reticulações (malha macromolecular). A quantidade de água (nível de hidratação) é uma das maneiras de caracterizar a malha. Um aumento no número de reticulações geradas diminui o tamanho da malha, conduzindo ao decréscimo no inchamento pela água. A Figura 2.26 representa a dependência do inchamento com a razão entre o agente reticulante e as unidades monoméricas do PVA (DAÍ e BARBARI, 1999).

A introdução de agentes reticulantes afeta tanto a cristalinidade quanto os espaçamentos entre os segmentos de cadeia polimérica na região amorfa, originando variações nos valores de Tg. Diversos fatores podem influenciar os valores de Tg de polímeros reticulados: rigidez da cadeia principal, densidade de reticulação e estrutura química do reticulante introduzido. Os grupos hidroxila do PVA contribuem, através de pontes de hidrogênio, para a rigidez do polímero linear. Introduzindo um agente reticulante, o número de grupos hidroxila diminui e as interações por pontes de hidrogênio decrescem, produzindo uma diminuição na rigidez. Por outro lado, a reticulação aumenta a rigidez e os novos grupos introduzidos podem afetar a Tg de diferentes formas, dependendo da sua estrutura. KRUOMOVA *et al.*, 2000 estudaram a reticulação do PVA com diisocianato de hexametileno. Neste caso, as pontes formadas entre as cadeias poliméricas não são rígidas, mas seqüências flexíveis de seis grupos metilenos.

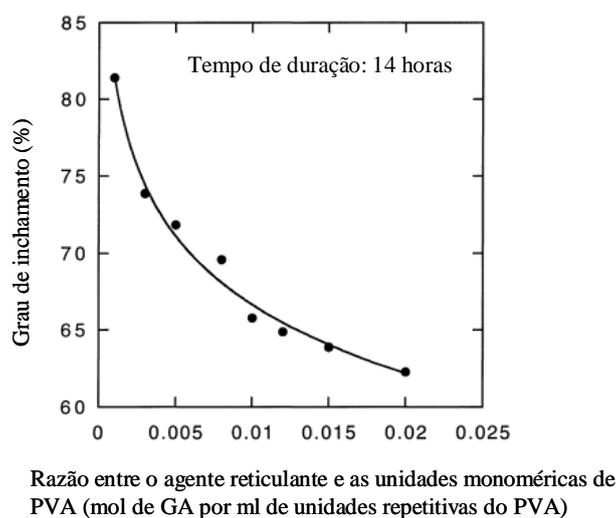


Figura 2.26: Dependência do conteúdo de água no interior da membrana com a razão entre o agente reticulante e as unidades monoméricas de PVA (DAÍ e BARBARI, 1999).

A Figura 2.27 mostra a tendência da variação da Tg com a reticulação, na qual é possível notar um leve decréscimo inicial, em torno de 10% de reticulação, seguido por um abrupto aumento, em cerca de 17%, atingindo um patamar para valores de Tg de cerca de 65°C independente da densidade de reticulação.

Esse comportamento demonstra que acima de 20% de reticulação, o aumento da rigidez pela redução dos espaços intersegmentais é compensado pelo enfraquecimento das interações entre os grupos hidroxila e pelo efeito plastificante dos grupos flexíveis introduzidos.

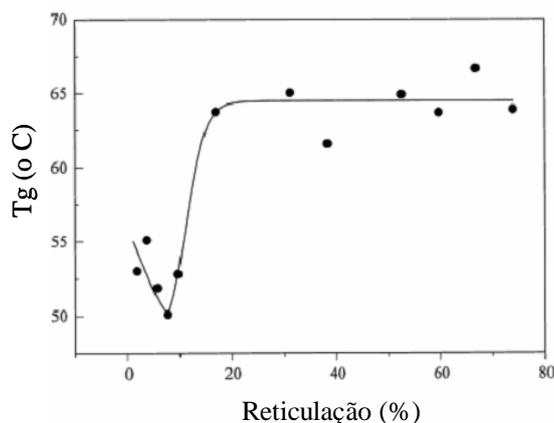


Figura 2.27: Variação da temperatura de transição vítrea do PVA, 85% hidrolisado, com o grau de reticulação (KRUOMOVA *et al.*, 2000).

Por outro lado, o aumento do grau de reticulação leva a um acentuado decréscimo na entalpia (ΔH_m) e na temperatura de fusão (T_m) dos domínios cristalinos, indicando a diminuição da cristalinidade (Figura 2.28). Com 15% de reticulação, praticamente não se observa mais domínios cristalinos no PVA (KRUOMOVA *et al.*, 2000).

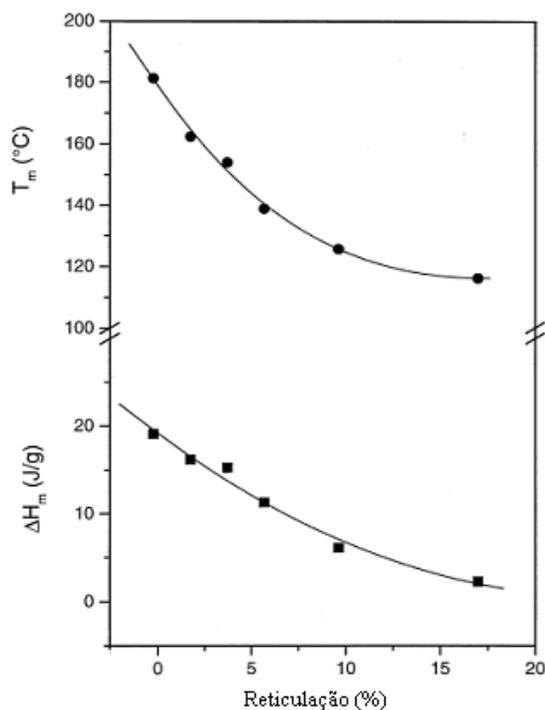


Figura 2.28: Dependência da entalpia de fusão (ΔH) e da temperatura de fusão (t_m) com o grau de reticulação.

No Capítulo 3 serão apresentados trabalhos da literatura sobre preparo, caracterização e um histórico sobre o desenvolvimento de membranas de OI e NF, dando ênfase às membranas preparadas utilizando como camada seletiva o PVA.

2.11- Síntese de Membranas

Existem numerosas técnicas de preparo de membranas poliméricas, as quais oferecem membranas com morfologias distintas, decorrentes das etapas envolvidas. A utilização de uma ou outra técnica é função da aplicação final da membrana. Algumas das principais técnicas são (HABERT *et al.*, 1997):

- sinterização, a partir da fusão de partículas de polímero;
- estiramento de filmes homogêneos e de polímeros semicristalinos;
- “*track-etching*”, na qual o filme polimérico denso é submetido a um bombardeamento de partículas radioativas, carregadas eletricamente, seguido de uma lavagem com solução cáustica;
- extrusão de polímero fundido;

- inversão de fases, método de preparo que apresenta grande flexibilidade e pode formar membranas anisotrópicas integrais com pele densa ou porosa, e subcamadas porosas em uma única etapa, possibilitando maior controle da porosidade e distribuição de tamanho dos poros. Este método é o mais utilizado no preparo de membranas para todos os tipos de processos, sendo também empregado como precursor na utilização de outros métodos como, por exemplo, o preparo de membranas compostas por revestimento;
- revestimento de uma fina camada de polímero sobre uma membrana porosa previamente preparada, dando origem às membranas compostas.

A técnica de preparo de membranas compostas consiste, geralmente, de duas etapas: formação do suporte poroso (membrana anisotrópica integral) e deposição da pele, que pode ser realizada através de polimerização interfacial, polimerização *in situ*, revestimento por imersão em uma solução polimérica diluída e deposição por plasma (KOROS e FLEMING, 1993; PEREIRA, 1999; HE *et al.*, 2002).

O presente trabalho tem como ênfase o preparo de membranas compostas pela técnica de imersão em solução polimérica diluída, utilizando um suporte poroso preparado pela técnica de inversão de fases cujos principais aspectos serão sucintamente detalhados nos itens seguintes.

2.11.1- Formação de Membranas por Inversão de Fases

O suporte poroso desenvolvido no presente trabalho foi preparado pela técnica de inversão de fases através da precipitação por imersão. A inversão de fases envolve diversos fenômenos que levam à precipitação de uma solução polimérica, precedida de uma separação de fases líquido-líquido. O processo é iniciado pela indução de uma instabilidade termodinâmica, que pode ser provocada por mudanças na concentração ou temperatura da solução. A instabilidade leva a solução a separar-se em pelo menos duas fases, uma rica e outra pobre em polímero (MULDER, 1991, REUVERS, 1987). Na formação da membrana, a fase rica dará origem a estrutura sólida, enquanto que a fase pobre dará origem aos poros. A fase incipiente crescerá através da transferência de massa entre as duas fases, até que efeitos viscosos, característicos de sistemas poliméricos, tornem-se muito pronunciados, dificultando tal troca. Estes efeitos viscosos estão ligados a fenômenos de cristalização, gelificação ou vitrificação, e dependem da

natureza físico-química do sistema polímero-solvente. A competição entre tais fenômenos durante o processo leva à formação de membranas com morfologias distintas (BERTOLDO, 2005, DUARTE, 2003).

Para um melhor controle da morfologia e, conseqüentemente, das propriedades de transporte das membranas poliméricas, freqüentemente, utiliza-se um outro componente chamado aditivo. A presença de um quarto componente na solução polimérica promove uma alteração das interações entre os componentes da solução, e, em conseqüência, modifica as características de separação de fases do sistema. Sendo assim, a morfologia da membrana também é alterada.

Existem vários tipos de aditivos utilizados, como poli(vinil pirrolidona) (PVP), poli(etileno glicol) (PEG), álcoois de baixa massa molar, alguns sais e ácidos, entre outros. O PVP apresenta características anfifílicas e é miscível com diversos polímeros, solventes orgânicos e água, sendo freqüentemente utilizado como aditivo para o controle da morfologia de membranas preparadas pelo processo de inversão de fases.

Uma discussão detalhada sobre os mecanismos envolvidos na formação de membranas foge ao escopo deste trabalho e pode ser encontrada em diversos trabalhos do grupo (BERTOLDO, 2005, DUARTE, 2003, CARVALHO, 2005, BORGES, 1993, PEREIRA, 1999, DI LUCCIO, 1997).

2.11.2- Recobrimento de Suportes Porosos Através da Imersão em Solução Polimérica Diluída

Dentre os métodos de preparo de membranas compostas em duas etapas, o método de recobrimento por imersão é o mais simples. Neste caso, o suporte é imerso em uma solução diluída, sendo posteriormente removido com velocidade controlada. O filme se forma por evaporação do solvente e sua espessura depende da velocidade de remoção, viscosidade da solução e, principalmente, da concentração de polímero na solução em que o suporte foi imerso. Este método de preparo limita os sistemas poliméricos que podem ser utilizados. Além disto, pode haver intrusão da solução nos poros do substrato, aumentando a resistência à transferência de massa dos compostos através da membrana composta formada. Porém, devido a sua simplicidade, pode-se testar diversas condições para o recobrimento. Além disso, a etapa de imersão do

suporte pode ser repetida, diminuindo os defeitos da pele e aumentando a rejeição da membrana, mas diminuindo a permeabilidade.

O polímero escolhido depende de muitos parâmetros, tais como, resistências química, térmica e mecânica, propriedades de formação de filmes, solubilidade em solventes, custos, possibilidade de reticulação, etc (VANKELECOM *et al.*, 2005). A reticulação do polímero na camada seletiva da membrana aumenta sua resistência química e térmica, e, em geral, torna a membrana menos permeável e mais seletiva. O tipo de reticulante, sua concentração, pH da reação, tempo, temperatura e outros parâmetros envolvidos na reação determinam o grau de reticulação.

Dentre os polímeros naturais, quitosana pode ser facilmente reticulada e apresenta estrutura e propriedades similares ao acetato de celulose, sendo um polímero utilizado para o preparo de membrana compostas. O polímero pode ser reticulado com glutaraldeído (GA) para formar uma membrana resistente a solventes e a variações de pH. O GA muda a hidrofobicidade e a densidade da membrana (VANKELECOM *et al.*, 2005).

Outro polímero utilizado para formação de membranas compostas por recobrimento é o PVA, que é hidrofílico e tem ótima estabilidade química. As membranas cobertas com PVA mostram permeabilidade hidráulica e rejeições baixas devido a elevados graus de reticulação e espessuras de recobrimento relativamente grandes. A permeabilidade e a massa molar de exclusão dessas membranas diminui severamente com o tratamento térmico acima de 80°C devido à possibilidade da formação de domínios cristalinos no PVA nessa temperatura. A reticulação química com dialdeídos e ácidos bicarboxílicos reduzem o número de zonas cristalinas, aumentando a permeabilidade. O GA mostra as melhores rejeições entre os dialdeídos, mas é inferior aos ácidos carboxílicos (VANKELECOM *et al.*, 2005, HAN *et al.*, 2003, LANG *et al.*, 1996, ISIKALN e SANLI, 2005, BANGXIAO *et al.*, 2001).

No presente trabalho, devido às características hidrofílicas e de resistência mencionadas anteriormente, o PVA foi escolhido como o polímero para o recobrimento de suportes e preparo das fibras compostas.

3. Revisão Bibliográfica

Nesse capítulo são apresentados os principais eventos no desenvolvimento das membranas compostas de osmose inversa e nanofiltração, bem como a situação atual das pesquisas e da tecnologia de preparo de membranas. Os trabalhos encontrados sobre a utilização de PVA como camada seletiva são destacados e discutidos.

3.1-Membranas de Osmose Inversa

Desde que REID e BRETON, 1953, descobriram que membranas de acetato de celulose podiam ser utilizadas com sucesso para dessalinização de águas, aumentou o interesse em desenvolver membranas que melhorassem a eficiência do processo. Neste trabalho, os autores chegaram a resultados de rejeição salina maiores que 95%, porém o fluxo de permeado era muito baixo. Na década de 60, LOEB e SOURIRAJAN desenvolveram membranas de acetato de celulose (AC) usando a técnica de inversão de fases por imersão-precipitação, resultando numa membrana integral de morfologia anisotrópica que apresentava valores mais elevados de fluxo e mantendo a seletividade (LOEB e SOURIRAJAN, 1963). Estas membranas apresentavam um fluxo 100 vezes maior. O desenvolvimento de membranas anisotrópicas possibilitou o sucesso comercial do processo de Osmose Inversa (OI), pois a melhoria na seletividade e a redução da resistência ao transporte das espécies permeantes representavam alterações que poderiam tornar os Processos de Separação por Membranas (PSM), em geral, mais competitivos do que os processos de separação tradicionais. As primeiras membranas de OI disponíveis comercialmente, introduzidas no mercado no começo dos anos 1970, foram membranas anisotrópicas integrais de acetato de celulose (FRITZMANN *et al.*, 2007, HABERT *et al.*, 2006).

Na década de 1960 até a metade da década de 1970, as membranas integrais com camada seletiva densa de AC dominavam completamente o mercado de OI (BAKER, 2004). Entretanto, um dos maiores inconvenientes das membranas de acetato de celulose é a possibilidade de deterioração da membrana por hidrólise. A reação de

hidrólise é fortemente dependente do pH. A aplicação das membranas de acetato de celulose necessita de cuidados no ajuste e controle do pH.

Em 1966, membranas anisotrópicas compostas foram inicialmente desenvolvidas por CADOTTE. Nas membranas compostas o objetivo é formar uma camada seletiva densa, ultrafina ($\leq 0,1 \mu\text{m}$) e isenta de defeitos, depositada sobre uma membrana microporosa, possibilitando obter, assim, melhores características de permeabilidade e seletividade (CARVALHO, 2005, HABERT *et al.*, 2006).

Como o suporte e a pele são confeccionados de materiais diferentes, é possível aperfeiçoar cada etapa separadamente. Uma vasta variedade de polímeros pode ser utilizada para formação na camada da pele, incluindo a utilização de polímeros reticulados, enquanto que o processo de formação de membranas anisotrópicas integrais é limitado a polímeros solúveis (PETERSEN, 1993).

A membrana composta tem a desvantagem de ter um método de preparo mais caro quando comparado com membranas integrais. Com isso, as membranas de acetato de celulose ainda são mantidas em algumas unidades. Para a maioria das aplicações de osmose inversa, porém, o custo extra para o preparo de membranas compostas é compensado pelo melhor desempenho da membrana.

Muitos métodos podem ser empregados na formação da camada seletiva ultrafina das membranas compostas. As cinco rotas principais foram listadas por CADOTTE e PETERSEN, 1981:

- a) espalhamento de uma camada densa ultrafina, separadamente, com posterior união ao suporte microporoso;
- b) polimerização interfacial de monômeros reativos na superfície de um suporte microporoso;
- c) cobrimento de um suporte microporoso com uma solução polimérica diluída;
- d) cobrimento de uma solução de um monômero reativo ou um pré-polímero em um suporte microporoso seguido de polimerização “in situ” por ação térmica ou irradiação;
- e) polimerização por plasma.

No final da década de 1970, CADOTTE, desenvolveu membranas compostas de poliamida aromática (PA), através do método de polimerização interfacial. Essas membranas dominam o mercado de OI (FRITZMANN *et al.*, 2007, BAKER, 2004,

LARSON *et al.*, 1981, CADOTTE, 1981). As membranas são feitas de uma camada ativa de PA em um suporte poroso de diferentes materiais. O suporte é normalmente uma membrana de Microfiltração ou Ultrafiltração. A Figura 3.1 mostra os principais eventos no desenvolvimento das membranas utilizadas em OI.

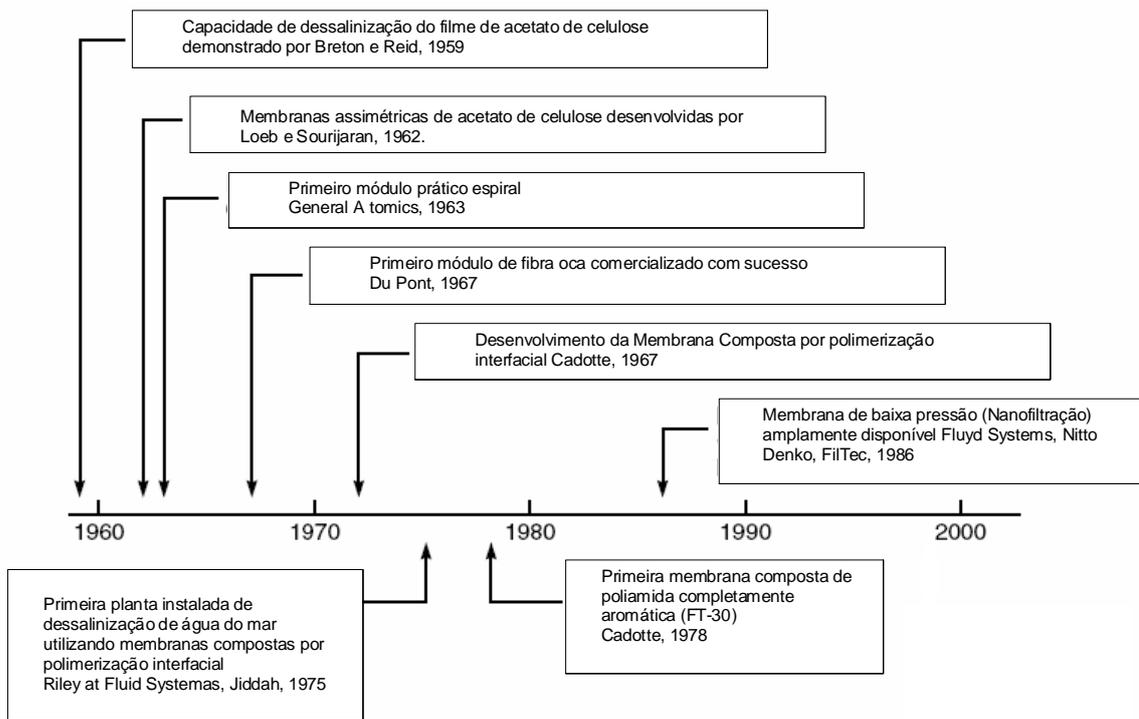


Figura 3.1: Principais eventos no desenvolvimento de membranas e do processo de osmose inversa (BAKER, 2004).

As membranas compostas de PA são quimicamente e fisicamente mais estáveis, possuem uma forte resistência a degradação por bactérias, não sofrem hidrólise e são estáveis em uma ampla faixa de pH. Porém, são mais hidrofóbicas e, como consequência, mais suscetíveis às incrustações por deposição do que membranas de AC. Além disso, as membranas de AC apresentam maior resistência à degradação por cloro e outros oxidantes, podendo tolerar até 1 mg/L de cloro livre (BAKER, 2004, FRITZMANN *et al.*, 2007).

Porém, as membranas compostas de PA possuem fluxos e rejeições significativamente mais altos que as membranas de AC, justificando seu uso na maior parte das plantas de dessalinização. A primeira membrana feita por CADOTTE

apresentou rejeição a cloreto de sódio maior que 99% e fluxo de permeado próximo a 14 L/h.m² com uma pressão de operação em torno de 100 bar. Essas membranas também podem operar em temperaturas ligeiramente superiores a 35°C, temperatura limite para as membranas de AC de LOEB e SOURIRAJAN.

Nas últimas décadas o desempenho das membranas de PA tem melhorado significativamente, com respeito a ambos, permeabilidade e rejeição salina. Atualmente, as membranas compostas obtidas por polimerização interfacial permitem apenas metade da passagem de sais e apresentam o dobro da permeabilidade hidráulica das membranas de AC. A rejeição de moléculas orgânicas de baixa massa molar dissolvidas também é maior.

CADOTTE, 1981 reportou valores de permeabilidade de 1,8 L. h⁻¹. m⁻² bar⁻¹ para membranas compostas em condições de teste padrão (32.000 mg. L⁻¹ de NaCl, 55 bar, 25°C, 80% de recuperação). As membranas atuais apresentam permeabilidades de 8,4 L. h⁻¹. m⁻² bar⁻¹. Estes valores são encontrados para água salobra com salinidade baixa. Em membranas para dessalinização de água do mar (SW), as permeabilidades são significativamente menores, porém avanços na permeabilidade e rejeição também foram alcançados para essas membranas. De 1996 até agora, a rejeição típica em membranas SW aumentou de 99,6% para 99,8%, enquanto que a permeabilidade aumentou de 1,8 para 2,9 L. h⁻¹. m⁻² bar⁻¹.

O histórico do desenvolvimento de membranas SW de OI são mostrados na Figura 3.2 (FRITZMANN *et al.*, 2007).

Embora, a resistência ao cloro dessas membranas tenha aumentado a partir de algumas mudanças na estrutura da poliamida, esta ainda é a principal desvantagem das membranas compostas de PA, que perdem rapidamente a seletividade quando expostas a oxidantes, mesmo em concentrações na faixa de µg/L (BAKER, 2004 LIGHT *et al.*, 1987, ADAMS, 1990, TESSARO, *et al.*, 2005, GLATER *et al.*, 1983, GABELISH *et al.*, 2005, GLATER *et al.*, 1994, KANG *et al.*, 2007).

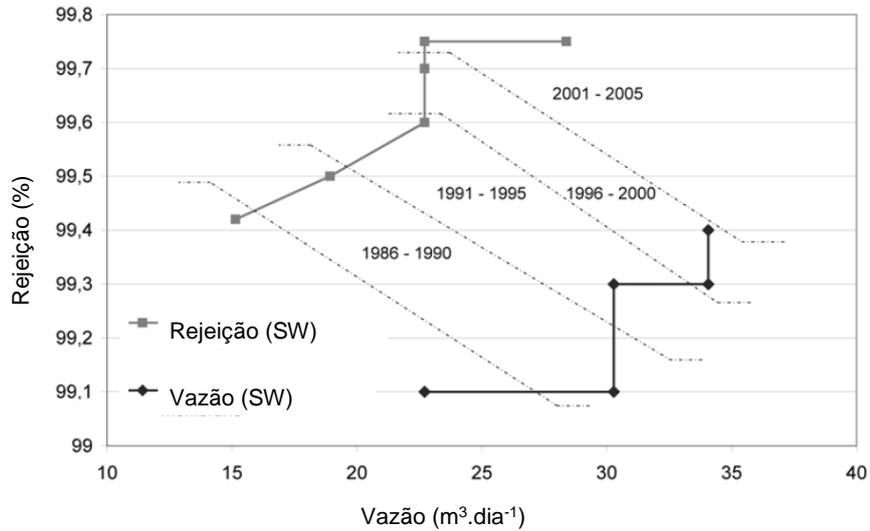


Figura 3.2: Desenvolvimento histórico das propriedades de transporte de membranas SW de OI (FRITZMANN *et al.*, 2007).

Baseado nos mecanismos de degradação da PA, muitas pesquisas sugerem o desenvolvimento de membranas resistentes ao cloro, incluindo eliminação de sítios sensíveis ao cloro, modificação da estrutura do polímero, proteção dos sítios sensíveis ao cloro e utilização de outros polímeros mais resistentes (KANG *et al.*, 2007, SHINTANI *et al.*, 2007, JAYARANI *et al.*, 2000, SOICE *et al.*, 2003).

Estudos com compostos modelo (SOICE *et al.*, 2003) têm como foco a modificação das poliamidas usadas como membranas para aumentar a resistência ao cloro. Estratégias envolvem a remoção do grupo N-H e adição de grupos aceptores de elétrons nos anéis amino-aromáticos. SINGH, 1994 reportou que membranas imersas em ácido nítrico mostraram maior resistência ao cloro, provavelmente por causa da adição de grupos nitro aos anéis aromáticos da poliamida. Estes grupos são aceptores de elétrons e desativam o anel aromático evitando a adição eletrofílica do cloro.

Membranas baseadas em polissulfona sulfonada e poli(álcool vinílico) (PVA), produzidas pela Hydranautics, são mais resistentes a oxidantes, sendo expostas ao cloro por 40.000 (mg/L).h sem degradação. Porém, como estas membranas apresentam baixa rejeição a sais monovalentes, mas podem reter íons trivalentes, são usadas para processos de Nanofiltração. A Figura 3.3 mostra estrutura desses polímeros.

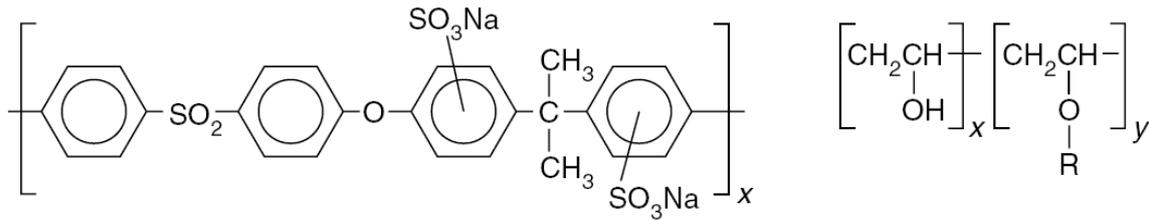


Figura 3.3: Membranas de polissulfona sulfonadas e poli (álcool vinílico) para aplicações de Nanofiltração (BAKER, 2004).

Membranas compostas a base de uréia e amida são sujeitas a degradação por cloro, mas a taxa de degradação é diminuída significativamente se aminas aromáticas terciárias são usadas e as membranas apresentarem elevado grau de reticulação (BAKER, 2004).

Infelizmente, embora com a resistência ao cloro aumentada, as membranas até o momento encontradas na literatura sofrem perda significativa nas propriedades de transporte, tornando-as ineficazes como membranas de OI ou NF.

Em geral, dióxido de cloro e cloraminas podem ser adaptados como desinfetantes alternativos ao cloro. Porém, estudos com esses oxidantes mostraram que altas concentrações são também capazes de degradar as membranas de PA, aumentando a permeabilidade e a passagem de sais (BETTIOL, 2004, SILVA *et al.*, 2006, GABELICH *et al.*, 2002, GABELICH *et al.*, 2005).

Membranas de OI são também suscetíveis a incrustações, que podem ser divididas em quatro categorias (FRITZMANN, 2007, SCHAFFER *et al.*, 2005, HABERT *et al.*, 2005):

- incrustantes químicos, que causam precipitação de sais; se o limite de solubilidade de sais for excedido, CaCO₃, sulfatos de cálcio, estrôncio e bário, CaF₂ e vários compostos de sílica são os incrustantes químicos mais facilmente encontrados nas superfícies de membranas de OI (FRITZMANN, 2007, SCHAFFER *et al.*, 2005, BYRNE, 1995, RAUTENBACH e ALBRECHT, 1989);

- incrustantes físicos ou material particulado que depositam na superfície da membranas. Os compostos presentes na alimentação mais propensos a incrustações físicas são partículas coloidais, que não são facilmente removidos devido ao tamanho diminuto ou devido à repulsão eletrostática do meio (FRITZMANN, 2007);

- incrustantes biológicos, que podem degradar a membrana ou formar um filme na sua superfície. Uma grande quantidade de compostos orgânicos dissolvidos e fragmentos celulares se concentram na superfície de membranas de OI devido aos fenômenos de polarização de concentração. Dessa forma, têm-se condições ideais de crescimento de microrganismos resultando em possível formação de biofilme na superfície da membrana (REDONDO e LOMAX, 2001, VROUWENVELDER, 2008). SUBRAMANI e HOEK (SUBRAMANI e HOEK, 2008) analisaram o crescimento de microrganismos na superfície de membranas comerciais de OI e constataram que devido à rugosidade e hidrofobicidade, a deposição e o crescimento de células microbianas são facilitados. As incrustações biológicas influenciam o desempenho do sistema de OI, resultando em aumento da perda de carga ao longo do canal de alimentação e significativo declínio do fluxo de permeado. Para uma contagem de bactérias na alimentação de um sistema de OI acima de 10^6 CFU/mL, problemas sérios com incrustações biológicas podem ser esperados (REDONDO e LOMAX, 1997, FRITZMANN, 2007);

- incrustantes orgânicos, que interagem com a membrana. A adsorção de compostos orgânicos na superfície da membrana resulta em declínio do fluxo de permeado, podendo ser processos irreversíveis. Ácidos húmicos são estruturas poliméricas fenólicas que formam quelatos com íons metálicos, principalmente com íons de ferro. Substâncias hidrofóbicas húmicas são as principais substâncias depositadas na superfície da membrana e sua adsorção é favorecida por cargas positivas e alta massa molar dos compostos. Similarmente, membranas mais hidrofílicas possuem menos propensão às incrustações orgânicas (REDONDO e LOMAX, 1997, KABSCH-KORBUTOWICZ *et al.*, 1999, SHAFER *et al.*, 2005).

A produção de membranas resistentes aos fenômenos de deposição de sais, colóides e matérias orgânicas, que sejam resistentes a oxidantes e outros produtos utilizados na limpeza química, que possam ser utilizadas em ampla faixa de pH e em altas temperaturas, continuam sendo objetivos constantemente pretendidos (MATSUURA, 2001, ATKINSON, 2002, BAKER, 2004).

Na década de 80 foram desenvolvidas membranas que podem ser operadas em condições mais brandas de pressão. Pode-se inserir neste caso, as membranas de Nanofiltração (NF), que serão discutidas no item 3.2.

3.2- Membranas de Nanofiltração

No início dos anos 1970, uma ampla faixa de membranas, incluído o que hoje são chamadas de membranas de NF, tornaram-se disponíveis comercialmente. As membranas de NF não pertenciam a um grupo distinto, eram classificadas como OI aberta ou UF fechada. A Tabela 3.1 apresenta uma lista de membranas comerciais disponíveis em 1973, que inclui a faixa de seletividade entre OI e UF. Essas membranas eram anisotrópicas ou isotrópicas e eram baseadas em celulose ou em complexos de polieletrólitos (LIDER e KEDEM, 2005).

Tabela 3.1: Membranas de OI comercialmente disponíveis em 1973 (LINDER e KEDEM, 2005).

| Tipo de Membrana | Fabricante | Composição Química | Pressão Típica (bar) | Fluxo de água (L/m ² h) | Soluto | Rejeição (%) |
|--|--------------------------|---|----------------------|------------------------------------|----------|--------------|
| Loeb-Sourirajan Anisotrópica, Sem tratamento térmico | Vários | Acetato de Celulose | 10 | 15 | NaCl | 25 |
| Celofane | DuPont, Union Carbide | Homogênea | 7,0 | 1,5 | Sacarose | 15 |
| Polieletrólito: anisotrópico (Diaflo UM-3) | Amicon | Poliestireno sulfonado de sódio- Polivinil trietil benzil- cloreto de amônio | 7,0 | 25 | Sacarose | 90 |
| Polieletrólito: anisotrópico (Diaflo UM-2) | Amicon | Poliestireno sulfonado de sódio- Polivinil trietil benzil- cloreto de amônio | 7,0 | 60 | Sacarose | 50 |
| Anisotrópico: Pellicon PSAC | Millipore | Éster celulósico | 7,0 | 120 | Sacarose | 40-60 |

As membranas de AC foram as primeiras a serem usadas para aplicações de NF. Essas membranas demonstraram um potencial para a separação de moléculas com massa molar na faixa de 1.000 Dalton. Uma das maiores desvantagens dessas membranas era a instabilidade em muitas aplicações industriais, ou seja, a rápida perda de rejeição e de fluxo de permeado. A mudança nas propriedades de transporte era,

principalmente, devido a pouca estabilidade química e biológica que possibilitava alterações na estrutura do polímero, como, por exemplo, a hidrólise dos grupos acetato. Além disso, embora tenha sido possível o desenvolvimento de membranas com rejeições dentro da faixa de NF, os fluxos iniciais quase sempre não eram suficientemente altos para viabilizar muitas aplicações.

As membranas de complexos de polieletrólitos, desenvolvidas pela interação eletrostática entre poliânions e policátions, foram comercializadas para uso em concentração e desmineralização de proteínas e solutos orgânicos com massa molar de exclusão de 1.000, 500 e 380 Dalton. Estas membranas não alcançaram a mesma aceitação em aplicações industriais que as membranas anisotrópicas de AC. Os principais motivos para a baixa aceitação das membranas baseadas em polieletrólito pode ser devido a sua baixa resistência mecânica, redução do fluxo devido à compactação e características de separação variáveis em soluções de alta força iônica (LIDER e KEDEM, 2005).

Em 1975, se tornou claro que membranas anisotrópicas de NF, preparadas a partir de um simples polímero ou misturas de polímeros, dificilmente poderiam atingir características de seletividade e fluxo necessários para competir com as tecnologias de separação estabelecidas. Alguns anos antes, uma constatação similar ocorreu com as membranas para o processo de OI, levando ao desenvolvimento de membranas compostas (BAKER, 2004).

Membranas compostas comerciais para o processo de NF não estavam disponíveis até a segunda metade dos anos 1980, embora seu desenvolvimento tenha começado no final da década de 1970. Um dos primeiros desenvolvimentos que possibilitaram a obtenção de membranas com propriedades de transporte satisfatórias foi baseado na polimerização interfacial de um filme aquoso de piperazina por reticulações aromáticas hidrofóbicas em um suporte de UF de polissulfona. Estas membranas foram aplicadas para dessalinizar soro de leite, águas salobras, remoção de orgânicos de águas de superfície, remoção de sulfato da água do mar, etc. (LIDER e KEDEM, 2005).

Nos anos 1980 e início dos anos 1990, diversas patentes foram depositadas tratando de processos de produção de membranas de NF por modificação e tratamento de membranas de OI de PA, com vários reagentes, como ácidos, bases e oxidantes, com o objetivo de diminuir a rejeição e aumentar o fluxo. Por exemplo, STRANDTZ Jr e BREHM, 1990, descreveram um tratamento de membrana de OI com soluções ácidas de

sais de permanganato, visando aumentar o tamanho dos poros na superfície, alterando as propriedades de transporte da membrana para que a mesma atuasse no processo de NF. Após o tratamento ácido, segue-se tratamento com bissulfito de sódio ou peróxido de hidrogênio para estabilizar quimicamente a nova membrana. CADOTTE e WALKER, 1989, usaram misturas de ácido fosfórico quente e ácido sulfúrico para aumentar o tamanho de poros na superfície de membranas compostas de poliamida, diminuindo a rejeição salina e aumentando o fluxo. A membrana resultante foi, ainda, modificada para aumentar a rejeição de MgSO₄ para valores acima de 90%. Este aumento na rejeição foi correlacionado com agentes coloidais como o ácido tânico ou polímeros dispersos na fase aquosa.

Membranas comerciais de NF, hoje, têm sido preparadas quase que exclusivamente via polimerização interfacial. Em 1985, a Filmtec introduziu membranas de NF de poliamidas aromáticas, NF70 com massa molar de exclusão de 400 Dalton e rejeição a NaCl de 70%. Estas membranas são as mais usadas na purificação e diminuição da dureza da água (PETERSEN, 1993).

A Tabela 3.2 apresenta alguns dos principais produtores mundiais de membranas para o processo de NF (CARVALHO 2005).

Tabela 3.2: Principais produtores mundiais de membranas de NF (CARVALHO, 2005).

| Empresa | País de Origem | Nome Comercial |
|------------------------------|-----------------------|-----------------------------|
| Nitto Denko Company | Japão | NTR 7250, NTR 7450 |
| FilmTech Co. | EUA | NF 100, NF 70, NF 50, NF 40 |
| Toray Inc. | Japão | UTC 60, UTC 20 |
| Advanced Membrane Technology | EUA | Série ATF |
| Millipore | EUA | Ultracel YM, Ultracel PL |
| Pall | EUA | OM001025, OM001043 |
| Koch Membrane Systems, Inc. | EUA | SR2 |
| Osmonics ® | EUA | DS 5, DS 5.1 |
| SolSep | Holanda | NF SolSep-010206 |

Apesar das membranas disponíveis apresentarem boa seletividade e permeabilidade em condições brandas de pressão, na maioria dos casos, as mesmas são usadas somente para o tratamento de sistemas aquosos.

Nos últimos anos, a tecnologia de membranas de NF vem sendo amplamente utilizada para dessulfatação de água do mar para injeção em poços de extração de

petróleo. A principal característica da membrana de NF é a capacidade de remover íons sulfato da água do mar, mantendo em níveis altos a salinidade na forma de íons Cl^- e Na^+ . A tecnologia de NF para dessulfatação da água do mar com o objetivo de utilização desta como fluido de injeção representa um importante avanço na área de produção de petróleo (ALVES, 2006).

O processo de NF também é utilizado como pré-tratamento para OI na dessalinização de água do mar, possibilitando o aumento da recuperação de água devido à remoção de íons bivalentes pela membrana de NF, diminuindo o potencial de incrustações por precipitação na OI. Alguns estudos mostram que com a redução dos íons bivalentes (que podem precipitar na superfície da membrana), a recuperação por elemento de OI aumentou em 25%, enquanto que o consumo de energia foi menor em 17% (FRITZMANN, 2007).

As indústrias têxteis utilizam membranas de NF para a remoção de corantes dos efluentes aquosos. MO *et al.*, 2008 avaliaram a eficiência de membranas comerciais de NF para diferentes tipos de efluentes de indústrias têxteis. Em todos os casos a rejeição de corantes foi acima de 99,5%.

ZANGH *et al.*, 2003 prepararam membranas de NF por polimerização interfacial para concentração de antibióticos. Os resultados desses autores mostraram que a NF é uma técnica promissora com rejeição aos antibióticos acima de 99%.

Hoje, o mercado de NF se encontra dividido em aproximadamente 65% para o tratamento de água, 25% para a indústria de alimentos e laticínios e menos de 10% para a indústria química (BESSARABOV e TWARDOWSKI, 2002). Entretanto, é possível identificar um grande número de aplicações potenciais, tanto para sistemas aquosos como para sistemas não aquosos. Para isto, torna-se necessário o desenvolvimento de novas membranas para o processo de NF (CARVALHO, 2005).

Outra classe de membranas anisotrópicas compostas de NF foi desenvolvida por métodos que não utilizam polimerização interfacial, mas o cobrimento de membranas de UF e a promoção de reações de reticulação do filme seletivo depositado. A etapa de reticulação pode ser realizada pelo aumento da temperatura, mudança no pH ou radiação. Os polímeros mais comumente usados para cobrimento são PVA, poli(etileno imina), quitosana, Poli(alil aminas) e plásticos de engenharia sulfonados como polissulfona, poli(éter sulfona) e poli(éter éter cetona) (LIDER e KEDEM, 2005).

A quitosana, um polissacarídeo catiônico, devido às vantagens como abundância, hidroflicidade e biodegradabilidade tem atraído cada vez mais atenção

como material para membranas. Vários tipos de membranas compostas de NF que utilizam a quitosana como camada seletiva têm sido desenvolvidos através de métodos de reticulação superficial (MUSALE e KRUMAR, 2000, MIAO *et al.*, 2005, MIAO *et al.*, 2008). MIAO *et al.* (MIAO *et al.*, 2008) prepararam membranas compostas com pele seletiva de quitosana para NF pelo método de recobrimento e reticulação. Os autores encontraram valores de rejeição a Na_2SO_4 de 90% e valores de permeabilidade de $1,9 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}^{-1}$.

Devido a sua hidrofilicidade, solubilidade em água e fácil disponibilidade em várias massas molares, o PVA tem sido um candidato potencial para o preparo de membranas compostas. Além de ter ótima estabilidade mecânica e química, inclusive a oxidantes, como o cloro livre, o que é uma grande vantagem frente às membranas de PA. Tem sido relatado que membranas compostas de NF de PVA exibem baixo fluxo e tendem a compactar sob pressões altas. Isto se deve à flexibilidade das cadeias e às pontes de hidrogênio, resultando em um empacotamento e cristalização antes da reticulação e uma distribuição não uniforme das ligações cruzadas, o que resulta num filme compacto sob pressão. Para desenvolver membranas com permeabilidade elevada é necessário evitar o empacotamento e a cristalização (LIDER e KEDEM, 2005).

Os próximos itens detalham o uso de PVA para o preparo de membranas densas e compostas para OI, NF e outros processos.

3.3- Membranas de PVA

3.3.1- Preparo e Propriedades de Membranas de PVA

Devido às suas características de hidrofilicidade e resistência, o PVA tem garantido sua aplicação em membranas densas para pervaporação (HAN *et al.*, 2003, ZHANG *et al.*, 2007, BURSHE *et al.*, 1997), permeação de gases (KIM *et al.*, 2004), imunoisolamento (BAKER *et al.*, 1997), troca iônica (KANG *et al.*, 2002), e biossensores (VIDAL, *et al.*, 1999). Além do uso em membranas para transporte de oxigênio (FIGUEIREDO, 2008, FERRAZ, 2003).

O PVA tem sido bastante utilizado para a desidratação de misturas orgânicas aquosas por pervaporação devido a sua estabilidade química, habilidade em formar filmes e hidrofilicidade. Entretanto, devido a sua solubilidade em água, reações de

reticulação ou outras reações de modificações devem ser promovidas para criar uma membrana estável com boas propriedades mecânicas, reduzindo a habilidade de inchamento do PVA e aumentando a seletividade da membrana (AN *et al.*, 1995, GIMÉNES *et al.*, 1999, PRAPTOWIDODO, 2005, KANG *et al.*, 2002, YEOM e LEE, 1996, HUANG e RHIM, 1993, RHIM *et al.*, 2004, RHIM *et al.*, 1997, HAN *et al.*, 2003, HYDER *et al.*, 2006, ZHANG *et al.*, 2007). A reticulação tem uma significativa influência em várias propriedades do polímero, tais como força de tensão, elasticidade, força de impacto, solubilidade e difusividade de penetrantes de baixa massa molar no polímero (HAN *et al.*, 2003).

HYDER *et al.* (HYDER *et al.*, 2006) analisaram por espectroscopia de infravermelho, membranas de PVA sem tratamento (PVA3), após tratamento térmico a 125°C (PVA6) e após reticulação com glutaraldeído (GA) em diferentes concentrações (PVA9 e PVA12). Os resultados obtidos pelos autores são apresentados na Figura 3.4. Como pode se observar na Figura 3.4 (a), há uma diminuição das bandas referentes aos grupos hidroxilas ($\sim 3315\text{ cm}^{-1}$) das membranas tratadas térmica ou quimicamente, quando comparadas com a membrana sem tratamento. Correspondentemente, houve um aumento na banda no comprimento de onda de $\sim 1097\text{ cm}^{-1}$. Os produtos da reação entre o PVA e o GA são grupos acetato ou ligações éter e podem justificar o aumento na absorbância observado (Figura 3.4 b).

Nas membranas reticuladas (PVA9 e PVA12), um aumento na absorbância no pico em $\sim 1097\text{ cm}^{-1}$ é devido aos grupos $-\text{COC}$ (YEOM e LEE, 1996). Na membrana reticulada por tratamento térmico, as ligações éter são produzidas pela remoção de moléculas de água e observa-se somente um moderado aumento no pico em $\sim 1097\text{ cm}^{-1}$. As membranas mostraram uma diminuição dos grupos hidroxilas com o aumento da quantidade de reticulante (HYDER *et al.*, 2006).

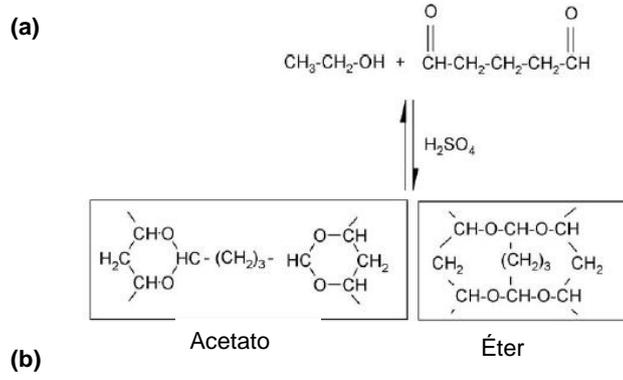
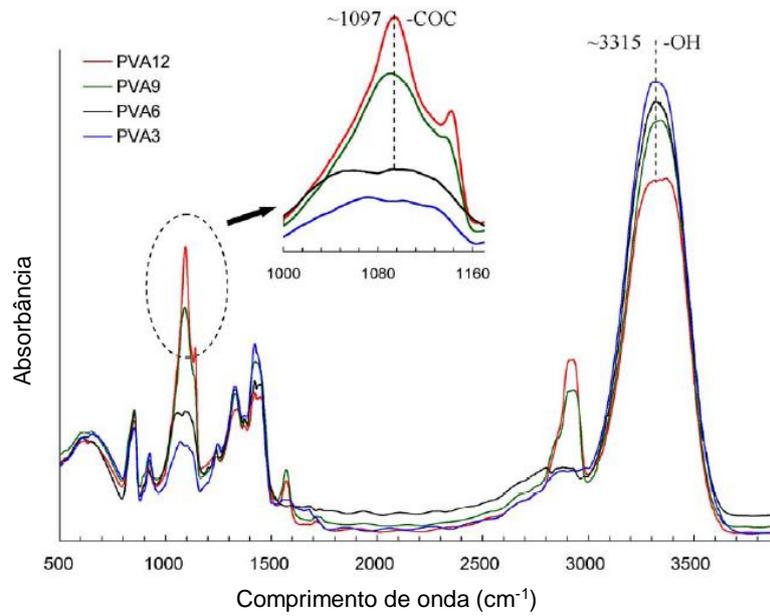


Figura 3.4: (a) Espectros de FTIR de membranas de PVA (10%) em temperatura ambiente, sem tratamento (PVA3), após tratamento térmico a 125°C (PVA6), após reticulação com GA 1% (PVA9) e após reticulação com GA 2,5% (PVA12). (b) Produtos da reação química de reticulação (HYDER et al., 2006).

Os mesmos autores fizeram medidas de ângulo de contato e análises por Microscopia de Força Atômica (AFM) nas membranas preparadas e observaram que as membranas reticuladas quimicamente são menos hidrofílicas e apresentam maior rugosidade na superfície. Os testes de pervaporação mostraram que as membranas termicamente reticuladas apresentam maiores fluxos de água quando comparadas com as quimicamente reticuladas. Porém, a seletividade das membranas tratadas termicamente para a mistura etanol-água foi mais baixa.

O grau de reticulação pode ser medido através do grau de inchamento do polímero. A extensão da reação de reticulação é influenciada pelo aumento na concentração do reticulante, levando ao decréscimo do grau de inchamento. Em membranas inchadas, a distância entre as cadeias poliméricas aumenta, promovendo a

passagem livre dos constituintes da alimentação, conduzindo ao decréscimo da seletividade da membrana. Quando a concentração de reticulante é pequena, a reação de reticulação não é suficiente para impedir que a membrana inche e até mesmo, em alguns casos, dissolva. A reação de reticulação muda a estrutura do polímero e a estrutura reticulada se torna rígida e mais compacta, diminuindo o volume livre e, conseqüentemente o inchamento. A membrana reticulada se torna menos hidrofílica, possuindo alta obstrução à difusão de moléculas, diminuindo o fluxo, porém, se torna mais seletiva ao transporte de água, aumentando a seletividade (PRAPTOWIDODO, 2005, YEOM e LEE, 1996, ISIKLAN e SANLI, 2005).

A insolubilização do PVA por reticulação com dialdeídos, tal como glutaraldeído (GA) tem sido bastante estudada. Uma estrutura reticulada pode ser obtida de uma reação entre os grupos hidroxilas no PVA e os grupos aldeídos no GA. As propriedades de sorção e permeação resultantes da membrana de PVA reticulada irão depender das características do PVA usado, tais como, grau de hidrólise e massa molar, assim como da quantidade e o tipo de aldeído.

PRAPTOWIDODO, 2005, estudou no processo de pervaporação a influência do inchamento no transporte de água através de membranas de PVA reticuladas com diferentes concentrações de GA e diferentes tempos de reação. Os resultados mostraram que o tempo de reação e o aumento da concentração de GA são determinantes no grau de reticulação, que é medido pelo decréscimo do grau de inchamento. A Figura 3.5 mostra alguns dos resultados obtidos por este autor.

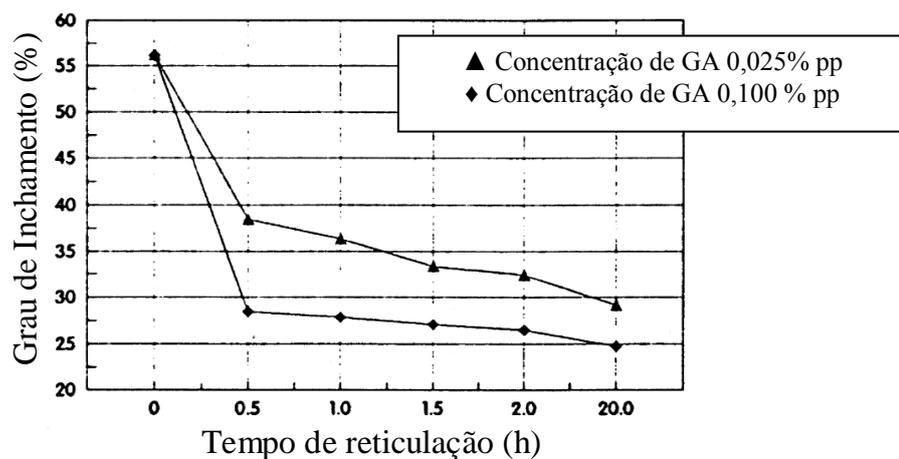


Figura 3.5: Influência do tempo de reação e do agente de reticulação no grau de inchamento do PVA (PRAPTOWIDODO, 2005).

A influência do grau de inchamento no fluxo de permeado e na seletividade da membrana de PVA no processo de pervaporação de uma mistura etanol/água é mostrado na Figura 3.6. O fluxo aumenta em membranas mais inchadas, inversamente à seletividade. Neste caso, a seletividade (α) representa a relação entre a razão das concentrações de água e etanol, no permeado e na alimentação [$\alpha=(\text{etanol}/\text{água})_{\text{permeado}}/(\text{etanol}/\text{água})_{\text{alimentação}}$] (PRAPTOWIDODO, 2005).

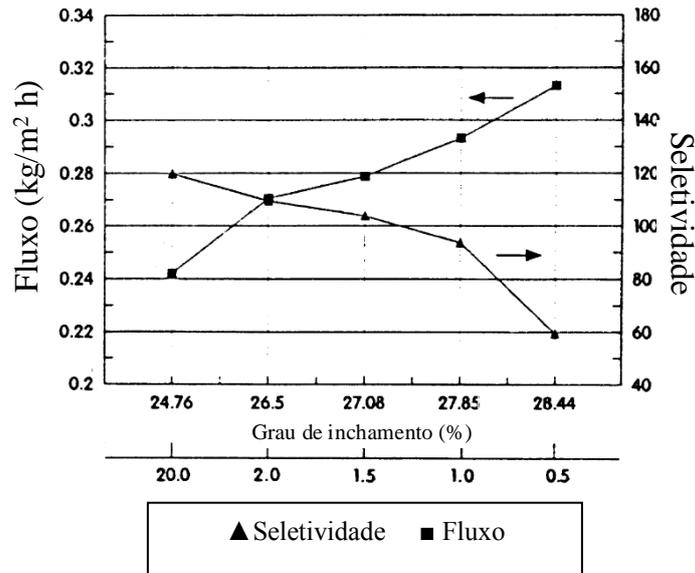


Figura 3.6: Influência do grau de inchamento no fluxo e seletividade da membrana de PVA na pervaporação de soluções etanol/água (PRAPTOWIDODO, 2000).

KUSUMOCAHYO *et al.* (KUSUMOCAHYO *et al.*, 2000) estudaram os diferentes estados da água presente nas membranas de PVA reticuladas com GA. Os resultados da sorção de vapor d'água e de água líquida nas membranas foram interpretados considerando os diferentes estados da água. A Figura 3.7 mostra as quantidades correspondentes a água total livre, fisiosorvida e quimiosorvida em função do tempo de reticulação. A medida que o grau de reticulação aumenta, o decréscimo observado na quantidade de água seguiu a seguinte ordem água quimiosorvida > água fisiosorvida > água livre.

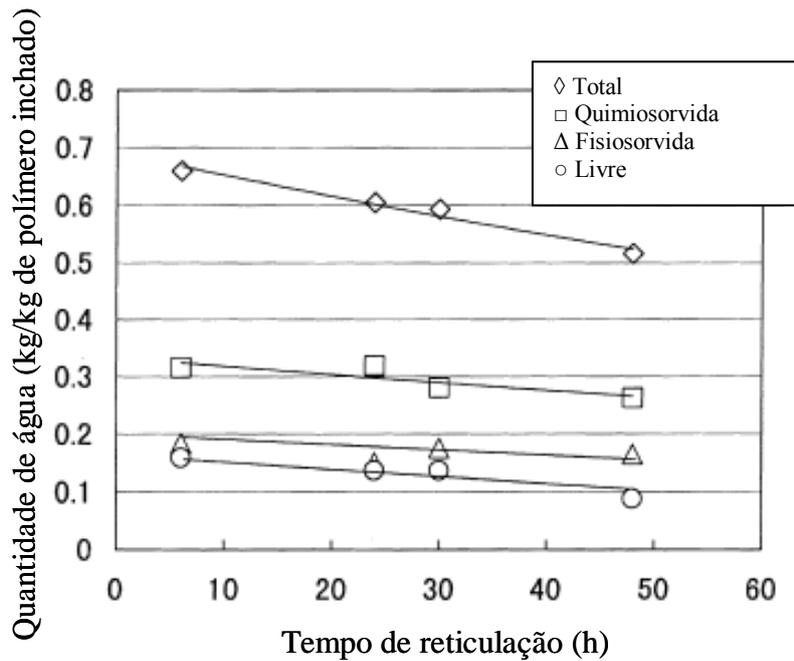


Figura 3.7: Quantidade total de água presente nas membranas de PVA reticuladas e as contribuições correspondentes da água quimiosorvida, fisiosorvida e livre, em função do tempo de reticulação (KUSUMOCAHYO et al., 2000).

O estado da água sorvida muda com o nível de sorção de água. Em baixos níveis de sorção, a água sorvida é ligada aos grupos hidrofílicos OH (quimiosorvida), sendo denominado estado não congelável devido a ausência de picos de fusão e cristalização da água em análises de DSC. Após todos os grupos hidroxilas estarem ligados, subsequente sorção de moléculas de água são mais fracamente ligadas aos sítios hidratados (fisiosorvida). Porém, estas moléculas de água ainda estão suficientemente perturbadas pelos sítios hidrofílicos das hidroxilas e se comportam como água parcialmente livre. Em altos níveis de sorção, as moléculas de água estão sem influência dos grupos OH, sendo denominadas de água livre (HAN *et al.*, 2003).

Em membranas com alto grau de reticulação, os grupos hidroxilas reagem com os reticulantes, diminuindo a quantidade de água quimiosorvida e fisiosorvida e, devido à diminuição do volume livre na malha tridimensional, há também uma diminuição da água livre.

MATSUYAMA *et al.* (MATSUYAMA *et al.*, 1997) prepararam membranas de hidrogel utilizando o PVA reticulado com GA com vários graus de reticulação e fizeram medidas de difusão e partição de solutos com massa molar entre 180-66.000 Dalton. Com o aumento do tamanho do soluto ou do grau de reticulação, observou-se redução

na solubilidade e no coeficiente de difusão. A respeito de solutos de tamanhos similares, os solutos mais hidrofílicos mostraram maior permeabilidade e coeficiente de partição que os menos hidrofílicos, provavelmente devido à interação com os grupos hidrofílicos presentes no PVA.

YU *et al.* (YU *et al.*, 2002) prepararam membranas de PVA anisotrópicas, reticuladas com GA, através da técnica de inversão de fases para desidratação do isopropanol por pervaporação. Os autores prepararam dois tipos de membranas com diferentes massas molares, LPVA e HPVA, que indicam baixa e alta massas molares, respectivamente. A Figura 3.8 mostra os resultados obtidos pelos autores.

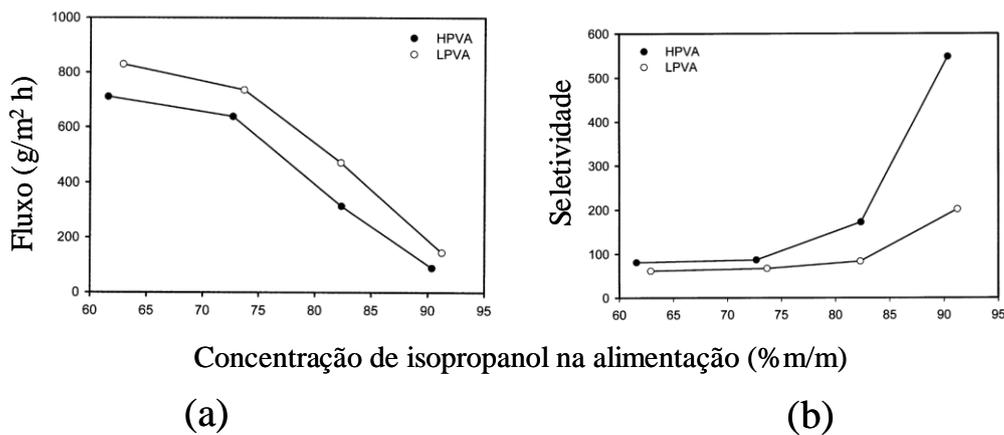


Figura 3.8: Efeito da massa molar do PVA no fluxo permeado (a) e na seletividade (b) na pervaporação de misturas água/isopropanol. Condições de preparo da membrana: PVA = 10%; 70°C; concentração de GA = 10g/L (YU *et al.*, 2002).

As permeabilidades da água e do isopropanol foram menores com a membrana HPVA do que com a membrana LPVA, o que foi atribuído ao efeito da massa molar sobre o volume livre. Com o aumento da massa molar do PVA, o comprimento das cadeias poliméricas aumenta, a interação entre as cadeias aumenta e as cadeias são mais próximas. Então, o volume livre resultante entre as moléculas é menor. Quando o volume livre diminui, espera-se que os coeficientes de sorção e difusão da água e do isopropanol também diminuam, explicando a redução na permeabilidade. Em relação a seletividade, os autores encontraram maior seletividade para o HPVA, já que o isopropanol tem tamanho molecular maior que da água e sua permeação através da membrana de HPVA é mais dificultada. O aumento da quantidade de água na

alimentação intensifica o inchamento do PVA, levando ao aumento do fluxo permeado e redução da seletividade.

BRAZEL e PEPPAS (BRAZEL e PEPPAS, 1999) estudaram membranas de PVA reticuladas com GA para transporte de água, visando liberação controlada de solutos. Foram investigados os efeitos do grau de hidrólise do PVA sobre o inchamento das membranas preparadas. O grau de hidrólise tem significativo efeito no inchamento do PVA. Em geral, a sorção de água é mais rápida em amostras de PVA parcialmente hidrolisados, já que os grupos acetato aumentam o espaçamento segmental e facilitam a mobilidade das moléculas penetrantes. Além disso, as reticulações formadas pelo GA requerem dois grupos hidrolisados vizinhos na cadeia principal do PVA. Desta forma, um polímero parcialmente hidrolisado apresenta uma menor eficiência de reticulação, facilitando o inchamento pela água.

NAMBOODIRI e VANE (NAMBOODIRI e VANE, 2007) investigaram misturas de PVA 99% hidrolisado com PVA 88% hidrolisado para aumentar a permeabilidade de membranas na desidratação de etanol por pervaporação. A adição do PVA 88% hidrolisado resultou em membranas com boas propriedades de transporte, em uma ampla faixa de concentração de água na alimentação.

Alguns autores (IMMELMAN *et al.*, 1993, LINDEMANN, 1971, KIM *et al.*, 1993,) estudaram a reticulação do PVA na forma de filmes com GA. Neste caso, o filme de PVA é imerso por um certo tempo em uma solução salina que contém o agente reticulante e um catalisador ácido. Devido ao inchamento do PVA, as moléculas do agente reticulante podem difundir e reagir com os grupos hidroxilas. Soluções aquosas salinas são usadas para prevenir que o filme de PVA dissolva durante a reação. Entretanto, as membranas obtidas apresentaram densidade de reticulação baixa e grau de inchamento elevado em soluções aquosas.

Outros autores (YEOM e LEE, 1996, KUSUMOCAHYO, *et al.*, 2000) estudaram a reticulação de filmes de PVA por imersão em solução com diferentes quantidades de GA e HCl como catalisador. Neste caso, o meio reacional utiliza acetona como um não solvente para o PVA, ao invés da solução salina. As membranas preparadas utilizando a acetona apresentaram menor grau de inchamento do que as obtidas em soluções salinas.

YEOM e LEE (YEOM e LEE, 1996) caracterizaram a reação entre PVA e GA por espectroscopia de IR, e avaliaram as características de sorção e propriedades de transporte no processo de pervaporação. Através da análise dos espectros de IR, Figura

3.9, os autores observaram a diminuição da banda relativa aos grupos hidroxilas, atribuído à reação com os aldeídos. O aparecimento de uma banda de absorção relativa à aldeídos foi inesperado e pode ser uma evidência de grupos não reagidos pendentes na cadeia do PVA, pela reação monofuncional do GA. Este efeito foi intensificado com quantidades elevadas de GA em solução.

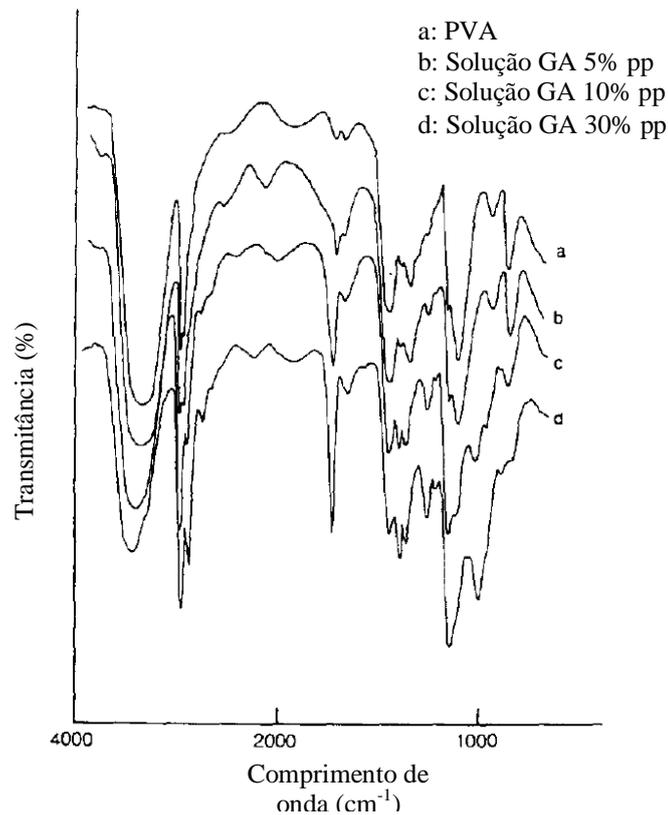


Figura 3.9: Espectros de IR do PVA reticulado com diferentes quantidades de GA (YEOM e LEE, 1996).

Diversos autores (YEOM e LEE, 1996, KUSUMOCAHYO, 2000 e ISIKLAN e SANLI, 2005) preparam membranas de PVA reticuladas para separação de misturas ácido acético-água por pervaporação. Os dois primeiros estudos utilizaram o GA como agente reticulante, enquanto que o último utilizou o ácido málico.

Segundo ISIKLAN e SANLI (ISIKLAN e SANLI, 2005) o baixo desempenho e o colapso das membranas de PVA na desidratação de ácido acético é atribuída a gradual hidrólise da ligação éter que é formada entre o PVA e o GA. Para solucionar esse problema, HUANG e YEOM (HUANG e YEOM, 1991a) reticularam o PVA com diferentes ácidos âmicos. Porém essas membranas apresentaram permeabilidades

extremamente baixas e moderada seletividade. Diferentes ácidos carboxílicos têm sido estudados como reticulantes para o PVA.

ISIKLAN e SANLI (ISIKLAN e SANLI, 2005) reticularam membranas de PVA usando ácido málico, que é um ácido dicarboxílico. A reação de reticulação ocorre entre os grupos carboxilas do ácido málico e os grupos hidroxilas do PVA, sem perda de hidrofiliabilidade. As membranas resultantes com concentrações variadas de ácido málico foram caracterizadas por espectroscopia de infravermelho, análise térmica e desempenho na pervaporação. A Figura 3.10 mostra os resultados das análises de IV das membranas reticuladas com ácido málico em diferentes concentrações. Pode-se observar que a intensidade das bandas no comprimento de onda de 1725 cm^{-1} , típica do grupo éster, aumenta com a quantidade de reticulante.

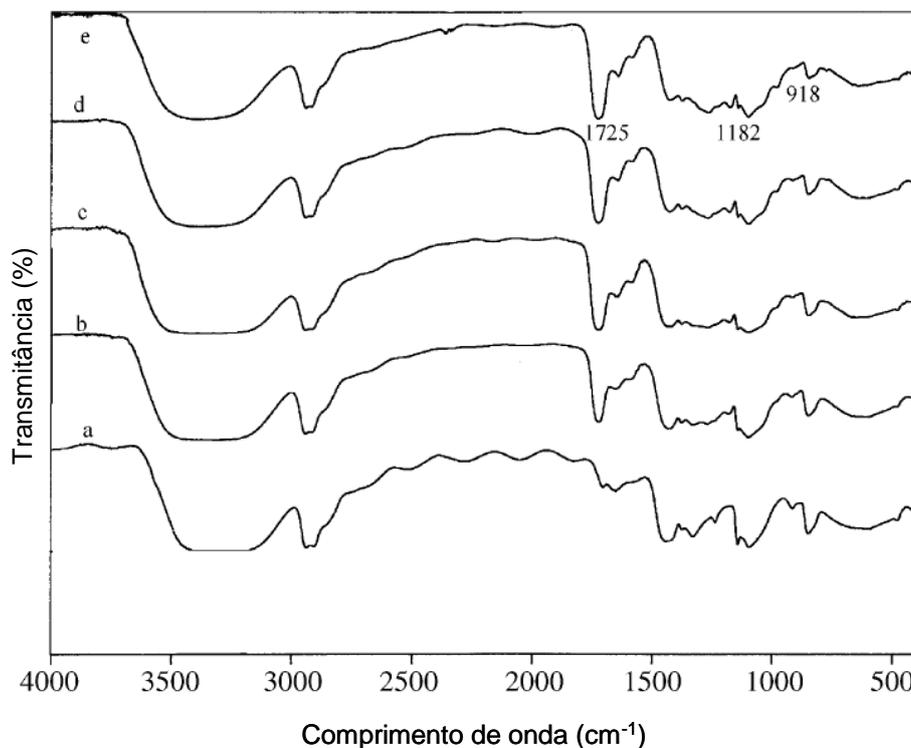


Figura 3.10: Espectros de FTIR de membranas de PVA reticuladas com diferentes concentrações de ácido málico, (a) não reticulada, (b) 10% de ácido málico, (c) 15%, (d), 20%, (e) 25% (ISIKLAN e SANLI, 2005).

A Tabela 3.3 mostra os resultados obtidos pelos autores das análises térmicas por Calorimetria Diferencial de varredura (DSC) do PVA reticulado com o ácido málico, onde nota-se o aumento da temperatura de transição vítrea (T_g) do PVA com o aumento da quantidade de ácido málico. Em relação aos testes de pervaporação, os autores obtiveram melhores resultados em termos de fluxo de permeado e fator de

separação comparados com outros autores que utilizaram outros ácidos carboxílicos e dialdeídos como agentes reticulantes (HUANG e YEOM, 1991b, HUANG e RHIM, 1993, DURMAZ-HILMIOOGLU et al., 2001, ASMAN e SANLI, 2003).

Tabela 3.3: Resultados de análise térmica por DSC de membranas de PVA reticuladas com diferentes concentrações de ácido málico (ISIKLAN e SANLI, 2005).

| Razão PVA:ácido málico | Tg (°C) |
|------------------------|---------|
| 100:0 | 92 |
| 90:10 | 93 |
| 85:15 | 95 |
| 80:20 | 97 |
| 75:25 | 99 |

BURSHE *et al.* (BURSHE *et al.*, 1997) estudaram os efeitos do tipo de reticulante e da taxa da reação de reticulação sobre as características de sorção e pervaporação de soluções aquosas de álcoois (C₁-C₄) em membranas de PVA reticuladas. Foram utilizados diferentes agentes multifuncionais, como ácido maleico e ácido cítrico, para a reticulação do PVA. A partir dos resultados, os autores verificaram que o aumento da quantidade de agente reticulante aumenta a seletividade e diminui o fluxo. Isto pode ser explicado com base na formação de uma estrutura compacta de cadeias poliméricas resultando em menor mobilidade segmental, similar ao efeito discutido anteriormente.

A reação de reticulação tende a reduzir os domínios cristalinos do PVA. Através de análises de Difração de Raios-X (DRX), os autores verificaram que a menor intensidade relativa aos domínios cristalinos é obtida com a reticulação do PVA com ácido cítrico (Figura 3.11). De acordo com os resultados de permeação, os autores observaram que as membranas reticuladas com ácido cítrico apresentaram seletividades maiores do que as membranas reticuladas com ácido maleico.

PENG et al. (PENG et al., 2000) investigaram membranas de PVA reticuladas com formaldeído e ácido maleico para desidratação de benzeno por pervaporação. Os resultados mostraram que as membranas tratadas com o formaldeído mostraram um aumento na permeabilidade da água e um decréscimo na seletividade, enquanto que membranas tratadas com ácido maleico mostraram fluxos de água menores e fatores de separação maiores.

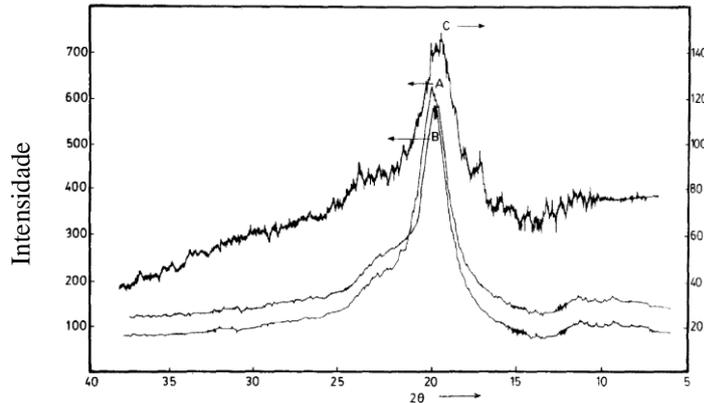
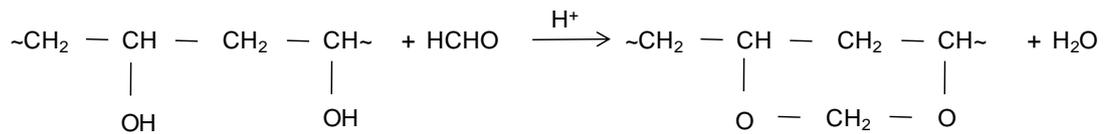


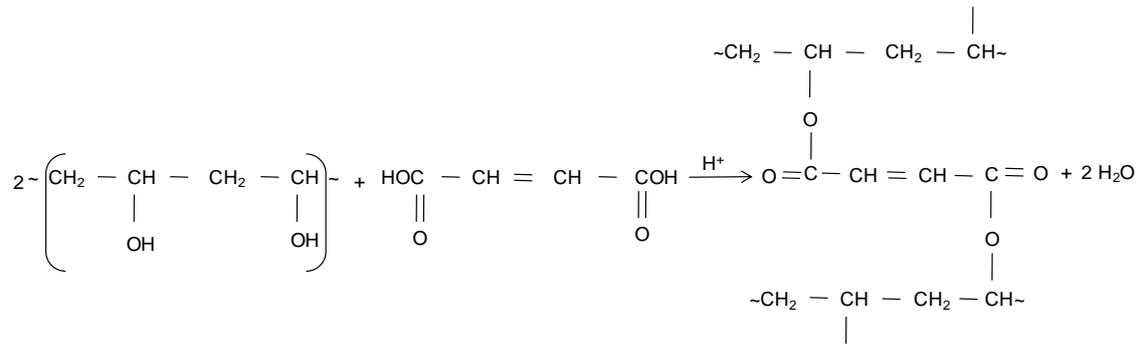
Figura 3.11: Espectros de difração de Raios-X de membranas de PVA. A: PVA sem reticulação, B: PVA reticulado com ácido maleico, C: PVA reticulado com ácido cítrico (BURSHE *et al.*, 1997).

HAN *et al.* (HAN *et al.*, 2003) estudaram os efeitos do grau de reticulação utilizando o formaldeído e ácido maleico na solubilidade e difusividade em água de membranas de PVA. Para membranas não tratadas, quando a sorção de água aumenta, o polímero incha e a distância entre as cadeias poliméricas aumenta gradualmente. Uma vez que a distância entre duas cadeias poliméricas é suficientemente grande, as forças atrativas entre as cadeias são insuficientes para mantê-las juntas, e o polímero dissolve em água. Quando as membranas de PVA são tratadas com formaldeído, os grupos hidroxilas presentes na zona não cristalina reagem com o formaldeído, como segue:



O tratamento com fomaldeído leva à reticulações intramoleculares. O número de grupos hidroxilas na cadeia diminui com o aumento da quantidade de formaldeído, levando ao decréscimo na hidrofiliicidade e, conseqüentemente na solubilidade da água. Após o tratamento com formaldeído, o volume livre no PVA aumenta devido à formação de um anel de seis elementos intra-cadeia, que aumenta a distância segmental levando a uma estrutura menos compacta, diminuindo o fator de separação.

Quando a membrana é reticulada com ácido maleico, os grupos hidroxilas do PVA reagem como ácido maleico como segue:



O tratamento com ácido maleico leva principalmente à reticulação intermolecular. Devido ao decréscimo do número de grupos hidroxilas, a hidrofiliicidade das membranas tratadas diminui, levando ao decréscimo da solubilidade. Porém, no caso da reticulação com ácido maleico, o volume livre no PVA diminui, devido às reações entre as cadeias, diminuindo a mobilidade dos permeantes dentro da estrutura polimérica, aumentando o fator de separação (HAN *et al.*, 2003).

RHIM *et al.* (RHIM *et al.*, 2004) prepararam membranas de PVA utilizando como agente reticulante o ácido sulfosuccínico (SSA), que contém grupos ácidos sulfônicos, possibilitando obter um material capaz de transportar prótons. O objetivo desse estudo foi o desenvolvimento de membranas com alta permeabilidade a prótons e baixa permeabilidade a metanol, possibilitando aplicação em células a combustível. O mecanismo da reação do PVA e SSA é ilustrado na Figura 3.12.

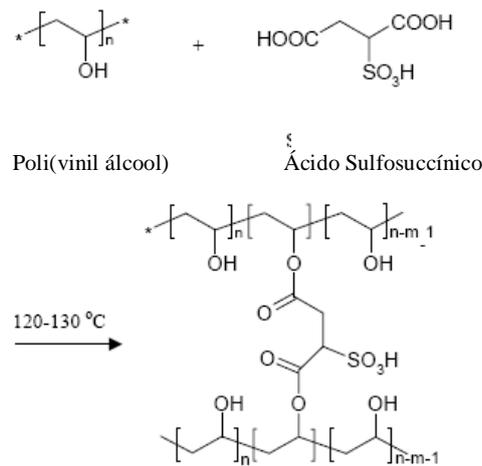


Figura 3.12: Possível mecanismo da reação do PVA com SSA (RHIM *et al.*, 2004).

A Figura 3.13 mostra o inchamento da membrana de PVA/SSA em função da concentração de SSA utilizada na reticulação. No caso das membranas preparadas a 120

e 125°C, o inchamento apresenta um mínimo na concentração de SSA de 15% m/m, indicando a formação de estruturas poliméricas mais rígidas e compactas com o aumento dos grupos sulfônicos.

Após 15 % m/m, o aumento dos grupos sulfônicos hidrofílicos eleva o conteúdo total de água nas membranas. Entretanto, para as membranas preparadas a 130°C, o inchamento decresce continuamente com a concentração de SSA, indicando predominância do efeito da reticulação sobre o aumento da hidrofilicidade.

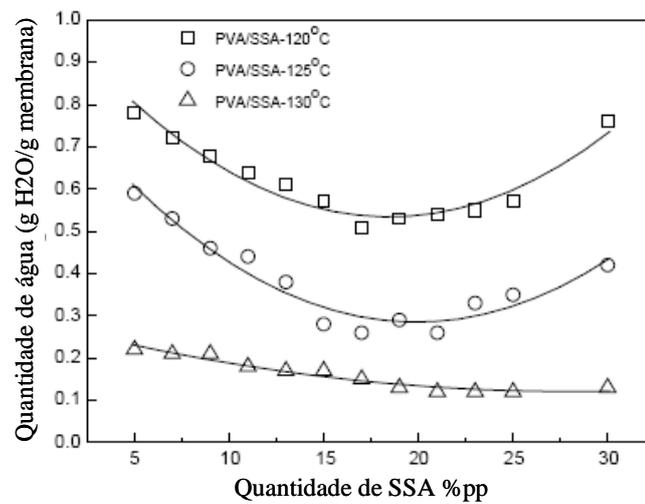


Figura 3.13: Inchamento da membrana de PVA em função da concentração de SSA e da temperatura de reticulação (RHIM *et al.*, 2004).

XIAO e ZHOU (XIAO e ZHOU, 2003) estudaram a formação de um hidrogel obtido através da reticulação do PVA com ácido bicarboxílico (ELDA) sintetizado a partir do ácido lático e etileno glicol. O inchamento e as características da água no hidrogel foram investigados. A Figura 3.14 mostra reação de reticulação do ELDA e o PVA.

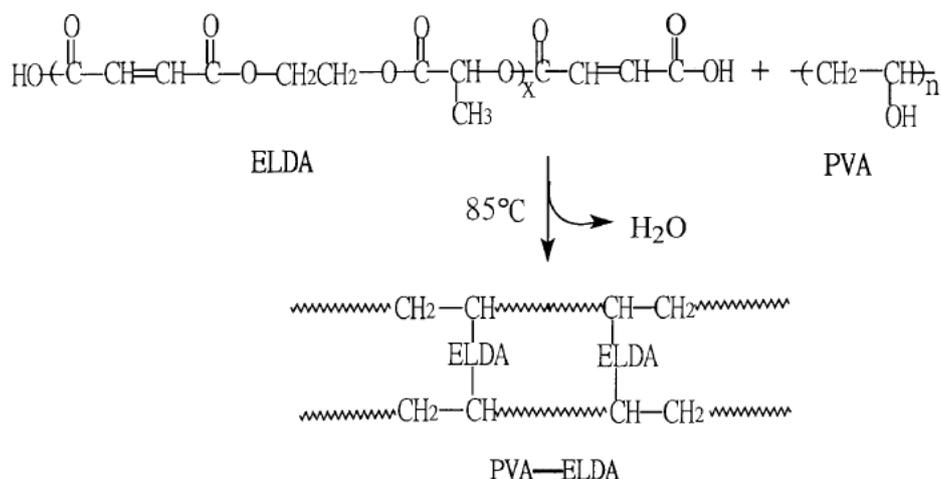


Figura 3.14: Reação de reticulação do PVA com ELDA (XIAO e ZHOU, 2003).

O estado da água presente no hidrogel PVA-ELDA foi investigado por DSC, observando-se dois picos de fusão. A quantidade da água ligada (fisiSORVIDA ou quimiosORVIDA) e de água livre foi calculada a partir de suas áreas correspondentes. A quantidade de água presente em ligações aumenta com a razão de reticulação devido aos grupos hidrofílicos do ELDA incorporados na cadeia polimérica (Figura 3.15 a).

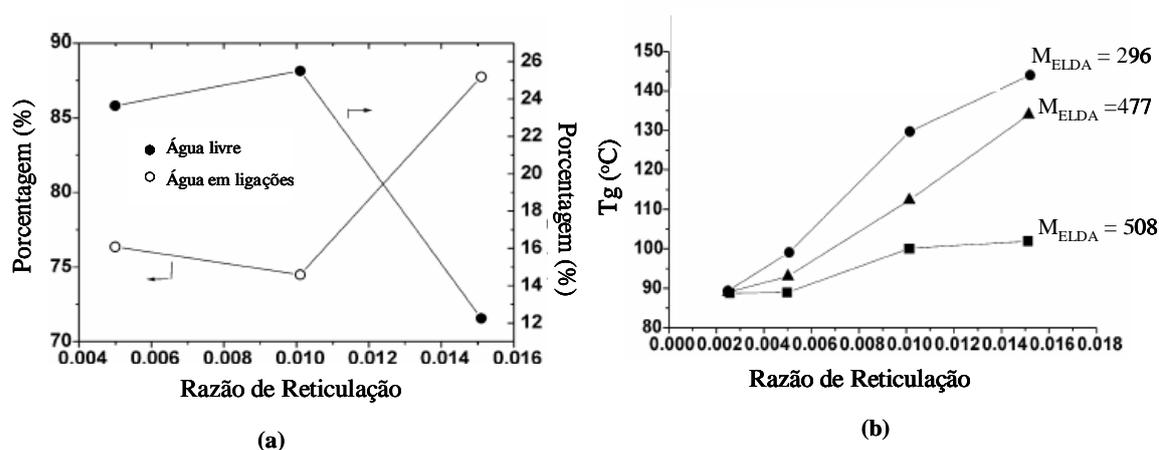


Figura 3.15: Efeito da razão de reticulação no estado da água na matriz polimérica(a) e na Tg do hidrogel PVA-ELDA (b). (M_{ELDA} = massa molar do ELDA) (XIAO e ZHOU, 2003).

Os mesmos autores investigaram a Tg dos hidrogéis reticulados com diferentes concentrações de ELDA. Os resultados mostraram que as Tg das amostras de PVA-

ELDA são todas mais altas que do PVA original (81°C) e, como pode ser observado na Figura 3.15 (b), aumenta com a razão entre o ácido e as unidades monoméricas do PVA.

3.3.2 Membranas Anisotrópicas Compostas de PVA

BANGXIAO *et al.* (BANGXIAO *et al.*, 2001) estudaram membranas compostas com PVA como camada densa para separar misturas de MTBE/Metanol por pervaporação. Os autores utilizaram ácidos bicarboxílicos e o glutaraldeído como agentes reticulantes. O filme de PVA foi espalhado sobre o suporte microporoso e colocado em estufa por 3 horas na temperatura de 100-150°C para reticulação. Os polímeros testados como suportes foram poli(acrilonitrila) (PAN), acetato de celulose (AC), poli(éter sulfona) e poli(amida sulfona) (PSA). A Tabela 3.4 mostra as características dos diferentes suportes porosos e os resultados experimentais da membrana composta de PVA reticulada com ácido maleico, em termos de fluxo permeado e concentração de metanol no permeado.

Tabela 3.4: Desempenho das membranas compostas de PVA preparadas a partir de diferentes suportes porosos e utilizadas na pervaporação de soluções metanol/água (BANGXIAO *et al.*, 2001).

| Suporte | | Desempenho | |
|----------|---|---|-----------------------------------|
| Polímero | Massa molar de exclusão (Dalton, 10 ⁴) | Fluxo de permeado (g/m ² h) | Conc. permeado metanol (% m/m) |
| PAN | 5,0 | 487 | 99,32 |
| AC | 0,5 | 803 | 99,51 |
| AC | 5,0 | 468 | 99,97 |
| PES | 5,0 | Muito pequeno | Não detectável |
| PSA | 5,0 | Muito pequeno | Não detectável |

Os autores verificaram (Tabela 3.4) que os fluxos de permeado das membranas compostas de PVA depositadas sobre membranas microporosas de PES e PSA foram extremamente baixos, indicando elevada resistência à transferência de massa do suporte. As membranas PVA/AC e PVA/PAN apresentaram fluxos altos e concentração de metanol no permeado acima de 99%. Quando os autores utilizaram suportes com a mesma massa molar de exclusão, o desempenho das membranas compostas foi similar. Porém, o fluxo permeado da membrana PVA/AC, cujo suporte apresenta massa molar de exclusão de 5 kDa, foi maior, o que foi atribuído à uniformidade da superfície do

suporte. Entretanto, investigações mais detalhadas devem ser realizadas para esclarecer com precisão os efeitos das características morfológicas dos suportes.

Os mesmos autores estudaram o efeito do tipo do agente reticulante no desempenho da membrana de PV. Os agentes reticulantes testados foram: ácido cítrico, ácido maleico, ácido oxálico e glutaraldeído. A Figura 3.16 apresenta os valores de fluxo permeado e da concentração de metanol no permeado para cada um dos reticulantes testados. Nesta figura, pode-se observar que o fluxo de permeado de uma membrana composta reticulada com ácido maleico é pelo menos duas vezes maior do que as membranas reticuladas com outros agentes oxidantes. Entretanto, percebe-se também que as membranas reticuladas com ácido maleico e ácido oxálico apresentaram melhores características de separação (acima de 99,9% m/m de metanol no permeado).

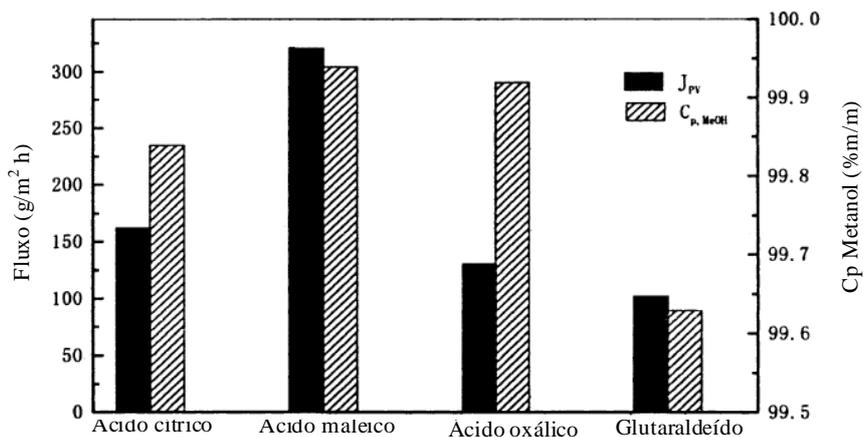


Figura 3.16: Efeito do tipo de agente reticulante no desempenho de membrana compostas de PVA na pervaporação de soluções metanol/água (BANGXIAO *et al.*, 2001).

Os autores relatam, ainda, que aumento da concentração de PVA na solução de espalhamento reduz o fluxo de permeado, mas aumenta a concentração de metanol no permeado. Quando a concentração de PVA é maior que 7%, a seletividade atinge o valor máximo. O aumento da seletividade é atribuído a redução da incidência de defeitos com o aumento da espessura da camada seletiva, decorrente da maior concentração de PVA na solução de cobertura.

AHN *et al.* (AHN *et al.*, 2005) estudaram a pervaporação de misturas ácido metacrílico/água e fluoretanol/água através de membranas de PVA compostas em suportes de PES, utilizando o glutaraldeído como agente reticulante. As soluções de PVA foram espalhadas nos suportes de PES e após secagem, foram colocadas em estufa

a vácuo para reticulação. Os autores utilizaram microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de infravermelho para investigar a seção transversal das membranas compostas de PVA formadas.

A Figura 3.17 mostra as fotomicrografias das membranas compostas PVA/PES.

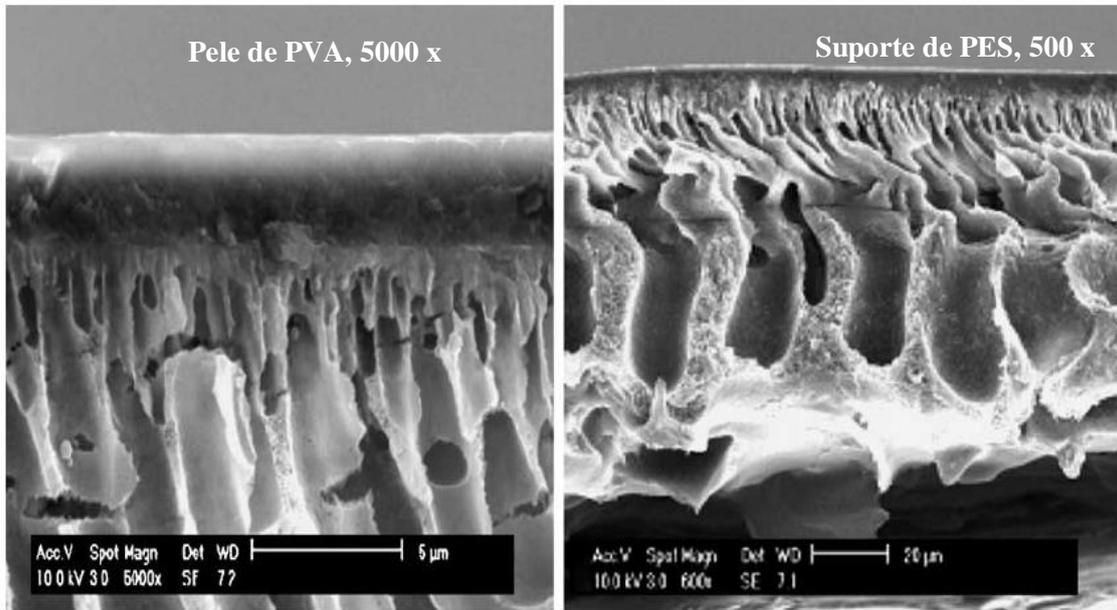


Figura 3.17: Fotomicrografias da seção transversal da membrana composta de PVA/PES e do suporte microporoso de PES (AHN *et al.*, 2005).

Na Figura 3.17 observa-se que o recobrimento do suporte de PES foi uniforme, com espessura de 2 a 3 μm , e que o suporte de PES apresenta morfologia anisotrópica típica, com diversos macrovazios e espessura total em torno de 50-60 μm . A Figura 3.18 mostra os espectros de infravermelho para as membranas de PVA compostas. Diversos estudos (CHEN e CHEN, 1996, OHYA *et al.*, 1992, AHM *et al.*, 2005) sobre a reação do PVA com glutaraldeído têm mostrado que a razão entre as bandas relativas às ligações O-H e C-H pode ser utilizada para caracterizar o grau de reticulação do PVA. A banda mais larga ocorre em 3000-3600 cm^{-1} e é relativa aos grupos O-H presentes na cadeia principal do PVA, enquanto que a banda que aparece em 2900 cm^{-1} corresponde aos grupos C-H. A razão entre a intensidade das bandas O-H e as bandas C-H tende a reduzir gradualmente com o aumento da quantidade de GA, ou seja, aumento do grau de reticulação do PVA.

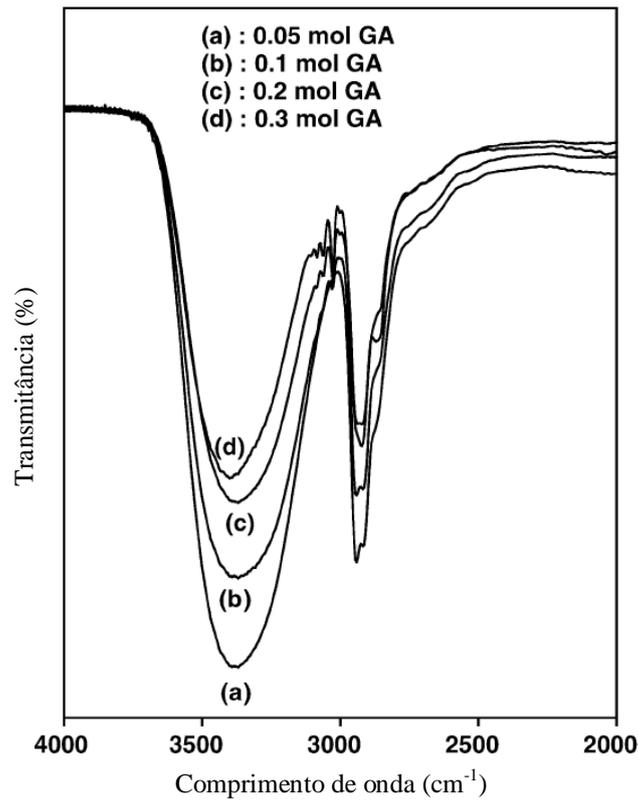


Figura 3.18: Espectro de IV das membranas de PVA compostas reticuladas com glutaraldeído (AHM *et al.*, 2005).

3.3.3- Filmes de PVA para Evitar Incrustações

Nos últimos anos, a formação de incrustações nas membranas de NF e OI foi amplamente investigada. As membranas compostas, especialmente as membranas de OI, são incrustadas principalmente devido à morfologia rugosa de sua superfície da carga superficial altamente negativa e da suas características hidrofóbicas.

KIM e LEE (KIM e LEE, 2006) investigaram o efeito da morfologia da superfície e da carga de membranas de OI e NF na tendência a incrustações. As membranas de NF e OI foram cobertas com PVA para diminuição do potencial eletrocinético e da rugosidade superficial. A Tabela 3.5 mostra os resultados dos testes de permeação, carga superficial e rugosidade das membranas de NF e OI.

Tabela 3.5: Características das membranas de NF/OI e de membranas de NF/OI cobertas com PVA (KIM e LEE, 2006).

| Membranas | Fluxo (L/h.m ²) | Passagem de MgSO ₄ (%) | Passagem de NaCl (%) | Passagem de CaCl ₂ (%) | Rugosidade (Å) | Potencial eletrocínético (mV) |
|-----------|-----------------------------|-----------------------------------|----------------------|-----------------------------------|----------------|-------------------------------|
| NF | 97,9 | <1 | 50 | 40 | 60 | -55 |
| NF-PVA | 94,6 | <1 | 40 | 35 | 72 | -30 |
| OI | 101,3 | <1 | 3,3 | 3,7 | 663 | -70 |
| OI-PVA | 96,7 | <1 | 4,0 | 4,0 | 392 | -40 |

As membranas de NF e OI utilizadas pelos autores foram fornecidas pela Sae-Han Corporation.

Os autores mostraram que ao cobrir a membrana de NF com o PVA, que não possui cargas fixas, a rejeição de sais aumentou. Porém, no caso das membranas de OI, a rejeição de sais diminuiu. Estes resultados podem ser explicados pela exclusão por tamanho e pelo efeito de exclusão de Donnan. Para a membrana de NF, que possui poros superficiais, a rejeição de sais pode ser mais afetada pela redução no tamanho destes após o cobrimento com PVA. No caso da membrana de OI, que tem a camada de topo bem densa, o efeito do PVA relacionado à redução no potencial eletrocínético, diminui a rejeição de sais. A rugosidade da membrana de OI foi bastante diminuída após o cobrimento com PVA. Os testes de permeação utilizando um efluente da indústria têxtil mostraram que ao longo de 24 horas de operação, as membranas de OI e NF cobertas com PVA foram menos incrustadas que as membranas originais. Os autores atribuíram este efeito, principalmente, a redução do potencial eletrocínético, pois diminui a atração e eventual ligação entre cátions presentes no efluente e a membrana. Além disso, as incrustações das membranas de OI foram reduzidas significativamente devido à menor rugosidade na superfície, o que dificulta a adesão de material particulado e orgânico.

Outros autores também estudaram modificações de membranas comerciais com PVA para aumentar sua hidrofiliabilidade e diminuir a tendência às incrustações e bioincrustações (NA *et al.*, 2000, MA *et al.*, 2007, WANG *et al.*, 2006, ZHANG *et al.*, 2002, SHANG e PENG, 2008). Em todos os estudos, a membrana modificada apresentou superfície mais hidrofílica, menos rugosa e com menos propensão a incrustações orgânicas.

3.3.4- Membranas de PVA para NF e OI

As poliamidas são consideradas materiais poliméricos ideais para formar peles ultrafinas em membranas de OI e NF. Por outro lado, muitos outros materiais poliméricos, por exemplo, o PVA e o poli(óxido de fenileno sulfonado) têm sido examinados (CHANG, 1982, IMMELMAN *et al.*, 1983, JIAN e MING, 1987, LANG *et. al.*, 1996). Em particular, o PVA é bastante atrativo para a preparação de membranas devido a sua alta permeabilidade a água. Além disso, o PVA tem ótima estabilidade química a solventes orgânicos. A Tabela 3.6 apresenta a estabilidade do PVA e de outros polímeros como o AC e do poli(acetato de vinila) (PVAc) frente a alguns solventes orgânicos.

Tabela 3.6: Estabilidade química do PVA, PVAc e AC a 20°C (JIAN e MING, 1987).

| Reagente | Concentração % | pH | Grau de estabilidade ^a | | |
|--------------------------------|-------------------|----|-----------------------------------|------|----|
| | | | PVA | PVAc | AC |
| HNO ₃ | 12 | 0 | 3 | 0 | 0 |
| H ₂ SO ₄ | 48 | 0 | 3 | 0 | 0 |
| HCl | 7 | 13 | 3 | 0 | 0 |
| NH ₄ OH | 25 | 14 | 3 | 0 | 0 |
| NaOH | 10 | 3 | 3 | 0 | 0 |
| Fenol | 0,1 | 3 | 3 | 0 | 0 |
| Fenol | 1 | 3 | 3 | 0 | 0 |
| Fenol | 2 | 7 | 3 | 0 | 0 |
| Etanol | 100 | 7 | 3 | 0 | 0 |
| DMF | 100 | 7 | 3 | 0 | 0 |
| DMSO | 100 | 7 | 3 | 0 | 0 |
| Formamida | 100 | 7 | 3 | 0 | 0 |

^aGrau de estabilidade: 0 – destruição da membrana; 1- inchamento forte, deterioração da membrana; 2 – pouco inchamento, membranas ainda utilizável; 3 – estável, nenhuma alteração das propriedades de membrana

O PVA vem sendo usado como camada seletiva na formação de membranas compostas para desidratação de solventes orgânicos por pervaporação. Quando utilizado em membranas de OI, no entanto, resulta em baixa permeabilidade. Porém, pouca atenção tem sido dada para aumentar a permeabilidade e a seletividade através do

estudo das melhores condições para a reticulação das moléculas de PVA. Dialdeídos e ácidos bicarboxílicos podem ser usados como agentes reticulantes (LANG *et al.*, 1996).

CHANG (CHANG, 1982) estudou a permeabilidade de ânions e cátions mono e divalentes de sais de sódio e cloreto, em membranas anisotrópicas compostas de PVA reticuladas com formaldeído. Os sais de sódio tiveram as seguintes rejeições: ânions divalentes, 70-80% e ânions monovalentes, 15-30%. Os sais de cloreto apresentaram as rejeições: cátions divalentes (30-40%) e cátions monovalentes, 15-30%. Para o H_2SO_4 , a rejeição foi de 30% e para o HCl, HNO_3 , NaOH e KOH, a rejeição foi de 10-20%. Estes resultados indicam características de nanofiltração com exclusão preferencial das espécies aniônicas.

JIAN e MING, 1987 estudaram membranas compostas de PVA suportados em polissulfona para OI. O PVA foi reticulado com diferentes ácidos bicarboxílicos: ácido oxálico, ácido malônico, ácido succínico e ácido cítrico. O ácido sulfúrico foi usado como catalisador para a reação de reticulação, na faixa de temperatura de 90-120°C. Além disso, os autores testaram diferentes concentrações de PVA na solução de cobrimento.

Os autores mostraram que todos os ácidos carboxílicos usados foram capazes de reticular o PVA e todas as membranas resultantes tiveram algum nível de rejeição de sais. No entanto, com o aumento no número de átomos de carbono dos agentes reticulantes, o fluxo de água aumenta, enquanto que a rejeição diminui. Os melhores resultados foram obtidos usando o ácido oxálico. Nas condições operacionais testadas, a rejeição de sais foi em torno de 95%, mas o fluxo de água ficou em torno de 1,3 a 3,9 L/h.m².

Os resultados mostraram também que com o aumento da concentração de PVA, a rejeição salina aumenta significativamente, enquanto que o fluxo diminui, o que era esperado. Além disso, com o aumento do tempo de tratamento térmico da membrana, há o aumento da rejeição salina, o que confirma que o desempenho da membrana é significativamente afetado pelo grau de reticulação.

Os autores concluíram que utilizando polissulfona como suporte, membranas de OI com alta rejeição de sais podem ser fabricadas usando PVA reticulado com ácidos carboxílicos na camada da pele.

LANG *et al.* (LANG *et al.*, 1996) estudaram o efeito do método de preparo nas membranas compostas de PVA para OI, focando o aumento do desempenho da membrana de OI através do estudo dos métodos para reticulação. Aldeídos e dialdeídos

foram usados como agentes reticulantes. A solução de PVA preparada foi espalhada sobre uma membrana de UF de polissulfona. A Figura 3.19 mostra os resultados dos autores para o desempenho da membrana com os diferentes agentes reticulantes, em termos de rejeição ao NaCl e fluxo de permeado.

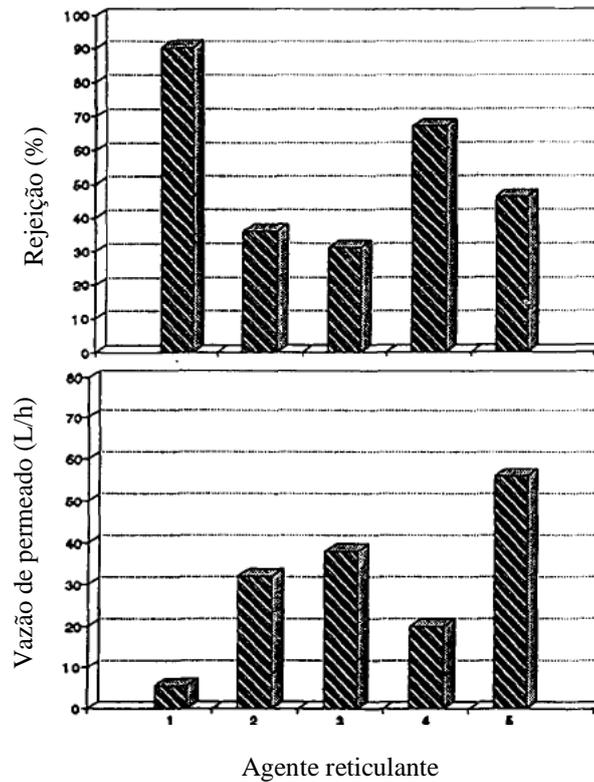


Figura 3.19: Efeito dos agentes reticulantes no desempenho da membrana composta de PVA/PSf (LANG *et al.*, 1996). 1: glutaraldeído, 2: PVA-glutaraldeído, 3: paraformaldeído, 4: formaldeído, 5: glioxal.

A partir dos resultados, observa-se que utilizando GA como agente reticulante, a vazão mássica de permeado foi a mais baixa, atribuído a um excessivo grau de reticulação. O glioxal resultou na membrana com a maior vazão. Entretanto, a melhor combinação entre rejeição (89%) e vazão (14 g/h) foi obtida em trabalhos anteriores utilizando o ácido málico como agente reticulante (LANG *et al.*, 1995 APUD LANG *et al.*, 1996).

Os autores investigaram também o efeito do tempo de secagem da solução de PVA em temperatura ambiente no desempenho das membranas de OI e mostraram que não houve efeito significativo. Em relação à temperatura da reação de reticulação com o

ácido málico, os autores observaram que a vazão mássica diminuiu e a rejeição aumenta com a temperatura.

BEZUIDENHOUT *et al.* (BEZUIDENHOUT *et al.*, 1998) preparam membranas de PVA modificadas e insolubilizadas através da reação do PVA com peróxidissulfato de potássio ($K_2S_2O_8$) para OI. As membranas compostas foram preparadas pela técnica de recobrimento de um suporte de poli(éter sulfona). A reticulação do PVA foi realizada a $80^\circ C$ por 20 minutos. Os autores encontraram rejeições máximas de NaCl em torno de 40% e de $MgSO_4$ em torno de 85%. Os autores identificaram um aumento na rejeição de sais e no fluxo de permeado com a idade da solução de PVA/ $K_2S_2O_8$. Essa mudança nas propriedades de transporte foi atribuída às mudanças químicas ocorridas na solução PVA/ $K_2S_2O_8$, após maturação em temperatura ambiente devido à hidrólise dos grupos acetatos residuais no polímero parcialmente hidrolisado, tendo como produto o ácido acético.

YEOM *et al.* (YEOM *et al.*, 2000) investigaram três tipos de membranas de OI para separação de um surfactante aniônico de uma solução aquosa residual da polimerização do poli(éter flúor etileno). Membranas aniônicas, catiônicas e neutras foram preparadas a base de três polímeros hidrofílicos: alginato de sódio (AS), quitosana (CS) e PVA, respectivamente. Em testes de permeação foram avaliados as características da membrana em termos de interação eletrostática entre o permeante e a membrana. Foram testadas membranas homogêneas e membranas compostas.

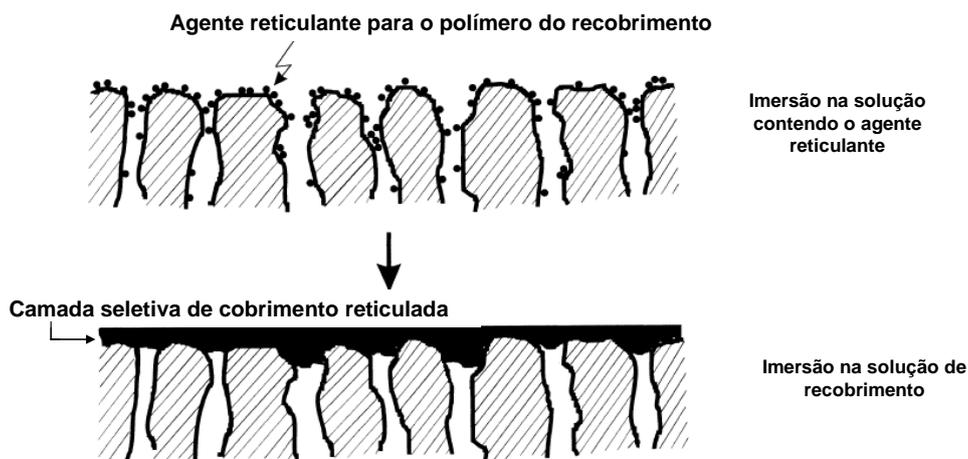


Figura 3.20: Seqüência de fabricação de membranas compostas com fino filme denso (YEOM *et al.*, 2000).

Os autores desenvolveram uma nova técnica para o recobrimento de suportes porosos. O suporte de polissulfona foi pré-tratado com o agente reticulante específico para cada polímero, de modo que as moléculas dos reticulantes ficassem dispersas nos poros e na superfície do suporte poroso (Figura 3.20). Dessa forma, o polímero pôde cobrir uniformemente a superfície do suporte através de uma reação interfacial entre o reticulante e o polímero hidrofílico. As membranas compostas tiveram uma camada densa de 0,3 a 0,7 μm . Os resultados dos testes de OI desses autores estão mostrados na Figura 3.21.

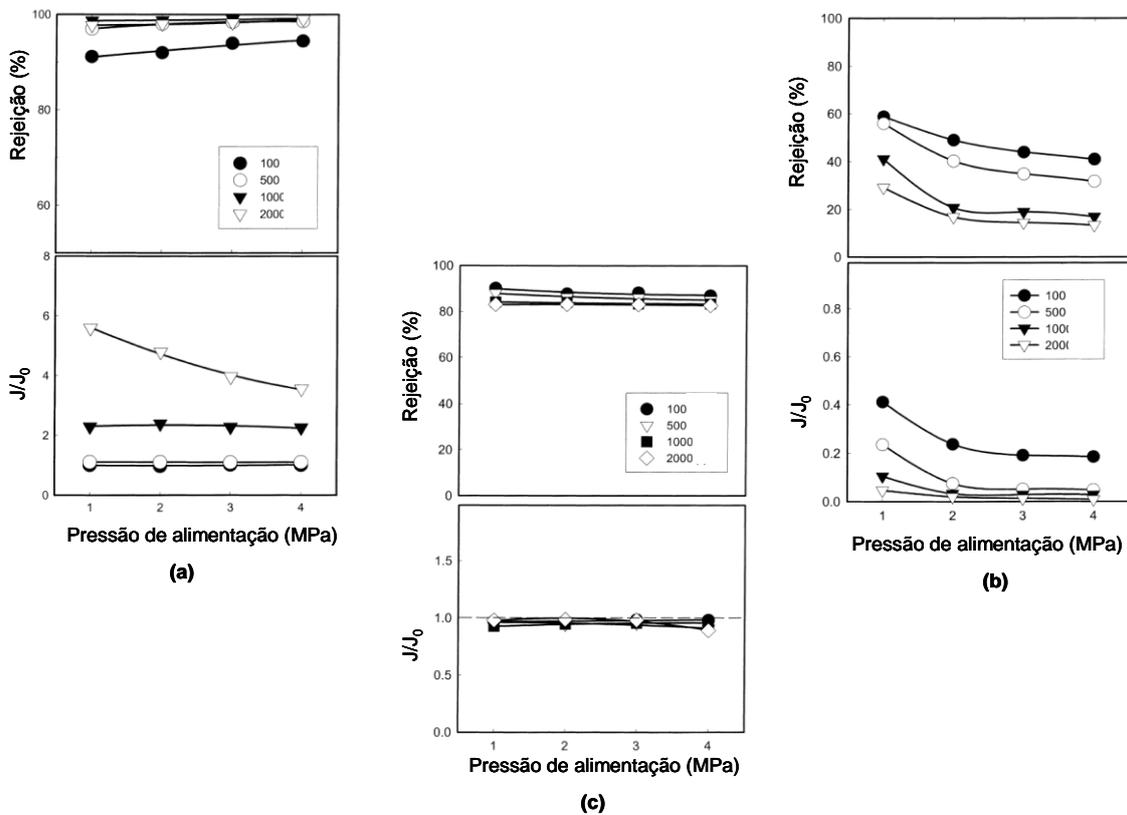


Figura 3.21: Razão do fluxo pelo fluxo de água pura (J/J_0) e rejeição de membranas homogêneas de (a) AS, (b) CS e (c) PVA sob diferentes pressões e diferentes concentrações de solutos (mg. L^{-1}) (YEOM *et al.*, 2000).

Para a membrana aniônica (AS), a permeabilidade aumenta com o aumento da concentração de soluto na alimentação. Com aumento da concentração do surfactante aniônico, a solução fica mais ácida, os grupos carregados da membrana aniônica em contato com essa solução ficam mais ionizados, aumentando a hidrofilicidade. A rejeição da membrana também aumenta como produto da maior ionização e,

conseqüentemente, da maior repulsão entre os ânions em solução e a membrana. Para as membranas catiônicas (CS), uma significativa complexação iônica ocorre entre a membrana e o contra-íon (soluto), resultando em menor hidrofiliabilidade da membrana e na formação de uma camada adsorvida na superfície, levado ao menor desempenho entre as membranas testadas. A membrana não iônica (PVA) apresentou desempenho independente das propriedades eletrostáticas do soluto.

3.4- Suporte Poroso

Inicialmente, membranas anisotrópicas de acetato de celulose e de outros polímeros celulósicos foram usadas como suporte microporoso. Porém, uma limitação estava relacionada a resistência elevada dos suportes a permeação da água, resultando em baixo fluxo de permeado. Este fato conduziu a procura por suportes não celulósicos, tais como policarbonatos, poli(óxido de fenileno) e polissulfona (PETERSEN, 1993).

Entre os polímeros não celulósicos, a polissulfona tem sido mais utilizada como suporte para membranas compostas de osmose inversa. Membranas microporosas de polissulfona combinam alta porosidade superficial com diâmetro de poro mínimo e alta estabilidade química e física. O caráter hidrofóbico da polissulfona pode causar problemas com membranas de baixa pressão, especialmente se tais membranas secarem parcialmente após o uso. Outra dificuldade é a sensibilidade da polissulfona a solventes, o que elimina muitas soluções de revestimento para depósito da camada superficial polimérica. Essa sensibilidade a solventes também não possibilita o uso de membranas compostas que utilizam suporte microporosos de polissulfona no processamento de soluções de alimentação que contenham concentrações elevadas de solventes dissolvidos. Poli(éter sulfona), PES, tem sido usada comercialmente como um suporte alternativo para membranas compostas de OI (PETERSEN, 1993, LINDER e KEDEM, 2005).

Segundo YEOM e LEE (YEOM e LEE, 1999), os suportes para membranas compostas devem ter boas propriedades mecânicas e estabilidade química, além de serem facilmente produzidos e de custo baixo.

3.5- Fibras Ocas

Em 1966, MAHON e um grupo de pesquisadores da empresa Dow Chemical fizeram uma adaptação na técnica empregada por LOEB e SOURIRAJAN que possibilitou um outro significativo avanço na tecnologia de membranas: o desenvolvimento de membranas na forma de finos tubos: denominados de fibras ocas. A partir do final daquela década, a própria Dow, a DuPont, a Monsanto e a Toyobo iniciaram a comercialização de fibras ocas para dessalinização de águas (SHIELDS, 1979, HAO et al., 1996a, b).

As membranas na forma de fibras ocas apresentam algumas vantagens em relação à configuração plana. As fibras são auto-suportadas e possuem maior relação entre a área de permeação (área superficial da membrana) e o volume do módulo (CARVALHO, 2005). Estes fatos representam uma melhor utilização nos espaços e uma redução nos custos de instalação dos equipamentos e dos módulos de permeação com membranas do tipo fibra oca (MULDER, 1991, HABERT *et al.*, 1997, CARVALHO, 2005).

Por outro lado, a espessura das paredes das fibras relativamente grande (para evitar colapso em gradientes de pressão elevados), é a principal desvantagem desta geometria. Com menos de 10% do mercado de OI, as fibras ocas estão sendo substituídas por membranas planas comercializadas em módulos do tipo espiral (CARVALHO, 2005).

A retomada da tecnologia de fibras ocas através da produção de membranas com maiores permeabilidades é mantida como segredo comercial dentro de algumas empresas que comercializam este tipo de módulo (NUNES e PEINEMMANN, 2001). Nessa linha algumas modificações vêm sendo propostas nos últimos anos (CARVALHO, 2005).

CARVALHO, 2005 desenvolveu membranas de fibras ocas para NF e OI preparadas pela técnica de precipitação por imersão, por extrusão simultânea de duas soluções poliméricas. O emprego de duas soluções poliméricas na síntese de membranas compostas pela técnica de inversão de fases possibilita a produção de membranas compostas em uma única etapa, tal modificação permite obter um controle independente da camada seletiva e do suporte poroso.

3.6 – Contextualização do trabalho de tese

Dentro do exposto, o atual estado-da-arte no desenvolvimento de membranas para OI e NF mostra que as principais limitações estão relacionadas à resistência química dos materiais, especialmente a agentes oxidantes. Neste sentido, um dos principais objetivos do presente trabalho é o estudo do preparo de membranas na forma de fibra oca compostas para NF e OI a partir da técnica de cobrimento de um suporte poroso por uma solução de um material que não é degradado pelo cloro livre. O polímero escolhido foi o poli(álcool vinílico) devido a facilidade de controle de sua arquitetura molecular através de reações de reticulação, bem como pelas suas propriedades de hidrofiliabilidade e estabilidade química.

4. Metodologia Experimental

Este capítulo tem como objetivo descrever as características dos materiais usados, os procedimentos empregados na preparação dos filmes de PVA e das fibras compostas e posterior caracterização, bem como descrever os equipamentos e procedimentos utilizados para determinações analíticas.

Os filmes de PVA reticulados sob as diferentes condições foram analisados por testes de inchamento em água, análises térmicas (Calorimetria diferencial de varredura (DSC) e Análise da degradação térmica (TGA)), e Análise por Infravermelho (FTIR). Os filmes de PVA também foram analisados quanto à resistência ao cloro e comparados com membranas comerciais de poliamida.

Para o preparo das fibras compostas, foram utilizados suportes porosos obtidos a partir de poli(éter sulfona) ou de poli(éter imida). Os suportes foram cobertos por uma solução de PVA para formação de uma pele densa seletiva. As fibras compostas foram caracterizadas por testes de permeação, análise morfológica e resistência ao cloro.

4.1 – Estudo da Reticulação do PVA

Devido à solubilidade do PVA em água, são empregados métodos para reticulação das cadeias poliméricas, aumentando significativamente sua estabilidade na presença de água. Nesta tese, estudou-se a reticulação do PVA em diferentes condições, o que permitiu selecionar as condições mais adequadas para o preparo das membranas compostas.

4.1.1- Preparo dos filmes de PVA

Foram preparados filmes poliméricos a partir de soluções aquosas com concentração de 5% m/m de PVA 99% hidrolisado (Sigma Aldrich) com massa molar média entre 85.000 e 124.000 Da ou PVA 80% hidrolisado (Vetec Química Fina Ltda),

massa molar não informada. O polímero foi mantido em estufa a 60°C por, no mínimo, 24 horas, para eliminação da umidade antes da sua utilização.

As soluções foram preparadas em balão de 250 mL e mantidas em agitação até completa solubilização do polímero. As soluções preparadas com o PVA 99% hidrolisado foram aquecidas a 95°C por, aproximadamente, 6 horas para completa dissolução do polímero. Neste caso, o balão foi conectado a um condensador refrigerado com água a 10°C para evitar evaporação do solvente. Após a dissolução do PVA, foi adicionado o agente reticulante, mantendo-se a agitação. No caso do PVA 99% hidrolisado, a solução foi resfriada a temperatura ambiente antes da adição do agente reticulante. A proporção de agente reticulante por unidade monomérica de PVA foi de 1:5. O polímero e o agente reticulante foram pesados utilizando uma balança com precisão de décimo de grama.

As soluções poliméricas foram, então, vertidas em placas de Petri de acrílico ou Teflon® e colocadas em estufa por 15 horas a 60°C para evaporação do solvente. Em seguida, os filmes foram submetidos aos procedimentos para reticulação do PVA, mantendo-os por mais três horas nas temperaturas de 60, 100 e 150°C. Os reticulantes usados foram: ácido maleico (P.A., Vetec Química Fina Ltda.), ácido cítrico (monohidratado, P.A., Vetec Química Fina Ltda) e ácido oxálico (dihidratado, P.A., Vetec Química Fina Ltda), cujas fórmulas químicas estão mostradas na Figura 4.1.

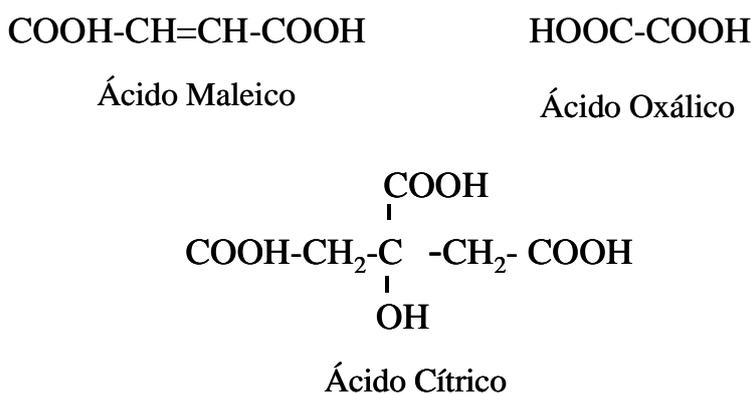


Figura 4.1: Fórmula química dos reticulantes testados.

Os reticulantes utilizados e suas proporções foram selecionados com base em trabalhos anteriores realizados no laboratório (KRONENBERG, 2000, FIGUEIREDO, 2006) e de trabalhos da literatura (BANGXIAO *et al.*, 2001, ISIKLAN e SANLI. 2005,

JIAN e MING, 1987, LANG *et al.*, 1996, BURSHE *et al.*, 1997). Os filmes de PVA foram mantidos em dessecador.

4.1.2- Caracterização Estrutural dos Filmes de PVA

Para um melhor entendimento da natureza estrutural dos filmes de PVA, foram realizadas análises de inchamento em água, calorimetria diferencial de varredura (DSC), degradação térmica (TGA) e espectroscopia de infravermelho (FTIR). Os resultados foram comparados com o filme de PVA não reticulado a fim de se avaliar o efeito da reticulação nas propriedades do polímero final.

4.1.2.1- Teste de Sorção (Grau de Inchamento)

Foram cortados pedaços de 2 cm de comprimento por 2 cm de largura de cada filme de PVA a ser testado. Os filmes foram imersos em água destilada, microfiltrada e desmineralizada, a 25°C, por 24 horas. Em seguida, a área dos filmes imersos foi medida e, a partir da Equação 4.1, foi calculado o grau de inchamento (S) de cada filme.

$$S(\%) = \frac{A_M - A_S}{A_S} \cdot 100 \quad \text{Equação 4.1}$$

Onde, A_M é a área do filme molhado e A_S é a área do filme seco.

Nesses testes também foram avaliados os efeitos da concentração do agente reticulante e do tempo de reticulação nas características de inchamento do polímero. Para isso, foram preparados filmes de PVA reticulados com ácido maleico nas proporções ácido maleico: unidade monomérica de PVA de 1:5, 1:10 e 1:15 e filmes de PVA reticulados com ácido maleico (1:5) após 1, 3 e 5 horas.

4.1.2.2- Análise Térmica por Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

Os experimentos de DSC foram conduzidos em um calorímetro da Perkin-Elmer, modelo DSC-7, em célula de alumínio fechada, mantendo uma vazão de nitrogênio de 22,5 mL.min⁻¹. A massa das amostras ficou em torno de 11 a 21 mg. O

programa de temperatura ajustado foi: (1) Isoterma a 10°C por 10 minutos; (2) aquecimento para 150°C a uma taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹; (3) resfriamento brusco para 10°C; (4) 5 minutos em 10°C; (5) aquecimento para 200°C a uma taxa de 10°C.min⁻¹. Este programa foi determinado a partir de corridas preliminares.

As curvas DSC obtidas foram empregadas para a determinação da temperatura de transição vítrea, T_g, e temperatura de fusão dos domínios cristalinos, T_m, do PVA 99% e 80% hidrolisado, reticulado com os três ácidos carboxílicos em diferentes temperaturas. Os cálculos da T_g e T_m foram feitos através do software Pyris.

4.1.2.3- Análise da Degradação Térmica (TGA)

Os termogramas das amostras de PVA, antes e após a reação de reticulação, foram obtidos em um analisador termogravimétrico da Perkin-Elmer, modelo TGA 7. Aproximadamente 5 mg de amostra foi colocada em uma célula de platina e submetida a aquecimento de 10°C.min⁻¹, sob atmosfera de nitrogênio, no intervalo de temperatura de 50 a 900°C. O acompanhamento da perda de massa das amostras com a temperatura possibilitou avaliar as mudanças ocorridas na degradação térmica do PVA para cada reticulante utilizado, em cada temperatura de reticulação.

4.1.2.4- Análise por Espectroscopia de Infravermelho (FTIR)

As análises de infravermelho foram conduzidas em um espectrômetro FTIR, Nicolet 6700, utilizando refletância total atenuada (ATR). A região analisada foi entre 500 e 4.000 cm⁻¹, utilizando 200 varreduras para cada amostra. As análises por FTIR permitiram avaliar o consumo dos grupos hidroxila do PVA na reação com os ácidos carboxílicos bem como o aparecimento de grupos éster, produto da reação e, assim, determinar as melhores condições para reticulação do PVA.

4.2. Preparo das Fibras Microporosas

As fibras microporosas utilizadas como suportes para a membrana composta foram preparadas utilizando metodologia desenvolvida por BERTOLDO (BERTOLDO, 2005), a partir de uma solução polimérica de Poli(éter sulfona) (PES) como polímero base, poli(vinil pirrolidona) (PVP), como aditivo, e N-metil-2-pirrolidona (NMP) como

solvente. O PES (BASF, Ultrason E6010) com massa molar numérica média de 58.000 Dalton foi mantido em estufa a 60°C, por no mínimo 24 horas, para eliminação de umidade. O PVP (Sigma Chemical Co.), com massa molar média de 360.000 Dalton (PVP K90), também foi mantido em estufa com o mesmo propósito. O solvente NMP (Vetec Química Fina Ltda) não sofreu nenhum tratamento prévio à sua utilização.

O PES é um polímero com características hidrofóbicas e foi escolhido como o polímero base para o preparo do suporte microporoso devido às suas excelentes propriedades químicas e físicas, sendo largamente empregado na fabricação de membranas de ultrafiltração e como suporte para membranas compostas. Neste trabalho, as condições escolhidas para o preparo do suporte levaram em conta os resultados de tamanho de poros e permeabilidade hidráulica encontrados no trabalho de BERTOLDO (BERTOLDO, 2005).

O aditivo escolhido (PVP) é um polímero hidrofílico, amplamente miscível em solventes orgânicos e inorgânicos, inclusive água, que favorece a formação de membranas com poros interconectados e a redução da presença de macroporos nas subcamadas, possibilitando baixa resistência ao fluxo permeado através das paredes da membrana e alta resistência mecânica.

A Figura 4.2 mostra as fórmulas estruturais das matérias primas utilizadas na preparação da solução polimérica.

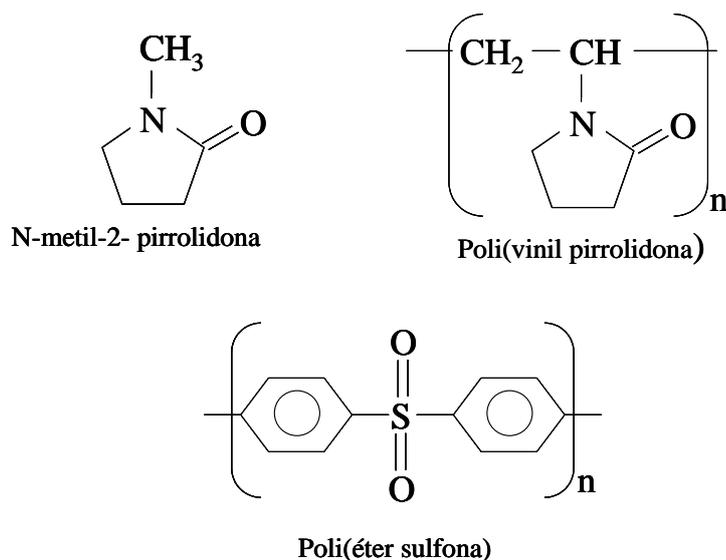


Figura 4.2: Fórmulas estruturais dos compostos utilizados no preparo da solução polimérica.

A solução polimérica foi preparada em um frasco reagente. O polímero e o solvente foram adicionados primeiramente no frasco, pesados em uma balança digital com precisão de décimo de grama. O frasco foi fechado por uma rolha com orifício central de forma a permitir a passagem da haste das pás do agitador mecânico. Com o auxílio de Parafilm®, isolou-se a solução de forma a impedir o seu contato com o ar atmosférico.

Para facilitar a solubilização, o conjunto foi aquecido a 70°C em uma placa de aquecimento e mantido até a solubilização completa do polímero base (cerca de 1 dia). Após a solubilização do polímero base, adicionou-se o aditivo, mantendo as mesmas condições até sua total solubilização (cerca de 2 dias). As proporções utilizadas foram PES/PVP K90/NMP = 15/5/80 %m/m (BERTOLDO, 2005). Em seguida, a solução foi deixada em repouso por 1 dia na temperatura ambiente para a eliminação de bolhas formadas durante a agitação.

Para a produção das fibras, a solução polimérica foi transferida para um cilindro de aço que foi fechado hermeticamente, no qual permaneceu em repouso por mais 1 dia com o objetivo de eliminar as bolhas formadas durante o processo de transferência.

O líquido interno consistiu de uma solução de NMP/água/PVP K90 = 64/27/9 %m/m. A solução foi mantida em agitação para completa solubilização do PVP K90. O líquido interno é responsável pela manutenção do orifício da fibra, sendo a sua composição um parâmetro importante na transferência de massa durante o processo de formação da membrana.

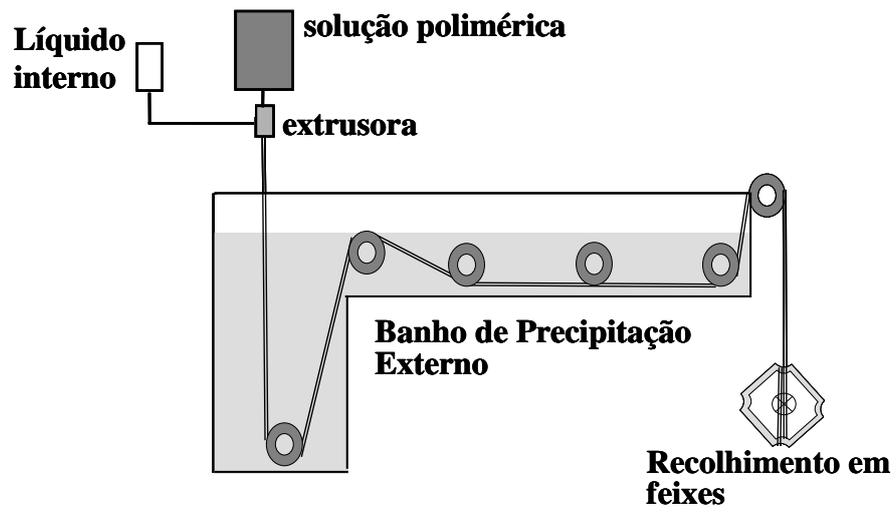
Para a eliminação das impurezas, o líquido interno foi vertido em tanque de aço inox com êmbolo no seu interior, que evita o contato do mesmo com o ar comprimido, e filtrado. O tanque foi conectado a um filtro de aço inox com abertura de 60 µm e pressurizado (cerca 1,5 kgf.cm⁻²). A solução do líquido interno foi, então, colocada em um aparelho de ultra-som durante alguns minutos para eliminação das bolhas.

A extrusora e o equipamento de fiação utilizados para o preparo das fibras ocas são representadas esquematicamente na Figura 4.3. O equipamento de fiação é apresentado na Figura 4.3 (a). Neste equipamento, a solução polimérica é bombeada em direção a extrusora através da pressurização do tanque de alimentação com ar comprimido seco. O escoamento do líquido interno foi feito por intermédio de uma bomba de engrenagem (Calder).

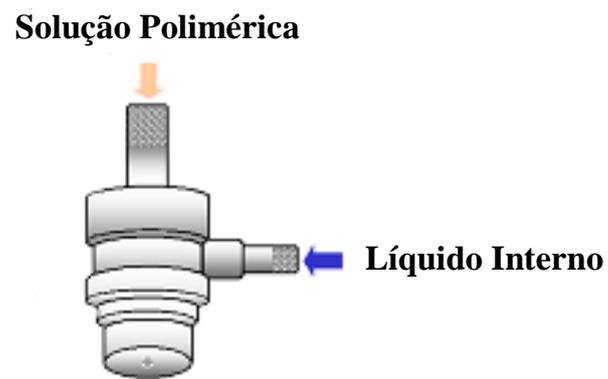
A extrusora é um dispositivo utilizado para o preparo das fibras ocas e consiste de um orifício para escoamento do líquido interno (diâmetro externo de 0,41 mm) e outro para escoamento da solução polimérica (diâmetro externo de 1,5 mm), conforme mostrado na Figura 4.3 (b).

A solução polimérica e o líquido interno depois de saírem da extrusora percorrem uma determinada distância antes de emergir no banho externo de precipitação (água filtrada). Esta distância permite controlar o tempo de exposição do filme polimérico com o ar ambiente, sendo também de grande influência na alteração da morfologia das membranas obtidas. A distância entre o banho de precipitação e a extrusora foi de 9 cm (BERTOLDO, 2005).

As fibras preparadas foram posicionadas manualmente em roldanas de nylon e tensionadas por ação de um motor com velocidade controlada que atua na última roldana. A velocidade de fiação utilizada foi de $11,8 \text{ m.minuto}^{-1}$. As fibras foram recolhidas, armazenadas em recipiente com água filtrada e colocadas em banho de água a 60°C por um dia. O objetivo do banho é a eliminação do solvente e aditivo residuais contidos nas membranas formadas. A técnica de secagem utilizada foi a de impregnação dos poros utilizando uma solução de 30% m/m de glicerol em água. As fibras foram colocadas em banho com esta solução a 60°C por 1 dia. Em seguida, foram deixadas secando ao ar ambiente por mais 1 dia (BERTOLDO, 2005).



(a)



(b)

Figura 4.3: Representação esquemática: (a) do equipamento de fiação; (b) da extrusora.

4.3 – Preparo das Fibras Compostas

4.3.1- Planejamento Experimental

As fibras compostas foram preparadas a partir da técnica de recobrimento das fibras microporosas por imersão em solução polimérica diluída, utilizando o PVA como polímero para a formação da pele.

A influência de alguns parâmetros no preparo das fibras compostas sobre as propriedades de transporte (fluxo de permeado (J_i) e rejeição salina (R)) foi avaliada através de um planejamento experimental meio fatorial a dois níveis, com um total de 11 experimentos, com triplicata no ponto médio. Os seguintes parâmetros foram analisados quanto à influência nas propriedades de transporte das fibras compostas preparadas:

- X1 = concentração da solução de PVA (%m/m)
-1 = 3% 0 = 5% +1 = 7%
- X2 = proporção agente reticulante : PVA (molar)
-1 = 1:5 0 = 1:10 +1 = 1:15
- X3 = temperatura de reticulação
-1 = 40°C 0 = 60°C +1 = 80°C
- X4 = número de etapas de recobrimentos
-1 = 1 0 = 2 +1 = 3

O planejamento meio fatorial a dois níveis é mostrado na Tabela 4.1.

As soluções de recobrimento foram preparadas utilizando PVA 80% hidrolisado, previamente mantido em estufa a 60°C para eliminação de umidade. O PVA 80% hidrolisado foi utilizado nesta etapa de experimentos, devido a sua fácil dissolução em água não necessitando de aquecimento.

Foram preparadas soluções aquosas de PVA nas diferentes concentrações (%m/m) testadas. Como agente reticulante, foi utilizado o ácido maleico com base nos resultados obtidos na etapa do estudo da reticulação de filmes planos.

Tabela 4.1: Planejamento experimental meio fatorial a dois níveis.

| Experimento | X1* | X2* | X3* | X4* |
|-------------|-----|-----|-----|-----|
| 1 | -1 | -1 | -1 | -1 |
| 2 | -1 | -1 | +1 | +1 |
| 3 | -1 | +1 | -1 | +1 |
| 4 | -1 | +1 | +1 | -1 |
| 5 | +1 | -1 | -1 | +1 |
| 6 | +1 | -1 | +1 | -1 |
| 7 | +1 | +1 | -1 | -1 |
| 8 | +1 | +1 | +1 | +1 |
| 9 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 10 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 11 | 0 | 0 | 0 | 0 |

*Variáveis do modelo (concentração de PVA, proporção agente:PVA, temperatura, número de recobrimentos)

As soluções poliméricas para o cobrimento do suporte foram preparadas em um frasco reagente. O polímero e o solvente foram adicionados primeiramente no frasco, pesados em uma balança digital com precisão decimal. O frasco foi fechado por uma rolha com orifício central de forma a permitir a passagem da haste das pás do agitador mecânico e mantidas agitadas até completa solubilização do PVA. Após a dissolução do PVA, a quantidade desejada de ácido maleico foi adicionada, mantendo-se a solução em agitação por 1 dia.

As fibras microporosas foram cobertas externamente utilizando o equipamento mostrado na Figura 4.4. As fibras foram colocadas em suporte de metal e mantidas bem esticadas. O suporte foi colocado em recipiente de vidro, com uma entrada na parte inferior, onde foi conectada ao frasco com a solução de recobrimento. Com o auxílio de uma bomba peristáltica (Tavenol), a solução polimérica foi introduzida no recipiente e, em seguida, descartada lentamente de volta para o frasco. A velocidade de recobrimento das fibras foi em torno de 16 L.h⁻¹.

Após o recobrimento, as fibras foram secas por corrente de ar seco durante aproximadamente 15 horas e, então submetidas às condições de reticulação por 3 horas. As temperaturas desta etapa foram escolhidas de modo a avaliar sua influência nas propriedades de transporte da pele seletiva, sem causar danos ao suporte poroso.

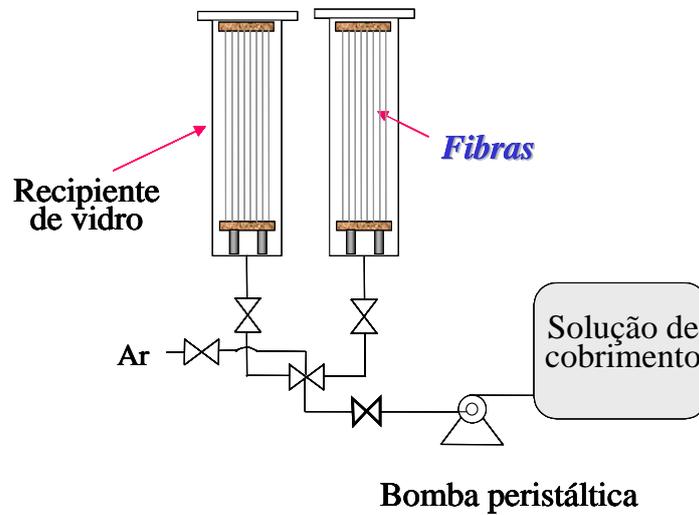


Figura 4.4: Equipamento utilizado para o cobrimento das fibras.

4.3.2- Aprimoramento das Condições de Cobrimento

O PVA 99% hidrolisado foi utilizado, após procedimento de secagem, no preparo de soluções aquosas com 5% m/m de PVA para a etapa de recobrimento. As fibras cobertas com PVA foram submetidas a reticulação com ácido maleico nas temperaturas de 60, 80, 100 e 150°C por 3 horas. Nas fibras reticuladas a 150°C, não foi possível avaliar as propriedades de transporte. Para estas fibras a reticulação foi realizada em 15 minutos.

Fibras ocas de PEI, cedidas pela PAM MEMBRANAS SELETIVAS LTDA., foram utilizadas com alternativa as fibras de PES.

4.4- Caracterização das Fibras Compostas

As fibras compostas foram caracterizadas quanto às propriedades de transporte (fluxo de permeado e rejeição salina) e morfologia (MEV).

4.4.1- Propriedades de Transporte

As membranas produzidas foram caracterizadas por testes de permeação. Esta caracterização tem como objetivo possibilitar uma avaliação do desempenho das membranas, baseando-se nas suas propriedades de transporte: permeabilidade hidráulica e rejeição de sais.

Para isso, as fibras foram acopladas em módulos de permeação tubulares de aço inoxidável, com aproximadamente 23 cm de comprimento e 0,6 cm de diâmetro (Figura 4. (a)). As duas extremidades dos módulos foram preenchidas com resina epóxi (Araldite® 24 h), sendo que a cura da resina foi acelerada em estufa a 60°C durante aproximadamente uma hora. Em seguida, um estilete foi utilizado para cortar a cola nas extremidades dos módulos, obtendo a seção transversal, representada esquematicamente na Figura 4. (b). Finalmente, uma dessas extremidades era completamente fechada com resina epóxi, enquanto a outra, para permitir a passagem do permeado nos testes de caracterização, permanecia com as fibras abertas. A área efetiva de membranas nos módulos de permeação variou entre 7,0 e 39,5 cm², dependendo do número de fibras.

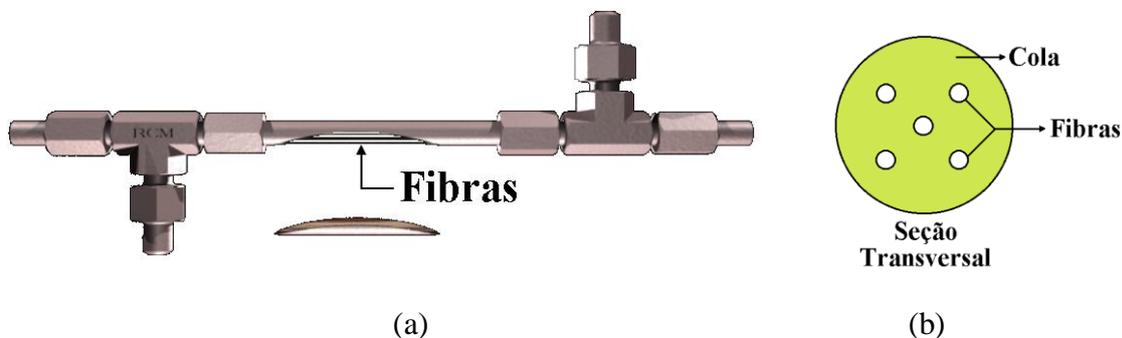


Figura 4.5: (a) Módulo de permeação utilizado nos testes para caracterização das membranas cobertas, (b) detalhe da seção transversal da saída do módulo de permeação (CARVALHO, 2001).

Após a construção, os módulos foram acoplados em sistemas de permeação, cujo esquema é apresentado pela Figura 4.6. A alimentação foi bombeada para dentro do módulo e depois da percolação pelo interior das fibras, o permeado foi recolhido numa das extremidades do módulo. A vazão do permeado foi medida com o auxílio de uma pipeta de 10 mL, com precisão de 0,1 mL. O concentrado sempre retornava ao

tanque de alimentação. Os testes de permeação foram realizados a temperatura ambiente ($\approx 25^{\circ}\text{C}$) e pressão de operação de 6 bar.

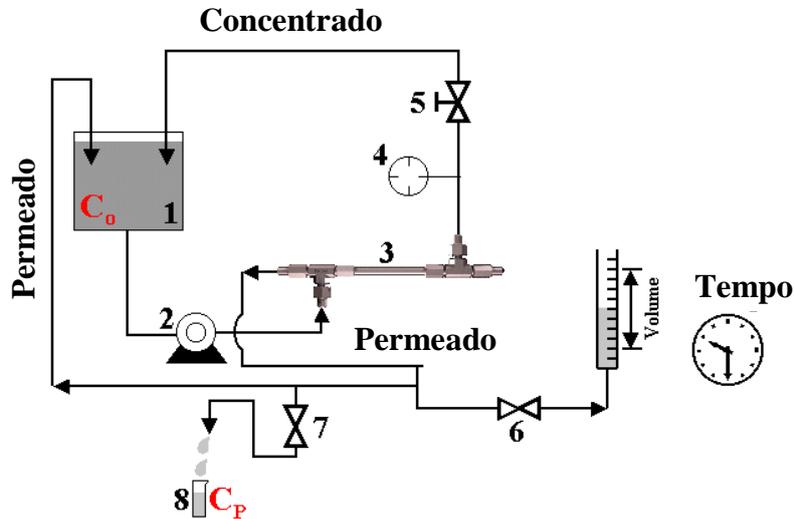


Figura 4.6: Representação esquemática do sistema experimental de permeação empregado para caracterização das fibras compostas: (1) tanque de alimentação, (2) bomba, (3) módulo de permeação, (4) manômetro, (5, 6 e 7) válvulas.

A permeabilidade e rejeição salina foram medidas utilizando uma solução aquosa de Na_2SO_4 (500 mg.L^{-1}). O fluxo de água foi medido após 30 minutos de operação. O fluxo permeado era dividido pela pressão de alimentação para a determinação da permeabilidade hidráulica das diferentes membranas testadas. Em seguida, amostras de concentrado e permeado foram recolhidas para determinação do teor salino na alimentação e no permeado utilizando um condutímetro (Quimis Q-405M). Com as condutividades da alimentação e do permeado, calculou-se o valor da rejeição salina das fibras compostas através da Equação 2.4.

Nos experimentos para avaliar a etapa de aprimoramento do preparo das fibras (sistema 2), foi utilizado um sistema de permeação com fluxo contínuo pressurizado por uma bomba de alta pressão (Hydracell). Nesse sistema, o controle de temperatura era feito através de um banho termostático ligado a uma serpentina dentro do tanque de alimentação. Esse sistema também possui um rotâmetro para medir a vazão de concentrado que retorna ao tanque de alimentação. A vazão de concentrado nos experimentos foi mantida em 80 L.h^{-1} . As tubulações eram de aço inoxidável e silicone

e todas as conexões eram de aço inoxidável. O sistema foi alimentado por um volume de aproximadamente 4 L. Os testes de permeação foram realizados a temperatura ambiente ($\approx 25^{\circ}\text{C}$) e pressão de operação de 20 bar. As medidas de fluxo de permeado e rejeição salina foram realizadas após compactação das membranas até estabilização do fluxo de permeado utilizando uma solução aquosa de NaSO_4 (500 mg.L^{-1}).

As fibras com as melhores características de permeabilidade e rejeição salina (Na_2SO_4) também foram testadas quanto à rejeição à NaCl , usando uma solução com concentração de 2.000 mg. L^{-1} , nas mesmas condições de operação descritas no parágrafo anterior.

4.4.2- Morfologia (MEV)

A análise morfológica das fibras após os cobrimentos foi realizada em microscópio eletrônico de varredura (MEV), FEI Company Quanta 200 com detector ETD e corrente na faixa de $90 - 100 \mu\text{A}$, sob alto vácuo.

Antes da caracterização por MEV, as amostras das membranas para análise da seção transversal foram fraturadas em nitrogênio líquido para evitar deformação e coladas em um suporte. Todas as amostras eram submetidas a um pré-tratamento por recobrimento com ouro ($\approx 300 \text{ \AA}$), num metalizador do tipo “sputtering” (Jeol, JFC 1500).

Foram realizados fotomicrografias da seção transversal (ST). E da superfície externa (SE). As regiões das fibras estão apresentadas na Figura 4.7.

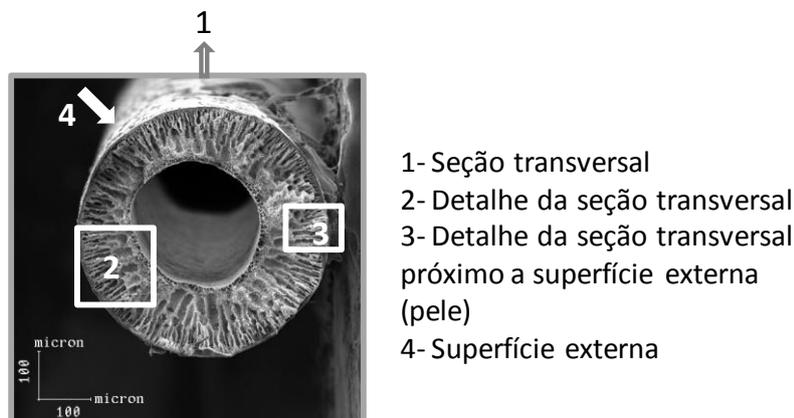


Figura 4.7: Representação das diferentes regiões durante a caracterização morfológica das fibras ocas.

4.5 - Teste de Resistência ao Transporte dos Suportes Microporosos ao Tratamento Térmico

Devido à baixa permeabilidade das fibras compostas foi feito um estudo com o objetivo de investigar o efeito do suporte poroso na resistência ao transporte nas membranas. Para isso, foram feitas medidas da permeabilidade hidráulica do suporte (PES) após tratamento térmico nas mesmas condições em que as fibras compostas foram submetidas. Como alternativa, suportes porosos de poli(éter imida) (PEI) também foram testados após tratamento térmico, mas neste caso, utilizou-se a 150°C por 3 horas.

Foi avaliada também a permeabilidade à água de um filme de PVA reticulado com ácido maleico a 150°C, com o objetivo de comparar com a permeabilidade da fibra composta e analisar o efeito do suporte na permeabilidade da membrana. Para medidas de permeabilidade do filme de PVA, foi utilizado um aparato conforme mostrado na Figura 4.8.

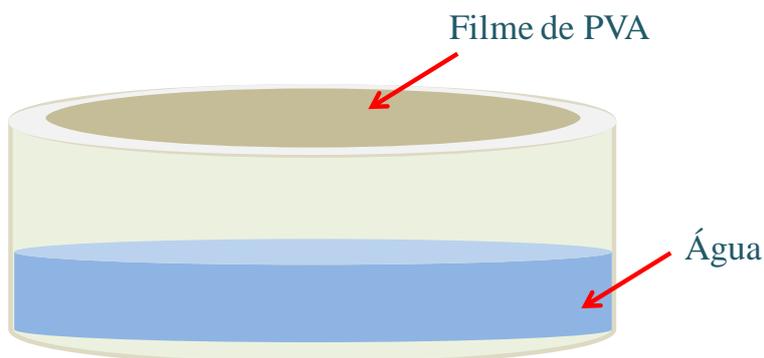


Figura 4.8: Aparato utilizado para medida de permeabilidade dos filmes de PVA.

Na parte inferior do aparato ilustrado na Figura 4.8, foi colocada água e a parte superior foi selada com o filme de PVA. Desta forma, o transporte de água para o ambiente somente ocorre através deste filme. O conjunto (aparato, filme de PVA e água) foi pesado numa balança com precisão de milésimo de grama. O conjunto foi colocado num dessecador e mantido a 40°C. Periodicamente foram feitas medidas de massa do conjunto, o que permitiu o cálculo da permeabilidade hidráulica do filme de PVA.

4.6- Teste de Resistência ao Cloro Livre

As fibras compostas com as melhores características de fluxo de permeado e rejeição salina foram avaliadas quanto à resistência ao cloro livre. Para isso, foram preparadas soluções a partir de hipoclorito de sódio, 4 a 6% (P.A., VETEC, Química Fina Ltda.), com teor de cloro livre de 250 e 500 mg.L⁻¹. As membranas foram submetidas a exposição ao cloro utilizando o sistema experimental de permeação. O teor de cloro livre nas soluções preparadas foi mensurado através do Kit Visodisc Cloro, método DPD, Policontrol. Para análises do teor de cloro livre, as soluções foram diluídas apropriadamente.

Os testes de exposição ao cloro livre foram realizados em temperatura ambiente, a 8 bar de pressão, com retorno de permeado e concentrado ao tanque de alimentação. As propriedades de transporte das fibras foram investigadas periodicamente, em função da exposição ao hipoclorito de sódio (mg.L⁻¹.h). Antes de cada medida, o sistema experimental foi lavado com água destilada, microfiltrada e desmineralizada. Os resultados foram comparados com uma membrana de poliamida de NF comercial (NF2540, FILMTEC).

Paralelamente, com o objetivo de avaliar os possíveis danos na estrutura polimérica devido ao ataque do cloro livre, filmes de PVA reticulados foram imersos em solução de hipoclorito de sódio 500 mg.L⁻¹ por 6 horas. Após este período foram realizados testes de inchamento, análises de espectroscopia por infravermelho e microanálise por EDS.

Os filmes foram analisados por espectrômetro FT-IR Spectrum 100 Perkin-Elmer com refletância total atenuada (ATR). A região analisada foi entre 500 e 4000 cm⁻¹, utilizando 16 varreduras para cada amostra.

As microanálises por EDS (Detector por raios-x de dispersão de elétrons), foram realizadas através do INCA, Penta FETx3 (Oxford Instruments). As amostras foram primeiramente metalizadas com ouro até 300 µm no Jeol JSM 5300, sob vácuo e atmosfera de argônio.

5. Resultados e Discussão

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos no desenvolvimento desta tese. Os resultados estão divididos em etapas:

Estudo da reticulação do PVA onde se procurou as melhores condições para a reação de reticulação e associá-las a morfologia da membrana formada. As técnicas analíticas utilizadas para inferir sobre as características dos filmes reticulados foram: testes de inchamento, análises térmicas (DSC e TGA) e espectroscopia de infravermelho (FTIR).

O preparo e a caracterização das fibras compostas foi realizada utilizando as melhores condições encontradas no estudo sobre a reticulação do PVA. Os objetivos desta etapa foram avaliar a relação entre a natureza estrutural do PVA reticulado e as propriedades de transporte das membranas formadas, buscando as melhores características de transporte. As fibras foram caracterizadas através de testes de permeação para avaliar as propriedades de transporte e por microscopia eletrônica de varredura (MEV) para caracterização da morfologia.

Para a investigação da estabilidade da camada seletiva de PVA a agentes oxidantes, as membranas foram caracterizadas por testes de permeação, EDS, FTIR e MEV, avaliando-se as mudanças nas propriedades de transporte e na estrutura molecular do polímero da camada seletiva.

5.1- Estudo da Reticulação do PVA

As características desejáveis em membranas de Osmose Inversa (OI) e Nanofiltração (NF) são permeabilidade hidráulica e rejeição salina altos. Fatores que envolvem o preparo da camada seletiva da membrana, tais como grau de hidrólise do PVA, temperatura e tempo de reticulação e o tipo de agente reticulante irão determinar a estrutura da membrana e seu desempenho. Portanto, a reticulação do PVA sob diferentes condições foi extensamente estudada.

5.1.1- Teste Sorção (Grau de Inchamento)

O grau de inchamento é uma das maneiras de caracterizar o grau de reticulação do polímero. Um aumento no número de reticulações geradas diminui a rigidez da cadeia polimérica, reduzindo o volume livre entre os segmentos de cadeia, formando uma malha tridimensional mais compacta, conduzindo ao decréscimo no inchamento pela água (PRAPTOWIDODO, 2005, YEOM e LEE, 1996, ISIKLAN e SANLI, 2005).

Para os testes de inchamento em água, os filmes de PVA foram preparados utilizando uma solução aquosa com 5% m/m de PVA e uma razão molar entre o agente reticulante e as unidades monoméricas de PVA de 1:5. No experimento para avaliação da quantidade de agente reticulante, essa razão foi variada. Todos os testes foram feitos em duplicata.

A Figura 5.1 apresenta o grau de inchamento do PVA 80 e 99% hidrolisado reticulado com ácido maleico em função da temperatura de reticulação. O aumento da temperatura de reticulação dos filmes de PVA acarreta na diminuição do grau de inchamento. Em outras palavras, com aumento da temperatura, a densidade de reticulação aumenta devido ao favorecimento da reação entre o reticulante e o PVA, originando uma malha mais compacta e menos hidrofílica.

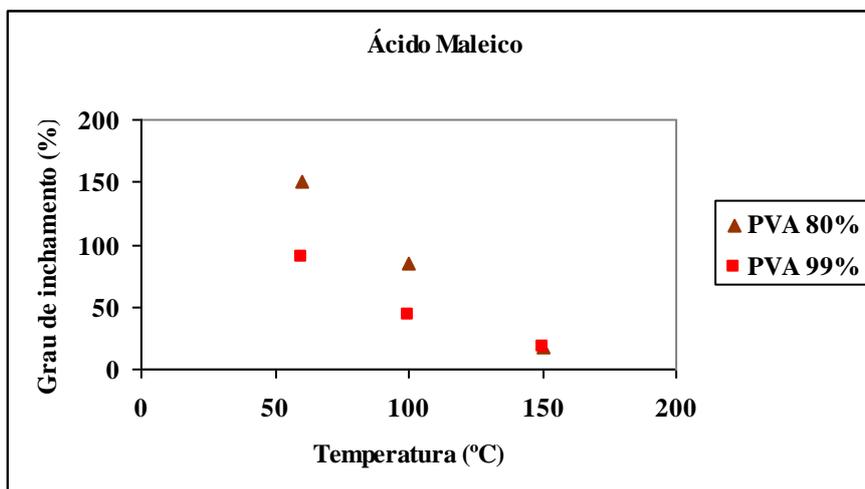


Figura 5.1: Grau de inchamento dos filmes de PVA 80 e 99% hidrolisados reticulados com ácido maleico em diferentes temperaturas por 3 horas.

Em relação ao grau de hidrólise do PVA, observou-se que o PVA totalmente hidrolisado inchou menos em água. Esse comportamento foi observado para todos os

agentes reticulantes testados (Figura 5.2). Este resultado deve-se ao fato de que o PVA parcialmente hidrolisado possui grupos acetatos em sua cadeia polimérica que, segundo BRAZEL e PEPPAS (BRAZEL e PEPPAS, 1999), facilitam a sorção de água pelo aumento no espaçamento segmental e na mobilidade das moléculas penetrantes. Além disso, para que ocorra a reticulação das cadeias poliméricas são necessários dois grupos hidrolisados vizinhos na cadeia principal do PVA. Desta forma, um polímero parcialmente hidrolisado apresenta uma menor eficiência de reticulação, facilitando o inchamento pela água.

Diferentes agentes reticulantes resultam em diferentes estruturas químicas do polímero. De acordo com a Figura 5.2 (a) e (b), na maior parte dos testes realizados, os filmes de PVA reticulados com os ácidos maleico e oxálico apresentaram graus de inchamento similares. Estes resultados indicam que na reticulação do PVA com estes reticulantes forma-se uma estrutura polimérica mais estável, menos suscetível ao inchamento em água e, portanto com características que podem ser úteis para membranas de NF e OI, já que o polímero mais inchado pode permitir a passagem de sais através da membrana. Os resultados também mostram claramente o efeito da temperatura de reticulação no inchamento do polímero.

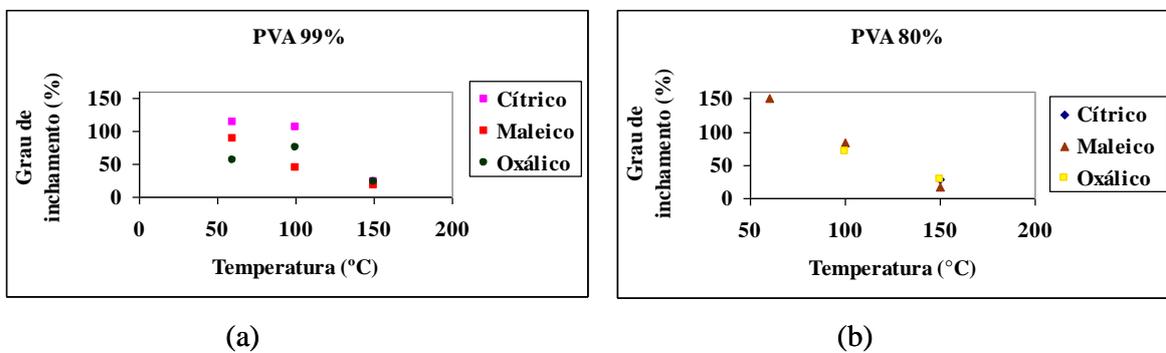


Figura 5.2: Grau de inchamento do PVA 80% hidrolisado (a) e 99% hidrolisado (b) reticulados com os diferentes ácidos carboxílicos em diferentes temperaturas de reticulação por 3 horas.

O ácido cítrico teve o pior desempenho dentre os reticulantes testados. Nas temperaturas de reticulação de 60° e 100°C, as membranas preparadas com o PVA 80% hidrolisado foram solúveis em água, indicando que a reação entre o PVA e o ácido cítrico nessas temperaturas não foi favorecida. O mesmo comportamento foi observado para os filmes de PVA 80% hidrolisado tratados com o ácido oxálico na temperatura de reticulação de 60°C.

Em relação ao tempo de reticulação, observa-se através da Figura 5.3 que tempos de reticulação mais altos levam a maiores densidades de reticulação. Na literatura são reportados trabalhos em que os autores concluíram que o tempo da reação entre o PVA e o agente reticulante é determinante no grau de reticulação (PRAPTOWIDODO, 2005, KUSUMOCAHYO *et al.*, 2000). Observa-se também que em tempos de reticulação altos, a temperatura empregada para a reação não foi tão significativa.

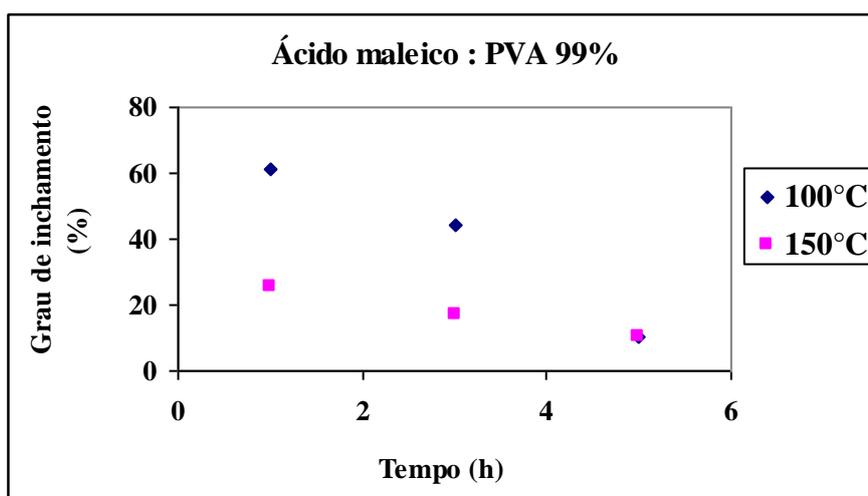


Figura 5.3: Grau de inchamento do PVA 99% hidrolisado reticulado com ácido maleico em diferentes temperaturas e tempos de reticulação.

Na Figura 5.4, podemos observar o decaimento do grau de inchamento do PVA 80% hidrolisado com o aumento da concentração de ácido maleico. Muitos autores estudaram a densidade de reticulação do PVA com diferentes quantidades de agentes reticulantes. Na maior parte dos trabalhos, o aumento da concentração do agente reticulante acarreta numa maior densidade de reticulação, diminuindo o inchamento (HYDER *et al.*, 2006, PRAPTOWIDODO, 2005, MATSUYAMA *et al.*, 1997, ISIKLAN e SANLI, 2005, BURSHE *et al.*, 1997).

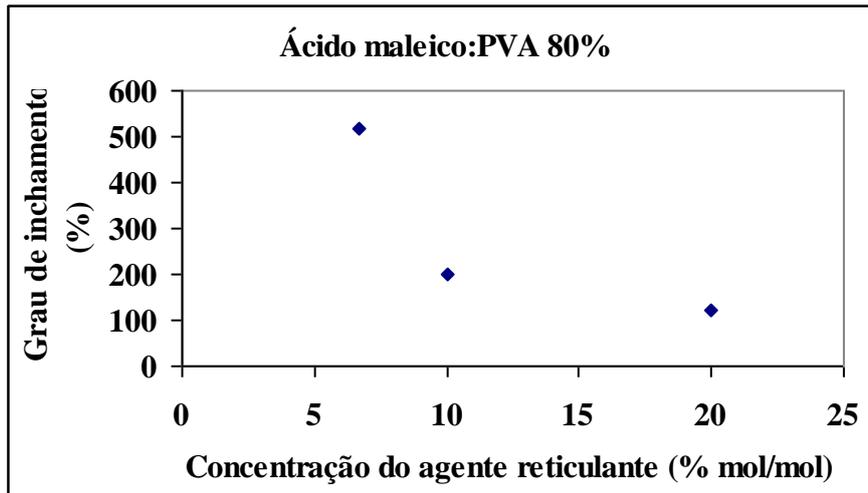


Figura 5.4: Grau de inchamento do PVA 80% hidrolisado reticulado com ácido maleico em diferentes concentrações a 60°C e tempo de reticulação de 3 horas.

5.1.2- Análises Térmicas por Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

As transições térmicas do PVA 80% e 99% hidrolisado reticulado em diferentes temperaturas e usando os três ácidos carboxílicos foram determinadas por DSC. As temperaturas de transição vítrea (T_g) e de fusão (T_m) dos filmes reticulados foram comparadas com o polímero não reticulado.

A partir da Figura 5.5, pode-se observar que o PVA 99% hidrolisado apresenta, na maioria das condições investigadas, uma maior T_g , o que pode ser atribuído ao maior número de grupos hidroxilas em sua cadeia polimérica, quando comparado com o PVA 80% hidrolisado. Os grupos hidroxila formam pontes de hidrogênio que reduzem a mobilidade da cadeia polimérica e aumentam a densidade de empacotamento e, conseqüentemente, a T_g do polímero.

Segundo BURSHE *et al.* (BURSHE *et al.*, 1997), a reação de reticulação tende a reduzir os domínios cristalinos do PVA devido à reação com os grupos hidroxilas.

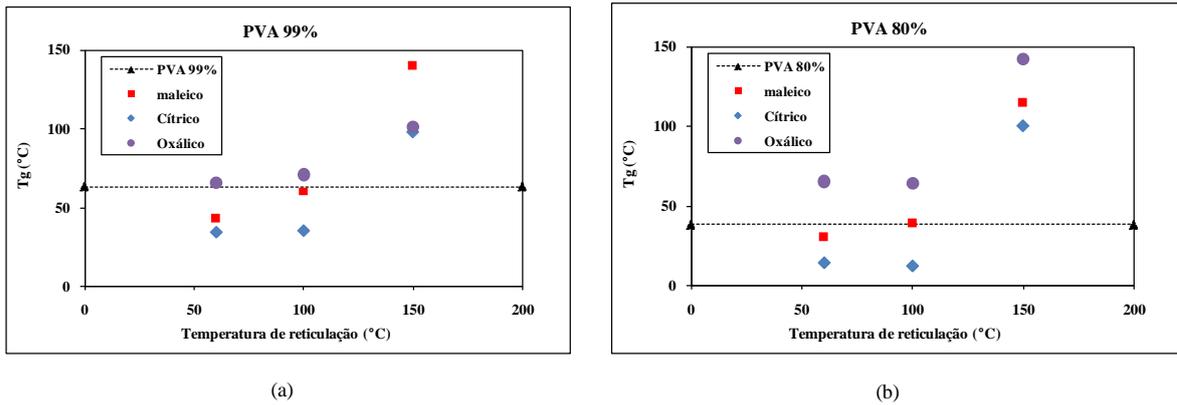


Figura 5.5: Variação da temperatura de transição vítrea com a temperatura de reticulação do PVA 99 (a) e 80% (b) hidrolisados utilizando os três ácidos carboxílicos como agentes reticulantes. As linhas retas representam o polímero não reticulado.

Na Figura 5.5 (a) e (b), quando o PVA foi reticulado com os ácidos maleico e cítrico nas temperaturas de reticulação de até 100°C, observou-se um decréscimo na Tg quando comparada com o polímero não modificado. Esse decréscimo pode estar relacionado à diminuição dos domínios cristalinos.

Segundo KRUMOVA *et al.* (KRUMOVA *et al.*, 2000), a introdução dos agentes reticulantes afeta tanto a cristalinidade quanto os espaçamentos entre os segmentos de cadeia polimérica na região amorfa, originando variações nos valores de Tg. Os grupos hidroxila do PVA contribuem, através de pontes de hidrogênio, para a rigidez do polímero linear. Introduzindo um agente reticulante, o número de grupos hidroxila diminui e as interações por pontes de hidrogênio decrescem, produzindo uma diminuição na rigidez quando comparados ao polímero puro. Por outro lado, a reticulação reduz a mobilidade segmental e aumenta a rigidez. Desta forma, os grupos introduzidos podem afetar a Tg de diferentes formas, dependendo da sua estrutura.

Nos resultados encontrados no presente trabalho, o esperado aumento da Tg devido a formação de uma malha química é compensado pelo desaparecimento da malha física (relacionada aos domínios cristalinos e as ligações de hidrogênio) em temperaturas de reticulação abaixo de 100°C. Porém, nos filmes de PVA reticulados com o ácido oxálico, nota-se que houve aumento da Tg comparado ao PVA não modificado, mesmo nas temperaturas mais baixas. Essa diferença em relação aos outros ácidos pode indicar a presença de regiões cristalinas no PVA mesmo após a reticulação com o ácido oxálico, fazendo como que o polímero fique mais rígido comparado com aqueles reticulados com os outros ácidos. Esses resultados vão de acordo com

KRUMOVA *et al.* (KRUMOVA *et al.*, 2000) que afirmam que a introdução de agentes reticulantes na estrutura do polímero pode afetar a Tg de diferentes formas, dependendo da sua estrutura.

Quando a temperatura de reticulação foi de 150°C, os filmes reticulados apresentaram Tg superiores ao polímero puro, já que a reação do PVA é mais eficiente, como verificado nos testes de inchamento. Nesse caso, a redução do espaço intermolecular devido à reticulação compensa a diminuição da região cristalina.

Em relação às temperaturas de fusão (Tm), apresentadas na Tabela 5.1, não foi possível detectar a presença de domínios cristalinos quando a reticulação foi efetuada em temperaturas mais elevadas. Como mencionado, altas densidades de reticulação são capazes de reduzir a cristalinidade do material devido ao afastamento das cadeias (PARK *et al.*, 2001).

Tabela 5.1: Temperatura de fusão Tm do PVA 80 e 99% puros e reticulados com os ácidos maleico, cítrico e oxálico nas temperaturas de 60, 100 e 150°C.

| Reticulante | Grau de Hidrólise (%) | Temperatura de Reticulação (°C) | Tm (°C) |
|-------------|-----------------------|---------------------------------|---------|
| Nenhum | 80 | - | 185 |
| | 99 | - | 223 |
| Maleico | 80 | 60 | - |
| | 99 | | 165 |
| Oxálico | 80 | | 156 |
| | 99 | | 150 |
| Cítrico | 80 | | - |
| | 99 | | - |
| Maleico | 80 | 100 | - |
| | 99 | | - |
| Oxálico | 80 | | 156 |
| | 99 | | - |
| Cítrico | 80 | | - |
| | 99 | | - |
| Maleico | 80 | 150 | - |
| | 99 | | - |
| Oxálico | 80 | | - |
| | 99 | | - |
| Cítrico | 80 | | - |
| | 99 | | - |

Estas observações estão de acordo com os dados obtidos nos testes de inchamento em água e evidenciam que para temperaturas de reticulação maiores que 60°C, a densidade de reticulação é grande a ponto de não haver a formação de estruturas organizadas na matriz polimérica. Como consequência, a hidrofiliicidade dos filmes de PVA foi reduzida, diminuindo o grau de inchamento. A ausência de cristalinidade para as amostras reticuladas comparadas com a observada para as amostras não reticuladas indica a efetividade da reticulação do PVA em temperaturas mais altas.

Em relação às amostras modificadas com ácido oxálico observa-se a presença de domínios cristalinos mesmo em temperaturas de reticulação de 100°C. Este resultado corrobora as observações feitas na determinação da Tg.

5.1.3- Análise da Degradação Térmica (TGA)

As curvas de decaimento da massa do PVA 99% hidrolisado com a temperatura e sua derivada (curva vermelha) estão mostradas na Figura 5.6. Pode-se notar através da curva relativa a derivada, que o PVA se degrada em duas etapas. A primeira ocorre por volta de 275°C e a segunda em 450° C. TSUCHIA e SUMI (ROBERT et al., 1973), deduziram o mecanismo envolvido na degradação térmica do PVA. Segundo os autores, a decomposição do PVA procede em dois estágios. O primeiro estágio, o qual começa em torno de 200°C envolve principalmente desidratação acompanhada pela formação de alguns produtos voláteis. Os resíduos são predominantemente polímeros com estruturas insaturadas conjugadas. No segundo estágio, o resíduo polieno é degradado em 450°C para formar carbonetos e hidrocarbonetos.

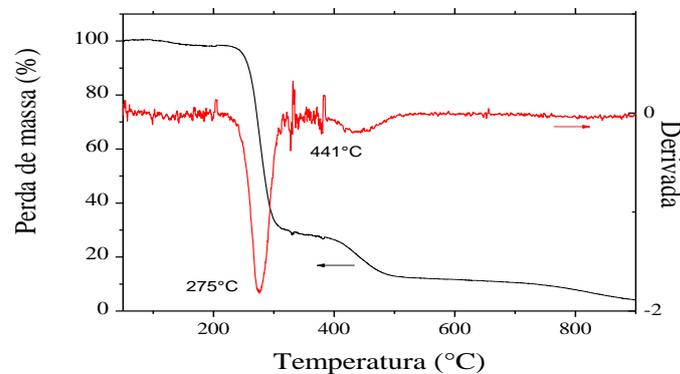


Figura 5.6: Curvas da análise termogravimétrica dos filmes de PVA 9% hidrolisado. Linha preta: termograma de TGA, linha vermelha: derivada do termograma.

As curvas da termogravimetria para as amostras reticuladas são apresentadas nas Figura 5.7 e Figura 5.8, onde observa-se que o polímero reticulado apresenta três estágios de degradação, sendo a primeiro iniciando em temperaturas inferiores ao primeiro estágio de degradação do PVA não modificado. Esta etapa de degradação provavelmente se deve à decomposição térmica dos ácidos não reagidos.

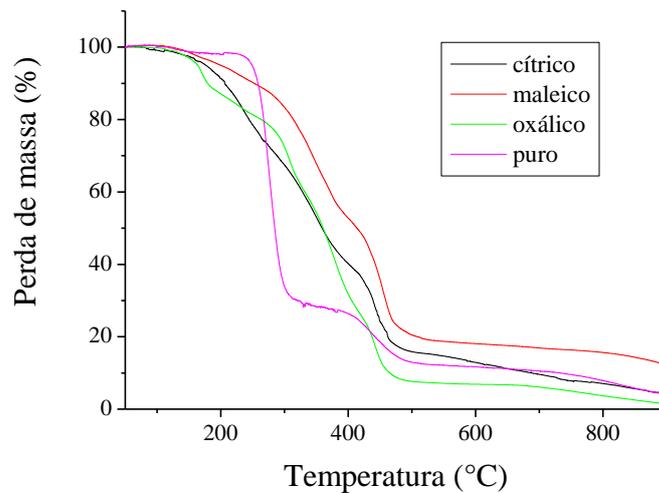


Figura 5.7: Curvas da análise térmica dos filmes de PVA 99% hirlisado não modificado e reticulados com os três ácidos carboxílicos a 60°C.

As derivadas das curvas de TGA permitem uma melhor avaliação das transformações térmicas dos filmes. A Figura 5.8 apresenta as curvas de termogravimetria e suas derivadas dos filmes de PVA reticulados com os ácidos maleico, cítrico e oxálico.

Para o ácido maleico, com temperatura de decomposição na faixa de 200°C (Figura 5.8 a), nota-se que a temperatura de degradação da primeira etapa ocorre em torno de 195°C. O ácido maleico se decompõe liberando monóxido e dióxido de carbono. No filme reticulado com ácido cítrico (Figura 5.8 b), observa-se uma primeira etapa de degradação iniciando em torno de 180°C com pico em 238°C. O ácido cítrico se decompõe a 175°C liberando dióxido de carbono e água. Em relação ao ácido oxálico (Figura 5.8 c), com temperatura de decomposição acima de 160°C, a primeira etapa de degradação ocorre em 171°C liberando monóxido e dióxido de carbono e pode liberar ácido fórmico.

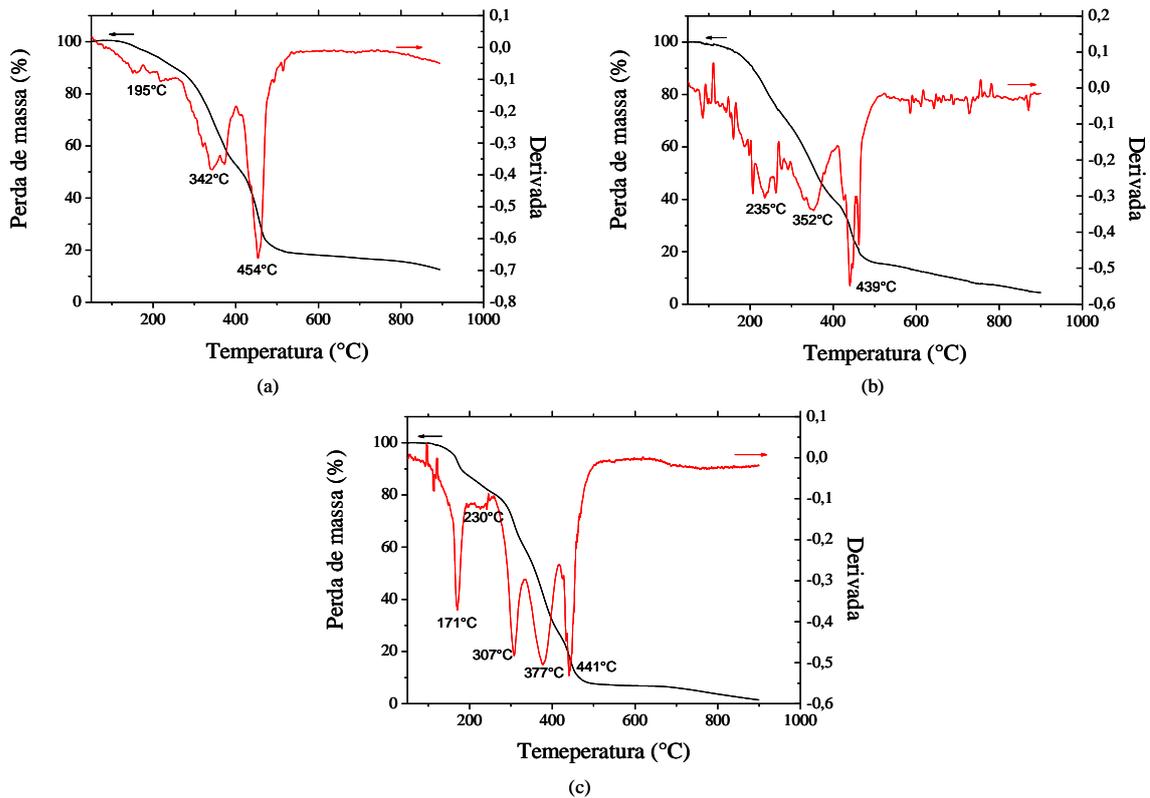


Figura 5.8: Curvas da análise termogravimétrica dos filmes de PVA 99% hidrolisado reticulados com (a) ácido maleico, (b) cítrico, (c) oxálico a 60°C. Linha preta: termograma de TGA, linha vermelha: derivada do termograma.

Através dos termogramas, observa-se também que o perfil de degradação foi alterado. Segundo FIGUEIREDO (FIGUEIREDO, 2008), o acréscimo do agente reticulante aos filmes diminui a hidrofiliabilidade dos mesmos, reduzindo bastante as perdas de massa em temperaturas inferiores a 300°C. Além disso, no polímero modificado pelos reticulantes houve um aumento na estabilidade térmica conforme evidenciado pelo aumento da temperatura em que a perda de massa do polímero (segundo estágio de degradação) se inicia.

Quando a temperatura de reticulação aumenta para 100°C (Figura 5.9), nota-se uma diminuição da banda de degradação relativa aos ácidos não reagidos.

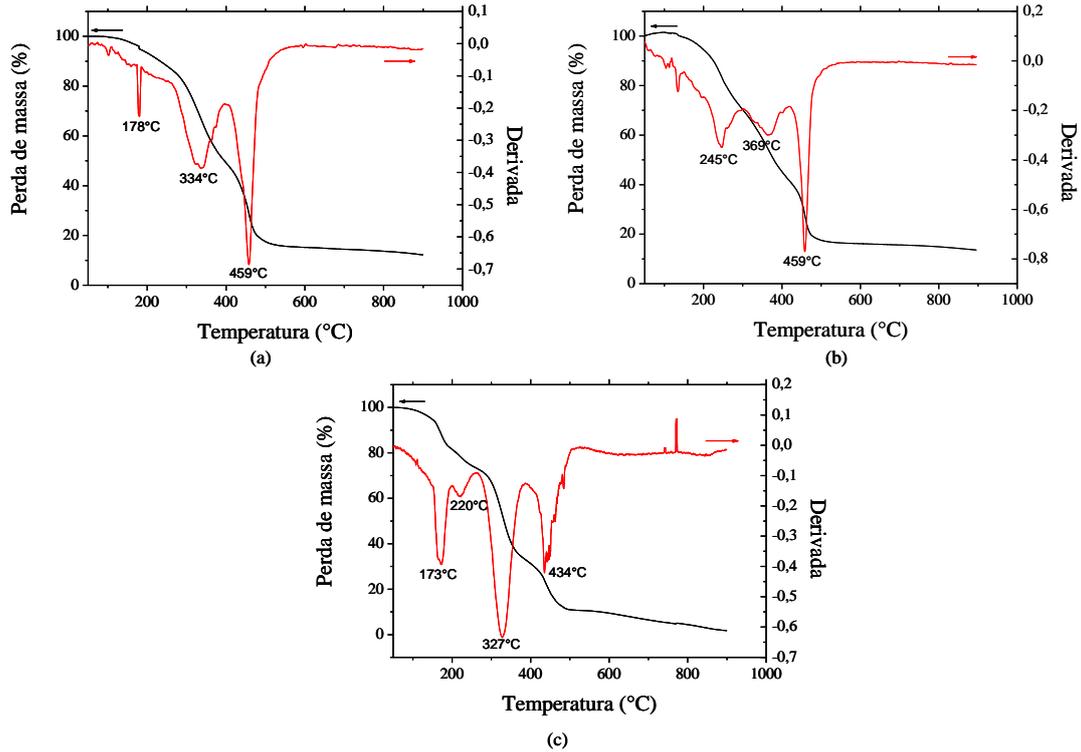


Figura 5.9: Curvas da análise termogravimétrica dos filmes de PVA 99% hidrolisado reticulados com (a) ácido maleico, (b) cítrico, (c) oxálico a 100°C. Linha preta: termograma de TGA, linha vermelha: derivada do termograma.

Na temperatura de reticulação de 150°C (Figura 5.10), observa-se o desaparecimento da banda de degradação relativa aos ácidos não reagidos, indicando total consumo dos ácidos na reação com o PVA. Estes resultados confirmam os resultados anteriores, que indicaram a maior efetividade da reticulação em altas temperaturas.

Através das análises dos termogramas também se pode observar, para o PVA reticulado com o ácido oxálico, que há uma grande variação de massa na etapa referente à perda de água, diferentemente do que foi observado para o PVA reticulado com os outros ácidos carboxílicos. Esses resultados indicam que, mesmo após a reticulação, há presença de grande quantidade de grupos hidroxilas livres, e estão de acordo com o que foi verificado nas análises por DSC.

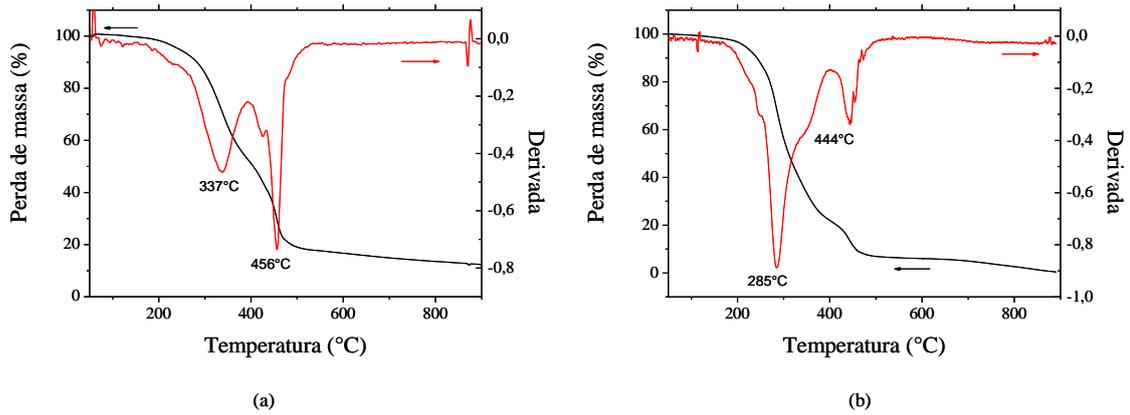


Figura 5.10: Curvas da análise termogravimétrica dos filmes de PVA 99% hidrolisado reticulados com (a) ácido maleico, (b) oxálico a 150°C. Linha preta: termograma de TGA, linha vermelha: derivada do termograma.

Nos termogramas dos filmes reticulados com ácido maleico (Figura 5.11), na temperatura de 150°C, fica claro o desaparecimento da primeira etapa de degradação referente ao ácido não reagido e a diminuição da perda de massa relativa à liberação de água.

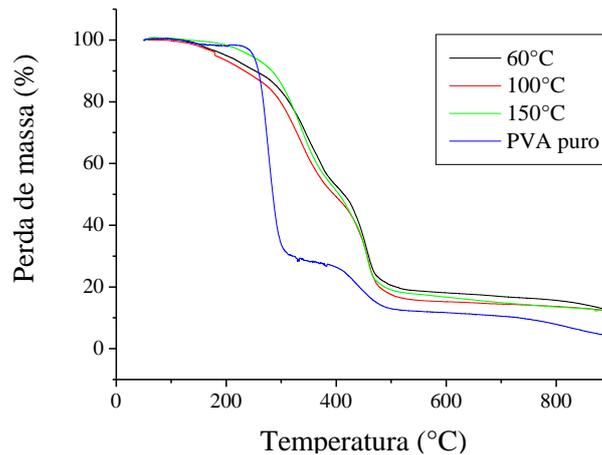


Figura 5.11: Curvas da análise térmica dos filmes de PVA 99% hidrolisado não modificado e reticulados com ácido maleico nas temperaturas de 60°, 100° e 150°C.

Análises térmicas dos filmes de PVA 80% hidrolisado reticulados nas diferentes condições também foram realizadas e comparadas com o polímero não modificado. Os resultados encontrados foram similares aos do polímero 99% hidrolisado.

5.1.4- Espectroscopia de Infravermelho (FTIR)

Os grupos hidroxila do PVA reagem com os ácidos carboxílicos durante a reação de reticulação formando grupos éster. Portanto, análises de infravermelho foram utilizadas para avaliar a eficiência da reticulação do PVA através do consumo dos grupos hidroxila e o aparecimento dos grupos éster.

A Figura 5.12 apresenta os espectros de infravermelho para o PVA 80 e 99% hidrolisado não reticulados. A banda de absorção no comprimento de onda de 3300 cm^{-1} é relativa aos grupos hidroxilas. O PVA 99% possui uma maior quantidade de grupos hidroxilas na cadeia polimérica e, portanto, apresenta uma maior absorbância nesse comprimento de onda que o PVA 80% hidrolisado. Por outro lado, o PVA parcialmente hidrolisado possui grupos acetato na cadeia polimérica que correspondem a uma banda de absorção no comprimento de onda de 1730 cm^{-1} relativa aos grupos carbonila.

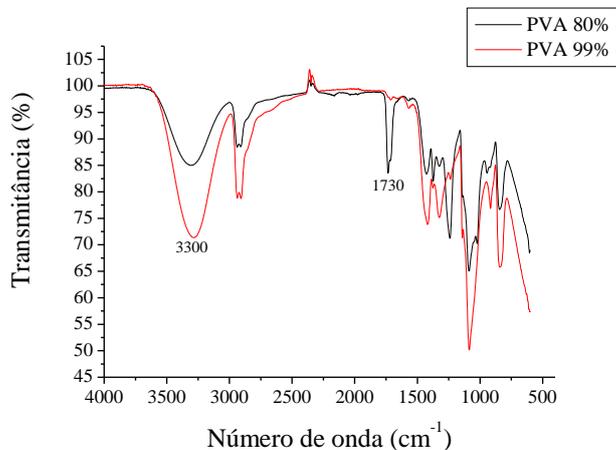


Figura 5.12: Espectros de infravermelho do PVA 80 e 99% hidrolisado.

A Figura 5.13 apresenta os espectros de FTIR do PVA puro 99% hidrolisado e reticulado com os diferentes ácidos carboxílicos a 60°C .

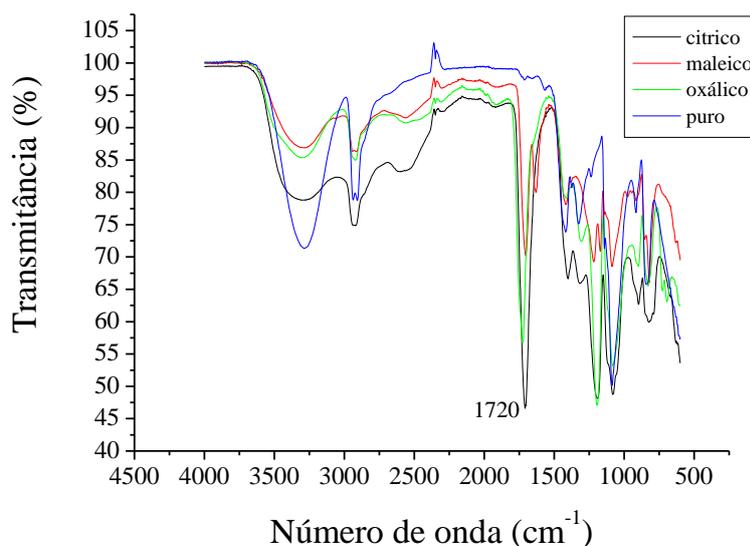


Figura 5.13: Espectros de infravermelho do PVA 99% hidrolisado reticulado com os três ácidos carboxílicos a 60°C.

A análise dos espectros apresentados na Figura 5.13 revela uma diminuição das bandas relativas aos grupos hidroxilas para os filmes de PVA reticulados. A menor quantidade dos grupos hidroxilas foi observada para o filme modificado com ácido maleico. No comprimento de onda em torno de 1720 cm^{-1} , observa-se o aparecimento de bandas de absorção nos filmes de PVA reticulado. Esse comprimento de onda é relativo aos grupos éter que são formados na reação de reticulação, como foi dito anteriormente. Segundo ISIKLAN e SANLI (ISIKLAN e SANLI, 2005) a intensidade das bandas em 1725 cm^{-1} , típica do grupo éster, aumenta com a densidade de reticulação.

Porém, na região de comprimento de onda entre 1700 e 1760 cm^{-1} , relativo aos grupos carbonilas dos grupos éster, ácidos carboxílicos, cetonas, etc., observa-se na Figura 5.14 que para cada agente reticulante houve absorção em um comprimento de onda diferente.

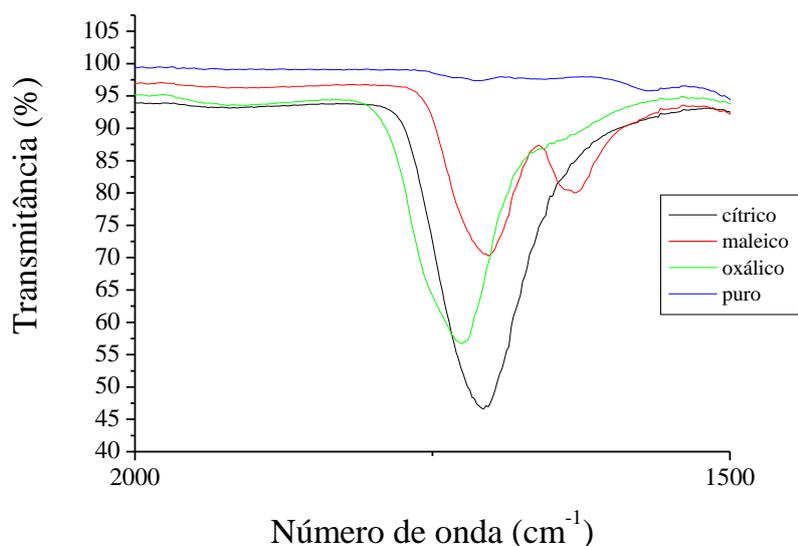


Figura 5.14: Espectros de infravermelho do PVA 99% hidrolisado reticulado com os três ácidos carboxílicos a 60°C, com destaque para a faixa de 2000 a 1500 cm^{-1} .

Isso pode indicar que os grupos carbonilas presentes na matriz polimérica não são somente devido aos grupamentos éster formados na reação de reticulação, mas devido a presença de ácido não reagido ou, ainda, devido a ocorrência de reações monofuncionais do ácido com o PVA que acarretam na presença de grupos carbonila dos ácidos pendentos na cadeia polimérica.

YEOM e LEE (YEOM e LEE, 1996) caracterizaram a reação entre PVA e GA por espectroscopia de FTIR e observaram o aparecimento de uma banda de absorção relativa a aldeídos. Os autores sugeriram ser uma evidência da reação monofuncional do GA através da presença de grupos carbonila não reagidos, pendentos na cadeia do PVA.

Na Figura 5.15 têm-se os espectros dos filmes de PVA reticulados a 100°C. As bandas relativas aos grupos hidroxila para os filmes reticulados apresentam transmissão de 78% para o ácido cítrico e 84% para os ácidos maleico e oxálico. Na temperatura de reticulação de 60°C a transmissão está em torno de 80% para o ácido cítrico e 86% para os ácidos maleico e oxálicos. Como era esperado, houve uma diminuição na transmissão das bandas relativas aos grupos hidroxila com o aumento da temperatura de reticulação. Porém, essa diminuição nas bandas de transmissão é pequena e pode estar atribuída ao erro da análise.

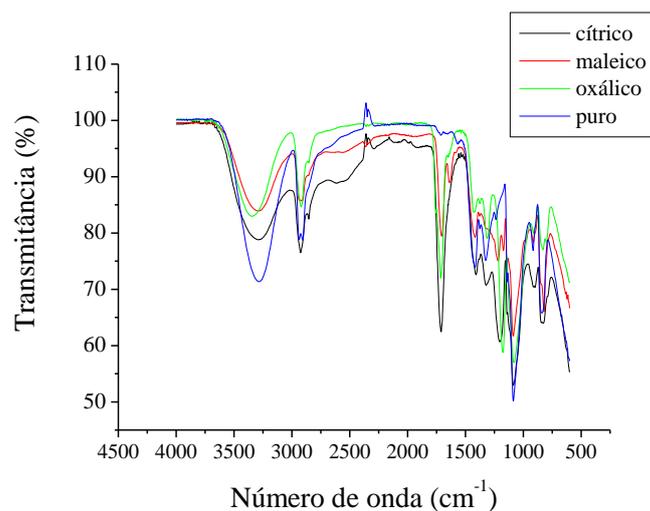


Figura 5.15: Espectros de infravermelho do PVA 99% hidrolisado reticulado com os três ácido carboxílicos a 100°C.

Quando os filmes são reticulados a 150°C (Figura 5.16), a transmitância relativa aos grupos hidroxila nos filmes reticulados com os ácidos maleico e oxálico permanece praticamente inalterada. Porém, para o ácido cítrico houve uma diminuição na transmitância de 78% para 84%. Isso está de acordo com os resultados dos testes de inchamento que mostraram, na temperatura de reticulação de 150°C, que o PVA reticulado pelos diferentes ácidos apresentou graus de inchamento semelhantes.

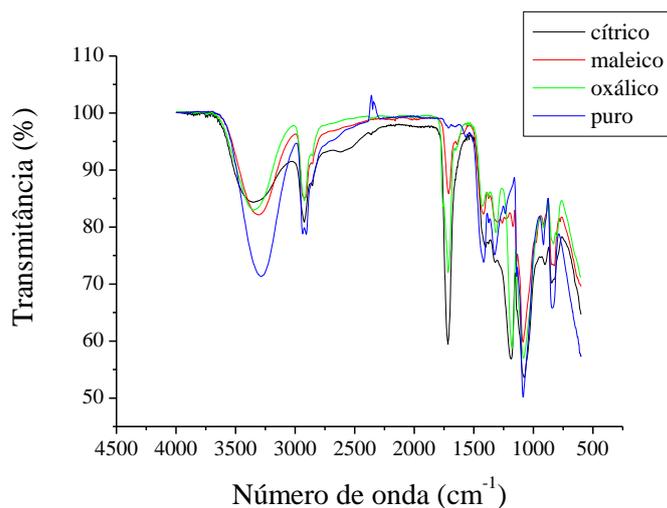


Figura 5.16: Espectros de infravermelho do PVA 99% hidrolisado reticulado com os três ácido carboxílicos a 150°C.

A Figura 5.17 apresenta os espectros do PVA reticulado a 150°C na região de 2000 a 1500 cm^{-1} , e observa-se uma maior simetria nas bandas relativas ao comprimento de onda atribuído aos grupos éster. Isso pode indicar que houve uma maior eficiência na reticulação do PVA nesta temperatura, não havendo a presença significativa de grupos carboxila dos ácidos não reagidos. Esses resultados corroboram com as demais análises da caracterização estrutural dos filmes de PVA após a reticulação, evidenciando a maior eficiência na reticulação em temperaturas maiores. O PVA modificado com ácido cítrico apresentou a maior transmitância na região dos grupos carbonila, já que se trata de um ácido tricarbóxico e a reação de reticulação ocorre entre duas carboxilas do ácido e os grupos hidroxilas adjacentes do PVA.

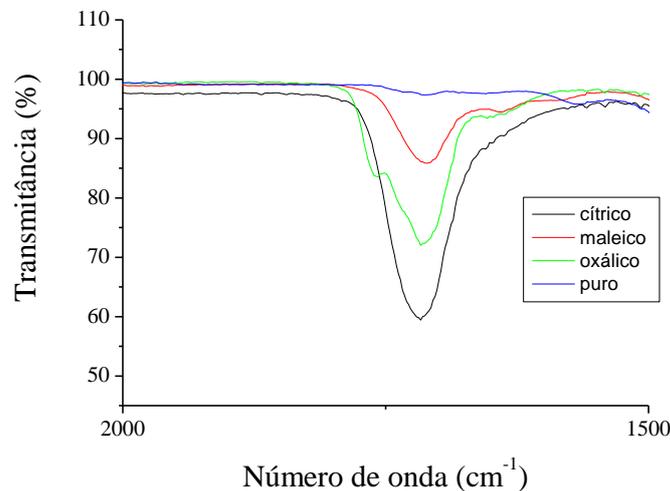


Figura 5.17: Espectros de infravermelho do PVA 99% hidrolisado reticulado com os três ácidos carboxílicos a 150°C, com destaque na faixa de 2000 a 1500 cm^{-1} .

As mesmas análises foram realizadas para o PVA 80% hidrolisado. Os espectros encontrados mostraram o mesmo comportamento dos filmes reticulados com o aumento da temperatura de reticulação.

Para avaliar o efeito do tempo de reticulação duas amostras de PVA, reticulados com ácido maleico a 150°C, foram analisadas por FTIR após 15 minutos e 5 horas de reticulação. A partir da Figura 5.18 observa-se o decréscimo da transmitância das bandas associadas aos grupos hidroxilas com o aumento do tempo de reação. Nesta Figura pode-se também notar o crescimento da banda associada ao grupo éster no comprimento de onda em torno de 1.720 cm^{-1} .

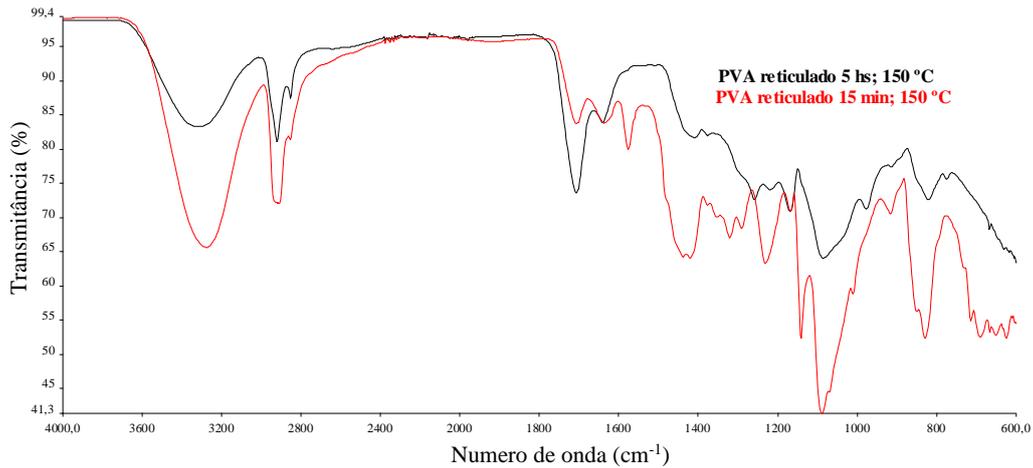


Figura 5.18: Espectros de infravermelho do PVA 99% hidrolisado reticulado com maleico a 150°C, em 15 minutos e 5 horas.

Após o estudo da reticulação, foram preparadas as membranas compostas, onde a camada seletiva de PVA foi preparada e reticulada com os melhores resultados obtidos neste estudo. Ou seja, foi utilizado o PVA 99% hidrolisado reticulado com ácido maleico na proporção de ácido maleico:unidades monoméricas de PVA de 1:5, durante 3 horas. Por ter se mostrado um parâmetro de extrema influência nas propriedades do polímero final, foram estudadas diferentes temperaturas de reticulação no preparo das fibras ocas compostas.

5.2- Preparo e Caracterização das Fibras Microporosas

Na busca pelo entendimento das mudanças ocorridas na estrutura do PVA após a reticulação ficou evidente que o tempo e a temperatura da reação e a escolha do agente reticulante influenciam diretamente na eficiência da reticulação e, conseqüentemente, nas propriedades de transporte das membranas de PVA. As condições escolhidas para o preparo das membranas compostas foram baseadas nos resultados obtidos na investigação da reticulação do PVA. Primeiramente, foram preparados os suportes microporosos de poli(éter sulfona) (PES) na forma de fibras ocas. Em seguida, as fibras ocas compostas foram preparadas pela técnica de recobrimento utilizando solução de PVA.

Para uma avaliação preliminar dos parâmetros envolvidos no recobrimento das fibras ocas compostas foi realizado um planejamento experimental a dois níveis. Foram feitos 11 experimentos com triplicata no ponto central. As variáveis analisadas foram:

concentração de PVA na solução de recobrimento, concentração do agente reticulante, temperatura de reticulação e número de etapas de recobrimento. A análise da influência das variáveis foi feita a partir das propriedades de transporte das membranas, permeabilidade hidráulica e rejeição salina (variáveis resposta). Os resultados do planejamento de experimentos se encontram no Anexo A.

Os resultados obtidos no planejamento de experimentos, juntamente com o estudo da reação de reticulação do PVA, permitiram avaliar os parâmetros importantes envolvidos no recobrimento das fibras microporosas e na reticulação da camada seletiva de PVA, visando o desenvolvimento de membranas com melhores propriedades de transporte (rejeição salina e permeabilidade hidráulica).

5.2.1- Preparo do suporte poroso de PES

O suporte poroso de PES foi preparado pela técnica de inversão de fases por imersão-precipitação utilizando fiação úmida. A permeabilidade hidráulica, bem como as condições de preparo da fibras microporosas estão mostradas na Tabela 5.2.

Tabela 5.2: Condições de preparo e permeabilidade hidráulica das fibras ocas microporosas de PES (BERTOLDO, 2005).

| Composição PES/PVP/NMP (%m/m) | Composição líquido interno (NMP/água)-PVP (%m/m) | Distância extrusora-banho (cm) | Velocidade de fiação (m/min) | Permeabilidade hidráulica (L.h ⁻¹ . m ⁻² bar ⁻¹) | Diâmetro de corte (kDa) |
|-------------------------------|--|--------------------------------|------------------------------|--|-------------------------|
| 15/5/80 | 64/27/9 | 9 | 11,8 | 80 | 50 |

A morfologia dos suportes é mostrada nas fotomicrografias da seção transversal na Figura 5.19. Pode-se notar a presença de macrovazios ao longo da seção transversal da fibra, bem como uma região mais densificada próximo à superfície externa. Por outro lado, a superfície interna da fibra mostra poros maiores, indicando que a maior contribuição para a resistência ao transporte está localizada próxima à superfície externa. O diâmetro externo as fibras é de aproximadamente 0,8 mm e o interno de aproximadamente 0,4 mm.

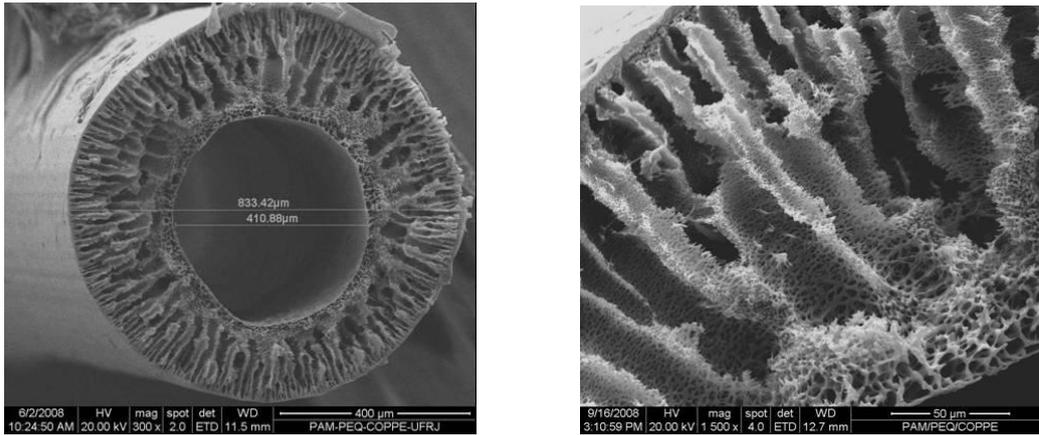


Figura 5.19: Fotomicrografia da seção transversal do suporte poroso de PES.

5.2.2- Recobrimento das Fibras Ocas de PES

As fibras ocas microporosas foram cobertas a partir de uma solução aquosa com concentração de 5% m/m de PVA 99% hidrolisado. A camada seletiva foi reticulada com ácido maleico por 3 horas. O efeito da temperatura de reticulação nas propriedades da membrana formada foi investigado. O número de etapas de recobrimento também foi avaliado. As membranas compostas foram caracterizadas a partir de testes de permeação, morfologia (MEV) e análises por espectroscopia de infravermelho.

Análises por FTIR foram realizadas com o intuito de se avaliar a existência de uma camada homogênea de PVA cobrindo a superfície do suporte. A Figura 5.20 (a) apresenta os espectros de infravermelho dos suportes microporosos de PES, antes e após três etapas de recobrimento com PVA e reticulação a 100°C. Pode-se observar a existência de espectros bem distintos do PES e do PES coberto com PVA, indicando a presença de um material depositado sobre a superfície da fibra oca de PES. Já na Figura 5.20 (b), tem-se o espectro do suporte de PES recoberto e de um filme denso de PVA. Neste caso, os espectros são bastante similares. Esses resultados deixam claro a existência de uma camada de PVA recobrindo o suporte poroso de PES.

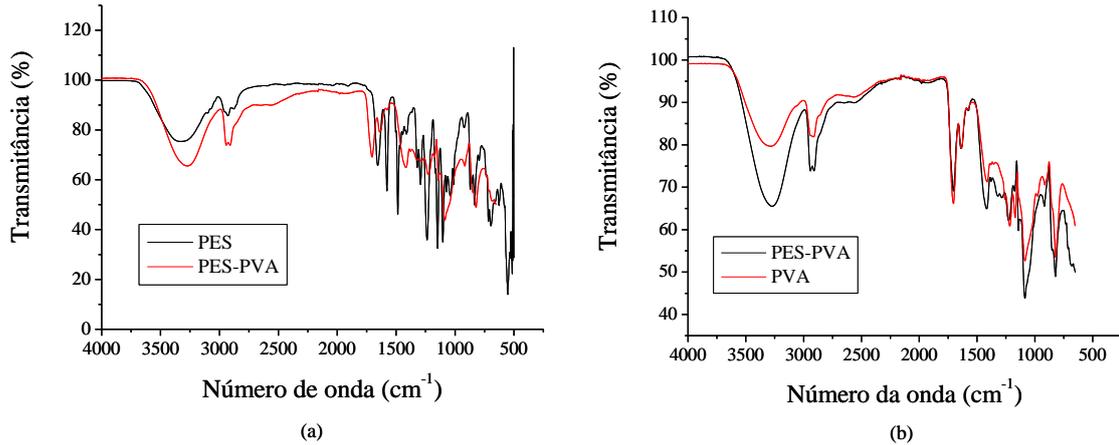


Figura 5.20: Comparação entre os espectros de infravermelho do suporte de PES sem recobrimento e após recobrimento em três etapas (a) e entre o suporte de PES recoberto após três etapas e um filme denso de PVA (b).

Nos testes de permeação, as fibras foram caracterizadas em termos de permeabilidade e rejeição salina utilizando uma solução de sulfato de sódio, 500 mg.L^{-1} , 20 bar de pressão e 25°C . Todas as medidas de permeabilidade e rejeição salina foram realizadas após compactação da membrana, ou seja, até que o fluxo de permeado permanecesse constante com o tempo. A Tabela 5.3 mostra os resultados obtidos para cada temperatura de reticulação e etapa de recobrimento.

Através dos resultados, observa-se que o aumento do número de etapas de recobrimento torna a membrana mais seletiva (aumento da rejeição salina), porém menos permeável. Esse comportamento é esperado, uma vez que com aumento do número de etapas de recobrimento, a camada seletiva formada fica mais espessa, diminuindo a existência de defeitos na pele, diminuindo a passagem de sais e aumentando a resistência ao transporte através da membrana (maior rejeição salina e menor permeabilidade). Estes resultados estão de acordo com os obtidos por LANG *et al.* (LANG *et al.*, 1996) que investigaram o efeito do número de etapas de recobrimento de um suporte poroso utilizando solução de PVA reticulado com ácido málico na formação de membranas compostas para OI.

Tabela 5.3: Influência do efeito da temperatura de reticulação e do número de etapas de recobrimento nas propriedades de transporte das fibras ocas compostas.

| Número de recobrimentos | Temperatura de Reticulação (°C) | Permeabilidade Hidráulica ^a (L. h ⁻¹ . m ⁻² . bar) | Rejeição Salina ^b (%) |
|-------------------------|---------------------------------|---|----------------------------------|
| 1 | 60 | 0,8 | 34 |
| | 100 | 1,0 | 25 |
| | 150 | 0,9 | 10 |
| 2 | 60 | 0,5 | 83 |
| | 100 | 0,4 | 57 |
| | 150 | 0,3 | 35 |
| 3 | 60 | 0,6 | 85 |
| | 100 | 0,2 | 95 |
| | 150 | n. d. | n. d. |

n. d. = não detectável; ^a20 bar, 25°C; ^bsulfato de sódio, 500 mg.L⁻¹.

A Figura 5.21 mostra as fotomicrografias da seção transversal das fibras após sucessivas etapas de recobrimento com solução de PVA e reticulação a 100°C.

Pode-se observar que em todos os casos houve a formação de uma camada densa bem aderida cobrindo os poros do suporte. A espessura da camada seletiva foi determinada a partir das fotomicrografias, analisando a sessão transversal próxima à superfície externa. As espessuras da pele nas fibras recobertas após uma, duas ou três etapas, foram de aproximadamente 0,21 µm (a), 1,7 µm (b) e 2 µm (c), respectivamente.

Comparando a espessura da pele formada com os valores das propriedades de transporte (Tabela 5.3), observa-se que após a segunda etapa de recobrimento houve um grande aumento na rejeição salina acompanhado de uma expressiva diminuição da permeabilidade. Nesse caso, a pele é mais de 6 vezes espessa que no primeiro recobrimento. Por outro lado, após a terceira etapa, não houve uma diferença tão significativa das propriedades de transporte em relação ao segundo recobrimento, já que a diferença entre a espessura da pele do segundo e terceiros recobrimentos é de apenas 0,3 µm.

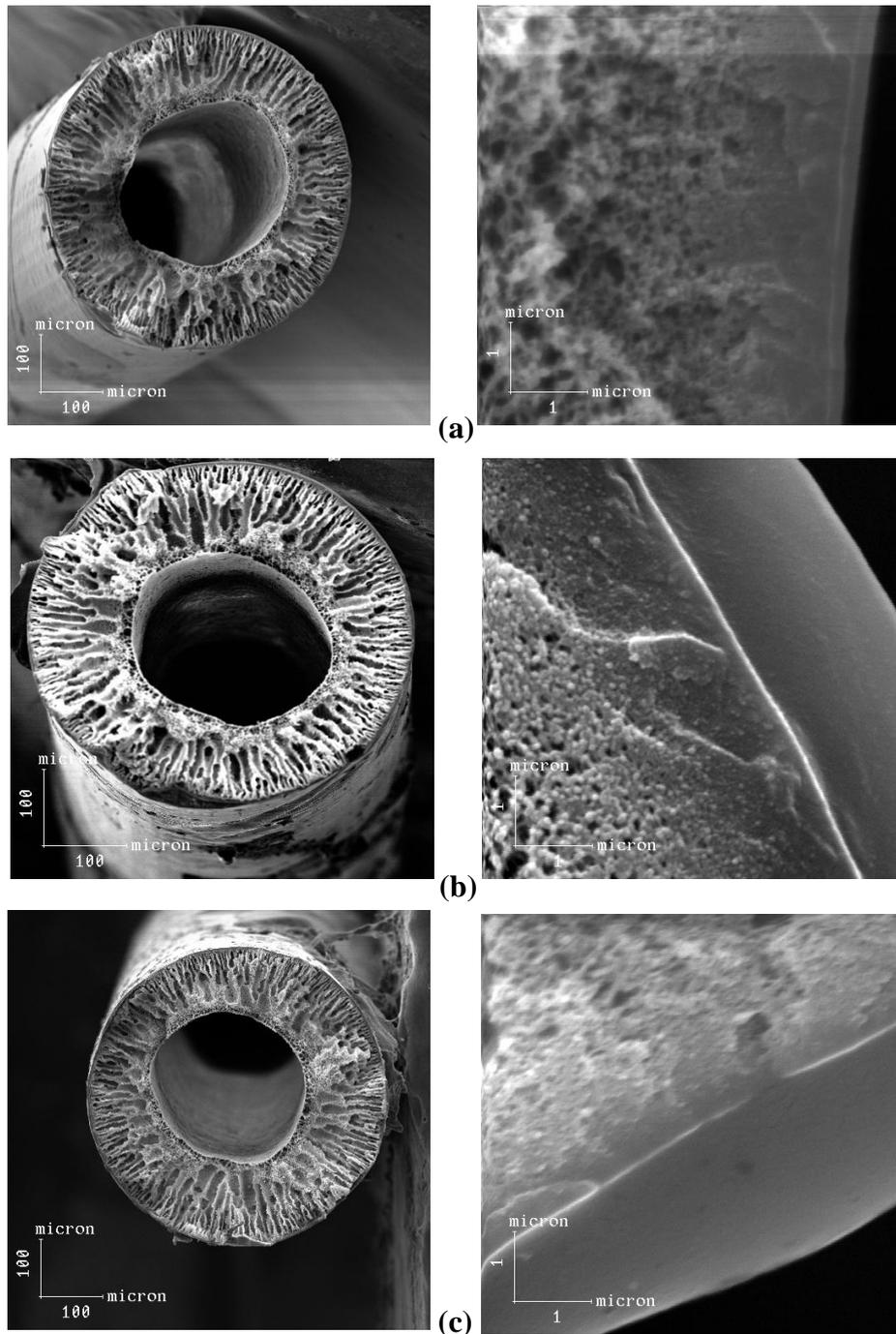


Figura 5.21: Fotomicrografia da seção transversal das fibras após recobrimento com PVA em (a) uma etapa, (b) duas etapas e (c) três etapas. A etapa de reticulação do PVA foi realizada a 100°C.

A Figura 5.22 ilustra o decaimento na permeabilidade hidráulica com o número de recobrimentos das fibras com camada seletiva reticulada a 100°C comparadas com a permeabilidade do suporte microporoso. Valores de permeabilidade extremamente baixos, aproximadamente $1 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{bar}^{-1}$, foram encontrados mesmo nas fibras com uma única etapa de recobrimento. Esses resultados não eram esperados uma vez que a

espessura da camada seletiva nas fibras cobertas uma única vez é similar a das fibras comerciais com permeabilidade na faixa de $5 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{bar}^{-1}$ (membranas de NF) e de $2 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{bar}^{-1}$ (membranas de OI). Vale salientar que o PVA por ser um polímero mais hidrofílico que a PA deveria apresentar maiores valores de permeabilidade.

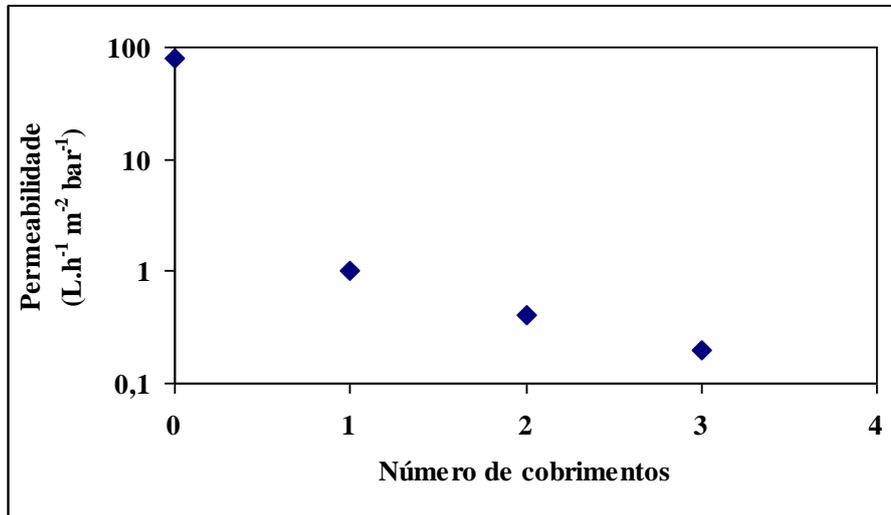


Figura 5.22: Decréscimo da permeabilidade com o número de recobrimentos para a fibra composta reticulada a 100°C (20 bar, 25°C).

Após três etapas de recobrimento, a rejeição salina dessas fibras foi comparável a das membranas comerciais de NF (95%). Porém, os valores de permeabilidades foram bem mais baixos, $0,2 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{bar}^{-1}$, pois a espessura da pele formada foi cerca de 20 vezes maior que das membranas comerciais.

Além da elevada espessura da camada seletiva, a partir da Figura 5.21 é possível observar que em todos os casos houve intrusão da solução polimérica nos poros superficiais da membrana. Isto é indesejável na formação de membranas compostas, já que a intrusão nos poros dificulta o transporte das espécies permeantes através do suporte, diminuindo a permeabilidade.

Outro fator que pode estar influenciando na baixa permeabilidade das fibras compostas é o tratamento térmico da pele para a reticulação do PVA que pode estar danificando o suporte. Essa justificativa é fundamentada pelos baixos valores de rejeição salina e permeabilidade hidráulica na temperatura de reticulação de 150°C .

Valores baixos para a permeabilidade em temperaturas altas de reticulação são esperados, uma vez que nessa temperatura o PVA é mais eficientemente reticulado,

formando uma malha bem compacta que dificulta o transporte das espécies. Por esta razão, esperavam-se valores de rejeição salina superiores às fibras reticuladas em temperaturas menores, porém nas fibras reticuladas a 150°C, os valores de rejeição salina foram os mais baixos (Tabela 5.3).

BANGXIAO *et al.* (BANGXIAO *et al.*, 2001) desenvolveram membranas compostas com camada seletiva de PVA depositada sobre diferentes suportes microporosos. O PVA foi reticulado por 3 horas nas temperaturas de 100 e 150° C. Os autores verificaram que os fluxos de permeado das membranas compostas utilizando suportes de PES foram extremamente baixos, quando comparados com outros suportes testados, indicando elevada resistência ao transporte pelo suporte.

Para investigar o efeito da resistência do suporte ao transporte, os suportes de PES foram submetidos a tratamento térmico nas mesmas condições de tempo e temperatura utilizados para a reticulação do PVA. Foram realizados testes de permeabilidade após o tratamento térmico e os resultados foram comparados com a permeabilidade da fibra de PES sem tratamento térmico para avaliar possíveis danos na morfologia do suporte.

Os resultados (Tabela 5.4) mostram um significativo declínio da permeabilidade com o aumento da temperatura do tratamento térmico, principalmente em temperaturas superiores a 60°C. Na temperatura de 150°C, o suporte foi submetido ao tratamento térmico também por 15 minutos. Os resultados mostraram que mesmo com tempos de reticulação reduzidos, altas temperaturas são suficientes para danificar o suporte e reduzir sua permeabilidade.

Tabela 5.4: Permeabilidade do suporte de PES após tratamento térmico a diferentes temperaturas por 3 horas.

| Tratamento térmico (°C) | Permeabilidade (L .h ⁻¹ .m ⁻² . bar ⁻¹) |
|-------------------------|---|
| Nenhum | 80 |
| 60 | 60 |
| 100 | 1,8 |
| 150 | 0,7 |
| 150, 15 minutos | 25 |

LANG *et al.* (LANG *et al.*,1996) preparam membranas compostas de PVA utilizando suporte de polissulfona. Os autores também relatam que a permeabilidade do

suporte microporoso, após tratamento térmico a 100°C por 10 minutos, foi significativamente reduzida.

Visando confirmar e quantificar a alta resistência do suporte ao transporte de água, foram realizadas medidas de permeabilidade hidráulica de uma membrana densa homogênea de PVA reticulado com ácido maleico a 150°C por 3 horas. O objetivo do teste foi determinar a permeabilidade da água no PVA e avaliar a contribuição do suporte na resistência ao transporte através da membrana.

A permeabilidade da membrana foi determinada a partir de medidas da massa de água que permeia através da membrana em função do tempo (Figura 5.23), conforme metodologia descrita no Capítulo 4.

A Tabela 5.5 apresenta a comparação entre as permeabilidades intrínsecas da membrana densa homogênea e da membrana composta de PVA reticulada a 100°C. A permeabilidade intrínseca é o valor da permeabilidade normalizado pela espessura da membrana (e).

Através dos resultados apresentados na Tabela 5.5 fica claro que a permeabilidade intrínseca da membrana densa é cerca de cem vezes maior do que da membrana composta, mesmo considerando que a membrana densa tenha sido reticulada em temperatura mais elevada. Em outras palavras, o suporte de PES na membrana composta está contribuindo para a resistência ao transporte de água. Esses resultados corroboram o que foi identificado nos testes de permeabilidade do suporte após tratamento térmico em diferentes temperaturas.

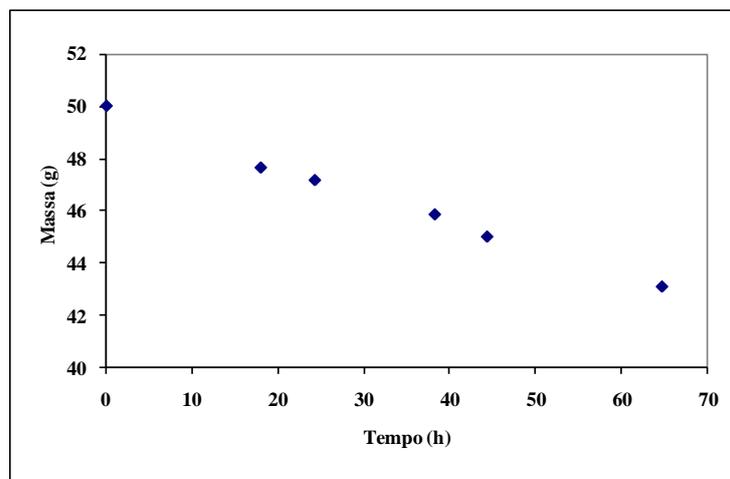


Figura 5.23: Medida de permeação de água através de um filme homogêneo denso de PVA homogênea, reticulado com ácido maleico a 150°C.

O efeito do suporte na resistência ao transporte através da membrana é indesejável, uma vez que no preparo de membranas compostas procura-se que a camada seletiva seja a principal responsável pela resistência ao transporte, e o suporte seja responsável apenas para aumentar a resistência mecânica.

Tabela 5.5: Comparação entre as permeabilidades da membrana densa homogênea de PVA e a membrana composta.

| Membrana | Permeabilidade (L .h⁻¹.m⁻². bar⁻¹) | e (µm) | Permeabilidade intrínseca (L .m. h⁻¹.m⁻². bar⁻¹) |
|--------------------------------|--|---------------|--|
| Densa homogênea (150°C, 3h) | 0,2 | 300 | 6,9 x 10 ⁻⁵ |
| Composta (100°C, 3h) | 0,2 | 2 | 4,0 x 10 ⁻⁷ |

Para tentar minimizar o efeito da resistência do suporte, optou-se por reticular o PVA em temperaturas mais baixas. O tratamento térmico a 60°C não permitiu uma grande perda na permeabilidade do suporte, porém, foi visto no estudo da reticulação que a 60°C o PVA não é suficientemente reticulado, apresentando elevado grau de inchamento em água, característica não desejável em membranas de OI e NF.

Portanto, foram preparadas membranas na temperatura de reticulação de 80°C, com o intuito de minimizar a perda de permeabilidade do suporte, mas ao mesmo tempo promover um grau de reticulação no PVA e, conseqüentemente, alta rejeição a sais. A Figura 5.24 apresenta a fotomicrografia da fibra composta obtida na temperatura de reticulação de 80°C, após 3 etapas de recobrimentos. A espessura da camada seletiva foi de 2,5 µm.

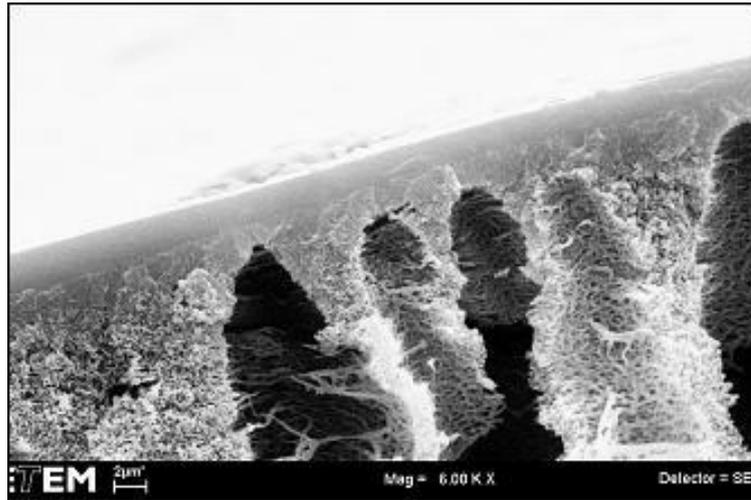


Figura 5.24: Fotomicrografia da fibra oca composta de PVA após três etapas de recobrimento e reticulada com ácido maleico a 80°C por 3 horas.

A Tabela 5.6 apresenta os resultados dos testes de permeação dessa membrana após as sucessivas etapas de recobrimento. De acordo com os dados obtidos, a temperatura de 80°C foi suficiente para garantir à membrana um alto grau de reticulação, com rejeição ao sulfato de sódio de 98%. No entanto, a permeabilidade foi extremamente baixa, como nas membranas reticuladas em temperaturas mais altas.

Essas membranas foram avaliadas em diferentes condições de pressão e temperatura de alimentação, utilizando maior quantidade de fibras (20 fibras), com o intuito de aumentar a área de permeação e verificar a reprodutibilidade da técnica de recobrimento.

Tabela 5.6: Resultados dos testes de permeação das fibras compostas com diferentes número de recobrimentos, com a pele reticulada a 80°C por 3 horas.

| Número de recobrimentos | Permeabilidade (L .h ⁻¹ .m ⁻² . bar ⁻¹) | Rejeição (%) |
|-------------------------|--|-----------------|
| 1 | 2 | 23 |
| 2 | 0,5 | 80 |
| 3 | 0,2 | 98 |

A Figura 5.25 apresenta os resultados de fluxo de permeado em função da pressão em diferentes temperaturas, onde observa-se um aumento do fluxo de permeado com o aumento da pressão e da temperatura da alimentação. O aumento da

permeabilidade com a temperatura é esperado, pois os coeficientes de sorção e difusão aumentam com temperatura, como consequência da maior mobilidade segmental.

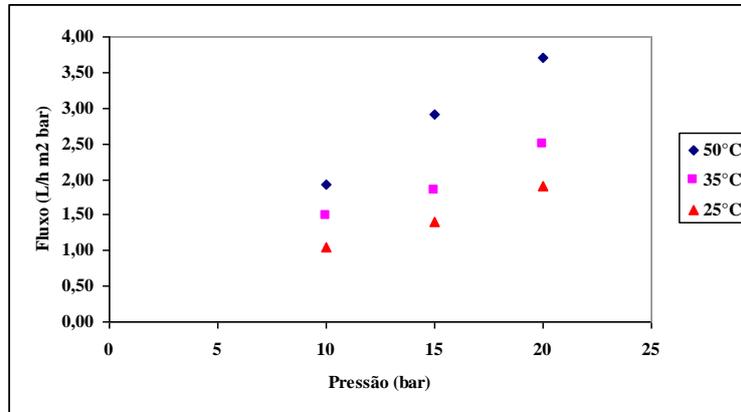


Figura 5.25: Fluxo de permeado em função da pressão e da temperatura para as membranas compostas reticuladas a 80°C.

Em relação a rejeição salina (Figura 5.26), o aumento da temperatura também facilita a passagem de sais pela membrana, diminuindo a rejeição. Mesmo com uma queda na rejeição salina, observou-se ser possível trabalhar com temperaturas de alimentação de até 50°C durante o tempo do teste sem danificar a membrana. Esse resultado apresenta uma vantagem em relação às membranas comerciais de OI e NF onde a temperatura máxima permitida de operação é de 45°C.

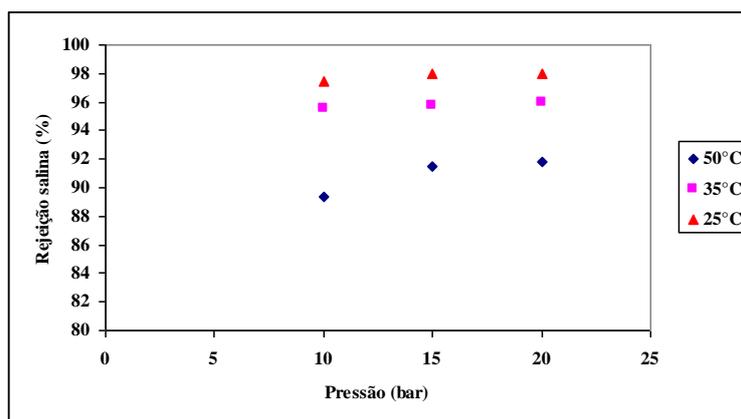


Figura 5.26: Rejeição salina em função da pressão e da temperatura para as membranas compostas reticuladas a 80°C.

Apesar da alta rejeição ao sulfato de sódio das membranas preparadas pela técnica de recobrimento utilizando o PVA, os valores de permeabilidade são baixos quando comparados com as membranas comerciais de OI e NF. Desta forma, devido a alta resistência ao transporte dos suportes de PES após tratamento térmico, optou-se por trabalhar com outro suporte microporoso feito a base de poli(éter imida) (PEI).

5.2.3- Recobrimento do Suporte Poroso de PEI

A poli(éter imida) foi escolhida como suporte para o preparo das fibras ocas compostas devido à alta resistência à temperatura. A morfologia do suporte de PEI é mostrada nas fotomicrografias da seção transversal (a) e da superfície (b) na Figura 5.27.

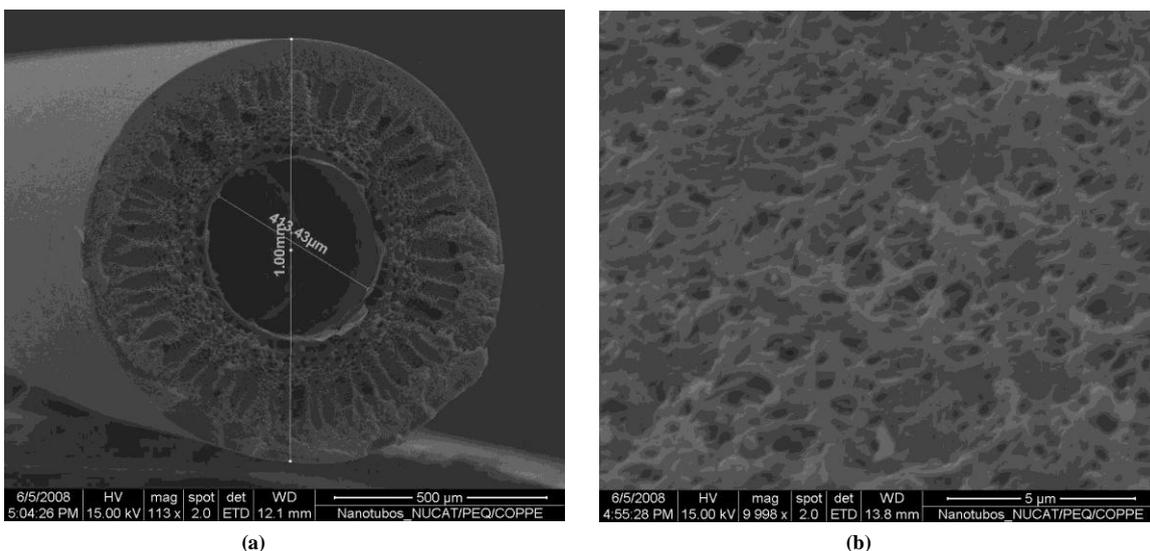


Figura 5.27: Fotomicrografias da seção transversal (a) e superfície externa (b) das fibras ocas de PEI.

Pode-se notar a presença de macrovazios ao longo da seção transversal da fibra, bem como uma região mais densificada próxima à superfície externa. A superfície interna da fibra mostra poros maiores, indicando que a maior contribuição para a resistência ao transporte está localizada próxima à superfície externa. O diâmetro externo as fibras é de aproximadamente 1 mm e o interno de aproximadamente 0,4 mm. Em relação à superfície observa-se a presença de poros com a alta interconectividade. As fibras de PEI foram cedidas pela PAM-MEMBRANAS SELETIVAS LTDA.

Para verificar a resistência da PEI a altas temperaturas e possíveis danos à sua morfologia, as fibras foram submetidas a tratamento térmico por 3 horas a 150°C. Em seguida, foram feitas medidas de permeabilidade hidráulica e comparadas com o suporte sem tratamento térmico. Além disso, algumas fibras foram imersas em banho de glicerol 30% m/m a 60°C por 24 horas antes do tratamento térmico com o intuito de se evitar possível sinterização dos poros em altas temperaturas. A Tabela 5.7 apresenta os resultados obtidos.

Tabela 5.7: Permeabilidade hidráulica das fibras de PEI antes e após tratamento térmico.

| Tratamento Térmico | Permeabilidade (L/h m ² bar) |
|--------------------------|---|
| Sem tratamento | 100 |
| 150°C, 3 horas | 51 |
| 150°C, 3 horas, glicerol | 45,8 |

Nas fibras de PEI não se observou uma queda tão acentuada na permeabilidade quanto o que foi observado para as fibras de PES após tratamento a 150°C. De fato, há um aumento da resistência do suporte ao transporte quando tratados em alta temperatura. Talvez, essa diminuição do transporte de água através da membrana esteja relacionada com a sinterização de alguns poros do suporte. Desta forma, esperava-se que impregnando os poros com glicerol o fenômeno de sinterização fosse minimizado. Porém, a presença de glicerol não teve o efeito esperado. Além disso, através das fotomicrografias das fibras de PEI com os poros impregnados com glicerol (Figura 5.28), observa-se que alguns poros superficiais estão fechados sem a presença de interconectividade; diferentemente do que foi observado para as fibras de PEI sem tratamento com glicerol. Os resultados mostram uma permeabilidade hidráulica menor para as fibras tratadas com glicerol.

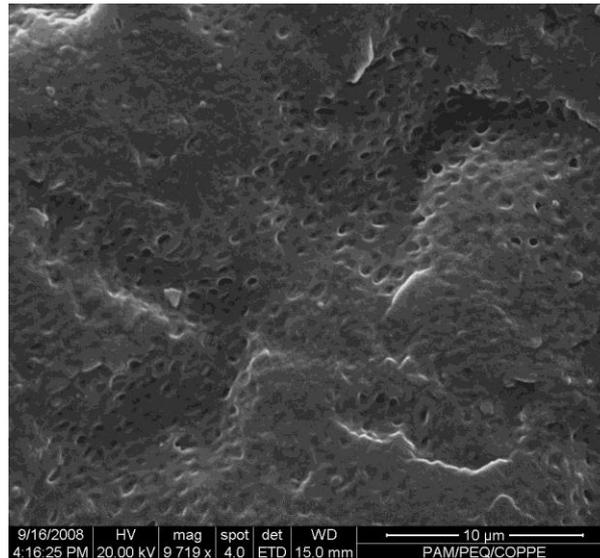


Figura 5.28: Fotomicrografia da fibras de PEI imersa em solução de glicerol 30% m/m a 60°C por 24 horas.

Uma vez que a maior resistência à temperatura das fibras de PEI foi comprovada, preparou-se membranas compostas utilizando-as como suporte microporoso. As fibras foram cobertas com solução de PVA 5% m/m, reticuladas com ácido maleico a 80°C. A Tabela 5.8 apresenta os resultados obtidos. Para efeitos de comparação mostram-se também nesta Tabela as propriedades de transporte das fibras compostas com suporte de PES.

Tabela 5.8: Comparação entre as permeabilidades dos suportes de PES e PEI antes e após tratamento térmico e nas propriedades de transporte das membranas compostas formadas a partir destes suporte.

| Suporte | Permeabilidade (L .h ⁻¹ .m ⁻² . bar ⁻¹) | Permeabilidade após tratamento térmico, 150°C, 3 horas (L .h ⁻¹ .m ⁻² . bar ⁻¹) | Permeabilidade da fibra composta, 3 cobrimentos, 80°C/3 h (L .h ⁻¹ .m ⁻² . bar ⁻¹) | Rejeição das fibras compostas, 3 cobrimentos, 80°C/3 h (%) |
|---------|---|---|--|--|
| PES | 80 | 0,7 | 0,2 | 98% |
| PEI | 100 | 51 | 1,1 | 53% |

Os resultados encontrados mostram que a fibra oca composta com suporte de PEI apresentou permeabilidade hidráulica mais elevada do que as fibras com suporte de PES, enquanto que a rejeição salina foi bem menor (53%). Esses resultados sugerem a

presença de defeitos na camada seletiva quando o PEI foi usado como suporte. Uma provável explicação para este comportamento é o fato dos suportes de PEI apresentarem poros maiores que os suportes de PES. Dessa forma, pode ter havido maior intrusão da solução de PVA nos poros do suporte, evitando que se formasse uma camada densa homogênea e isenta de defeitos.

Com o objetivo de se aumentar a rejeição salina dessas membranas, os suportes de PEI foram cobertos utilizando solução de PVA com concentração de 7% m/m. Espera-se que uma solução de recobrimento mais viscosa cubra mais adequadamente os poros do suporte, evitando a intrusão da mesma e a presença de defeitos na camada seletiva.

BANGXIAO *et al.* (BANGXIAO *et al.*, 2001) e YEOM *et al.* (YEOM *et al.*, 1999) relatam que o aumento da concentração de PVA na solução de espalhamento no preparo de membranas compostas reduz o fluxo de permeado, mas aumenta a seletividade. Segundo os autores, quando a concentração de PVA é maior que 7% m/m, a seletividade atinge o valor máximo. O aumento da seletividade é atribuído à redução da incidência de defeitos com o aumento da espessura da camada seletiva, decorrente da maior concentração de PVA na solução de recobrimento.

A Tabela 5.9 apresenta os resultados das propriedades de transportes das fibras compostas de PEI recobertas com solução de PVA 7% m/m utilizando solução de sulfato de sódio (Na_2SO_4), 500 mg.L^{-1} e cloreto de sódio (NaCl), 2.000 mg.L^{-1} . A partir da Tabela percebe-se que o aumento da concentração do PVA contribuiu para o aumento da rejeição salina ao sulfato de sódio para 96%. Esses resultados confirmam um recobrimento mais homogêneo e isento de defeitos utilizando solução de PVA com concentração de 7% m/m.

Tabela 5.9: Propriedades de transporte das fibras ocas compostas com suporte de PEI recobertos com solução de PVA 7% m/m reticulado a 80°C.

| Solução salina | Permeabilidade ($\text{L} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{bar}^{-1}$) | Rejeição (%) |
|--------------------------|---|-----------------|
| Na_2SO_4 | 0,5 | 96 |
| NaCl | - | 20 |

A permeabilidade, como era esperado, foi mais baixa nas fibras recobertas com solução de PVA mais concentrada. Comparando com a permeabilidade das fibras

compostas com suporte de PES, esperava-se, no entanto, permeabilidades mais altas, devido ao suporte de PEI apresentar maior resistência a temperatura. Porém, a maior concentração da solução de recobrimento aumenta a espessura da camada densa formada e foi preponderante na diminuição do fluxo de água através da membrana.

As fibras ocas compostas produzidas até o momento apresentam características de membranas de NF, com alta rejeição ao sulfato de sódio (acima de 95%) e rejeição ao NaCl em torno de 20%.

Visando aumentar a rejeição ao NaCl com o objetivo de obter membranas com características de OI, optou-se por testar reticular a fibra com ácido oxálico. O ácido oxálico foi escolhido como agente reticulante devido aos resultados de grau de inchamento semelhantes ao ácido maleico. Maiores detalhes sobre o preparo, assim como análises morfológicas e propriedades das membranas formadas serão apresentados a seguir.

5.2.3.1- PEI/PVA Reticulado com Ácido Oxálico

A fim de se avaliar o efeito do agente reticulante nas propriedades de transporte das membranas compostas, suportes porosos de PEI foram cobertos com solução 7% m/m de PVA e reticulado com ácido oxálico a 80°C. O ácido oxálico foi utilizado com base nos resultados obtidos no estudo da reticulação, uma vez que este agente reticulante apresentou resultados bastante satisfatórios e semelhantes ao ácido maleico. A Tabela 5.10 apresenta os resultados das propriedades de transporte das fibras compostas obtidas. Novamente, para facilitar a comparação entre os agentes reticulantes, mostra-se também nesta Tabela os resultados obtidos com o ácido maleico.

A partir dos resultados observa-se que as propriedades de transporte das membranas compostas não foram significativamente alteradas pela mudança do agente reticulante. Porém, ao se considerar a passagem de sais através da membrana, observa-se que quando o PVA foi reticulado com ácido oxálico, houve um aumento na passagem de sais de aproximadamente 100%.

Tabela 5.10: Propriedades de transporte das fibras ocas compostas com suporte de PEI recobertos com solução de PVA 7%*m/m* reticulado com os ácidos maleico e oxálico a 80°C.

| Membrana | Permeabilidade (L .h ⁻¹ .m ⁻² . bar ⁻¹) | Rejeição Na ₂ SO ₄ (%) | Rejeição NaCl (%) |
|-----------------|--|---|----------------------|
| PEI/PVA/maleico | 0,5 | 96 | 20 |
| PEI/PVA/oxálico | 0,2 | 93 | 13 |

Os valores da permeabilidade de ambas as fibras compostas com suporte de PEI foram tão baixas quanto a permeabilidade das fibras com suporte de PES. Esse fato foi atribuído à maior concentração de PVA na solução de recobrimento das fibras de PEI, aumentando a espessura da pele.

A espessura da pele formada nas fibras cobertas com solução de PVA 7%*m/m* e reticulada com ácido oxálico foi obtida por análises morfológicas de sua seção transversal. Nota-se a partir da Figura 5.29 que a espessura da pele formada (~13 μm) é cerca de 5 vezes maior do que a encontrada nas fibras cobertas com solução de PVA com concentração de 5%*m/m*. Tal alteração da espessura da pele explica a baixa permeabilidade das membranas mesmo utilizando suportes mais resistentes à temperatura (PEI).

Com o intuito de reduzir a espessura da camada seletiva e diminuir a resistência ao transporte, os suportes porosos de PEI foram recobertos em apenas duas etapas.

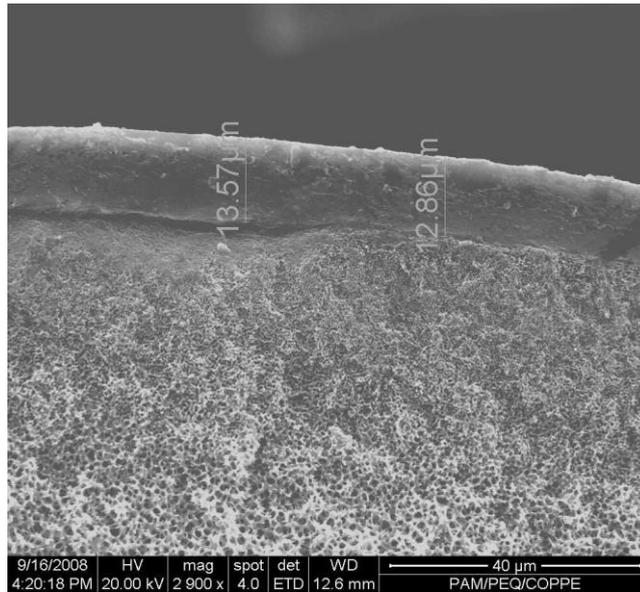


Figura 5.29: Fotomicrografia da seção transversal da fibra coberta com PVA 7% m/m reticulado com ácido oxálico a 80°C, em 3 etapas.

A Figura 5.30 apresenta a fotomicrografia da seção transversal da fibra após duas etapas de recobrimento. Nota-se através desta figura que a redução do número de etapas de recobrimento possibilitou diminuir a espessura da pele em mais de 5 vezes (~2,5 μm).

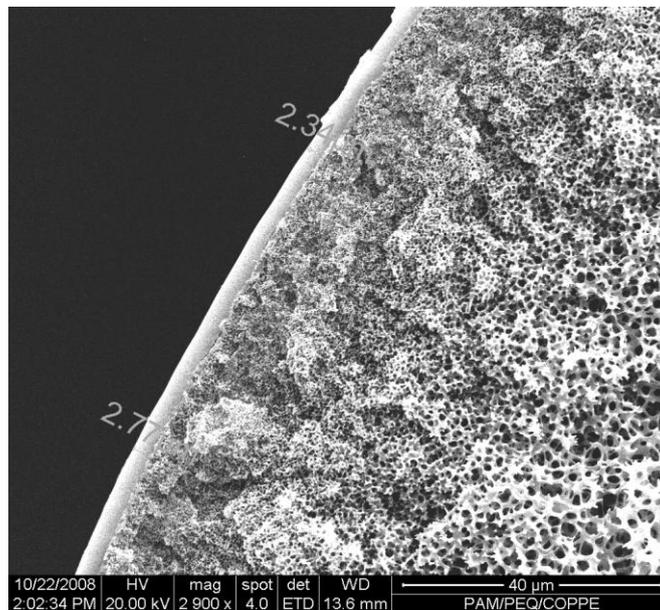


Figura 5.30: Fotomicrografia da fibra coberta com PVA 7% m/m reticulado com ácido oxálico a 80°C, em 2 etapas.

As fibras cobertas em duas etapas foram então testadas quanto às propriedades de transporte e comparadas com as fibras após três etapas de recobrimento. Através da Tabela 5.11 observa-se que a diminuição da espessura da pele não alterou de modo significativo a rejeição salina das membranas formadas. Em relação a permeabilidade hidráulica, nota-se que a mesma teve um aumento de mais de 2 vezes. Esses resultados mostram que ao utilizar a solução de PVA mais concentrada, pode-se obter a formação de uma camada densa, sem a ocorrência de defeitos, com apenas duas etapas de recobrimento, mantendo a seletividade elevada e aumentando a permeabilidade.

Tabela 5.11: Propriedades de transporte das fibras ocas compostas com suporte de PEI recobertos com solução de PVA 7% reticulado com o ácido oxálico a 80°C em diferentes etapas de recobrimento.

| Número de recobrimentos | Permeabilidade (L .h ⁻¹ .m ⁻² . bar ⁻¹) | Rejeição Na ₂ SO ₄ (%) | Rejeição NaCl (%) |
|-------------------------|--|---|----------------------|
| 2 | 0,5 | 94 | 13 |
| 3 | 0,2 | 93 | 12 |

Com o intuito de aumentar a rejeição a NaCl, as fibras compostas cobertas em duas etapas foram submetidas a reticulação nas temperaturas de 100 e 150°C com ácido oxálico. Como discutido anteriormente, o aumento da temperatura de reticulação, promove a formação de uma estrutura mais fechada, diminuindo o volume livre entre as cadeias poliméricas e, conseqüentemente, possibilitando o aumento na rejeição de sais. Na temperatura de 150°C, a fibra foi coberta também em uma única etapa. Foram avaliadas a espessura da pele formada (Figura 5.31) e as propriedades de transporte (Tabela 5.12).

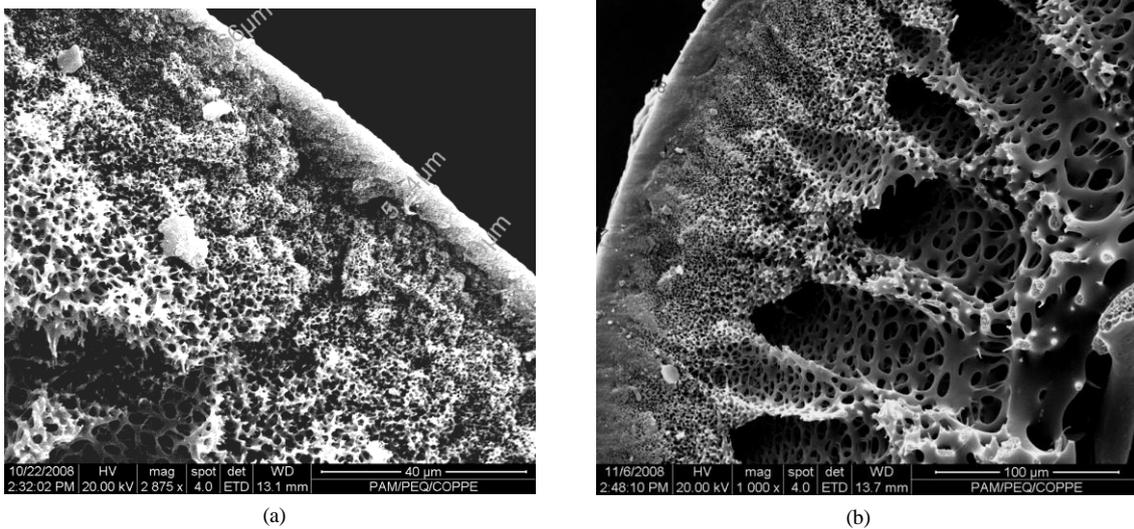


Figura 5.31: Fotomicrografias da seção transversal das fibras recobertas com PVA 7% m/m reticulado com ácido oxálico em duas etapas a (a) 150°C e (b) 100°C.

A Figura 5.31 indica que o aumento da temperatura de reticulação resulta em uma maior espessura da pele formada. Na temperatura de reticulação de 80°C (Figura 5.30), a espessura da pele foi em torno de 2,5 μm. Para a temperatura de 100°C o valor da espessura dobrou (~5 μm), enquanto que na reticulação a 150°C esse valor foi aproximadamente 5 vezes maior (~17 μm). O aumento da espessura com a temperatura é inusitado e uma hipótese para explicá-lo seria a sinterização de poros superficiais do suporte, nos quais teria ocorrido a intrusão da solução de PVA. O efeito de sinterização é acentuado com o aumento de temperatura.

Em relação às propriedades de transporte (Tabela 5.12), observa-se que a rejeição salina não sofreu alteração significativa com o aumento da temperatura de reticulação. Com a reticulação do PVA sendo efetuada pelo ácido oxálico, é provável que não ocorra uma diminuição significativa entre os segmentos de cadeia polimérica após a temperatura de 80°C.

Por outro lado, a permeabilidade hidráulica é menor em temperaturas de reticulação mais altas devido ao aumento da espessura da camada seletiva e à diminuição da hidroflicidade do PVA com o aumento do grau de reticulação.

A fibra coberta em apenas uma etapa apresentou permeabilidade elevada, mas baixa rejeição ao sal, indicando a presença de defeitos na pele.

Tabela 5.12: Propriedades de transporte das fibras ocas compostas com suporte de PEI recobertos com solução de PVA 7% m/m reticulado com o ácido oxálico a 80°C em diferentes etapas de recobrimento.

| Temperatura (°C) | Número de recobrimentos | Permeabilidade (L .h ⁻¹ .m ⁻² . bar ⁻¹) | Rejeição Na ₂ SO ₄ (%) |
|------------------|-------------------------|---|--|
| 80 | 2 | 0,5 | 94 |
| 100 | 2 | 0,3 | 93 |
| 150 | 2 | 0,1 | 94 |
| 150 | 1 | 2,4 | 37 |

5.3- Teste de Resistência das Membranas Compostas a Oxidantes

Muitos métodos podem ser usados para desinfecção de águas, porém o mais freqüentemente utilizado no tratamento convencional de águas é a cloração. O cloro é altamente oxidante e causa danos irreversíveis nas membranas de OI e NF, principalmente as compostas com pele densa de PA.

Portanto, um dos objetivos desse trabalho é o desenvolvimento de membranas compostas resistentes a ação oxidante do cloro livre. As membranas desenvolvidas no decorrer do trabalho foram sendo avaliadas quanto à sua resistência ao cloro livre utilizando para isso ensaios de permeação para comparar as propriedades antes e após o contato com o oxidante, bem como análises de espectroscopia por infravermelho e EDS para identificar possíveis danos na estrutura da camada seletiva de PVA.

Filmes densos de PVA também foram utilizados com o intuito de facilitar a identificação dos danos ocorridos na pele da membrana composta, possibilitando o uso de condições mais drásticas de contato com o agente oxidante. Para investigar o efeito do cloro na estrutura polimérica dos filmes, testes de inchamento e análises por infravermelho e EDS foram utilizados.

Esta etapa do trabalho foi realizada concomitantemente com as etapas anteriores de preparo e caracterização buscando aliar a resistência ao cloro livre com boas propriedades de transporte. Todas as fibras ocas compostas testadas foram comparadas com uma membrana comercial de Nanofiltração (NF2540, FILMTEC), cujas características são mostradas na Tabela 5.13. A comparação entre as propriedades de

transporte foi feita através dos dados normalizados de permeabilidade e rejeição salina a partir das propriedades iniciais das membranas, ou seja, antes do contato com o cloro.

Tabela 5.13: Características da membrana comercial de NF.

| Membrana | Vazão de permeado (gpd) | Pressão de teste (psig) | R Rejeição MgSO ₄ (%) |
|----------|-------------------------|-------------------------|----------------------------------|
| NF2540 | 920 | 130 | 13 |

As soluções de hipoclorito foram preparadas com concentração de cloro livre de 250 mg.L⁻¹ para os testes até 750 mg.L⁻¹.h e de 500 mg.L⁻¹ para as demais etapas até atingir 6.000 mg.L⁻¹.h. As fibras ocas compostas foram submetidas à exposição ao cloro na pressão de 8 bar a 25°C. As propriedades de transporte foram avaliadas periodicamente durante a exposição utilizando as mesmas condições operacionais da etapa de caracterização.

A Tabela 5.14 apresenta as condições de preparo das fibras ocas compostas utilizadas no teste de resistência ao cloro livre. A Tabela contém a nomenclatura utilizada para diferenciar as membranas. Todas as fibras testadas foram preparadas utilizando como suporte a PEI, com solução de PVA de 7% m/m.

Tabela 5.14: Condições de preparo das membranas utilizadas no teste de resistência a oxidantes.

| Membrana | Número de recobrimentos | Reticulante | Temperatura de reticulação (°C) |
|----------|-------------------------|-------------|---------------------------------|
| FO1 | 3 | Maleico | 80 |
| FO2 | 3 | Oxálico | 80 |
| FO3 | 2 | Oxálico | 80 |
| FO4 | 2 | Oxálico | 150 |
| PANF | Membrana comercial | | |

5.3.1- Fibra Oca Composta - FO1

A Figura 5.32 apresenta a rejeição salina e permeabilidade das fibras FO1 durante exposição ao cloro livre por 6.000 mg.L⁻¹.h. Como se pode observar, a rejeição salina das fibras após 1.000 mg.L⁻¹.h tem um decaimento lento e gradual com o

aumento do tempo de exposição ao cloro. Por outro lado, a permeabilidade aumenta ligeiramente no início da exposição, provavelmente devido ao inchamento do PVA, e fica praticamente constante até 2.500 mg.L⁻¹.h. Após 3.000 mg.L⁻¹.h aumenta drasticamente indicando provável degradação, que é confirmada pelo decréscimo mais acentuado da rejeição salina nesta mesma faixa de exposição.

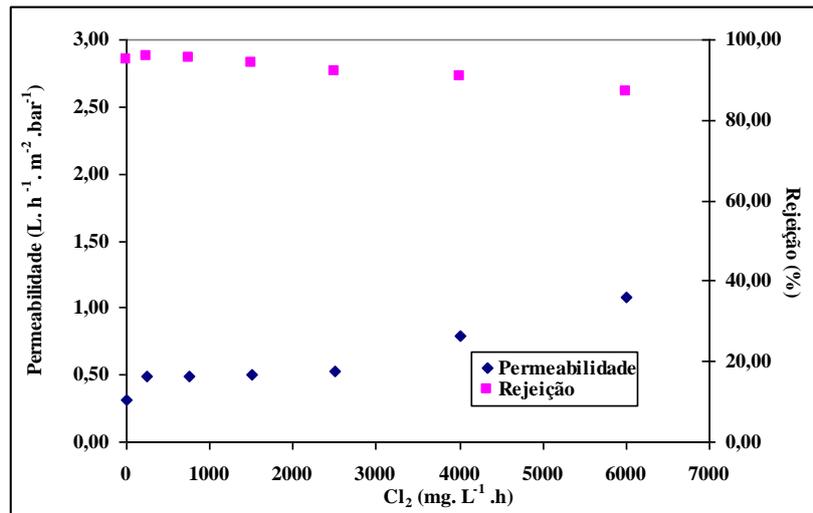


Figura 5.32: Acompanhamento da permeabilidade e rejeição salina durante teste com cloro para a fibra oca composta FO1 .

Na Figura 5.33, tem-se a comparação dos dados normalizados de permeabilidade hidráulica e rejeição salina entre a FO1 e a PANF. A membrana comercial apresenta uma queda muito mais acentuada na rejeição salina do que a FO1, principalmente após 1.000 mg.L⁻¹.h, indicando uma maior resistência ao cloro das membranas FO1. Em contra partida, a permeabilidade para a PANF aumenta gradualmente com a exposição ao cloro, enquanto que para a FO1 nota-se um abrupto aumento após 3.000 mg.L⁻¹.h.

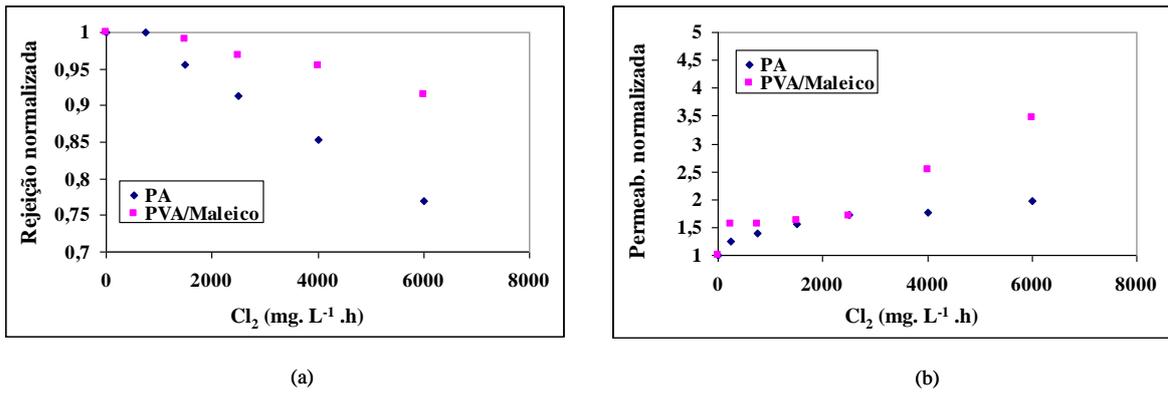


Figura 5.33: Desempenho das membranas FO1 comparadas com as membranas PANF durante exposição ao cloro livre.

Para verificar o inchamento do PVA em solução de hipoclorito, filmes de PVA foram imersos por 6 horas numa solução com concentração de 500 mg.L⁻¹.h (correspondente a 3.000 mg.L⁻¹.h). Foram testados filmes de PVA reticulados com ácido maleico a 80, 100 e 150°C. A partir da Figura 5.34 nota-se que o grau de inchamento dos filmes de PVA em solução de cloro livre é muito maior que em água, principalmente na temperatura de reticulação de 80°C. Esses resultados justificam o aumento abrupto da permeabilidade e da passagem de sais após 3.000 mg.L⁻¹.h das membranas FO1.

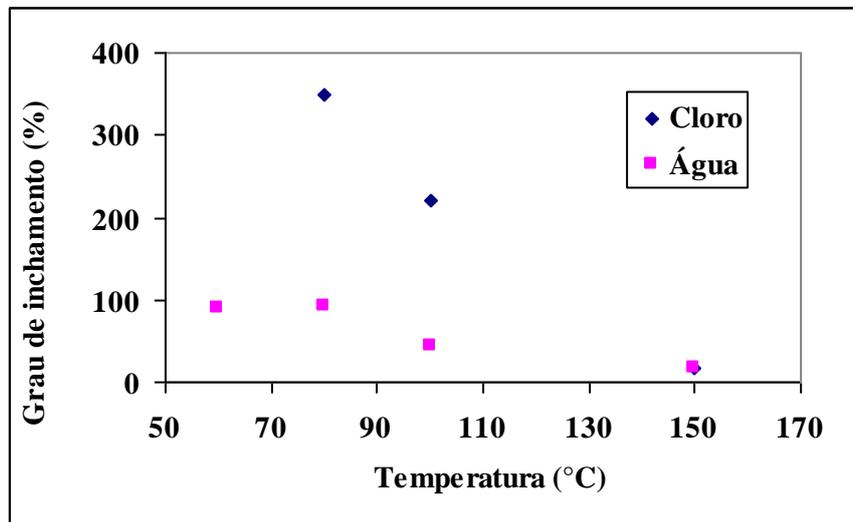


Figura 5.34: Grau de inchamento de filmes de PVA reticulados com ácido maleico em diferentes temperaturas, após imersão em água e solução de hipoclorito (3.000 mg.L⁻¹.h).

Análises por espectrometria de infravermelho são um conveniente e efetivo meio de determinar a composição de membranas compostas. Portanto, espectros de infravermelho foram usados para analisar possíveis mudanças químicas na camada densa de PVA após exposição ao cloro. Os espectros da membrana FO1, antes e após contato com o cloro, estão mostrados na Figura 5.35. Mudanças na estrutura do PVA podem ser observadas, principalmente na região entre 1.000 e 2.000 cm^{-1} .

Através da Figura 5.35 (b), nota-se o deslocamento da banda em torno de 1700 cm^{-1} após a exposição ao cloro em cerca de 20 cm^{-1} (de 1700 antes para 1720 cm^{-1}). Grupos carbonila presentes em ácidos carboxílicos absorvem nesta região de comprimento de onda (MORRISON e BOYD, 1996).

Segundo SILVERSTEIN e BASSLER (SILVERSTEIN e BASSLER, 1967), a presença de halogênios substituídos no ácido carboxílico leva ao deslocamento da banda de absorção da carbonila em cerca de 10 a 20 cm^{-1} . Desta forma, a inclusão de cloro na estrutura do ácido maleico pode estar acarretando o deslocamento observado. Outras mudanças são observadas nas regiões de absorbância entre 1640 a 1580 cm^{-1} . Esta região compreende a região de absorção das carbonilas presentes em ácidos carboxílicos, éster, cetonas etc. (1870-1540 cm^{-1}).

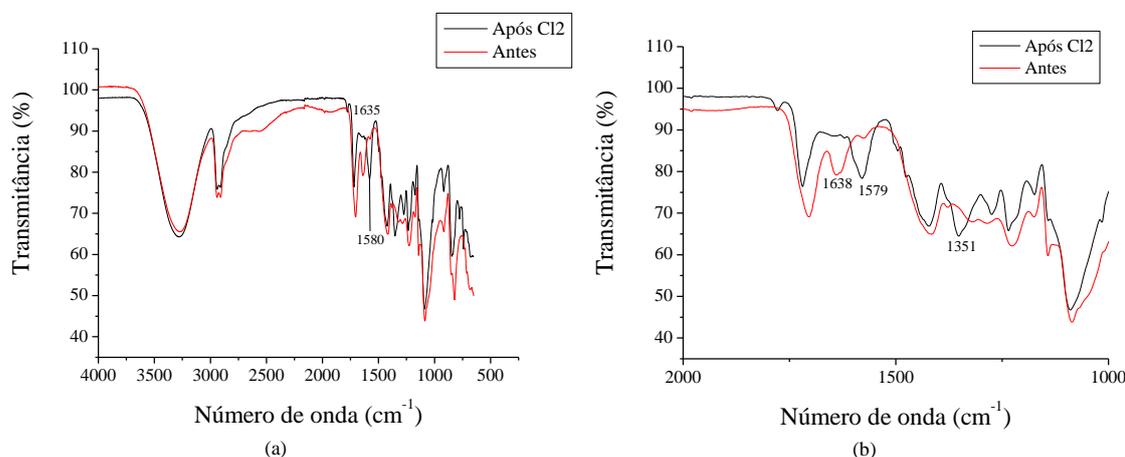


Figura 5.35: Espectro de infravermelho da membrana FO1 antes e após exposição ao cloro livre por 6.000 $\text{mg.L}^{-1}.\text{h}$ (a), detalhe da região entre 1000 cm^{-1} a 2000 cm^{-1} (b).

Provavelmente, pode estar ocorrendo alguma ligação do cloro com ácidos não reagidos ou com ácidos com reação monofuncional, ou ainda com grupamentos éster que se formam durante a reação de reticulação. Outras mudanças ocorrem no

comprimento de onda de $\sim 1351 \text{ cm}^{-1}$. Uma interpretação mais detalhada dos espectros das membranas de PVA após a exposição ao cloro seria de grande interesse para entender as mudanças ocorridas na estrutura do PVA reticulado, porém, foge aos escopos do trabalho.

5.3.2- Fibra Oca Composta - FO2

A Figura 5.36, apresenta a rejeição salina e a permeabilidade hidráulica das fibras FO2 durante exposição ao cloro livre por $6.000 \text{ mg.L}^{-1}.\text{h}$. Observa-se uma grande perda de desempenho das membranas reticuladas com ácido oxálico com a exposição ao cloro, através do aumento da permeabilidade e da perda significativa na rejeição salina, principalmente após 1.500 mg.L^{-1} .

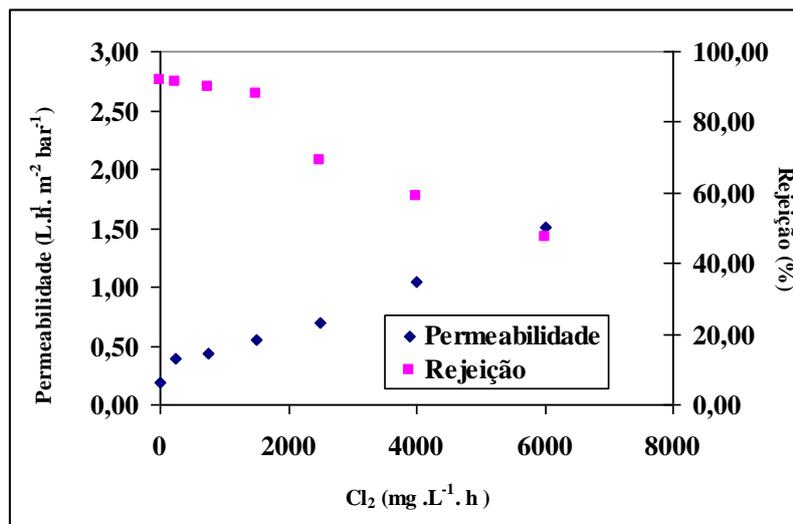


Figura 5.36: Acompanhamento da permeabilidade e rejeição salina durante teste com cloro para a FO2 .

A comparação com as membranas comerciais (Figura 5.37) mostra que as membranas FO2 apresentaram resistência mínima ao cloro livre, tendo desempenho pior que a PA.

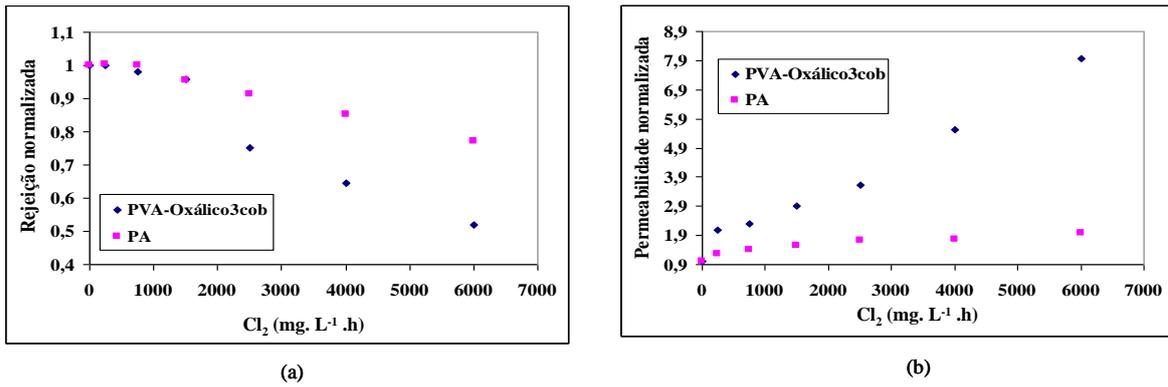


Figura 5.37: Desempenho das membranas FO2 comparadas com as membranas PANF durante exposição ao cloro livre.

Testes de inchamento em solução de hipoclorito de sódio de filmes de PVA reticulados com ácido oxálico em diferentes temperaturas (Figura 5.38) foram realizados com o intuito de comparar com os resultados obtidos com os filmes reticulados com ácido maleico e os resultados são apresentados na Figura 5.34.

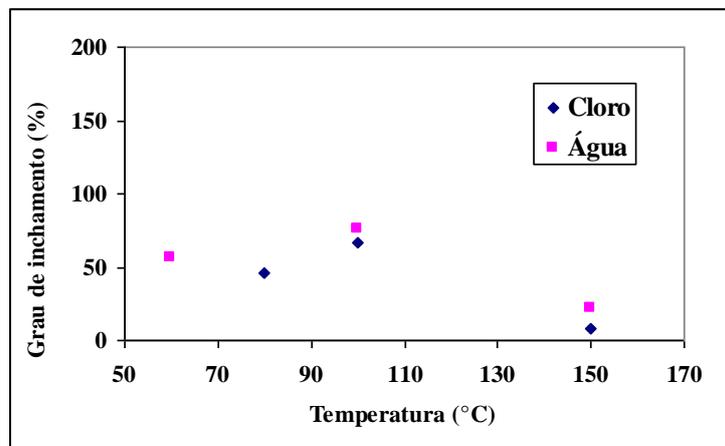


Figura 5.38: Grau de inchamento de filmes de PVA reticulados com ácido oxálico em diferentes temperaturas, após imersão em água e em solução de hipoclorito (3.000 mg.L⁻¹.h).

Os resultados mostram que, após imersão em cloro ou em água, os filmes reticulados com ácido oxálico apresentam graus de inchamento semelhantes e bem menores que os filmes reticulados com ácido maleico. Estes resultados indicam que as membranas FO2 devem ter sido degradadas pelo cloro, já que o grande aumento da permeabilidade acompanhado pelo aumento da passagem de sais não são justificados

pelo grau de inchamento do polímero. Essas observações são confirmadas pelo melhor desempenho das membranas obtidas por reticulação com ácido maleico (FO1), apesar do maior grau de inchamento dos filmes reticulados com esse ácido.

Análises da morfologia das membranas FO2 após tratamento com cloro foram realizadas a fim de se averiguar se houve realmente degradação do polímero. Através das fotomicrografias por MEV pode-se observar na Figura 5.39 (a) a presença de uma pele cobrindo o suporte sem poros aparentes, enquanto que após a exposição por $6.000 \text{ mg.L}^{-1}.\text{h}$ de cloro livre (Figura 5.39 (b)), houve a total degradação da camada seletiva de PVA evidenciada pelo aparecimento dos poros do suporte. A perda da pele durante o tratamento com cloro justifica valores baixos de rejeições e permeabilidades elevadas.

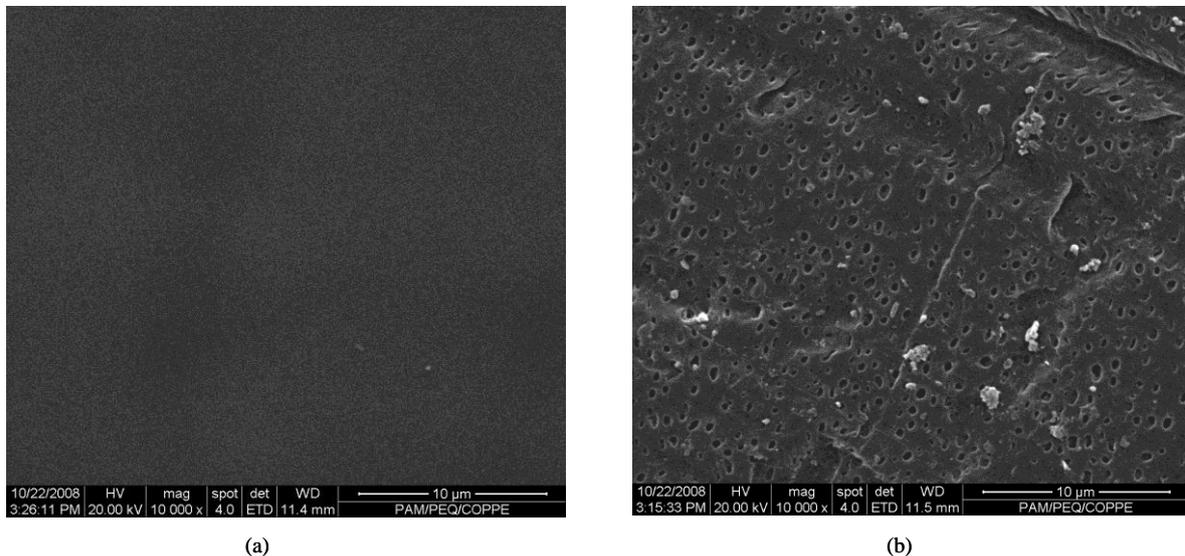


Figura 5.39: Fotomicrografias da membrana FO1 (a) antes da exposição ao cloro livre, (b) após exposição de $6.000 \text{ mg.L}^{-1}.\text{h}$.

5.3.3- Fibra Oca Composta - FO3

Na Figura 5.40 é mostrado o efeito da exposição ao cloro livre das membranas FO3 (cobertas em apenas duas etapas). Como pode ser visto na figura, houve um grande aumento da permeabilidade hidráulica com a exposição ao cloro. Porém, o decréscimo na solução salina não foi tão acentuado como na membrana recoberta em três etapas (FO2).

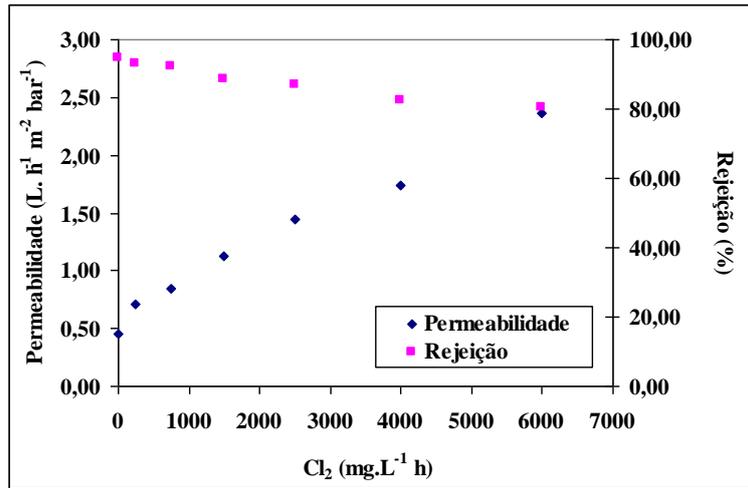


Figura 5.40: Acompanhamento da permeabilidade hidráulica e rejeição salina durante teste com cloro para a fibra oca composta FO3.

Comparando-se os resultados da FO3 com as membranas PANF, pode ser observado na Figura 5.41, que a FO3 teve uma menor perda do desempenho em termos de rejeição salina que a membrana comercial. Em relação a permeabilidade, o aumento foi muito mais pronunciado para as membranas FO3.

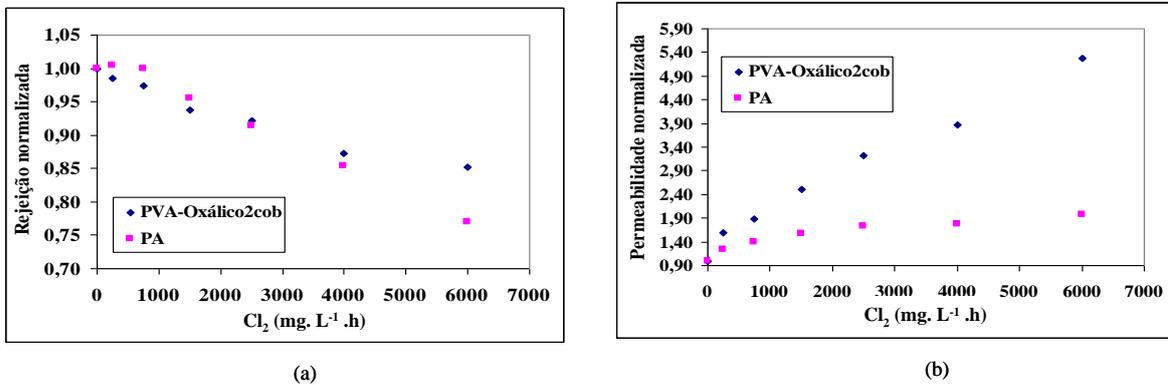


Figura 5.41: Desempenho das membranas FO3 comparadas com as membranas PANF durante exposição ao cloro livre por 6.000 mg.L⁻¹.h.

5.3.4- Fibra Oca Composta - FO4

A hipótese para o grande aumento da permeabilidade hidráulica das membranas expostas ao cloro, sem perda proporcional da rejeição salina, excetuando as membranas FO2, é o inchamento do polímero proporcional ao tempo de exposição ao cloro.

Dessa forma, com o objetivo de reduzir o grau de inchamento do PVA e aumentar sua resistência ao cloro, optou-se por testar membranas compostas com camada seletiva reticulada a 150°C, visto um inchamento de apenas 8% dos filmes reticulados com ácido oxálico nesta temperatura (Figura 5.38).

Os resultados de permeabilidade e rejeição salina das membranas FO4 estão mostrados na Figura 5.42. Conforme pode ser observado nesta figura, o aumento da temperatura de reticulação promove uma grande melhoria da estabilidade da membrana de PVA frente a agentes oxidantes. Não houve perda de desempenho da membrana em termos de rejeição salina, com exposições ao cloro livre por até 6000 mg.L⁻¹.h, ficando a mesma constante durante todo o período de teste.

Em contra partida, a permeabilidade aumentou com o tempo de exposição ao cloro, mas de maneira bem mais suave do que o observado com as outras membranas testadas. Esse fato pode ser atribuído ao menor inchamento do PVA na temperatura de reticulação de 150°C, confirmando a hipótese anterior.

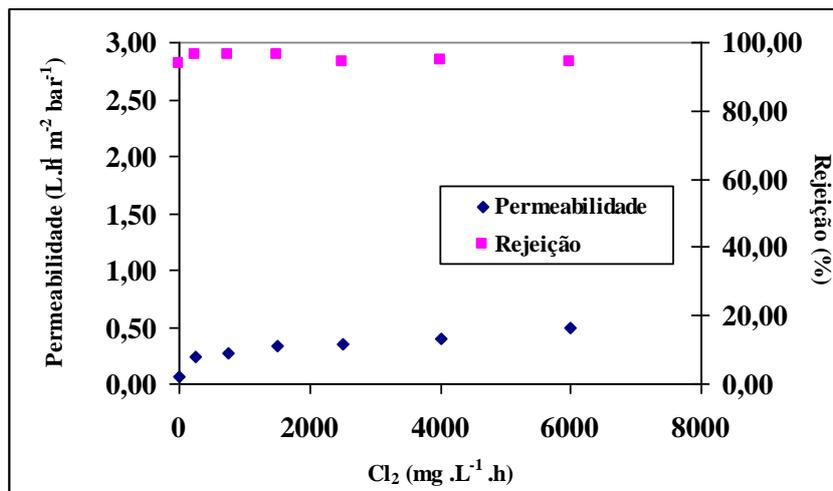


Figura 5.42: Acompanhamento da permeabilidade e rejeição salina durante exposição ao cloro livre por 6.000 mg.L⁻¹.h para a fibra ocas composta FO4.

A comparação com as membranas comerciais de PA através da rejeição normalizada (Figura 5.43 (a)) torna claro que as membranas FO4 mostraram maior resistência ao cloro livre. Esses resultados mostram que é possível o desenvolvimento de membranas compostas de NF e OI resistentes a oxidantes utilizando o PVA reticulado como camada seletiva.

Em relação à permeabilidade, o aumento observado nas duas membranas foi similar, que no caso da membrana FO4 pode ser justificado pela inclusão progressiva de

cloro na cadeias poliméricas, aumentando o grau de inchamento com o tempo de exposição.

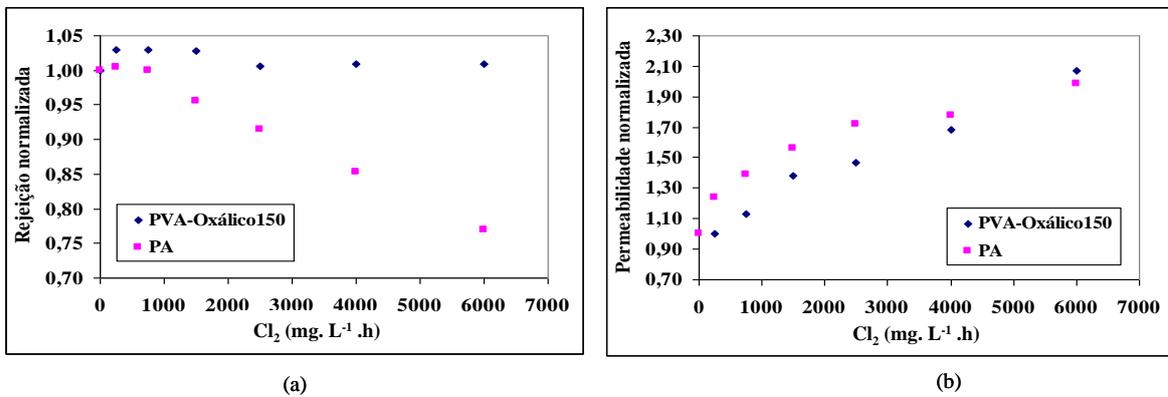


Figura 5.43: Desempenho das membranas FO4 comparadas com as membranas PANF durante exposição ao cloro livre por 6000 mg.L⁻¹.h.

As Figura 5.44 e Figura 5.45 mostram as fotomicrografias da membrana FO4 após exposição ao cloro.

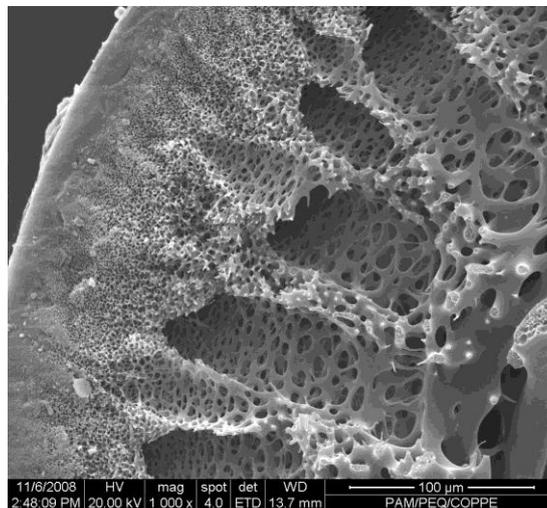


Figura 5.44: Fotomicrografia da seção transversal das membranas FO4 após contato com solução de hipoclorito de sódio por 6.000 mg.L⁻¹.h.

Através da Figura 5.44, que mostra a fotomicrografia da seção transversal da membrana FO4, observa-se que não houve perda da pele seletiva após o contato com o cloro. Este resultado é confirmado pela Figura 5.45, que mostra a superfície da membrana FO4 após exposição por 6.000 mg.L⁻¹.h ao cloro. Pode-se observar a

presença de uma pele isenta de poros visíveis na superfície da membrana exposta ao cloro.

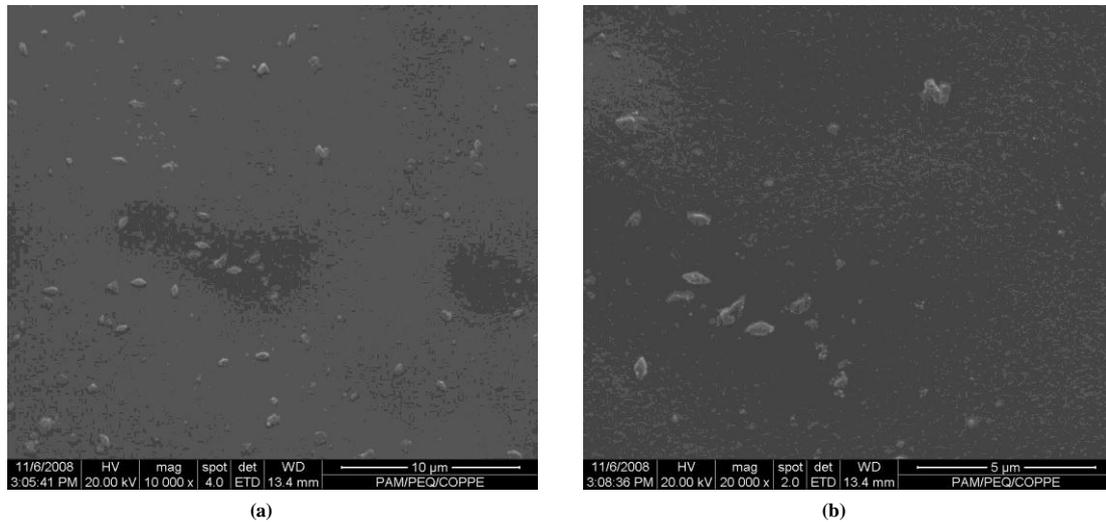


Figura 5.45: Fotomicrografia da superfície FO4 após contato com solução de hipoclorito de sódio por $6.000 \text{ mg.L}^{-1} \cdot \text{h}$ em magnitudes de (a) $10.000 \times$ e (b) $20.000 \times$.

As fibras ocas compostas FO4 também foram analisadas por EDS com o objetivo de avaliar a presença de cloro na superfície da membrana após exposição por $6.000 \text{ mg.L}^{-1} \cdot \text{h}$. Através da Figura 5.46, percebe-se que não existem átomos de cloro na superfície da membrana, indício de que não houve reação química significativa entre o PVA reticulado e o cloro livre.

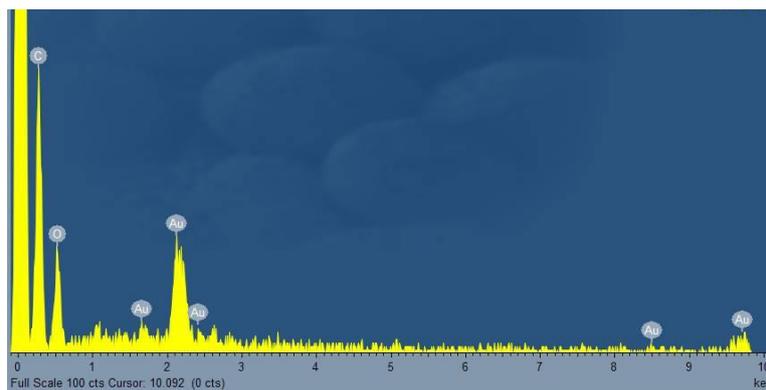


Figura 5.46: Espectro de EDS das membranas FO4 após contato com solução de hipoclorito de sódio por $6.000 \text{ mppm} \cdot \text{h}$.

Uma comparação entre a rejeição salina das diferentes membranas testadas quanto à resistência ao cloro livre é mostrada na Figura 5.47. A membrana FO2 não foi

incluída, pois não apresentou nenhuma resistência ao cloro e ocorreu a perda da camada seletiva.

Os dados mostram que as membranas compostas de PVA tiveram maior resistência ao cloro do que a membrana comercial de PA, indicando que o PVA é um polímero promissor para o desenvolvimento de membranas de OI e NF resistentes a oxidantes. Principalmente, devido aos resultados obtidos com a membrana FO4, que praticamente não mostrou mudança na rejeição salina da membrana após tratamento com cloro livre. Nas membranas reticuladas na mesma temperatura (FO1 e FO3), observa-se que a membrana reticulada com ácido maleico (FO1) apresentou melhor desempenho, apesar do maior grau de inchamento. A temperatura em que foi efetuada a reticulação do PVA foi fundamental para obtenção dos resultados com a membrana FO4.

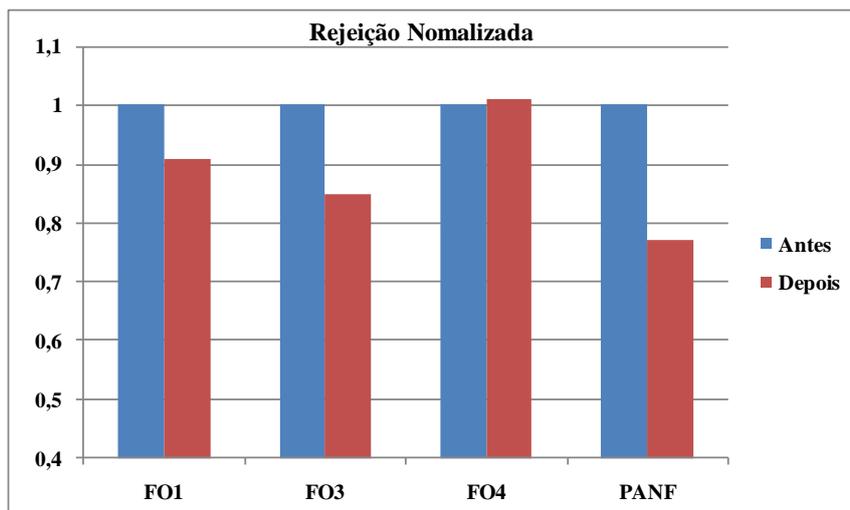


Figura 5.47: Comparação entre as propriedades de transporte das membranas desenvolvidas e a membrana comercial após exposição ao cloro por 6.000 mg. L⁻¹.h.

5.3.5- Testes com Filmes de PVA

Com o intuito de tentar identificar as possíveis mudanças na estrutura do PVA e comparar os diferentes agentes reticulantes e diferentes temperaturas de reticulação na resistência ao cloro livre, filmes de PVA foram submetidos à exposição ao cloro livre, através da imersão dos filmes em solução de hipoclorito por diferentes tempos de

exposição. Pedacos da membrana de PA comercial também foram utilizados para fins de comparação.

Após imersão em solução de hipoclorito por 3.000 mg.L^{-1} de cloro livre, os filmes de PVA reticulados a 80°C com ácido maleico e oxálico e a membrana de PA foram analisados por EDS, cujos espectros são apresentados na Figura 5.48 (a), (b) e (c), respectivamente. É possível notar a presença de cloro em todas as amostras. No entanto, nos filmes de PVA, observa-se também a presença de sódio na superfície da membrana, o que pode significar que não houve remoção completa da solução de hipoclorito de sódio das amostras lavadas com água antes da análise. Nas amostras de PA não foi encontrada a presença de sódio, indicando possível reação da mesma com o cloro livre. Segundo a literatura (ver Capítulo 2), a PA reage com o cloro livre formando compostos N-clorados.

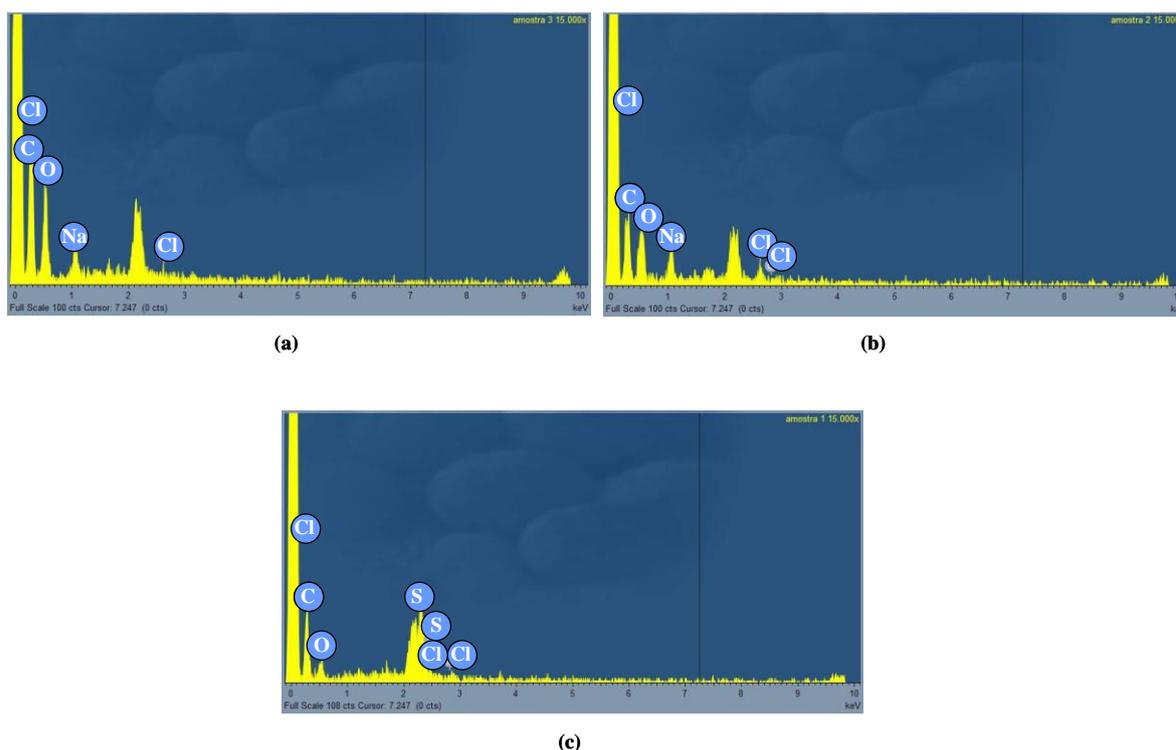


Figura 5.48: Espectros de EDS dos filmes de PVA reticulados com (a) ácido maleico, (b) ácido oxálico a 80°C , (c) PANF após contato com solução de hipoclorito de sódio por $3.000 \text{ mg.L}^{-1}\cdot\text{h}$.

Para avaliar possíveis mudanças químicas na estrutura das amostras testadas, foram realizadas análises de infravermelho. Na Figura 5.49, os espectros mostram uma

comparação entre os filmes de PVA, antes e após a imersão na solução com cloro livre. Em ambos os casos, houve mudanças nos espectros dos filmes. Porém, nos filmes de PVA reticulados com ácido maleico, Figura 5.49 (a), nota-se diferenças na região de absorção da carbonila do ácido carboxílico ($1680-1725\text{ cm}^{-1}$), enquanto que nas amostras reticuladas com ácido oxálico, Figura 5.49 (b), não houve alteração do espectro nessa região.

O ácido maleico possui dupla ligação na sua estrutura e, segundo MORRISON e BOYD (MORRISON e BOYD, 1996), facilitando o ataque pelo cloro livre para a formação de compostos clorados, deslocando a banda relativa à absorção da carbonila do ácido. Além disso, como foi dito anteriormente, pode haver a presença de ácido não reagido ou reação monofuncional, justificando a presença de bandas no comprimento de onda dos ácidos carboxílicos. Na região entre 1400 e 1000 cm^{-1} , ocorrem mudanças em ambos os espectros. Essa região apresenta a banda relativa à absorbância dos grupos C-O de ésteres, produto da reação entre o ácido e o álcool. Portanto, pode estar ocorrendo ataque do cloro nos grupos éster dos filmes reticulados, justificando a perda de seletividade das membranas reticuladas a 80°C .

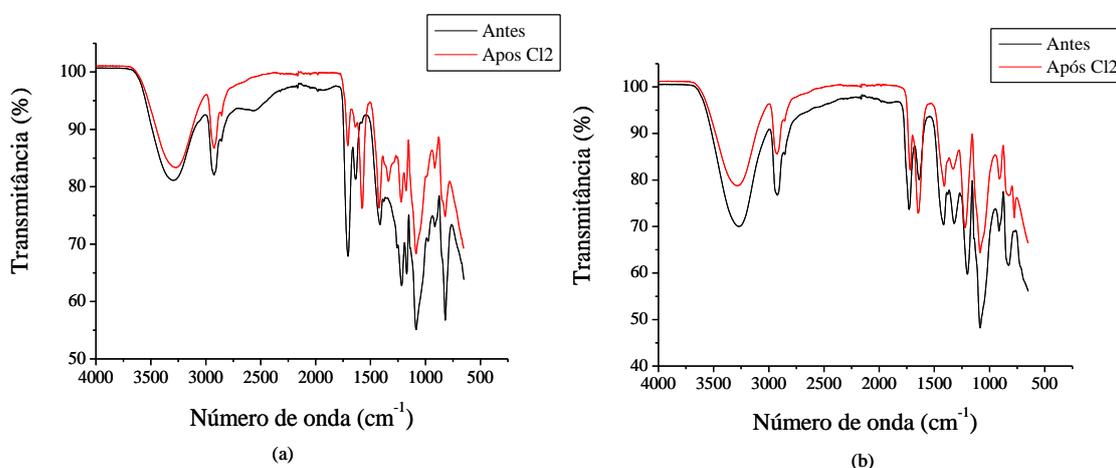


Figura 5.49: Espectros dos filmes de PVA reticulados com (a) ácido maleico e (b) ácido oxálico a 80°C , após contato com solução de hipoclorito de sódio por $3.000\text{ mg. L}^{-1}\text{.h}$.

Os espectros de infravermelho das amostras de PA são apresentados na Figura 5.50, onde observa-se mudanças após o contato com a solução com cloro livre, especialmente nos comprimentos de onda de 3310 cm^{-1} , 1667 e 1542 cm^{-1} . Resultados semelhantes foram encontrados na literatura, como descrito a seguir.

Na Figura 5.51 são apresentados os espectros da PA, antes e após a exposição ao cloro, relatados por KANG *et. al.* (KANG *et. al.*, 2007). Segundo os autores, a região que apresenta absorção dos grupos N-H incluem bandas em 3444 e 3310 cm^{-1} , mas quando a membrana é atacada pelo cloro, nota-se uma diminuição da absorção neste comprimento de onda, devido à redução das pontes de hidrogênio entre os grupos N-H (Figura 5.51 (a)). Os autores observaram também o desaparecimento das bandas nos comprimentos de onda de 1667 e 1542 cm^{-1} , o que foi atribuído a destruição ou o enfraquecimento das pontes de hidrogênio entre os grupos C=O e N-H (Figura 5.51 (b)). Os autores atribuíram esses resultados a ligação do cloro na cadeia polimérica da PA.

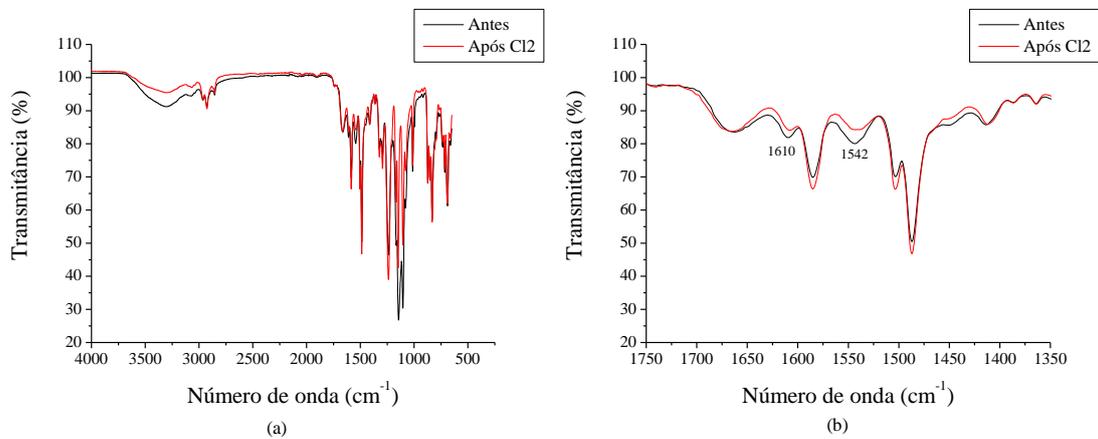


Figura 5.50: Espectro das amostras das membranas PANF antes e após contato com solução de hipoclorito de sódio por 3.000 $\text{mg. L}^{-1}\cdot\text{h}$ (a), detalhe da região ente 1350 e 1750 cm^{-1} (b).

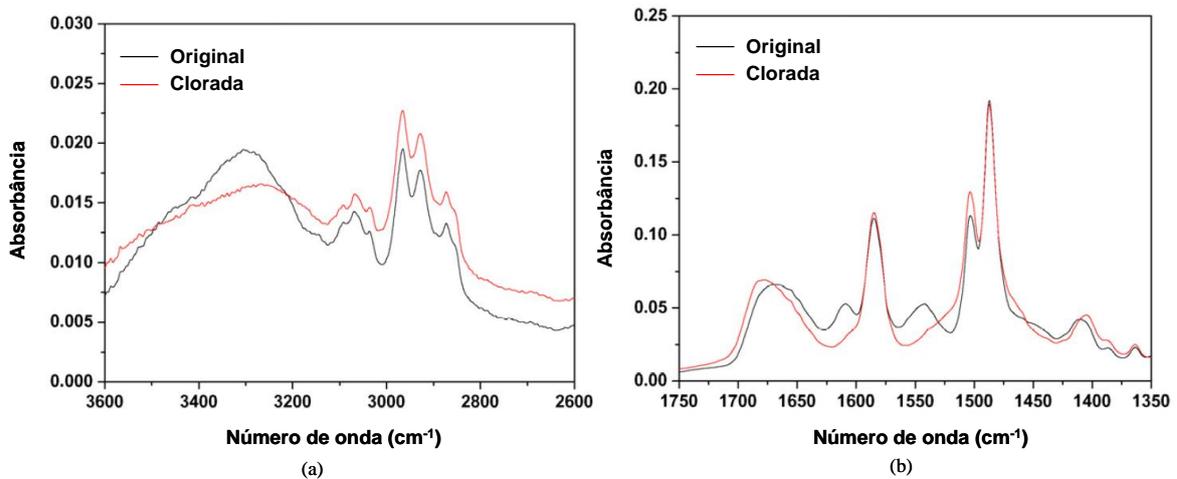


Figura 5.51: Espectros de ATR-FTIR das membranas de PA originais e cloradas, (a) região de 2600-3600 cm^{-1} , (b) região de 1350-1750 cm^{-1} (KANG *et. al.*, 2007).

Na Figura 5.52 são apresentados os espectros dos filmes de PVA reticulados a 150°C com ácido maleico (a) e ácido oxálico (b), antes e após imersão na solução com cloro livre. O espectro do filme de PVA reticulado com ácido maleico antes da exposição ao cloro não ficou bem definido, dificultando a comparação. Entretanto, nos filmes reticulados com ácido oxálico, percebe-se que os espectros antes e após exposição ao cloro livre são bem semelhantes, diferentemente do caso em que os filmes foram reticulados a 80°C. No entanto, uma mudança no espectro do filme após o tratamento com cloro foi observada no comprimento de onda em torno de 1600 cm⁻¹, relativa à região de absorção da carbonila do grupo éster. Pode ser o indicativo de algum tipo de reação do cloro com os grupos éster formados durante a reticulação do PVA. Porém, cabe mencionar, que para a membrana FO4, preparada em condições similares, não foi observado sinais de degradação.

Os resultados obtidos com os filmes densos corroboram os observados para as membranas nos testes de exposição ao cloro, especialmente quando a camada seletiva foi reticulada a 150°C (FO4), onde não se observou degradação significativa da membrana pelo cloro livre.

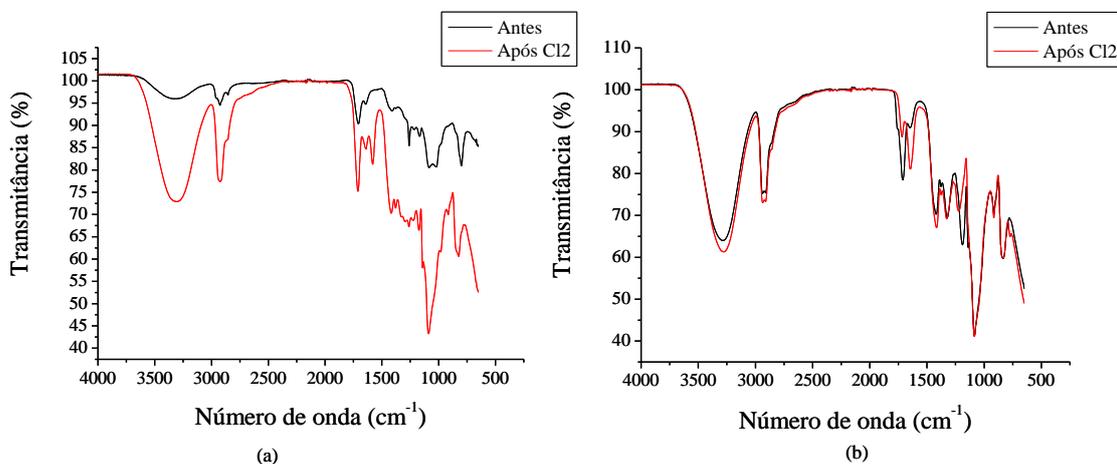


Figura 5.52: Espectro dos filmes de PVA reticulados a 150°C com (a) ácido maleico e (b) ácido oxálico, antes e após contato com solução de hipoclorito de sódio por 3.000 ppm.h.

Vale ressaltar que o fato dos espectros dos filmes tratados com cloro serem semelhantes aos filmes originais indica que a resistência do PVA aumenta com a temperatura de reticulação.

Os filmes de PVA reticulados a 150°C também foram expostos ao cloro livre em diferentes concentrações.hora (mg.L⁻¹.h). A Figura 5.53 apresenta os espectros de infravermelho dos filmes de PVA reticulados com ácido maleico. Observa-se que até 40.000 mg.L⁻¹.h de exposição, os espectros não sofrem alterações significativas. Porém, observa-se uma redução na transmitância quando a exposição ao cloro foi de 80.000 mg.L⁻¹.h, o que pode significar uma redução da espessura do filme causada pela degradação.

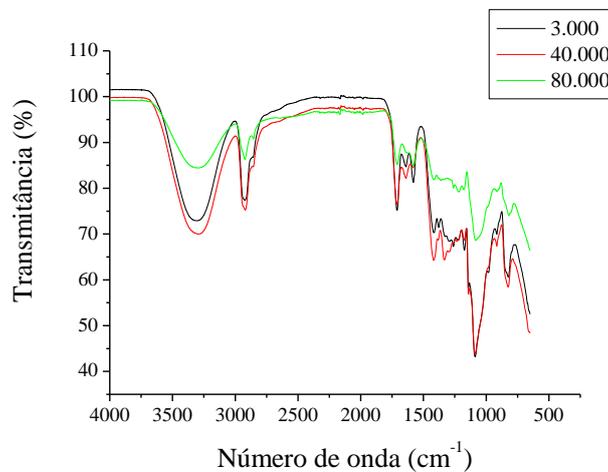


Figura 5.53: Espectro dos filmes de PVA reticulados com ácido maleico, a 150°C após contato com solução de hipoclorito de sódio por 3.000, 40.000 e 80.000 mg.L⁻¹.h.

O mesmo comportamento foi observado para os filmes reticulados com ácido oxálico (Figura 5.54), porém em condições de exposição mais amenas. Após 40.000 mg.L⁻¹.h de exposição se observa o efeito atribuído à diminuição da espessura do filme. Os filmes reticulados com ácido oxálico se dissolveram quando expostos a 80.000 mg.L⁻¹.h.

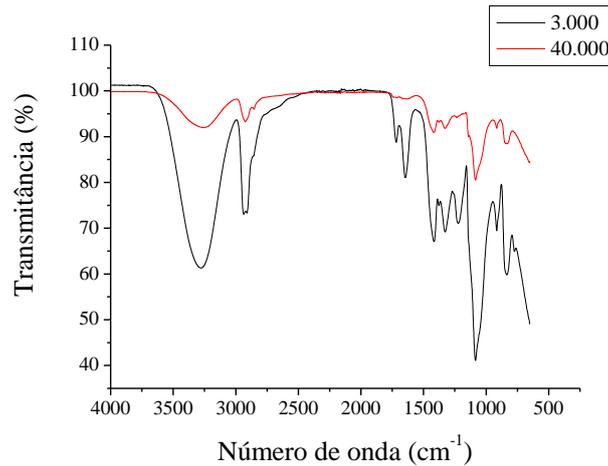


Figura 5.54: Espectro dos filmes de PVA reticulados com ácido oxálico a 150°C, após contato com solução de hipoclorito de sódio por 3.000 e 40.000 mg.L⁻¹.h.

Nos espectros da PA (Figura 5.55), após 80.000 mg.L⁻¹.h, pode-se observar o total desaparecimento das bandas referentes aos grupos N-H (~3300cm⁻¹) e das carbonilas (~1610 cm⁻¹). Segundo SOYCE *et al.* (SOYCE *et al.*, 2004), o desaparecimento dessas bandas indica a perda da camada seletiva de PA. Os autores relatam que essas membranas, quando sujeitas ao tratamento com cloro por cerca de 100.000 mg.L⁻¹.h, apresentam total perda da camada seletiva. Os autores confirmaram essa hipótese através de análises da superfície por MEV.

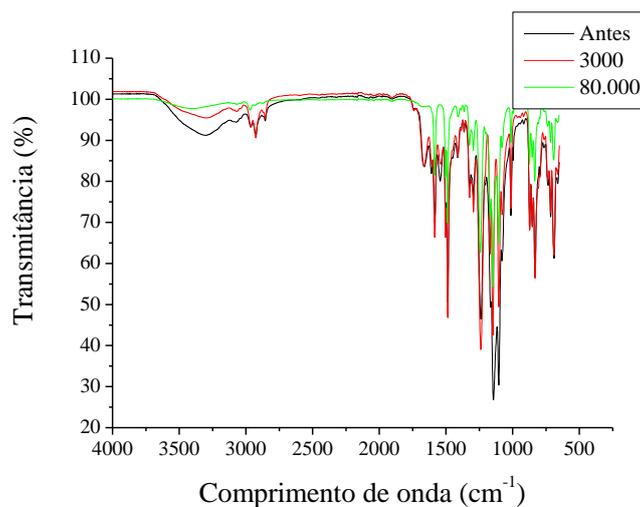


Figura 5.55: Espectros das amostras das membranas de PA original e após contato com solução de hipoclorito de sódio por 3.000 e 80.000 mg.L⁻¹.h.

Microanálises por EDS também foram realizadas a fim de investigar a presença de cloro na superfície das amostras em condições drásticas de exposição. A Figura 5.56 (a), (b) e (c) apresenta os espectros relativos aos filmes de PVA reticulados com os ácidos maleico e oxálico e a membrana de PA, respectivamente. Nos espectros relativos aos filmes de PVA, observa-se a presença de átomos de cloro e não se constatou a presença de sódio. Portanto, neste caso, acredita-se que o cloro esteja ligado quimicamente à estrutura do PVA.

Em contrapartida, as amostras de PA não apresentaram cloro em sua superfície, mas o elemento enxofre foi detectado. Esse resultado é mais um indício da remoção da pele, uma vez que o cloro reage com a PA permanecendo ligado em sua cadeia polimérica e que o suporte é constituído de polissulfona, justificando a presença de enxofre no espectro.

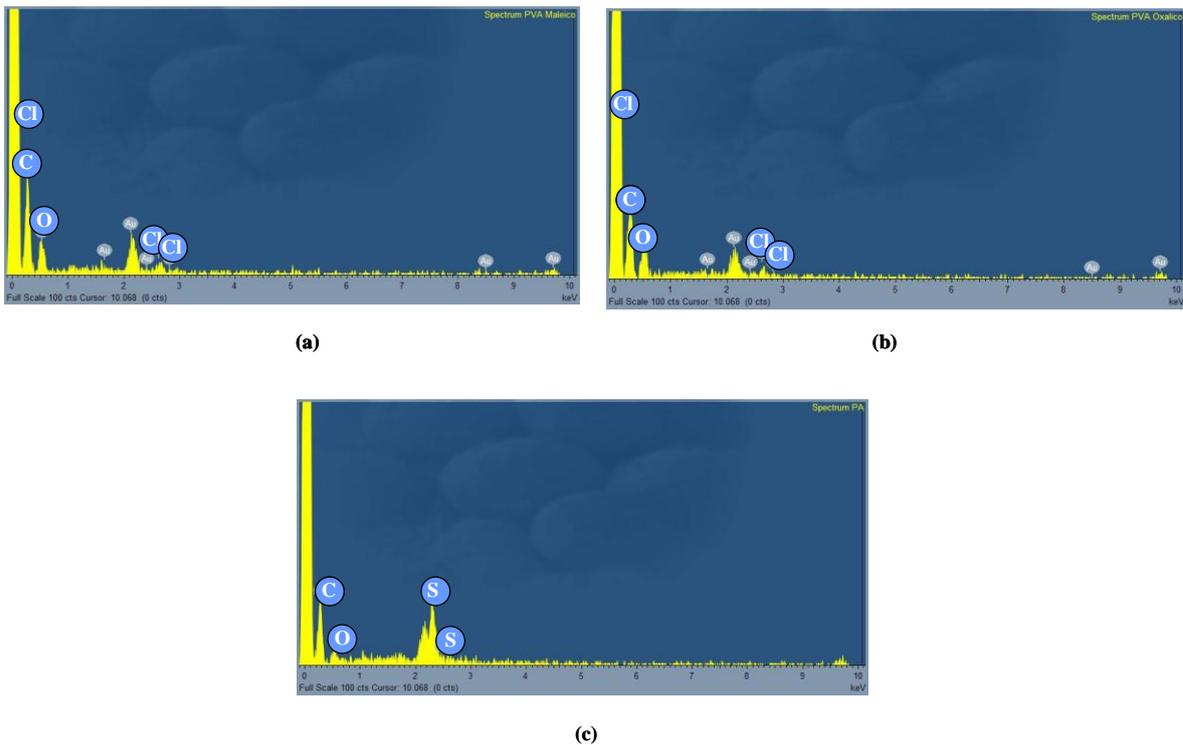
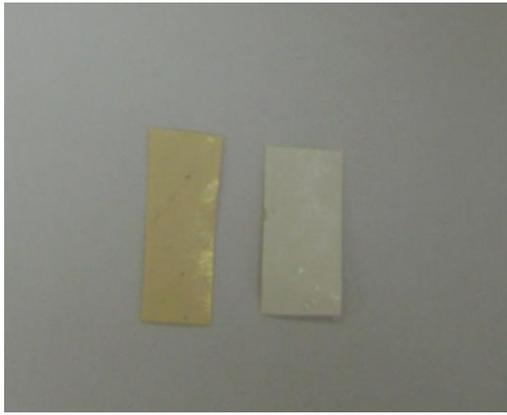


Figura 5.56: Microanálises por EDS das amostras após tratamento com cloro livre: (a) filme de PVA reticulado com ácido oxálico, exposição de $40.000 \text{ mg.L}^{-1}.\text{h}$, (b) filme de PVA reticulado com ácido maleico, exposição de $80.000 \text{ mg.L}^{-1}.\text{h}$, (c) PANF, exposição de $80.000 \text{ mg.L}^{-1}.\text{h}$.

As fotografias das amostras após a imersão na solução com cloro estão mostradas na Figura 5.57. A fotografia das amostras das membranas de PA, Figura 5.57 (a), mostra o desaparecimento da cor amarelada característica da camada superficial de PA e confirma o que foi observado nos espectros de infravermelho, ou seja, a total remoção da pele após $80.000 \text{ mg.L}^{-1} \cdot \text{h}$.

Em relação aos filmes de PVA também se observam resultados que corroboram o observado pelas análises de infravermelho. No caso dos filmes reticulados com ácido oxálico, Figura 5.57 (b), após $40.000 \text{ mg.L}^{-1} \cdot \text{h}$ tem-se um filme completamente transparente e bem mais fino e maleável. Confirmando a provável reação do cloro livre com o grupo éster formado pelo agente reticulante e o PVA, promovendo a quebra das ligações tridimensionais do polímero reticulado, fazendo com o mesmo fique cada vez menos espesso e se dissolva em altas concentrações de cloro livre. Esse fato é confirmado pela cor transparente do filme após o tratamento com o cloro. Cabe mencionar que o filme de PVA não modificado é completamente transparente, enquanto que o filme reticulado com ácido oxálico a 150°C apresenta cor marrom.

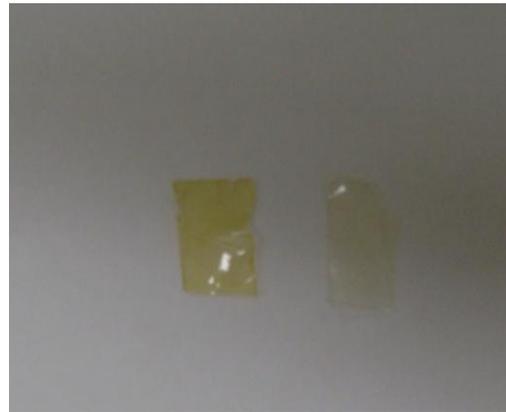
Os filmes reticulados com ácido maleico (c) apresentaram leve descoloramento e perda de espessura, porém não se dissolveram mesmo em exposição por $80.000 \text{ mg.L}^{-1} \cdot \text{h}$. Este resultado demonstra que o PVA reticulado com ácido maleico a 150°C (Figura 5.57 (c)) possui a maior resistência ao cloro livre entre as amostras testadas.



(a)



(b)



(c)

Figura 5.57: Fotografias das amostras antes e após tratamento com cloro livre: (a) PA, exposição de 80.000 mg.L⁻¹.h, (b) filme de PVA reticulado com ácido oxálico, exposição de 40.000 mg.L⁻¹.h, (c) filme de PVA reticulado com ácido maleico, exposição de 80.000 mg.L⁻¹.h.

6. Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros

Este Capítulo consiste na descrição das conclusões do trabalho. Em seguida apresentam-se sugestões para trabalhos futuros relativos aos temas abordados.

6.1- Conclusões

A síntese de fibras ocas compostas para Osmose Inversa (OI) e Nanofiltração (NF) a partir do recobrimento de suportes porosos por uma solução polimérica diluída foi investigada neste trabalho.

6.1.1- Estudo da Reticulação do PVA

Em função da utilização do poli(álcool vinílico) (PVA) como polímero para formação da camada seletiva, já que trata-se de um polímero solúvel em água, um estudo aprofundado sobre as reações de reticulação do PVA foi realizado. Neste sentido, foram investigados diferentes agentes reticulantes, diferentes tempos e temperaturas de reação e diferentes proporções PVA:agente reticulante.

Dentre os ácidos carboxílicos testados, o ácido maleico e o ácido oxálico apresentaram desempenhos similares satisfatórios. O tratamento dos filmes de PVA com estes reticulantes alterou a estrutura química do mesmo e reduziu significativamente o inchamento dos filmes em água. Análises térmicas indicaram maiores valores da temperatura de transição vítrea, desaparecimento das regiões cristalinas e diminuição da perda de massa relativa a liberação de água. Também foi observada a maior diminuição das bandas relativas aos grupos hidroxilas nas análises de infravermelho nos filmes modificados com estes ácidos. O ácido cítrico não se mostrou um reticulante eficiente na maior parte das análises realizadas.

A temperatura mostrou-se um parâmetro importantíssimo na reticulação do PVA. Maiores temperaturas proporcionaram estruturas mais compactas e resistentes, com graus de inchamentos mínimos. Na temperatura de reticulação de 150°C, houve completa reação do PVA com o reticulante, indicado através da análise térmica. O tempo de reação também mostrou-se um parâmetro determinante no grau de reticulação. Porém, tempos grandes não necessitam altas temperaturas e vice-versa. O aumento da

concentração do agente reticulante, proporcionou uma estrutura polimérica mais fechada, reduzindo significativamente o grau de inchamento.

Espectroscopias por infravermelho possibilitaram avaliar a extensão da reação entre o polímero e os reticulantes nas diferentes temperaturas e tempos de reticulação através da diminuição da banda relativa aos grupos hidroxilas e o aparecimento de uma banda relativa aos grupos éster, produto da reação de reticulação.

No contexto geral, o estudo da reticulação do PVA além de possibilitar um maior entendimento das mudanças ocorridas na estrutura polimérica do PVA com a reticulação, forneceu também informações valiosas para a escolha dos parâmetros envolvidos na formação das membranas compostas.

6.1.2- Preparo e Caracterização das Fibras Compostas

O suporte poroso de poli(éter sulfona) (PES) apresentou macrovazios ao longo da seção transversal da fibra, bem como uma região mais densificada próxima à superfície externa. A superfície interna da fibra mostrou poros maiores, indicando que a maior contribuição para a resistência ao transporte está localizada próxima à superfície externa.

No preparo das membranas compostas por recobrimento com solução de PVA obteve-se uma pele densa homogênea bem aderida ao suporte poroso. O aumento do número de etapas de recobrimento favoreceu o aumento da seletividade das membranas acompanhado de um decréscimo acentuado da permeabilidade. A maior espessura da camada seletiva formada com o aumento das etapas de recobrimento favorece a formação de uma pele isenta de defeitos, diminuindo a passagem de sais e aumentando a resistência ao transporte através da membrana. Membranas recobertas em menos de três etapas apresentaram baixa rejeição salina, indicando a presença de defeitos na pele.

A temperatura de reticulação da camada seletiva mostrou grande influência nas propriedades de transporte das membranas formadas. Na temperatura de 150°C, não foi possível determinar as propriedades de transporte das membranas. As membranas compostas com camada seletiva reticulada a 80°C após três etapas de recobrimento apresentaram rejeição ao sulfato de sódio de 98%. Porém, os valores de permeabilidade foram baixos: 0,2 L.h⁻¹.m⁻².bar⁻¹. Essas membranas foram submetidas a testes de permeação em diferentes temperaturas de alimentação e mostraram bom desempenho

em temperaturas de 50°C sem danificar a membrana. Esse resultado apresenta uma vantagem em relação às membranas comerciais de OI e NF.

O baixo valor da permeabilidade das fibras compostas foi atribuído a alta resistência ao transporte do suporte de PES devido à provável sinterização dos poros durante a reticulação da camada seletiva.

Suportes de Microfiltração feitos a base de poli(éter imida) (PEI) foram escolhidos como novo suporte para as fibras compostas devido à alta resistência a temperatura. Nos testes de permeabilidade após tratamento térmico a 150°C por 3 horas, a PEI apresentou elevada resistência quando comparada com as fibras de PES. A impregnação dos poros do suporte com glicerol não apresentou efeito significativo na prevenção da sinterização dos poros.

As fibras ocas de PEI cobertas com solução de PVA 5% reticulado a 80°C mostrou permeabilidades maiores, porém rejeições menores que as fibras ocas compostas com suporte de PES. Este resultado foi atribuído ao maior tamanho dos poros da PEI, favorecendo a intrusão da solução de recobrimento nos poros superficiais do suporte e o aparecimento de defeitos na pele.

Portanto, os suportes de PEI foram cobertos utilizando solução de PVA com concentração de 7% m/m. Uma solução de recobrimento mais viscosa cobre mais adequadamente os poros do suporte, dificultando a intrusão da mesma e a presença de defeitos na camada seletiva. Essas membranas apresentaram rejeições a sulfato de sódio de 96%. Os baixos valores de permeabilidade foram atribuídos a maior espessura da camada seletiva devido ao aumento da concentração do PVA na solução de recobrimento.

Para diminuir a espessura da camada seletiva, as fibras ocas foram recobertas em apenas duas etapas. Neste caso, a rejeição salina se manteve a mesma, com o aumento de duas vezes da permeabilidade hidráulica. Esses resultados mostram que ao utilizar a solução de PVA mais concentrada, tem-se a formação de uma camada densa mais uniforme, sem a ocorrência de defeitos, não necessitando de mais que duas etapas de recobrimento para obtenção de uma membrana com a mesma seletividade e com maior permeabilidade.

Algumas membranas foram cobertas com PVA reticulado com ácido oxálico sem alteração significativa das propriedades de transporte das membranas formadas.

Foram preparadas também membranas recobertas com PVA reticulado com ácido oxálico nas temperaturas de 100 e 150°C. O aumento da temperatura de

reticulação favoreceu o aumento da espessura da camada seletiva, diminuindo a permeabilidade, sem aumento significativo da rejeição salina.

Todas as membranas compostas preparadas apresentaram rejeições ao NaCl abaixo de 20%, porém altas rejeições a sulfato de sódio, mostrando características de membranas de NF.

6.1.3- Teste de Resistência a Agentes Oxidantes

De uma maneira geral, as membranas compostas com camada de PVA preparadas neste trabalho mostraram maior resistência ao cloro do que membranas comerciais de PA de NF.

A temperatura de reticulação do PVA mostrou-se um parâmetro fundamental para o preparo de membranas compostas de PVA resistentes ao cloro. Membranas preparadas com PVA reticulado com ácido oxálico a 150°C não apresentaram qualquer mudança na rejeição salina após exposição ao cloro livre por 6.000 mg.L⁻¹.h. Nas membranas reticuladas na mesma temperatura, membranas modificadas com ácido maleico apresentaram maior resistência.

Os testes feitos com filmes de PVA ajudaram no esclarecimento das mudanças ocorridas na estrutura do PVA após a exposição ao cloro através de espectroscopias de infravermelho (IV) e EDS e testes de inchamento. O PVA reticulado com ácido oxálico apresentou menor grau de inchamento em solução de cloro livre.

Mudanças nos espectros de infravermelho (IV) indicaram reação com o cloro livre para todas as amostras avaliadas, principalmente em maiores concentrações. tempo de exposição. Filmes de PVA reticulados em maiores temperaturas apresentaram maior resistência ao cloro, com menor grau de inchamento, apresentando menor mudança nos espectros de IV.

Após exposição ao cloro por 80.000 mg.L⁻¹.h, a pele seletiva de PA foi removida. Os filmes reticulados com ácido oxálico após 40.000 mg.L⁻¹.h apresentaram-se mais maleáveis e menos espessos se dissolvendo após 80.000 mg.L⁻¹.h de exposição ao cloro. Os filmes de PVA reticulados com ácido maleico mostraram a maior resistência ao cloro livre das amostras testadas, ficando menos espessos, mas sem dissolver mesmo após 80.000 mg.L⁻¹.h. Estas afirmações foram embasadas nas análises de IV e fotografias antes e após exposição cloro.

No contexto geral da Tese, as fibras ocas compostas com camada seletiva de PVA desenvolvidas no presente trabalho indicam a potencialidade da técnica de preparo, bem como o uso do PVA como camada seletiva. Essas membranas apresentaram elevada rejeição ao sulfato de sódio e alta resistência ao cloro livre, comparadas com as membranas comerciais. Os valores baixos de permeabilidade e da rejeição ao cloreto de sódio podem ser otimizados através da manipulação dos parâmetros de recobrimento e reticulação do PVA, buscando aliar à maior resistência ao cloro livre.

6.2- Sugestões para Trabalhos Futuros

Considerando as questões suscitadas durante o desenvolvimento deste estudo algumas sugestões podem ser feitas para que trabalhos futuros melhorem as características das membranas obtidas neste estudo:

- Ampliação e melhora do sistema de recobrimento das fibras, permitindo cobrir uma grande quantidade de fibras com distintas condições de recobrimento simultaneamente.
- Testar suportes de PEI com poros menores de modo que o recobrimento com soluções menos viscosas sejam eficientes, aumentando a permeabilidade, mantendo a rejeição salina. Ou ainda, cobrir os suportes com soluções mais concentradas, porém em uma única etapa, visando a formação de uma pele menos espessa diminuindo assim a resistência ao transporte sem a presença de defeitos na pele.
- Testar outros suportes com poros na faixa de Ultrafiltração mais resistentes a temperatura, visando evitar a sinterização dos poros na etapa de reticulação da camada seletiva.
- Testar a reticulação do PVA utilizando outro tipo de catalisador, que não a temperatura, como por exemplo, um ácido.
- Investigar o efeito da velocidade de recobrimento na espessura da camada seletiva formada.
- Inserir cargas na estrutura do PVA de forma a torná-lo mais hidrofílico com o objetivo de aumentar a permeabilidade e a rejeição salina simultaneamente, visando rejeições ao cloreto de sódio mais altas.

Capítulo 6: Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros

- Fazer testes de longa duração com soluções de alimentação reais visando acompanhar a queda do fluxo de permeado com o tempo e comparar com as membranas comerciais de PA.
- Preparar membranas com a camada seletiva de PVA reticulada com ácido maleico a 150°C, buscando aumentar a resistência ao cloro livre, já que os filmes tratados com esse reticulante mostraram alta resistência mesmo em condições de exposição drásticas.

Bibliografia

- ADAMS, W. R., “The effects of Chlorine Dioxide on Reverse Osmosis Membranes”, *Desalination*, 78, pp. 439-453, 1990.
- AHN, S. -M., HA, J. -W, KIM, J. -H, LEE, Y. -T, LEE, S. -B., “Pervaporation of Fluoroethanol/Water and Methacrylic Acid/Water Mixtures through PVA Composite Membranes”, *Journal of Membrane Science*, 24, pp. 51-57, 2005.
- ALVES, T. L., *Estudo da Formação de Incrustações Inorgânicas em Membranas de Nanofiltração Utilizadas em Processos de Dessulfatação*, Tese de Doutorado, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2006.
- AMJAD, Z., *Reverse Osmosis – Membrane Technology, Water Chemistry and Industrial Applications*, Chapman & Hall, Chapter 1, 1992.
- AN, Y., KOYAMA, T., HANABUSA, K., SHIRAI, H., IKEDA, J., YONENO, H., ITOH, T., “Preparation and properties of highly phosphorylated poly(vinyl alcohol) hydrogels chemically crosslinked by glutaraldehyde”, *Polymer*, 36, pp. 2297-2301, 1995.
- ASMAN, G., SANLI, O., “Characteristics of Permeation and Separation for Acetic Acid-Water Mixtures through Poly(vinyl alcohol) Membranes Modified with Poly(acrylic acid)”, *Separation Science Thecnology*, 38, pp. 1963-1980, 2003.
- ATKINSON, S., “US Membrane Separation Technology Markets Analyzed”, *Membrane Technology*, 9, pp 10-13, 2002.
- AVLONITIS, S., HANBURY, W. T., HODGKIESS, T., “Chlorine degradation of aromatic polyamides”, *Desalination*, 85, pp. 321-334, 1992.
- BAKER, R. W., *Membrane Technology Applications*, 2^a Edição, John Wiley & Sons, Ltda., 2004.
- BAKER, R. W., FOURNIER, R. L., SARVER, J. G., LONG, J., GOLDBLATT, P. J., HORNER, J. M., SELMAN, S. H., “Evaluation of a Immunoisolation Membrane Formed by Incorporation a Polyvinyl alcohol Hydrogel Within a Microporous Filter Support”, *Cell Transplantation*, 6, pp. 585-595, 1997.

- BANGXIAO, C. LI, Y., CONGJIE, G., “Effect of Separation Layer in Pervaporation Composite Membrane for MTBE/Metanol Separation”, *Journal of Membrane Science*, 19, pp. 151-156, 2001.
- BESSARABOV, D., TWARDOWSKI, Z., “Industrial Application on Nanofiltration – New Perspectives”, *Membrane Technology*, 9. pp. 6-9, 2002.
- BERTOLDO, L. C., *Desenvolvimento de Membranas de Fibras Ocas para Ultrafiltração e Nanofiltração Utilizando Imersão em Banho Duplo de Precipitação*, Tese de Mestrado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2005.
- BETTIOL, V. R., *Estudo da Influência do ClO₂ sobre Membranas de Poliamida para Osmose Inversa*, Dissertação de Mestrado, Escola de Engenharia, PPGEQ/UFRGS, Brasil, 2004.
- BEZUIDEINHOUT, D., HURNDALL, M. J., SANDERSON, R. D., van REENEN, A. J., “Reverse Osmosis Membranes Prepared from Potassium Peroxydisulphate-modified poly(vinyl alcohol)”, *Desalination*, 116, pp. 35-43, 1998.
- BORGES, C. P., *Fibras Ocas Compostas para Remoção de Poluentes Orgânicos de Soluções Aquosas pelo Processo de Pervaporação*, Tese de Doutorado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 1993.
- BRAZEL, C. S., PEPPAS, N. A., “Mechanisms of Solute and Drug Transport in relaxing, Swellable, Hydrophilic Glassy Polymers”, *Polymer*, 40, pp. 3383-3398, 1999.
- BRUGGEN, B. V., SCHAEP, J., WILMS, D., VANDESCASTEELE, C., “Influence of Molecular Size, Polarity and the Charge on the Rejection of Organic Molecules by Nanofiltration”, *Journal of Membrane Science*, 156, pp. 29-41, 1999.
- BURSHE, M. C., SAWANT, S. B., JOSHI, J. B., PANGARKAR, V. G., “Sorption and Permeation of Binary Water-Alcohol Systems through PVA Membranes Crosslinked with Multifunctional Crosslinked Agents”, *Separation and Purification Technology*, 12, 145-156, 1997.
- BYRNE, W., *Reversis Osmosis – A practical guide for Industrial Users*, Tall Oaks Publishing Inc., 1995.
- CADOTTE, J. E., FORESTER, R. KIM, M., PETERSEN, R., STOCKER, T., “Nanofiltration Membranes Broaden the Use of Membranes Separation Technology”, *Desalination*, 70, pp. 77-88, 1988.
- CADOTTE, J. E., *Interfacially Synthesized Reverse Osmosis Membrane*, US Patent4, 277,344, July, 1981.

- CADOTTE, J. E., WALKER, D. R., *Novel Water Softening Membranes*, US Patent 4,812,270, March 14, 1989.
- CADOTTE, J. E., PETERSEN, R. J., “Thin-film Composite Reverse Osmosis Membranes: Origin, Development and Recent Advances”, IN: TURBAK, A. F. (Ed.), *Synthetic Membranes, Vol. I, Desalination, ACS Symp. Ser. N° 53, American Chemical Society*, Washington, DC, pp. 305, 1981.
- CALDEIRA, L., *Síntese e Caracterização de Membranas de Acetato de Celulose para Ultrafiltração*, Tese de Mestrado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 1984.
- CARVALHO, R. B., *Fibras Ocas Compostas para Nanofiltração e Osmose Inversa Preparadas pela Técnica de Precipitação por Imersão de Duas Soluções Polimérica Extruadas Simultaneamente*, Tese de Doutorado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2005.
- CARVALHO, R. B., *Membranas Anisotrópicas para Nanofiltração e Osmose Inversa Preparadas pelo Processamento Simultâneo de Duas Soluções Polimérica*, Tese de Mestrado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2001.
- CHANG, H. N., “Reverse Osmosis Separation of Inorganic Salts Using Poly(vinyl alcohol) Membranes”, *Desalination*, 42, pp. 63-77, 1982.
- CHEN, F. R., CHEN, H. F., “Pervaporation Separation of Ethylene Glycol/Water Mixtures using Crosslinked PVA/PES Composite Membrane. Part II. The Swelling Equilibrium Model of the Dense Active Layer in Ethylene Glycol Mixtures”, *Journal of Membrane Science*, 118, pp. 169-176, 1996.
- DAI, W. S., BARBARI, T. A., “Hirogel Membranes with Mesh Size Asymmetric Based on the Gradient Crosslinked of Poly(vinyl alcohol)”, *Journal of Membrane Science*, 156, pp. 67-79, 1999.
- DI LUCCIO, M., *Membranas Microporosas Planas e do tipo Fibra Oca a partir de Sistemas Contendo Policarbonato como Polímero Base*, Tese de Mestrado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, 1997.
- DUARTE, L. T., *Desenvolvimento de Membranas Contendo Metais de Transição para o Transporte Facilitado*, Tese de Doutorado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2003.
- DURMAZ-HILMIOGLU, N., YILDIRIM, A. E., SAKAOGLU, A. S., TULBENTCI, S., “Acetic Acid Dehydration by Pervaporation”, *Chemical Engineering Process*, 40, pp. 293-267, 2001.

- FERRAZ, H., C., *Membranas de Transporte Facilitado para Separação de Oxigênio Utilizando Biotransportadores*, Tese de Doutorado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil, 2003.
- FILHO, D. F. S., *Tecnologia de Tratamento de Água*, Livraria Nobel, 1980.
- FIGUEIREDO, K. C. S., *Desenvolvimento de Membrana com Mioglobina para a Permeação Seletiva de Oxigênio*, Tese de Doutorado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil, 2008.
- FIGUEIREDO, K. C. S., *Desenvolvimento de Membrana com Biotransportador para a Permeação Seletiva de Oxigênio*, Exame de Qualificação ao Doutorado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil, 2006.
- FRITZMANN, C., LOWENBERG, J., WINTGENS, T., MELIN, T., “State of Art of Reverse Osmosis Desalination”, *Desalination*, 216, pp. 1-76, 2007.
- GABELICH, C. J., JOHN, C. F., FREDERICK, P.I., SUFFET, I. H., “Enhanced Oxidation of Polyamide Membranes Using Monochloramine and Ferrous Iron”, *Journal of Membrane Science*, 258, pp. 64-70, 2005.
- GABELICH, C. J., YUN, T. I., COFFEY, B. M., SUFFET, I. H., “Effects of Aluminum Sulfate and Ferric Chloride Coagulant Residuals on Polyamide Membrane Performance”, *Desalination*, 150, pp. 15-30, 2002.
- GIMÉNEZ, V., REINA, J. A., MANTECÓN, A., CÁDIZ, V., “Unsaturated Modified Poly(vinyl alcohol). Crosslinking through Double Bonds”, *Polymer*, 40, pp 2759-2767, 1999.
- GLATER, J., ZACHARIAH, M. R., McGRAY, S. C., McCHUTCHAN, J. W., “Reverse Osmosis Membrane Sensitive to Ozone and Halogens Disinfectants”, *Desalination*, 48, pp. 389-397, 1983.
- GLATER, J., HONG, S., ELIMELECH, M., “The Search for a Chlorine-Resistant Reverse Osmosis Membranes”, *Desalination*, 95, pp. 325-345, 1994.
- HABERT, A. C., *Permeação e Separação de Xileno: Influência de Irradiação, Graftização e Têmpera de Membranas Poliméricas*, Tese de Mestrado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 1971.
- HABERT, A. C., BORGES, C. P., NOBREGA R., *Introdução aos Processos de Separação por Membranas*, Curso Ministrado na Escola Piloto em Engenharia Química, COPPE/UFRJ, 1997.
- HABERT, A. C., BORGES, C. P., NOBREGA R., COSTA, A. C. M., OLIVEIRA, D. R., RAMOS, G. M., BERTOLDO, L. C., *Fundamentos e Operação dos Processos*

- de Osmose Inversa e Nanofiltração*, Apostila do curso ministrado para CENPES/PETROBRÁS, 2005.
- HABERT, A. C., BORGES, C. P., NOBREGA R, *Processos de Separação por Membranas*, Série Escola Piloto em Engenharia Química, COPPE/UFRJ, Editora E-papers, 2006.
- HAN, B., LI, J., CHEN, C., *et al.*, “Effects of Degree of Formaldehyde Acetal Treatment and Maleic Acid Crosslinking on Solubility and Diffusivity of Water in PVA Membranes”, *Chemical Engineering Research & Design*, v. 81 (A10), pp. 1385-1392, 2003.
- HAO, J. H., DAI, H., YANG, P. C., “Spinning of Cellulose Acetate Hollow Fiber by Dry-wet Technique of 3C-shaped Spinneret”, *Desalination*, 62, pp. 129-133, 1996a.
- HAO, J. H., DAI, H., YANG, P. C., WEI, J. M., WANG, Z., “Cellulose Acetate Hollow Fiber Performance for Ultra-low Reverse Osmosis”, *Desalination*, 107, pp. 217-221, 1996b.
- HE, T., MULDER, M. H. V., STRATHMANN, H., WESSLING, M., “Preparation of Composite Hollow Fiber Membranes: Co-extrusion of Hydrophilic Coatings Onto Porous Hydrophobic Support Structures”, *Journal of Membrane Science*, v. 207, pp. 143-156, 2002.
- HENLEY, M., “Membranes-Greater Chlorine Tolerance Can Mean Different Performance Characteristics”, *Ultrapure Water*, March, pp. 16-20, 1996.
- HIROTSU, T., ICHIMURA, K., MIZOGUCHI, K., NAKAMURA, E., “Water Ethanol Permsepation by Pervaporation trough Photocrosslinked polyvynilalcohol Composite Membranes”, *Journal Applied of Polymer Science*, 36, p.p. 1717-1729, 1998.
- HIROTSU, T., NAKAJIMA, S., “Water Ethanol Permsepation by Pervaporation trough the Plasma Graft Copolymeric Membranes of Acrylic-Acid and Acrylamide”, *Journal Applied of Polymer Science*, 36, pp. 177-189, 1988.
- HO, W. S. W. e SIRKAR, K. K., *Membrane Handbook*, Chapman & Hall, 1992.
- HUANG R. Y. M., YEOM, C. K., “Pervaporation Separation of Aqueous Mixtures Using Cross-linked poly(vinyl alcohol) (PVA). 2. Permeation of Ethanol Water Mixtures”, *Journal of Membrane Science*, 51, pp. 273-292, 1990.
- HUANG R. Y. M., YEOM, C. K., “Pervaporation Separation of Aqueous Mixtures Using Cross-linked polyvinyl-alcohol Membranes. 3. Permeation of Acetic Acid-Water Mixtures”, *Journal of Membrane Science*, 58, pp. 33-47, 1991a.

- HUANG R. Y. M., YEOM, C. K., "Development of Cross-linked poly(vinyl alcohol) (type 2) and Permeation of Acetic Acid-Water Mixtures", *Journal of Membrane Science*, 62, pp. 59-73, 1991b.
- HUANG, R. Y. M., RHIM, J. W., "Modification of Poly(vinyl alcohol) Using Maleic Acid and its Application to the Separation of Acetic Acid Water Mixtures by the Pervaporation Technique", *Polymer International*, 30, pp. 129-135, 1993.
- HYDER, M. N., HUANG, R. Y. M., CHEN, P., "Correlation of Physicochemical Characteristics with Pervaporation Performance of Poly(vinyl alcohol) Membranes", *Journal of Membrane Science*, 283, pp. 281-290, 2006.
- IBORRA, M. I., LORA, J., ALCAINA, M. I. and ARNAL J. M., "Effect of Oxidation agents on Reverse Osmosis Membrane Performance to Brackish Water Desalination", *Desalination*, 108 (83-89), 1996.
- IMMELMAN, E., SANDERSON, R.D., JACOBS E. P., Van REENEN, A. J., "Poly(vinyl alcohol) Gel Sublayers Reverse Osmosis Membranes. I. Insolubilization by Acid-catalyzed Dehydratation", *Journal of Applied Polymer Science*, 50, pp. 1013-1034, 1993.
- ISIKALIN, N., SANLI, O., "Separation Characteristics of Acetic Acid-Water Mixtures by Pervaporation Unig Poly(vinyl alcohol) Membranes Modified with Malic Acid", *Chemical Engineering and Processing*, 44, pp. 1019-1027, 2005.
- IVNITSKY, H. KATZ, I., MINZ, D., SHIMONI, E., CHEN, Y., TARCHITZKY, J., SEMIAT, R., DOSORETZ, C. G., "Characterization of Membrane Biofouling in Nanofiltration Processes of Wastewater Treatment", *Desalination*, 185, pp. 255-268, 2005.
- JAYARANI, M.,M., RAJMOHANAM, P. R., KULKARNI, S. S., KHARUL, U. K., "Synthesis of Model Diamide, Diester and Esteramide Adducts and Studies on Their Chlorine Tolerance", *Desalination*, 130, pp. 1-6, 2000.
- JIAN, S., MING, S. X., "Crosslinked PVA-PS Thin Film Composite Membrane for Reverse Osmosis", *Desalination*, 62, pp. 395-403, 1987.
- KABSCH-KORBUTOWICZ, M., MAJWSKA-NOWAK, K., WINNICKI, T., "Analysis of Membrane Fouling in the Treatment of Water Solutions Containing Humic Acids and Mineral Salts", *Desalination*, 126, pp. 179-185, 1999.
- KANG, G. D., GAO, C. J., CHEN, W. D., JIE, X. M., "Study on Hypochlorite Degradation of Aromatic Reverse Osmosis Membrane", *Journal of Membrane Science*, 300, pp. 19-28, 2007.

- KANG, M. S., CHOI, Y., J., MOON, S., H., “Water-Swollen Cation-Exchange Membranes Prepared Using Poly(vinyl alcohol)/Poly(styrene Sulfonic Acid-co-Maleic Acid) (PSSA-MA)”, *Journal of Membrane Science*, 207, pp. 157-170, 2002.
- KAWAGUCHI, T., TAMURA, H., “Chlorine-Resistant Membrane for Reverse-Osmosis .1. Correlation Between Chemical Structures and Chlorine Resistance of Polyamides”, *Journal of Applied Polymer Science*, 29, pp 3359-3367, 1984.
- KIM, I. C., LEE, K. H., “Dyeing Process Wastewater Treatment Using Fouling Resistant Nanofiltration and Reverse Osmosis Membranes”, *Desalination*, 192, pp. 246-251, 2006.
- KIM, K. -J., LEE S. -B., HAN N. -W., “Effects of the Degree of Crosslinking on Properties of Poly(vinyl alcohol) Membranes”, *Polymer Journal*, 25 (12), pp., 1295-1302, 1993.
- KIM, M. J., PARK, Y. H., YOUM, K. H., *et al.*, “Gas Permeation Through Water-Swollen Polysaccharide – Poly(vinyl alcohol) Membranes”, *Journal of Applied Polymer Science*, 91, pp. 3225-3232, 2004.
- KOROS, W. J., FLEMING, G. K., “Membrane-Based Gas Separation”, *Journal of Membrane Science*, v. 83, pp. 1-80, 1993.
- KRONEMBERGER, F. A., *Desenvolvimento de Fibras Ocas Compostas para Desidratação de Etanol por Pervaporação*, Relatório Final de Estágio, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, 2000.
- KRUMOVA, M., LÓPEZ, R., BENAVENTE, R., MIJANGOS, C., PEREÑA, J. M., “Effect of Crosslinking on the Mechanical and Thermal Properties of Poly(vinyl alcohol)”, *Polymer*, 41, pp., 9265-9272, 2000.
- KUSUMOCAHYO, S. P., SANO, K., SUDOH, M., KENSAKA, M., “Water Permselectivity in the Pervaporation of Acetic Acid-Water Mixture Using Crosslinked Poly(vinyl alcohol) Membranes”, *Separation and Purification Technology*, 18, pp. 141-150, 2000.
- LANG K., SOURIRAJAN, S., MATSUURA, T., CHOWDHURY, G., “A Study on the Preparation of Polyvinyl Alcohol Thin-film Composite Membranes and Reverse Osmosis Testing”, *Desalination*, 104, pp., 185-196, 1996.
- LANG K., SOURIRAJAN, S., MATSUURA, T., CHOWDHURY, “Preparation in Testing of Poly(vinyl alcohol) Composite Membranes for Reverse Osmosis”, *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 73, pp. 686, 1995.

- LARSON R.E., CADOTTE J.E. and PETERSEN R.J., “The FT-30 Seawater Reverse Osmosis Membrane-element Test Results”, *Desalination*, 38, 473, 1981.
- LEITÃO, D. M., SANTOS, M. L., *Estudos de Solubilidade e Permeabilidade de Hidrocarbonetos em Membranas Poliméricas*, Publicação n° 6.68- COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 1968.
- LIGHT, W. G., CHU, H. C., TRAN, C. N., “Reverse Osmosis TFC Magnum Elements for Chlorinated/Chlorinated Feedwater Processing”, *Desalination*, 64, pp. 411-421, 1987.
- LINDEMANN, M. K., “Vinyl Alcohol Polymers”, *Encyclopedia Polymer Science Technology*, 14, pp. 208-230, 1971.
- LINDER, C., KEDEM, O., “History of Nanofiltration Membranes 1960 to 1990”, IN: SCHAFFER, A. I., FANE, A. G., WAITE, T. D., *Nanofiltration – Principles and Applications*, chapter 2, 2005.
- LOEB, S., SOURIRAJAM, S., “Sea Water Desmineralization by Means of an Osmotic Membrane”, *Adv. Chem. Ser.*, v. 28, pp. 117, 1963.
- LOGAREZZI, A. J., *Síntese e Caracterização de Membranas de Acetato de Celulose para Aplicação no rim Artificial*, Tese de Mestrado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, 1984.
- LU, Y., SUZUKI, T., ZHANG, W., MOORE, J. S., MARIÑAS, B. J., “Nanofiltration Membranes Based on Rigid Star Amphiphiles”, *Chemical Material*, 19, pp. 3194-3204, 2007.
- MA, X., SU, Y., SUN, Q., WANG, Y., JIANG, Z., “Enhancing the Antifouling Property of Polyethersulfone Ultrafiltration Membranes through Surface Adsorption-Crosslinking of Poly(vinyl alcohol)”, *Journal of Membrane Science*, 300, pp. 71-78, 2007.
- MAHON, H. I., *Permeability Separatory Apparatus, Permeability, Permeability Separatory Membrane Element, Method of Making the Same and Process Utilizing the Same*, US Patent 3,22,876, 1966.
- MATSUURA T., “Progress in Membrane Science and Technology for Seawater Desalination – a Review”, *Desalination*, 134, pp. 47-54, 2001.
- MATSUYAMA, H., TERAMOTO, M., URANO, H., “Analysis of Solute Diffusion in Poly(vinyl alcohol) Hidrogel Membrane”, *Journal of Membrane Science*, 126, pp. 151-160, 1997.

- MIAO, J., CHEN, G., GAO, C., DONG, S., "Preparation and Characterization of N,O-Carboxymethyl Chitosan/Polysulfone Composite Nanofiltration Membrane Crosslinked with Epichlorohydrin", *Desalination*, 233, pp. 147-156, 2008.
- MIAO, J., CHEN, G., GAO, C., "A novel kind of amphoteric composite nanofiltration membrane prepared from sulfated chitosan (SCS)", *Desalination*, 81, pp. 173-183, 2005.
- MIAO, J., CHEN, G., GAO, C., DONG, S., "Preparation and Characterization of N,O-carboxymethyl Chitosan/Polysulfone Composite Nanofiltration Membrane Crosslinked with Epichlorohydrin", *Desalination*, 233, pp. 147-156, 2008.
- MIKOLS, B., *The Development of Reverse Osmosis and Nanofiltration through Modern Times*, Dow Water Solutions, Presentation of International Conference of Membranes (ICOM), Hawaii, US, July, 2008.
- MILER, G. W., LUTZMANN, H. H., *Plasticized Polyvinyl Alcohol Compositions, Forming, Process and Formed Articles*, U. S., Patent, 4536532, 1985.
- MO, J. H., LEE, Y. W., KIM, J., JEOUNG, J. Y., JEGAL, J., "Treatment of Dye Aqueous Solutions Using Nanofiltration Polyamide Composite Membranes for the Dye Wastewater Reuse", *Dyes and Pigments*, 76, pp. 429-434, 2008.
- MORRISON, R., BOYD, R., *Química Orgânica*, 13^a Edição, Fundação Calouste Gulbenkian, 1996.
- MULDER, M. H. V., van VOORTHUIZEN, E. M., PEETERS, J. M. M., "Membrane Characterization", IN: SCHAFER, A. I., FANE, A. G., WAITE, T. D., *Nanofiltration – Principles and Applications*, chapter 5, 2005.
- MULDER, M., *Basic Principle of Membrane Technology*, 1^a Edição Kluwer Academic Publishers Group, Bonton, 1991.
- MULDER, M., *Basic Principle of Membrane Technology*, Kluwer Academic Publishers Group, 1996.
- MUSALE, D. A., KUMAR, A., "Effects of Surface Crosslinking on Sieving Characteristics of Chitosan/poly(acrylonitrile) Composite Nanofiltration Membranes", *Separation and Purification Technology*, 21, pp. 27-37, 2000.
- NA, L., ZHONGZHOU, L., SHUGUANG, X., "Dynamically Formed Poly(vinyl alcohol) Ultrafiltration Membranes with Good Anti-fouling Characteristics", *Journal of Membrane Science*, 169, pp. 17-28, 2000.

- NAMBOODIRI, V. V., VANE, L. M., "High Permeability Membranes for the Dehydration of Low Water Content Ethanol by Pervaporation", *Journal of Membrane Science*, 306, pp. 209-215, 2007.
- NOBREGA, R., *Permeabilidade e Seletividade de Polímero para Permeação de Vapor Orgânico*, Tese de Mestrado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 1971.
- NUNES, S. P., PEINEMANN, K. V., *Membrane Technology in the Chemical Industry*, Wiley-VCH Verlag GmbH, ISBN: 3-527-60038-8 (Eletrônico), 2001.
- OHYA, H., MATSUMOTO, K., NEGISHI, Y., HINO, T., CHOI, H. S., "The Separation of Water and Ethanol by Pervaporation with PVA/PAN composite Membranes", *Journal of Membrane Science*, 68, pp. 141-148, 1992.
- PARK, J. S., PARK, J. W., RUCKENSTEIN, E., "On the Viscoelastic Properties of Poly(vinyl alcohol) and Chemically Crosslinked Poly(vinyl alcohol)", *Journal of Applied Polymer Science*, 82, pp. 1816-1823, 2001.
- PENG, Y., CHEN, C., LI, J., ZHANG, L., HAN, B., "Small Scale and Pilot Study on Dehydration of Benzene with Pervaporation (I). Enlarged Experiment", *China Journal of Membrane Science Thecnology*, 20, pp. 1-3, 2000.
- PEREIRA, C. C., *Desenvolvimento de Fibras Ocas Anisotrópicas para Separação de Gases*, Tese de Doutorado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 1999.
- PETERS, J. M. M., BOOM, J. P., MULDER M. H. V., STRATHMANN, H., "Retention Measurements of Nanofiltration Membranes with Electrolyte Solutions", *Journal of Membrane Science*, 145, pp. 199,1998.
- PETERSEN, R. J., "Composite Reverse Osmosis and Nanofiltration Membranes – Review", *Journal of Membrane Science*, 83, pp. 81-150, 1993.
- PRAPTOWIDODO, S. V., "Influence of Swelling on Water Transport Through PVA-based Membrane", *Journal of Molecular Structure*, 739, pp. 207-212, 2005.
- RAUTENBACH, R., ALBRECHT, R., *Membranes Processes*, Wiley, 1989.
- REDONDO, J. A., LOMAX, I., Y. K., "Generation FILMTEC RO Membranes Combined with New Pretreatment Techniques to Treat Raw Water with High Fouling Potential: Summary of Experience", *Desalination*, 136, pp. 287-306, 2001.
- REDONDO, J. A., LOMAX, I., "Experiences with Pretreatment of Raw Water with High Fouling Potential for Reverse Osmosis Plant Using FILMTEC Membranes", *Desalination*, 110, pp. 167-182, 1997.
- REID, C. E., e BRETON, J., *Journal of Applied Polymer Science*, 1, pp. 133, 1959.

- REUVERS, A. J., *Membrane Formation. Diffusion Induced Demixing Processes in Ternary Systems*, Ph.D. Thesis, Twente University, Enschede, The Netherlands, 1987.
- RHIM, J.-W., PARK, H. B., LEE, C. -S., JUN, J. -H., KIM, D. S., LEE, Y. M., “Crosslinked Poly(vinyl Alcohol) Membranes Containing Sulfonic Acid Group: Proton and Metanol Transport through Membranes”, *Journal of Membrane Science*, 238, pp. 143-151, 2004.
- RHIM, J. W., YEOM, C. K., KIM, S. W., “Mofication of Poly(vinyl alcohol) Membranes Using Sulfur-Succinic Acid and its Application to Pervaporation Separation of Water-Alcohol Mixtures”, *Journal of Applied Polymer Science*, 68, pp. 1717-1723, 1997.
- ROBERT, K., TUBS, KAI WU, T., “Thermal Properties of Polyvinyl Alcohol”, IN: FINCH, C. A., *Polyninyl Alcohol – Properties and Applications*, Chapter 8, Londres, John Wiley & Sons, 1973.
- ROZELLE, L. T., CADOTTE, J. E., CORNELIUSSEN, R. D., ERICKSON, E. E., “Final Report on Development of New Reverse Osmosis Membrane”, 1968 IN: PETERSEN, R. J., *Composite Reverse Osmosis and Nanofiltration Membranes - Review*, *Journal of Membrane Science*, 83, pp. 81-150, 1993.
- SCHAFFER, A. I., ANDRITSOS, N., KARABELAS, A. J., HOEK, E. M. V., SCHNEIDER, R., NYSTROM, M., “Fouling in Nanofiltration”, IN: SCHAFFER, A. I., FANE, A. G., WAITE, T. D., *Nanofiltration – Principles and Applicatons*, chapter 8, 2005.
- SHANG, Y., PENG, Y., “Research of PVA Composite Ultrafiltration Membrane Used in Oil-in-Water”, *Desalination*, 204, pp. 322-327, 2007.
- SHIELDS, C. P., “Five years Experience with Reverse Osmosis Systems Using DuPont Permasep Permeators”, *Desalination*, 28, pp. 157, 1979.
- SHINTANI, T., MATSUYAMA, H., KURATA, N., “Development of a Chlorine-Resistant Polyamide Reverse Osmosis Membrane”, *Desalination*, 207, pp. 340-348, 2007.
- SILVA, M. S., TESSARO, I. C., WADA, K., “Investigation of Oxidative Degradation of Polyamide Reverse Osmosis Membranes by Monochloramine Solutions”, *Journal of Membrane Science*, 282, pp. 375-382, 2006.
- SILVERSTEIN, R. M., BASSLER, G. C., *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, Second Edition, Wiley International Edition, 1967.

- SINGH, R., "Polyamide Polymer Solution Behaviour under Chlorination Conditions", *Journal of Membrane Science*, 88, pp. 285-297, 1994.
- SOICE, N. P., GREENBERG, A. R., KRANTZ, W. B., NORMAN, A. D., "Studies of Oxidative Degradation in Polyamide RO Membrane Barrier Layers Using Pendant Drop Mechanical Analysis", *Journal of Membrane Science*, 243, pp. 345-355, 2004.
- SOICE, N.P., MLADONO, A. C., TAKIGWA, D. Y., NORMAN, A. D., "Oxidative Degradation of Polyamide Reverse Osmosis Membranes: Studies of Molecular model Compounds and Select Membranes", *Journal of Applied Polymer Science*, 90, pp. 1773-1184, 2003.
- STRANTZ Jr., J., BREHM, *Treatment for Reverse Osmosis Membranes*, US Patent 4,938,872, July 3, 1990.
- SUBRAMANI , A., HOEK, E. M. V., "Direct Observation of Initial Microbial Deposition onto Reverse Osmosis and Nanofiltration Membranes", *Journal of Membrane Science*, 319, pp. 111-125, 2008.
- TAKEUKI, K., HIROKI, T., "Chlorine Resistant Membrane for Reverse Osmosis. 1. Correlation between Structure and Chlorine Resistance of Polyamide", *Journal Applied of Polymer Science*, 20, pp. 3359-3367, 1984.
- TESSARO, I. C., SILVA, J. B. A., WADA, K., "Investigation of Some Aspects Related to the Degradation of Polyamide Membranes: Aqueous Chlorine Oxidation Catalyzed by Aluminum and Sodium Laurel Sulfate Oxidation During Cleaning", *Desalination*, 181, pp. 275-282, 2005.
- TOYOSHIMA, K., "General Properties of Polyvinyl Alcohol in Relation to its Applications", IN: FINCH, C. A., *Polyninyl Alcohol – Properties and Applications*, Chapter 2, Londres, John Wiley & Sons, 1973.
- TOYOSHIMA, K., "Properties of Polyvinyl Alcohol Films", IN: FINCH, C. A., *Polyninyl Alcohol – Properties and Applications*, Chapter 14, Londres, John Wiley & Sons, 1973.
- VANKELECOM, I. F. J., SMET, K. De, GEVERS, L. E. M., JACOBS, P. A., "Nanofiltration Membrane Materials and Preparation", IN: SCHAFER, A. I., FANE, A. G., WAITE, T. D., *Nanofiltration – Principles and Applicatons*, chapter 3, 2005.
- VIDAL, M. M., B., GIL, M. H., DELGADILLO, I., *et al.*, "Swelling and Thermal Properties of Poly(vinyl alcohol) Containing Hemoglobin Membranes", *Journal of Bioactive and Compatible Polymers*, 14, n. 3, pp. 243-257, 1999.

- VROUWENVELDER, J. S., PAASSEN, J. A. M., AGTMAAL, J. M. C., LOOSDRECHT, M. C. M., KRUITHOF, J. C., "A Critical Flux to Avoid Biofouling of Spiral Wound Nanofiltration and Reverse Osmosis Membranes: Fact or Fiction?", *Journal of Membrane Science*, In Press, Corrected Proof, Available online 26, September 2008.
- WANG, X., FANG, D., YOON, K., HSIAO, S., CHU, B., "High Performance Ultrafiltration Composite Membranes Based on Poly(vinyl alcohol) Hidrogel Coating on Crosslinked Nanofibrous poly(vinyl alcohol) Scaffold", *Journal of Membrane Science*, 278, pp. 261-268, 2006.
- WHITE, G. C., *Handbook of Chlorination for Potable Water, Wasterwater, Cooling Water, Industrial Processes, and Swimming Pools*, Van Nostrand Reinhold Company, 1972.
- XIAO, C., ZHOU, G., "Synthesis and Properties of Degradable Poly(vinyl alcohol) Hidrogel", *Polymer Degradation and Stability*, 81, pp. 297-301, 2003.
- YEOM, C. K., KIM, C. U., KIM, B. S., KIM, J. M., LEE, J. M., "Recovery of Anionic Surfactant by RO Process. Part II. Fabrication of Thin Film Composite Membranes by Interfacial Reaction", *Journal of Membrane Science*, 156, pp. 197-210, 1999.
- YEOM, C., K., LEE, K. H., "Pervaporation Separation of Water-Acetic acid Mixtures through Poly(vinyl alcohol) Membranes Crosslinked with Glutaraldehyde", *Journal of Membrane Science*, 109, pp. 257-265, 1996.
- YEOM C. K., LEE, S. H., LEE, J. M., "Effect of the Ionic Characteristics of Charged Membranes on the Permeation of Anionic Solutes in Reverse Osmosis", *Journal of Membrane Science*, 169, pp. 237-247, 2000.
- YU, J., LEE, C. H., HONG., W. H., "Performances of Crosslinked Asymmetric Poly(vinyl alcohol) Membranes for Isopropanol Dehydration by Pervaporation", *Chemical Engineering and Processing*, 41, pp. 693-698, 2002.
- ZHANG, W., HE, G., GAO, P., CHEN, G., "Development and Characterization of Composite Nanofiltration and their Application in Concentration of Antibiotics", *Separation and Purification Technology*, 30, pp. 27-35, 2003.
- ZHANG, W., FANG, Y., WANG, X., "Structure optimization of water-permselective membrane surfaces by reconstruction", *Journal of Membrane Science*, 303, pp. 173-182, 2007.

Anexo A: Planejamento de Experimentos

Experimentos preliminares de preparo e caracterização das fibras ocas compostas foram realizados segundo um planejamento experimental. A análise dos resultados obtidos foi realizada através do tratamento estatístico dos dados experimentais, procurando correlacionar os parâmetros significativos com as propriedades finais das membranas compostas.

A.1- Preparo e caracterização das Membranas Compostas

O principal objetivo do planejamento experimental foi o desenvolvimento e familiarização com a metodologia envolvida no preparo e caracterização de fibras ocas compostas através do recobrimento utilizando uma solução diluída de PVA e permitir uma avaliação preliminar da influência dos parâmetros envolvidos nas etapas de recobrimento e reticulação da camada seletiva de PVA. Nesses experimentos preliminares, o ácido maleico foi utilizado como agente reticulante devido a trabalhos anteriores desenvolvidos no laboratório (KRONEMBERGER, 2000 e FIGUEIREDO, 2006).

Foi realizado um planejamento experimental a dois níveis com 11 experimentos com triplicata no ponto central. As variáveis analisadas foram: concentração de PVA na solução de cobertura (x_1), quantidade de agente reticulante (x_2), temperatura de reticulação (x_3) e número de cobrimentos (x_4). A análise da influência das variáveis foi feita a partir das propriedades de transporte das membranas, permeabilidade e rejeição salina (variáveis resposta).

A Tabela A.1 apresenta os resultados de permeabilidade hidráulica e rejeição salina obtidos com as fibras preparadas nas 11 condições experimentais selecionadas. Como se pode observar, nos experimentos realizados, houve uma variação na permeabilidade hidráulica da membrana de 0,46 a 25,37 L/h m² bar e na rejeição salina de 4,8 a 78,5%, indicando que o conjunto de variáveis estudadas teve grande influência na eficiência da membrana resultante.

Tabela A.1: Condições experimentais de preparo das fibras ocas compostas, PVA/PES, e resultados obtidos na caracterização das suas propriedades de transporte.

| Experimento | Concentração de PVA (% m/m) | Reticulante / Unidade monomérica | Temperatura de reticulação (°C) | Número de cobrimentos | Permeabilidade hidráulica (L/h.m ² .bar) | Rejeição salina (%) |
|-------------|-----------------------------|----------------------------------|---------------------------------|-----------------------|---|---------------------|
| 1 | 3 | 1:5 | 40 | 1 | 13,5 | 4,8 |
| 2 | 3 | 1:5 | 80 | 3 | 2,2 | 63,6 |
| 3 | 3 | 1:15 | 40 | 3 | 5,6 | 15,7 |
| 4 | 3 | 1:15 | 80 | 1 | 25,4 | 18,4 |
| 5 | 7 | 1:5 | 40 | 3 | 0,5 | 61,6 |
| 6 | 7 | 1:5 | 80 | 1 | 21,8 | 10,5 |
| 7 | 7 | 1:15 | 40 | 1 | 7,5 | 9,6 |
| 8 | 7 | 1:15 | 80 | 3 | 2,5 | 78,5 |
| 9 | 5 | 1:10 | 60 | 2 | 3,9 | 54,3 |
| 10 | 5 | 1:10 | 60 | 2 | 1,6 | 59,9 |
| 11 | 5 | 1:10 | 60 | 2 | 1,4 | 51,9 |

O erro experimental foi calculado no código computacional EXCEL® utilizando as três réplicas no ponto central (experimentos 9, 10 e 11). Considerou-se que o erro experimental é igual para todos os experimentos. Os resultados de média, variância e desvio padrão são mostrados na Tabela A.2.

Tabela A.2: Medida do Erro Experimental

| Parâmetros Estatísticos | Permeabilidade (L/h.m ² .bar) | Rejeição salina (%) |
|-------------------------|--|---------------------|
| MÉDIA | 2,35 | 55,4 |
| VARIÂNCIA | 1,94 | 17,2 |
| DESVIO PADRÃO | 1,39 | 4,1 |
| ERRO | 2,78 | 8,3 |

Os valores apresentados na Tabela A.2 mostram que a permeabilidade hidráulica mostrou o maior erro e variação, enquanto a rejeição salina é menos sensível às alterações dos parâmetros de recobrimento e reticulação.

A.2 - Estimação de Parâmetros

Os resultados experimentais foram analisados utilizando o código computacional STATISTICA®, procurando ajustar modelos empíricos aos dados experimentais. Os parâmetros dos modelos de permeabilidade e rejeição salina foram estimados e verificados quanto à significância e importância. Os dados previstos pelo modelo foram, então, comparados com os dados experimentais para analisar a adequação do modelo.

Através da estimação de parâmetros, foi possível também verificar quais variáveis tiveram maior influência nos resultados. Os modelos para permeabilidade e rejeição salina estão mostrados abaixo.

A.2.1- Permeabilidade

Primeiramente, foi proposto um modelo linear com apenas os parâmetros referentes aos efeitos das variáveis, sem adicionar o efeito das interações entre as mesmas. Com este modelo não foi possível obter um bom ajuste aos dados experimentais. Desta forma, algumas modificações foram feitas no modelo a fim de se melhorar o ajuste. Devido a não linearidade dos resíduos do modelo linear (Figura A.1), um termo quadrático foi adicionado.

O termo quadrático poderia ser adicionado a qualquer variável, já que não é possível identificar a variável responsável por este efeito. Os parâmetros de interação entre as variáveis x_2 e x_3 , x_2 e x_4 e x_3 e x_4 apresentaram matrizes mal condicionadas e não foram adicionados ao modelo.

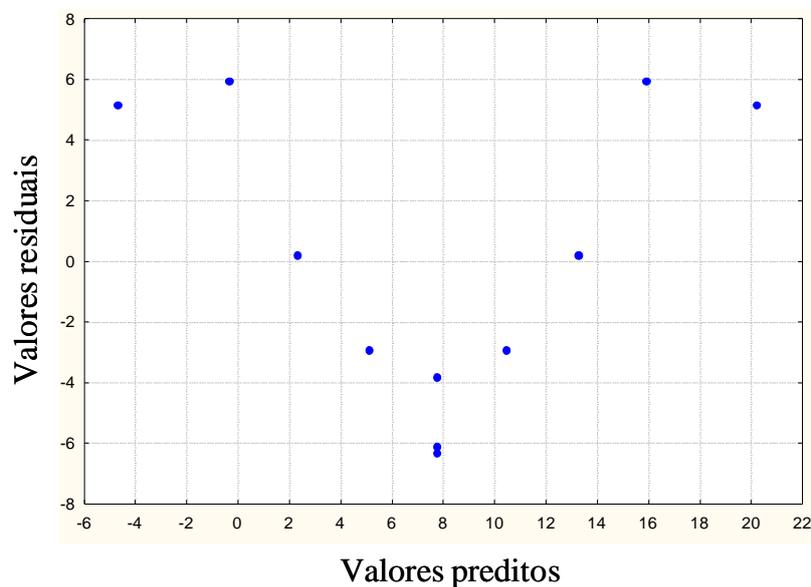


Figura A.1: Resíduos do modelo linear para permeabilidade, sem interação entre variáveis.

O modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais de permeabilidade (P) está representado pela Equação A.1 :

$$P = a_0 + a_1x_1 + a_3x_3 + a_4x_4 + b_1x_1x_2 + b_4x_1^2 \quad \text{Equação A.1}$$

A Figura A.2 mostra a relação entre os dados experimentais e os dados ajustados pelo modelo proposto, nota-se que, considerando o erro experimental, todos os pontos se localizam dentro da região de confiança de 95% do modelo proposto.

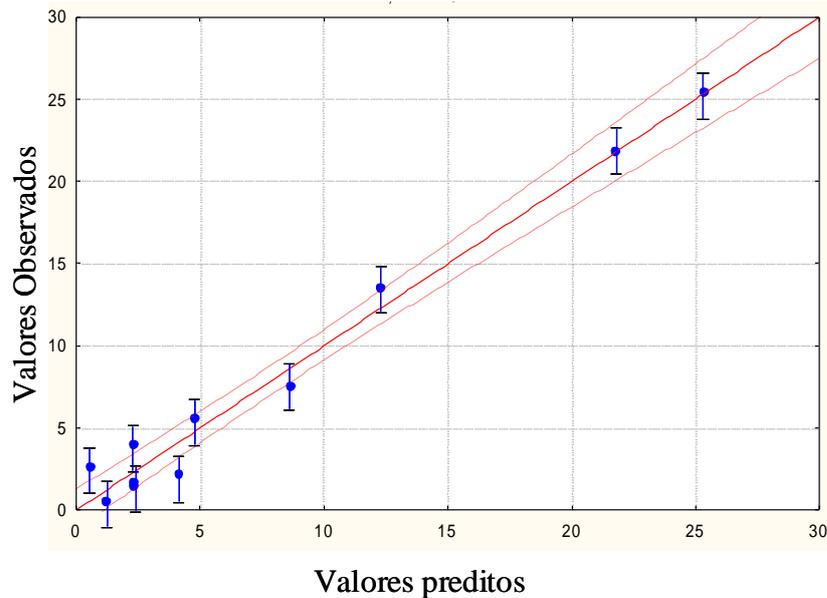


Figura A.2: Comparação entre os valores observados de permeabilidade hidráulica e os preditos pelo modelo empírico. A linha pontilhada representa a região de confiança da predição (95%) e a barra azul os erros experimentais observados para a permeabilidade.

Fazendo o teste χ^2 , para verificar se o modelo se ajusta bem aos dados observados (com 95% de confiança, graus de liberdade = 5), tem-se:

$$\chi^2_{\min} = 0,83 \quad \text{e} \quad \chi^2_{\max} = 12,83$$

Dividindo a função objetivo (15,63) pelo erro experimental (2,78), chega-se ao valor de 5,6, que se encontra dentro dos limites de χ^2 , comprovando que o modelo descrito pela Equação A.1, nas condições testadas, pode ser usado para representar os dados experimentais de permeabilidade hidráulica.

Os parâmetros estimados para o modelo são mostrados na Tabela A.3. O parâmetro quadrático é o mais significativo, porém, como foi dito anteriormente, não se pode distinguir qual variável é responsável pelo efeito quadrático. O segundo parâmetro

mais significativo é o da variável x_4 , ou seja, a variável que mais interferiu na permeabilidade hidráulica foi o número de recobrimentos. A temperatura de reticulação (x_3) e a concentração de PVA (x_1) também tiveram efeito sobre a permeabilidade da membrana. A quantidade de agente reticulante (x_2) não demonstrou ter um efeito significativo na permeabilidade, porém o efeito combinado da mesma com o efeito da concentração de PVA (b_1) foi bastante significativo.

Tabela A.3: Parâmetros estimados para o modelo empírico da permeabilidade hidráulica.

| Parâmetro | a_0 | a_1 | a_3 | a_4 | b_1 | b_4 |
|----------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Valor estimado | 2,35 | -1,78 | 3,11 | -7,18 | -3,44 | 7,5 |
| Desvio padrão | 1,02 | 0,63 | 0,63 | 0,63 | 0,63 | 1,20 |

A.2.2- Rejeição salina

Como foi feito para permeabilidade hidráulica, primeiramente foi proposto um modelo linear com apenas os parâmetros referentes aos efeitos das variáveis, sem adicionar o efeito das interações entre as mesmas. A Figura A.3 mostra os resíduos do modelo linear proposto.

Nota-se que os resíduos encontrados pelo modelo estão fora da faixa do erro experimental (Tabela A.2, erro = 8,3), indicando que o modelo não consegue representar o comportamento observado experimentalmente. Desta forma, como foi feito para a permeabilidade, para tentar ajustar o modelo aos dados experimentais, foi proposto um modelo quadrático na variável x_1 . Novamente, cabe mencionar que o termo quadrático poderia ser adicionado a qualquer variável. Os parâmetros de interação entre as variáveis x_2 e x_3 , x_2 e x_4 , e x_3 e x_4 , quando adicionados ao modelo, apresentaram matrizes mal condicionadas.

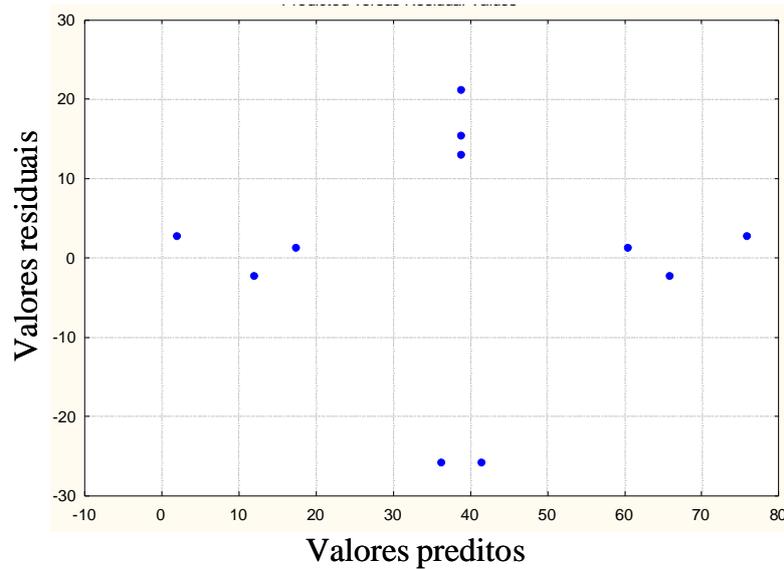


Figura A.3: Resíduos do modelo linear para permeabilidade, sem interação entre variáveis.

O modelo que mais se ajustou aos dados experimentais de rejeição salina está representado pela Equação A.2:

$$R = a_0 + a_1x_1 + a_3x_3 + a_4x_4 + b_1x_1x_2 + b_3x_1x_4 + b_4x_{12} \quad \text{Equação A.2}$$

A Figura A.4 compara os dados experimentais com os dados estimados pelo modelo empírico, nota-se que, considerando o erro experimental, todos os pontos se localizam dentro da região de confiança do modelo proposto (95%).

Fazendo o teste χ^2 , para verificar se o modelo apresenta estimativas dentro do intervalo com 95% de confiança e graus de liberdade = 4, tem-se:

$$\chi^2 \text{ min} = 0,48 \quad \text{e} \quad \chi^2 \text{ max} = 11,14$$

Dividindo a função objetivo (76,3) pelo erro experimental (8,3) chega-se ao valor de 9,2, que se encontra dentro dos limites de χ^2 , comprovando que o modelo descrito pela, nas condições testadas, pode ser usado para representar o comportamento experimental observado para a rejeição salina.

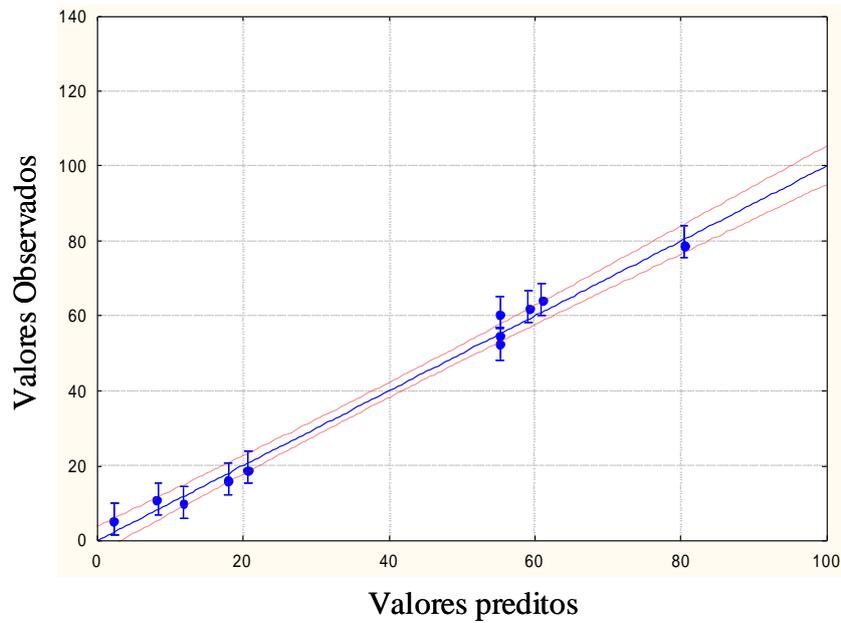


Figura A.4: Comparação entre os valores observados de rejeição salina e os preditos pelo modelo empírico. A linha pontilhada representa a região de confiança da predição e a barra azul os erros experimentais observados para a rejeição salina.

A Tabela A.4 mostra os parâmetros estimados para o modelo empírico da rejeição salina. Pode ser observado, diferente dos resultados obtidos para a permeabilidade, que o efeito da interação entre as variáveis x_1 e x_3 , bem como entre x_1 e x_4 foram significativos. Desta forma, a combinação entre os efeitos da temperatura de reticulação, o número de recobrimentos e a concentração de PVA possui forte influência nos resultados da rejeição salina da membrana formada.

Tabela A.4: Parâmetros estimados para o modelo empírico que representa a rejeição salina.

| Parâmetro | a_0 | a_1 | a_3 | a_4 | b_1 | b_2 | b_3 | b_4 |
|----------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|
| Valor estimado | 55,39 | 7,21 | 9,92 | 22,02 | 6,26 | -5,46 | 7,98 | -22,54 |
| Desvio Padrão | 2,91 | 1,78 | 1,78 | 1,78 | 1,78 | 1,78 | 1,78 | 3,41 |

A.3- Conclusões

A utilização de ferramentas estatísticas na investigação da formação de membranas compostas pelo processo de recobrimento permitiu a determinação e

avaliação da flutuação dos dados experimentais envolvidos no preparo das membranas, bem como dos erros inerentes as variáveis resposta determinadas.

A partir da análise inicial dos dados experimentais e dos resultados da estimação de parâmetros, como esperado, observou-se que a permeabilidade e a rejeição salina estão fortemente relacionados, apresentando uma relação inversa, ou seja, aumento de uma das variáveis resposta implica em redução da outra. A preparação de membranas compostas através de uma solução diluída de PVA, é extremamente sensível a mudanças na concentração de PVA e no número de etapas de recobrimentos. O efeito da temperatura sobre as variáveis resposta mostra que a etapa de reticulação do PVA é fundamental para a otimização das propriedades de transporte. Em outras palavras, a análise dos modelos obtidos indicou que a temperatura tem um efeito positivo sobre a permeabilidade e a rejeição.

A razão entre o agente de reticulação (ácido maleico) e as unidades monoméricas do polímero de recobrimento, PVA, não mostrou influência significativa sobre as propriedades de transporte das fibras ocas compostas. Este efeito não era esperado, uma vez que esta razão pode afetar a densidade de reticulação e o espaço livre entre os segmentos de cadeia polimérica. Uma possível explicação está nos valores arbitrados para o estudo desta razão, entretanto, são necessárias maiores investigações para elucidação dos efeitos observados. A análise estatística dos dados experimentais mostrou a possibilidade de obter modelos que representem o comportamento experimental e permitam uma boa predição dos valores de permeabilidade e de rejeição. Estes modelos serão úteis para encontrar as condições que permitam otimizar as propriedades finais da membrana composta.

Finalmente, é importante mencionar que os resultados experimentais não permitem que se faça uma análise do comportamento do erro ao longo da faixa experimental, já que foram realizadas réplicas apenas no ponto central.