

PRISCILA ANADÃO

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE MEMBRANAS DE POLISSULFONA DE  
MICRO E ULTRAFILTRAÇÃO  
PARA PRODUÇÃO DE ÁGUA POTÁVEL

Dissertação apresentada à Escola  
Politécnica da Universidade de São  
Paulo para a obtenção do Título de  
Mestre em Engenharia

São Paulo  
2006

CONSULTA  
FD-4394

OK



## UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

## Relatório de Defesa

Relatório de defesa pública de Dissertação do(a) Senhor(a) Priscila Anadão no Programa: Engenharia Metalúrgica, do(a) Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

Aos 13 dias do mês de julho de 2006, realizou-se a Defesa da Dissertação do(a) Senhor(a) Priscila Anadão, apresentada para a obtenção do título de Mestre em Engenharia - Área: Engenharia Metalúrgica e de Materiais, intitulada:

"Síntese e caracterização de membranas de polissulfona de micro e ultrafiltração para produção de água potável"

Após declarada aberta a sessão, o(a) Sr(a) Presidente passa a palavra aos examinadores para as devidas arguições que se desenvolvem nos termos regimentais. Em seguida, a Comissão Julgadora proclama o resultado:

Nome dos Participantes da Banca	Vínculo do Docente	Sigla da Unidade	Resultado
Francisco Rolando Valenzuela Diaz	Presidente	EP - USP	APROVADA
Carolina Afonso Pinto	Suplente	UFRJ - Externo	Reprovada
Ivanildo Hespagnol	Titular	EP - USP	APROVADA
<b>Resultado Final:</b>			
Parecer da Comissão Julgadora *			

Comentários da Defesa (opcional)

Eu, Elisabete Aparecida F da Silva Ramos *Elisabete Ramos*, Técnico Acadêmico, lavrei a presente ata, que assino juntamente com os(as) Senhores(as). São Paulo, aos 13 dias do mês de julho de 2006.

*Carolina Afonso Pinto*  
Carolina Afonso Pinto

*Ivanildo Hespagnol*  
Ivanildo Hespagnol

*Francisco Rolando Valenzuela Diaz*  
Francisco Rolando Valenzuela Diaz  
Orientador(a)

\* Obs: Se o candidato for reprovado por algum dos membros, o preenchimento do parecer é obrigatório.

Nos termos do artigo 110. do RG-USP, encaminhe-se o presente relatório à CPG, para homologação.

Impresso em: 12/07/2006

Codpes/On:

2728652

PMT

**PRISCILA ANADÃO**

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE MEMBRANAS DE POLISSULFONA DE  
MICRO E ULTRAFILTRAÇÃO  
PARA PRODUÇÃO DE ÁGUA POTÁVEL**

Dissertação apresentada à Escola  
Politécnica da Universidade de São  
Paulo para a obtenção do Título de  
Mestre em Engenharia

Área de Concentração:  
Engenharia Metalúrgica e de  
Materiais

Orientador:  
Prof. Dr. Francisco Rolando  
Valenzuela-Díaz

**São Paulo  
2006**

SYSNO: 1545745

27/09/06.

DEDALUS - Acervo - EP-EPBC



31200012882

BC

Universidade de São Paulo  
Biblioteca da Escola Politécnica

FD - 4394

### FICHA CATALOGRÁFICA

**Anadão, Priscila**

**Síntese e caracterização de membranas de polissulfona de micro e ultrafiltração para produção de água potável / P. Anadão. -- São Paulo, 2006.**

**108 p.**

**Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.**

**1.Membranas 2.Tratamento de água 3.Polímeros (Materiais)  
I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais II.t.**

Dedico esta dissertação aos meus pais  
Lenyra e Cláudio que são os grandes  
amores da minha vida.

“Quem ama tem a alegria que a todos contagia.” Autor desconhecido.

## AGRADECIMENTOS

A Deus, por sempre me iluminar e guiar meu caminho.

Aos meus pais Lenyra e Cláudio, as maiores riquezas que possuo, por todo amor e carinho dedicados a mim, pela companhia amiga nas madrugadas adentro quando redigi esta dissertação e em todos os momentos de minha vida.

Aos meus avós Nair (*in memoriam*) e Alcy, que também são meus eternos amores, por todo orgulho que sempre tiveram de minha pessoa e pela constante presença afetuosa em todas as etapas de minha vida.

Ao meu orientador Prof. Dr. Francisco Rolando Valenzuela-Díaz, pela oportunidade de orientação, compreensão, paciência e apoio.

Ao Prof. Dr. Hélio Wiebeck pela co-orientação, ajuda em diversos ensaios dessa pesquisa e alegria.

Ao Prof. Dr. Ivanildo Hespanhol pela co-orientação, incentivo, disponibilidade, amabilidade e por acreditar nesta pesquisa.

Ao Prof. Dr. José Carlos Mierzwa pela co-orientação, atenção, dedicação e interesse.

À Solvay Indupa do Brasil, em nome de Alex Duarte, Alexandre Guimarães, José Alex Santanna e Mônica Martins, por ter, gentilmente, cedido as polissulfonas da marca Udel® P-1700 e Udel® P-3500.

Às seguintes pessoas que me ajudaram durante o mestrado: Prof. Dr. João Valdir Comasseto e técnico Alexandre do Laboratório de Síntese de Compostos de Selênio e Telúrio do IQ-USP (uso do laboratório para início da síntese das membranas), Profa.

Dra. Márcia Laudelina Arruda Temperini e aluna de iniciação científica Daniela Colevati do LEM – IQ-USP (pela espectroscopia Raman das membranas), Prof. Dr. José Augusto Marcondes Agnelli do CCDM – UNESP/UFSCAR (pelo ensaio de GPC), Mestre Liz Zanchetta Dagostino do LCT – EP-USP (pelo comprometimento na execução das micrografias MEV), técnico Nivaldo Torres do Laboratório Didático de Físico-Química do IQ-USP (pela possibilidade do uso do reômetro e ajuda com relação ao ensaio de viscosidade), Dra. Marilda Ramos Vianna do LPCP – EP-USP (pela utilização do reômetro), Prof. Dr. Eddy Segura Pino e técnico Djalma B. Dias do CTR – IPEN (pela execução do ensaio de resistência à tração), Prof. Dr. Jivaldo do Rosário Matos do LATIG – IQ-USP (pela utilização da termobalança e célula de DSC), Prof. Dr. Yoshio Kawano do laboratório de caracterização de polímeros do IQ-USP (pelo uso do aparelho de medição do ângulo de contato) e Profª. Dra. Nicole Raymonde Demarquette do PMT – EP-USP (pela possibilidade de utilização do moinho).

Aos alunos de iniciação científica Eliana Inowe Kammers, Ivan Luiz Rocchetti Pajolli, Paula Piedade Rabello e Rodrigo Tsutomu Tamanaha que trabalharam comigo durante este período.

Aos professores, funcionários e alunos do LMPSol pelo incentivo e amizade durante minha jornada.

Aos integrantes do CIRRA, em especial, à Alexandra, Luana e Maurício pela simpatia e cordialidade.

Aos Profs. Dr. Jorge Alberto Soares Tenório e Dr. Douglas Gouvêa, respectivamente, antigo e atual coordenador da pós-graduação da Engenharia Metalúrgica e de Materiais, pelo forte comprometimento com suas funções.

Aos funcionários da Secretaria da Engenharia Metalúrgica e de Materiais, especialmente, ao Franklim e à Vera, por serem solícitos e amáveis.

Aos funcionários da Seção de Pós-graduação, em especial à Beta, pela atenção dispensada.

Aos meus amigos: Amanda, Cleide, Denise, Fernanda, Gustavo, Márcio, Priscilla, Rebeca, Ricardo, Silvana, Telma e Vânia, que entenderam minha falta de tempo devido ao mestrado e ainda assim, conseguiam me brindar com curtos almoços e encontros no shopping de pequena duração.

À Capes, pela bolsa de mestrado concedida.

## RESUMO

A tecnologia de membranas possui um papel de extrema importância nas técnicas de separação, particularmente no tratamento de água e efluentes. A microfiltração, além da ultrafiltração, tem demonstrado ser uma das técnicas mais úteis dos tipos de membranas para satisfazer a área de saneamento. Através do método de inversão de fases, membranas assimétricas de polissulfona de micro e ultrafiltração foram preparadas, usando como solvente N-metil-2-pirrolidona e para o banho de coagulação, utilizou-se água. O processo de inversão de fases e as características das membranas foram correlacionadas com as propriedades do polímero e as soluções de PSf/NMP (massa molar, concentração do polímero, reologia da solução e termodinâmica). As membranas foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), porosidade, técnicas de TG/DTG e DSC, espectroscopia Raman, medições do ângulo de contato e ensaio de resistência à tração. As soluções poliméricas contendo de 22 a 25% em massa de PSf/NMP originaram as membranas de microfiltração e as membranas de ultrafiltração foram formadas a partir da solução de 30% em massa de PSf/NMP. Todos os resultados foram inter-relacionados em uma discussão sobre a formação da superfície das membranas assimétricas.

## ABSTRACT

Membrane technology plays an important role in separation techniques, particularly within the traditional water and wastewater treatment. Microfiltration, besides ultrafiltration, has shown to be one of the most useful types of membrane to cover the needs of this sector. Polysulfone (PSf) asymmetric micro and ultrafiltration membranes were prepared by the wet phase-inversion method using N-methyl-2-pyrrolidone (NMP) as a solvent as well as water as the precipitation medium. The phase inversion process and membrane characteristics were correlated to the properties of the polymer and the casting solution (molar mass, polymer concentration, solution rheology and thermodynamics). Membranes were characterized by scanning electron microscope (SEM), pore density measurements, TG/DTG and DSC techniques, Raman spectroscopy, contact angle measurements and tensile testing. It was found that polymer solutions containing between 22 and 25 wt% PSf/NMP originated microfiltration membranes and ultrafiltration membranes were formed from 30% wt PSf/NMP solution. All results are interrelated into a discussion of the skin formation of asymmetric membranes.

## SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE TABELAS

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

LISTA DE SÍMBOLOS

1 INTRODUÇÃO.....	1
2 REVISÃO DA LITERATURA.....	3
2.1 Polissulfona.....	3
2.1.1 Síntese.....	3
2.1.2 Propriedades relacionadas à estrutura química.....	4
2.1.3 Polissulfona Udel®.....	6
2.1.4 Usos.....	7
2.1.4.1 Membranas de micro e ultrafiltração de polissulfona.....	7
2.2 N-metil-2-pirrolidona.....	9
2.3 Características básicas de membranas.....	10
2.4 Histórico das membranas.....	11
2.5 Classificação das membranas.....	11
2.5.1 Natureza da membrana.....	11
2.5.2 Estrutura.....	13
2.5.3 Produção.....	15
2.5.3.1. Produção de membranas poliméricas.....	15
2.5.3.1.1 Membranas de estrutura densa.....	15
2.5.3.1.2 Membranas sinterizadas.....	16
2.5.3.1.3 Membranas secas biaxialmente.....	16
2.5.3.1.4 Erosão de trilha (Tracking and etched).....	17
2.5.3.1.5 Método de extração.....	17
2.5.3.1.6 Método de inversão de fases.....	17

2.5.4 Função.....	22
2.5.5 Aplicação.....	23
2.6 Módulo.....	23
2.6.1 Módulo com placas de membrana.....	24
2.6.2 Módulo tubular.....	24
2.6.3 Módulo espiral.....	25
2.6.4 Módulo com fibras ocas.....	26
2.6.5 Módulo com discos rotatórios.....	27
2.7 Processos de separação por membranas.....	28
2.7.1 Diálise.....	28
2.7.2 Eletrodiálise.....	30
2.7.3 Osmose reversa.....	32
2.7.4 Microfiltração.....	33
2.7.5 Ultrafiltração.....	36
2.7.6 Pervaporação.....	37
2.7.7 Permeação de gases.....	39
2.7.8 Transporte facilitado.....	41
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	45
3.1 Materiais.....	45
3.2 Síntese das membranas.....	45
3.2.1 Membranas de polissulfona Udel® P-1700.....	45
3.2.2 Membranas de polissulfona Udel® P-3500.....	45
3.3 Caracterização.....	46
3.3.1 Cromatografia de permeação em gel (GPC).....	46
3.3.2 Densidade das soluções PSf/NMP.....	47
3.3.3 Índice de refração das soluções PSf/NMP.....	47
3.3.4 Medições reológicas das soluções PSf/NMP.....	47
3.3.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	48
3.3.6 Porosidade.....	48

3.3.7 Termogravimetria/ Termogravimetria derivada (TG/DTG).....	49
3.3.8 Calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	49
3.3.9 Espectroscopia Raman.....	49
3.3.10 Medição do ângulo de contato.....	50
3.3.11 Ensaio de resistência à tração.....	50
4 RESULTADOS.....	52
4.1 Cromatografia de permeação em gel (GPC).....	52
4.2 Densidade das soluções.....	54
4.3 Índice de refração das soluções.....	55
4.4 Estudo reológico das soluções.....	56
4.5 Observação macroscópica e análise por MEV.....	61
4.6 Porosidade das membranas.....	74
4.7 Termogravimetria/ Termogravimetria derivada (TG/DTG).....	75
4.8 Calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	79
4.9 Espectroscopia Raman.....	82
4.10 Medição do ângulo de contato.....	84
4.11 Ensaio de resistência à tração.....	85
5 DISCUSSÃO.....	89
5.1 Caracterização das matérias-prima (PSf Udel® P-1700 e PSf Udel® P-3500) e sua integridade desde o processo de moagem até síntese das membranas.....	89
5.2 Solução PSf/ NMP.....	90
5.2.1 Densidade.....	90
5.2.2 Índice de refração.....	90
5.2.3 Viscosidade.....	91
5.3 Membranas.....	91
5.3.1 Efeito da concentração do polímero.....	91
5.3.2 Influência da massa molar do polímero.....	94
5.3.3 Efeito da temperatura do banho de coagulação.....	95
5.3.4 Eficiência do método de eliminação do solvente após a síntese.....	96
5.3.5 Desestabilização da solução polimérica.....	96

6 CONCLUSÕES.....	97
7 LISTA DE REFERÊNCIAS.....	99

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1 – Reação entre bisfenol e DCDPS que resulta em um éter aromático (a polissulfona) e um sal de álcali.....4
- Figura 2 – Reação de formação do NMP.....9
- Figura 3 – (a) representação de uma membrana simétrica; (b) micrografia MEV de uma membrana assimétrica.....14
- Figura 4– Micrografia MEV da seção transversal de uma membrana composta.....14
- Figura 5 – Representação esquemática do diagrama binário de fases ( $\Delta G$  versus composição) indicando as regiões estável (S), meta-estável (M) e instável (U) bem como a posição dos pontos binodais, espinodais e crítico (C.P.).....19
- Figura 6 –  $\Delta G_m$  versus composição para um sistema ternário.....20
- Figura 7 – Projeção da posição da binodal e espinodal em diagrama de fases ternário...20
- Figura 8 – Diagrama da produção de membranas assimétricas pelo processo de inversão de fases.....22
- Figura 9 – Diagrama esquemático dos processos de separação por membranas.....23
- Figura 10 –Módulo com placas de membrana de ultrafiltração.....24

Figura 11 – Módulos tubulares: (a) representação esquemática do mecanismo de inserção de membranas tubulares em vasos de pressão, (b) diferentes tipos de módulos tubulares.....	25
Figura 12 – Módulo espiral.....	26
Figura 13 – Corte transversal do módulo de fibras ocas de sistemas de microfiltração da firma Usfmemcor.....	27
Figura 14 – Módulo com discos rotatórios: (a) módulo completo, (b) detalhe da montagem do disco de membrana.....	28
Figura 15- Representação esquemática da diálise. Espécies pequenas, altamente móveis (o) difundem através da membrana, da solução a ser separada ao dialisado, enquanto moléculas maiores (●), que são relativamente impermeáveis à membrana, se mantêm na solução inicial.....	29
Figura 16 - Representação simplificada do processo de eletrodialise.....	31
Figura 17- Esquema do processo de osmose reversa.....	32
Figura 18 – (a) microfiltração convencional (baixa concentração), (b) filtração tangencial (concentrações mais elevadas).....	35
Figura 19 – Diagrama esquemático do processo de ultrafiltração.....	36

Figura 20 – pervaporação em fluxo contínuo.1) tubo permeoseletivo; 2) bomba de vácuo; 3) bomba circulante; 4) condensador; F) fluido original; P) permeado; R) fração retida; $J_o$ ) fluxo de entrada; $J_t$ ) fluxo de saída; $J'$ ) fluxo de permeado; $\langle \rangle$ valor médio.....	37
Figura 21– Preparo de misturas de CO/H <sub>2</sub> . De acordo com o fabricante da membrana, a permeabilidade decresceu aproximadamente 10% em um período de operação de três anos.....	41
Figura 22- Representação do transporte facilitado.....	42
Figura 23- Esquema do transporte facilitado como extração. O sistema de extração (1) mimetiza a difusão facilitada na membrana (2).....	43
Figura 24 – Curva de calibração para PS da Shodex Standard.....	52
Figura 25 – Curva de DPM da amostra Udel® P-1700.....	53
Figura 26 – Curva de DPM da amostra Udel® P-3500.....	53
Figura 27 – Curva de DPM das amostras analisadas.....	54
Figura 28 – Densidade das soluções poliméricas em NMP como função da fração em massa do polímero na solução.....	55
Figura 29 – Índice de refração das soluções de PSf Udel ® P-1700 em NMP como função da fração em massa da polissulfona na solução.....	55
Figura 30 – Curvas de fluxo de PSf Udel® P-1700/NMP de 8 a 14% de PSf em massa, obtidas em condições de cisalhamento constante, a 25 °C.....	57

Figura 31 – Curvas de fluxo das soluções de PSf Udel® P-1700/NMP de 22 a 25% de PSf em massa, obtidas em condições de cisalhamento constante, a 25 °C..	58
Figura 32 – Curvas de fluxo das soluções de PSf Udel® P-1700 e Udel® P-3500 com 25 e 30% de PSf em NMP, obtidas em condições de cisalhamento constante, a 25 °C.....	59
Figura 33 – Viscosidade absoluta das soluções de PSf Udel® P-1700/NMP em função da fração em massa de PSf.....	60
Figura 34 – (a) Foto de uma membrana resultante da solução de 8% PSf Udel® P-1700/NMP obtida em um banho de coagulação a 60 °C; (b) Foto de uma membrana resultante da solução de 15% PSf Udel® P-1700/NMP obtida em um banho de coagulação a 60 °C.....	62
Figura 35 – Micrografia MEV com aumento de 3000 vezes para uma membrana resultante da solução de 13% PSf Udel® P-1700/NMP obtida em um banho de coagulação a 60 °C.....	63
Figura 36 – (a) Micrografia MEV para uma membrana resultante da solução de 15% PSf Udel® P-1700/NMP obtida em um banho de coagulação a 60 °C com aumento de 500 vezes, (b) Micrografia MEV com aumento de 1000 vezes para a mesma membrana.....	64
Figura 37 - Micrografia MEV para uma membrana resultante da solução de 12% PSf Udel® P-1700/NMP obtida em um banho de coagulação a 60 °C com aumento de 3000 vezes.....	65

Figura 38 - Micrografia MEV para uma membrana resultante da solução de 17% PSf Udel® P-1700/NMP obtida em um banho de coagulação a 60 °C com aumento de 500 vezes (esta superfície representa a parte em que estava em contato com o vidro).....	66
Figura 39 –Foto de membranas resultantes da solução de 25%PSf Udel® P-1700/NMP obtidas em um banho de coagulação a 60 °C.....	67
Figura 40 - Micrografia MEV para uma membrana resultante da solução de 22% PSf Udel® P-1700//NMP obtida em um banho de coagulação a 60 °C com aumento de 500 vezes.....	68
Figura 41 - Micrografia MEV para uma membrana resultante da solução de 24% PSf Udel® P-1700/NMP obtida em um banho de coagulação a 40 °C com aumento de 3000 vezes.....	69
Figura 42 - Micrografia MEV para uma membrana resultante da solução de 30% PSf Udel® P-1700/NMP obtida em um banho de coagulação a 60 °C com aumento de 3000 vezes.....	70
Figura 43 - Micrografia MEV para uma membrana resultante da solução de 25% PSf/NMP obtida em um banho de coagulação a 60 °C com aumento de 3000 vezes: (a) feita de Udel® P-1700, (b) feita de Udel P-3500®.....	71
Figura 44 - Micrografia MEV para uma membrana resultante da solução de 30% PSf/NMP obtida em um banho de coagulação a 60 °C com aumento de 3000 vezes (a) feita de Udel® P-1700, (b), feita de Udel P-3500®.....	72

Figura 45 - Micrografia MEV para uma membrana resultante da solução de 25% PSf Udel® P-1700/NMP obtida em diferentes temperaturas de banho de coagulação, com aumento de 500 vezes (a) temperatura ambiente, (b) 40 °C e (c) 60 °C.....	73
Figura 46 – Curva TG/DTG para grânulo de PSf Udel® P-1700.....	76
Figura 47 – Curva TG/DTG para grânulo de PSf Udel® P-3500.....	77
Figura 48 – Curva TG/DTG para pó de PSf Udel® P-1700.....	77
Figura 49 – Curva TG/DTG para membrana de PSf Udel® P-1700.....	78
Figura 50 – Curva TG/DTG para membrana de PSf Udel® P-3500.....	78
Figura 51 - Curva DSC, 2ª varredura, para grânulo de Udel® P-1700.....	80
Figura 52 - Curva DSC, 2ª varredura, para grânulo de Udel® P-3500.....	80
Figura 53 - Curva DSC, 2ª varredura, para Udel® P-1700 em pó.....	81
Figura 54 - Curva DSC, 2ª varredura, para membrana de Udel® P-1700.....	81
Figura 55 - Curva DSC, 2ª varredura, para membrana de Udel® P-3500.....	82
Figura 56 – Espectro FT-Raman para grânulos de PSf Udel® P-1700 (na legenda - PSF UDEL), grânulos de PSf Udel® P-3500 (na legenda - PSF LDEL) e membrana de PSf Udel® P-1700 (na legenda - membrana).....	83

Figura 57 – Energia de hidratação versus cosseno do ângulo de contato formado pela água para as diferentes membranas.....	85
Figura 58 – Limite de resistência à tração versus membranas obtidas de soluções de diferentes concentrações de PSf Udel® P-1700 para uma mesma temperatura do banho de coagulação.....	86
Figura 59 – Limite de resistência à tração versus membranas obtidas de uma solução de 24% PSf Udel® P-1700 para diferentes temperaturas do banho de coagulação.....	87
Figura 60 – Limite de resistência à tração versus membranas obtidas de soluções de PSf Udel® P-1700 e de PSf Udel® P-3500 para uma mesma temperatura do banho de coagulação.....	88

## LISTA DE TABELAS

Tabela I – Propriedades da polissulfona Udel® .....	7
Tabela II – Propriedades físico-químicas do NMP.....	10
Tabela III – Materiais de membrana, produtos naturais modificados, produtos sintéticos e mistura dos dois.....	12
Tabela IV – Membranas, submetidas a ensaio de tração, originadas pelas seguintes condições.....	51
Tabela V – Resultados obtidos por GPC para as PSf Udel® P-1700 e Udel® P-3500...52	
Tabela VI – Índices de refração das soluções de PSf Udel® P-1700/NMP e PSf Udel® P-3500/NMP.....	56
Tabela VII – Viscosidades absolutas das soluções de Udel® P-1700 e Udel® P-3500 em NMP.....	60
Tabela VIII – Porosidade das membranas de Udel® P-1700 e Udel® P-3500, conforme proporção de PSf em solução, tipo de PSf e temperatura do banho de coagulação.....	75
Tabela IX – Frequência das bandas e suas atribuições para a polissulfona.....	83

Tabela X – Média dos ângulos de contato, seus desvios padrões e energia de hidratação para cada tipo de membrana.....	84
---	----

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A - área

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – alumina

Ag - prata

ASTM - American Society for Testing and Materials

CCDM – Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais da Universidade Federal de São Carlos/ Universidade Estadual Paulista

CH<sub>3</sub> – grupo metila

CIRRA – Centro Internacional de Referência em Reuso de Água

cm - centímetro

CO – monóxido de carbono

cP – centiPoise

C.P. – pontos binoidais, espinoidais e crítico

CTR - Centro de Tecnologia de Radiações do IPEN

DBO – demanda bioquímica de oxigênio

DCDPS – diclorodifenilsulfona

dL – decilitro

DMA – dimetil-acetamida

DMF – dimetil-formamida

DPM – Distribuição de Massa Molar

DQO – demanda química de oxigênio

DSC - Calorimetria exploratória diferencial

DTG – termogravimetria derivada

EP – Escola Politécnica

ETE – Estação de tratamento de esgoto

F – solução doadora

FT – Transformada de Fourier

g – grama

°C – graus Celsius

GF – grânulos de Udel® reforços com fibra de vidro

GHz – giga Hertz

GPa – gigaPascal

GPC – cromatografia de permeação em gel

H<sub>2</sub> – gás hidrogênio

HPLC – cromatografia a líquido de alto desempenho

IPEN - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares

IQ – Instituto de Química

J<sub>o</sub> – fluxo de entrada

J<sub>t</sub> – fluxo de saída

J' - fluxo de permeado

kg – quilograma

kV – quilo Volts

*l* - espessura

L - litro

LATIG – Laboratório de Análise Térmica Ivo Giolito

LCT – Laboratório de Caracterização Tecnológica

LEM - Laboratório de Espectroscopia Molecular

LMPSol – Laboratório de Matérias-Primas Particuladas e Sólidos Não-Metálicos

LPCP - Laboratório de Prevenção e Controle da Poluição

LRT – Limite de resistência à tração

m –metro

*m* - massa

M – região meta-estável

$\mu$ L - microLitro

$\mu$ m – micrômetro

MEV – microscopia eletrônica de varredura

MF – Microfiltração

mg - miligrama

min – minuto

mJ - miliJoule

mL – mililitro

mm - milímetro

mm Hg – milímetros de mercúrio

Mn\* - massa molar numérica média

Mp\* - massa molar de pico

MPa – mega Pascal

mW - miliWatts

Mw\* - massa molar ponderal média

n- grau de polimerização

Nd – neodímio

nm - nanômetro

NMP – N- metil- 2- pirrolidona

P – grânulos de Udel® sem reforço

P - permeado

Pd – paládio

PMI - Departamento de Engenharia de Minas da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo

PMT – Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais

PP- fase pobre em polímero

ppm – partes por milhão

PQI - Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo

PR – fase rica em polímero

PS – poliestireno

PSf – Polissulfona

QFL - Departamento de Química Fundamental do Instituto de Química da Universidade de São Paulo

R – fração retida

R – solução aceptora

S – fase membrana

S – região estável

s – segundo

SE – elétrons secundários

SO<sub>2</sub> – grupo sulfona

T<sub>g</sub> – Temperatura de transição vítrea

TG – termogravimetria

TIPS - Separação de fases termicamente induzida

U – região instável

u.a. – unidade arbitrária

UF – Ultrafiltração

UFSCAR – Universidade Federal de São Carlos

UNESP – Universidade Estadual Paulista

USP – Universidade de São Paulo

ZrO<sub>2</sub> - zircônia

## LISTA DE SÍMBOLOS

% - porcentagem

$\Delta G_m$  – energia livre de Gibbs da mistura

Q/A – fluxo volumétrico por unidade de área da membrana

$\Delta p$  – queda de pressão através da membrana

$\mu$  - viscosidade da solução

$\delta$  – espessura da camada ativa do poro

$\Sigma$  - somatória

$d_i$  – diâmetro dos poros individuais

$\langle \rangle$  - valor médio

$\varepsilon$  – porosidade

$V_{\text{poro}}$  – volume do poro

$V_{\text{tot}}$  – volume total da membrana

$V_{\text{pol}}$  – volume do polímero

$\rho$  – densidade

$\beta$  – razão de aquecimento

$\theta$  – ângulo de contato

$\gamma_w^{\text{TOT}}$  - tensão superficial da água

$\Delta G_{\text{sw}}$  – energia livre de hidratação

$R^2$  – desvio da regressão linear

## 1 INTRODUÇÃO

O papel da ciência e tecnologia de membranas que, atualmente, é indicado como um desenvolvimento sustentável, está se tornando cada vez mais evidente e aceito em níveis políticos e industriais. Apreciando o anúncio do programa de união entre National Science Foundation e Council for Chemical Research Inc., que apóia projetos de pesquisa em química e engenharia química com o objetivo de reduzir a poluição ambiental; é possível encontrar pesquisas para a melhoria das membranas e suas tecnologias.

Os resultados científicos e tecnológicos alcançados nos últimos trinta anos em operações por membranas justificam a atenção e a expectativa descrita nos projetos do programa de união. A membranologia é considerada um agrupamento de processos de separação diferentes, porém, homogêneos que oferecem um largo espectro de aplicações, sendo que esta versatilidade não é observada em outras tecnologias existentes. Os processos de separação por membranas têm uma enorme potencialidade, em particular, para contribuir para a solução de alguns dos problemas mundiais mais cruciais, tais como problemas energéticos, rápido aumento na escassez de espécies químicas, tratamento de efluentes industriais, desenvolvimento de uma indústria baseada na química verde, produção de novos organismos, fabricação de bio-computadores e o entendimento e controle das funções cerebrais.<sup>1</sup> Por isso, existe um crescente interesse nas pesquisas que envolvem a síntese de membranas poliméricas e inorgânicas.<sup>2</sup>

Podem-se enumerar como as motivações para o estudo da síntese de membranas a fim de serem aplicadas para o tratamento de água, a redução vertiginosa do custo de construção e operação, tornando a tecnologia de membranas competitiva em relação aos sistemas convencionais de tratamento. Também é importante mencionar que os limites para patógenos e de contaminantes químicos em águas para consumo e efluentes de ETE's estão sendo progressivamente reduzidos pelas autoridades pertinentes. Finalmente, o esgotamento dos mananciais de água potável próximo aos centros urbanos está forçando o setor de saneamento básico a reconsiderar sua filosofia de operação.<sup>3</sup>

A importância comercial das membranas para tratamento de água pode ser comprovada pela consideração de projeto de módulos de membrana de micro ou ultrafiltração nas concorrências determinadas pela Petrobrás de unidades de desmineralização por osmose reversa. Além disso, em pesquisas projetadas para o mercado mundial de membranas, observa-se que a taxa de crescimento anual, para 2006, prevista para membranas de micro e ultrafiltração será de 14%.<sup>4</sup>

Com o intuito de se baratear mais ainda o processo de filtração por membranas e torná-lo mais economicamente viável para ser largamente aplicado nas estações de tratamento de água do Brasil, torna-se necessária a fabricação de um produto nacional<sup>5</sup>, já que todas as membranas utilizadas nesse setor são oriundas da importação, não havendo uma política correta de preços, ocasionando na elevação do custo do processo. Assim, deseja-se fundar os alicerces relacionados à sua produção, sendo esta, portanto, a motivação deste trabalho.

O principal objetivo desta pesquisa é a obtenção de uma membrana de polissulfona, através do método da inversão de fases, com características adequadas para uso em microfiltração e ultrafiltração em tratamento de água. São objetos de estudo todos os parâmetros envolvidos nesta síntese, como, a proporção de polímero-solvente em solução, a influência da massa molar do polímero, o efeito da temperatura do banho de coagulação e, através de suas variações, estudar as respectivas membranas resultantes.

## 2 REVISÃO DA LITERATURA

### 2.1 Polissulfona

A polissulfona é caracterizada pela presença do grupo sulfona como uma parte de sua unidade de repetição. As polissulfonas podem ser alifáticas ou aromáticas, sendo que as primeiras não apresentam boas propriedades como as aromáticas. A polissulfona aromática é uma classe de termoplásticos amorfos caracterizada pela alta temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ),<sup>6</sup> temperatura na qual as moléculas começam a experimentar movimentos de rotação e translação, transformando-se em um estado de borracha em virtude do aquecimento; boa resistência mecânica, alta dureza, que implica em resistência a uma deformação plástica localizada<sup>7</sup> e boas resistências térmicas e oxidativas. Este polímero é caracterizado pela presença de grupos difenilsulfona ligados na posição “para” como parte das unidades de repetição. As unidades de repetição básicas da polissulfona sempre contêm sulfona, arila e unidades de éter como parte da estrutura da cadeia principal.

#### 2.1.1 Síntese

A rota de síntese mais prática e versátil para a produção de polissulfona é a substituição nucleofílica aromática. Esta rota de policondensação é baseada na reação de quantidades essencialmente equimolares de 4,4'-dihalodifenilsulfona (usualmente diclorodifenilsulfona (DCDPS)) com um bisfenol na presença de uma base, portanto, formando ligações com um éter aromático e eliminando um sal de álcali como co-produto (Fig. 1). Esta rota é empregada quase que exclusivamente para a manufatura de polissulfona em escala comercial.

Normalmente, o grau de polimerização ( $n$ ) varia entre 40 e 60. O grau mínimo de polimerização é ditado pela massa molecular mínima requerida para alcançar propriedades mecânicas desejáveis. Para a polissulfona, isso corresponde a uma viscosidade reduzida de aproximadamente 0,35 dL/g (em clorofórmio a 25 °C) e concentração de 0,2 g/dL.

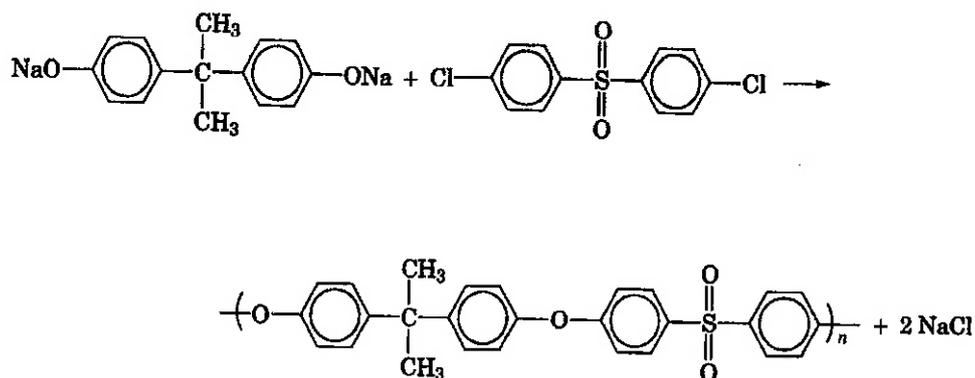


Figura 1 – Reação entre bisfenol e DCDPS que resulta em um éter aromático (a polissulfona) e um sal de álcali.<sup>6</sup>

### 2.1.2 Propriedades relacionadas à estrutura química

Como consequência de o átomo de enxofre estar em seu estado mais alto de oxidação e ressonância do grupo sulfona sendo na posição “para”, estas resinas oferecem boa estabilidade térmica e resistência à oxidação térmica. A estabilidade térmica é explicada pela alta energia de dissociação inerente à estrutura aromática. Como resultado, estes polímeros podem ser processados à quente a temperaturas maiores que 400 °C sem consequências para sua estrutura. O alto grau de estabilidade oxidativa é mantido em temperaturas entre 150 e 190 °C. As ligações do éter neste polímero contribuem para uma flexibilidade guiando a uma forte resistência mecânica e propriedades reológicas favoráveis. Os grupos éter e sulfona, que são relativamente inertes, contribuem à resistência contra hidrólise e ataque químico por ácidos e bases. Aplicações médicas e alimentícias são possíveis devido a essa característica.<sup>6</sup>

Este polímero é um dos termoplásticos mais estáveis termicamente, pois, em conexão com os anéis aromáticos, o grupo sulfona na cadeia da PSf é integrada a um sistema conjugado tendo alto grau de estabilização por ressonância e permitindo uma melhor distribuição da energia absorvida.<sup>8</sup> A alta temperatura de transição vítrea da polissulfona é atribuída pela rigidez dos anéis fenila da cadeia e também pelo grupo sulfona que aumenta a  $T_g$  por fornecer fortes interações dipolo e restringir a rotação de unidades aromáticas relativas aos outros radicais.<sup>6</sup> É sabido que as ligações mais fracas na PSf são as ligações entre carbono e enxofre entre o anel aromático e o

grupo sulfona, e a ligação carbono-carbono entre o grupo metila e o carbono central do grupo isopropilideno.<sup>8</sup>

As propriedades mecânicas das polissulfonas aromáticas estão intimamente relacionadas à estrutura da cadeia. Para atingir uma boa resistência mecânica e tenacidade, que representa a medida da habilidade de um material em absorver energia até a fratura;<sup>7</sup> conjuntamente com características de processamento à quente favoráveis, é preciso que a estrutura para os grupos arila seja linear e ligadas na posição “para”.

Com relação às propriedades ópticas, a polissulfona é transparente, possui natureza não-cristalizável, garantindo encolhimento mínimo durante a fabricação das resinas. A ausência de cristalinidade também garante estabilidade dimensional durante seu tempo de serviço, quando altas temperaturas são encontradas. Boa estabilidade dimensional é importante para várias aplicações estruturais e de engenharia.

Devido à presença dos grupos sulfona, a polissulfona possui pequena higroscopia. A água absorvida expande as dimensões lineares da polissulfona na ordem de 0,010 a 0,012 % para cada 0,1 % em massa absorvida. Esta variação dimensional é relativamente pequena, mas pode ser importante em aplicações onde tolerâncias dimensionais muito pequenas são requeridas. Além de afetar as dimensões, a umidade absorvida causa uma leve plasticização da resina, contribuindo para redução de sua resistência e dureza em ambientes quentes e úmidos.

A polissulfona exibe baixas constantes dielétricas e fatores de dissipação mesmo na faixa de frequência (GHz). Este desempenho é notado em uma grande faixa de temperatura e permite aplicações como conectores eletrônicos e soquetes de luz. Ademais, a polissulfona apresenta resistência a várias frequências eletromagnéticas, incluindo microondas, visível e infravermelho, exibindo fraca resistência à luz ultravioleta, descolorando e perdendo suas propriedades mecânicas devido à degradação da superfície exposta. Por isso, a exposição prolongada à luz solar não é recomendada.<sup>6</sup>

A estrutura química da polissulfona é, então, diretamente responsável pela excelente combinação das propriedades que são inerentes às resinas. A polissulfona é rígida, forte e dura. É transparente em sua forma natural e mantém suas propriedades físicas e elétricas em uma grande faixa de temperatura. Sua estabilidade térmica permite fabricação por processamento convencional de termoplásticos. É resistente à oxidação e termicamente estável, podendo tolerar seu uso a altas temperaturas por um longo período de tempo.

### **2.1.3 Polissulfona Udel®**

As resinas Udel® são polímeros de sulfona amorfos e oferecem várias características desejáveis, tais como resistência à hidrólise, estabilidade térmica, retenção de propriedades mecânicas a elevadas temperaturas e transparência. A polissulfona Udel® é indicada quando se necessitam de resistência inerente à chama, alta capacidade térmica, melhor resistência química e propriedades mecânicas avançadas. Suas propriedades estão resumidas na tabela I.

O sistema de nomenclatura para resinas Udel® usa o prefixo P para designar grânulos sem reforço e GF para aqueles reforçados com fibra de vidro. O número que segue o prefixo P é indicador de viscosidade (massa molecular), com P-3500 sendo o mais viscoso, com utilidades para extrusão e membranas microporosas. P-1700 possui viscosidade intermediária e é utilizada para moldagem por injeção. Já o número que precede a sigla GF está relacionado com a massa de fibra de vidro no produto. GF-120 representa 20% de fibra de vidro na resina.

Um fator importante a ser considerado é a aprovação da resina Udel® por diversas organizações mundiais para contato com água potável e alimentos, garantindo a inexistência de potencial toxicológico deste plástico.<sup>9</sup>

**Tabela I** – Propriedades da polissulfona Udel®.<sup>9</sup>

<b>Propriedades</b>	<b>Valor</b>
Resistência mecânica (MPa)	70,3
Módulo de elasticidade (GPa)	2,48
Temperatura de deflexão de calor (°C)	174
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	1,24

#### **2.1.4 Usos**

A polissulfona é usada em uma grande variedade de aplicações devido às vantagens de estabilidade hidrolítica e química, como, por exemplo; em itens de consumo (utensílios de cozinha), indústria automotiva, aeroespacial e equipamentos industriais. Uma outra aplicação é relativa às membranas de separação, compreendendo todas as relacionadas ao tratamento de água, para separação de gases e para hemodiálise.<sup>6</sup>

Nos artigos publicados em periódicos, nota-se que as pesquisas em polissulfonas estão direcionadas para a síntese de membranas, sejam elas para membranas de eletrodialise,<sup>10,11</sup> para separação de gases,<sup>12</sup> como também para células a combustível.<sup>13</sup> Também existem pesquisas atuais com relação a novas propostas de modificação de membranas já existentes<sup>14,15</sup> e desenvolvimento de membranas de ultrafiltração na forma de blendas,<sup>16,17</sup> contendo mais de um tipo de polímero, compondo uma mistura polimérica;<sup>18</sup> bem como pesquisas sobre as propriedades físico-químicas destas novas membranas<sup>19</sup> e estudos sobre a termodinâmica envolvida no processo de síntese.<sup>20</sup> A mesma característica é percebida nas patentes registradas mais recentemente, nas quais a presença de membranas de polissulfona é marcante, como é o caso de uma nova membrana para hemodiálise.<sup>21</sup>

##### **2.1.4.1 Membranas de micro e ultrafiltração de polissulfona**

A polissulfona é largamente utilizada para membranas de ultrafiltração devido a um excelente balanço nas propriedades químicas e mecânicas. As características da PSf, tais como alta resistência térmica combinada com excelente estabilidade hidrolítica e

habilidade para reter propriedades mecânicas com aquecimento, mudanças de umidade no meio, são essencialmente requeridas para membranas de ultrafiltração. Além disso, tem propriedades excelentes de formação de filme, podendo ser usadas em diferentes morfologias, tais como folhas ou fibras ocas. Contudo, a aplicação de membrana de polissulfona geralmente é limitada devido a sua natureza hidrofóbica. As propriedades hidrofóbicas das membranas de PSf resultam em queda do fluxo de água e problemas sérios de precipitação causados pelas interações hidrofóbicas com o soluto.<sup>5,8,22,23,24</sup>

Suas características favoráveis para aplicação em MF e UF em tratamento de água são:

- grande tolerância a diferentes pHs: pode ser exposta a pH igual a 13, sendo essa uma vantagem na limpeza do módulo;
- boa resistência a cloro: Pode-se usar mais de 200 ppm de cloro para limpeza. Contudo, a exposição prolongada a altas doses de cloro pode deteriorar o filme da membrana;
- facilidade de fabricação de membranas com diferentes configurações e módulos;
- grande faixa de tamanhos de poros disponíveis para MF e UF, variando de  $2 \cdot 10^{-7}$  a  $1 \cdot 10^{-11}$  m;
- boa resistência química a hidrocarbonetos alifáticos, hidrocarbonetos halogenados, álcoois e ácidos. Porém, não oferece muita resistência a hidrocarbonetos aromáticos, cetonas, éteres e ésteres;

Por todas as características apresentadas acima, o polímero escolhido para a fabricação da membrana é a polissulfona.<sup>25</sup>

## 2.2 N-metil-2-pirrolidona

Também chamado de N-metil-2-pirrolidinona, metil-2-pirrolidinona, M-Pirrol ou NMP. Foi primeiramente reportado em 1907 através do preparo por alquilação de 2-pirrolidinona com iodeto de metila. A rota comercial utilizada atualmente foi descrita em 1936 (Fig. 2).

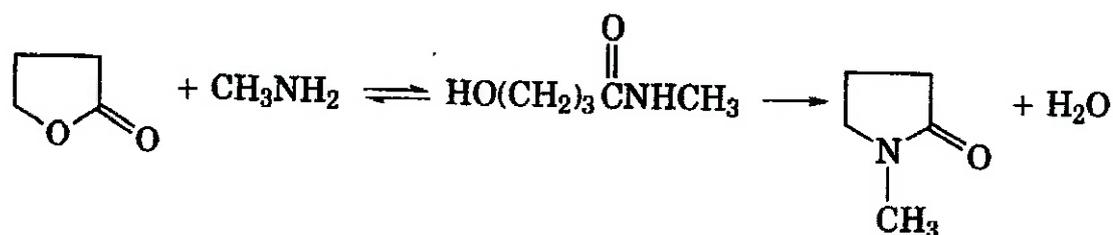


Figura 2 – Reação de formação do NMP.<sup>26</sup>

Este solvente é aprótico dipolar, tem uma alta constante dielétrica e é um fraco acceptor de próton. Todos seus usos comerciais envolvem forte solubilização, por isso, pode irritar a derme e as mucosas. É freqüentemente empregado na extração de aromáticos de óleos. Outros usos petroquímicos envolvendo separação e recuperação de aromáticos, acetilenos, olefinas e diolefinas; remoção de compostos de enxofre de gases naturais e de refinaria e desidratação de gás natural são relatadas.

Grandes quantidades de NMP são consumidas na indústria polimérica como um meio para polimerização e como um solvente para polímeros finais. Os polímeros solúveis no NMP são: acetato de polivinila, fluoreto de polivinila, poliestireno, nylon e poliamidas aromáticas, poliimidas, poliésteres, acrílicos, policarbonatos, polissulfonas, derivados da celulose e elastômeros sintéticos. O NMP também é aplicado na agricultura no preparo de concentrados na forma de emulsão.<sup>26</sup> As propriedades físico-químicas do NMP estão listados na tabela II.

**Tabela II – Propriedades físico-químicas do NMP.<sup>26</sup>**

<b>Propriedades</b>	<b>Valor</b>
Massa molecular	99,133
Temperatura de ebulição (°C)	202
Temperatura de fusão (°C)	-24
pH em solução aquosa 100 g/L	7,78
Pressão de vapor (mm Hg a 20 °C)	0,3
Densidade de vapor	3,4
Taxa de evaporação (acetato de butila = 1)	<0,01
Densidade do líquido (g/cm <sup>3</sup> )	1,028
Solubilidade	Miscível em água

### **2.3 Características básicas de membranas**

Uma membrana corresponde a um filme fino sólido que separa duas soluções e que atua como barreira seletiva para o transporte de componentes destas soluções, quando aplicado algum tipo de força externa. Após a passagem pela membrana, o líquido se transforma em permeado. É importante ressaltar que membranas são sistemas de separação de materiais, ou seja, não ocorre transformação química ou biológica dos componentes, sendo que sua seletividade é variada por meio de modificação dos poros ou pela alteração das propriedades físico-químicas do material da membrana.<sup>3</sup>

As qualidades mais importantes esperadas de uma membrana são:

- alta seletividade;
- alta permeabilidade;
- estabilidade mecânica;
- estabilidade térmica;
- resistência química;<sup>27</sup>
- baixo custo.

## **2.4 Histórico das membranas**

O histórico do desenvolvimento das membranas abrange o desenvolvimento de membranas cerâmicas e poliméricas. A pesquisa em membrana se iniciou em 1748 quando Abbe Nolet descreveu a permeação de água através de um diafragma como osmose. Bexigas de porco, boi e peixe e o material utilizado para revestir salsicha foram usados nas primeiras investigações. Uma técnica para o preparo de membranas de nitrocelulose (“collodion”) foi estudada por Bechold em 1907. Esta técnica foi desenvolvida mais tarde e nos anos 30, membranas microporosas de “collodion” eram comercializadas e nos vinte anos seguintes, a tecnologia de membranas de microfiltração foi expandida a outros polímeros, tais como, acetato de celulose. Embora os elementos da ciência moderna de membrana tenham somente se desenvolvidos por volta de 1960, o uso de membranas foi restrito aos laboratórios. O uso industrial de membranas só foi notório nos anos 80 e a microfiltração, ultrafiltração, osmose reversa e eletrodialise se tornaram processos estabelecidos, sendo usados em larga escala. Atualmente, as membranas são largamente utilizadas em plantas de dessalinização, plantas de tratamento de água e efluentes, plantas de processamento de alimentos e na área médica.<sup>28</sup>

## **2.5 Classificação das membranas**

As membranas são classificadas em:

- natureza da membrana;
- estrutura;
- produção;
- função;
- aplicação.

### **2.5.1 Natureza da membrana**

As membranas podem ser confeccionadas a partir de matéria-prima natural, sintética ou mistura de ambas, como pode ser observado através da Tabela III.

**Tabela III – Materiais de membrana, produtos naturais modificados, produtos sintéticos e mistura dos dois**

<b>Produtos naturais modificados</b>	<b>Produtos sintéticos</b>	<b>Mistura de natural com sintético</b>
Acetato de celulose	Poliamida	Complexos polieletrólitos
Acetobutirato de celulose	Polissulfona	Vidro poroso
Celulose regenerada	Polímeros vinílicos	Óxido de grafite
Nitrato de celulose	Policarbonato	ZrO <sub>2</sub> – ácido poliacrílico
	Polietileno	ZrO <sub>2</sub> – carbono
	Polipropileno	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

As membranas podem ser orgânicas ou inorgânicas, sendo que as primeiras são poliméricas e apresentam como vantagem a relativa facilidade de formação de um filme fino, o que permite obter altas taxas de permeabilidade. Outra vantagem diz respeito à grande gama de aplicações, abrangendo desde a microfiltração até a osmose reversa.<sup>3</sup> Além disso, é sabido que as membranas poliméricas apresentam baixo custo se comparadas com as membranas inorgânicas, motivando nossa escolha para esse tipo de material.

Contudo, membranas poliméricas possuem várias limitações, como, por exemplo, baixa seletividade, instabilidade a altas temperaturas, dilatação e decomposição em solventes orgânicos. Desta forma, o uso de membranas orgânicas está restrito a condições moderadas de aplicação, o que tem levado, nos últimos anos, a um aumento crescente da pesquisa em membranas inorgânicas devido a sua maior diversidade de aplicações, pois apresentam elevada resistência química e térmica, resultando em uma vida útil maior, de 10 a 14 anos, pois toleram regimes de limpeza agressivos.<sup>29</sup>

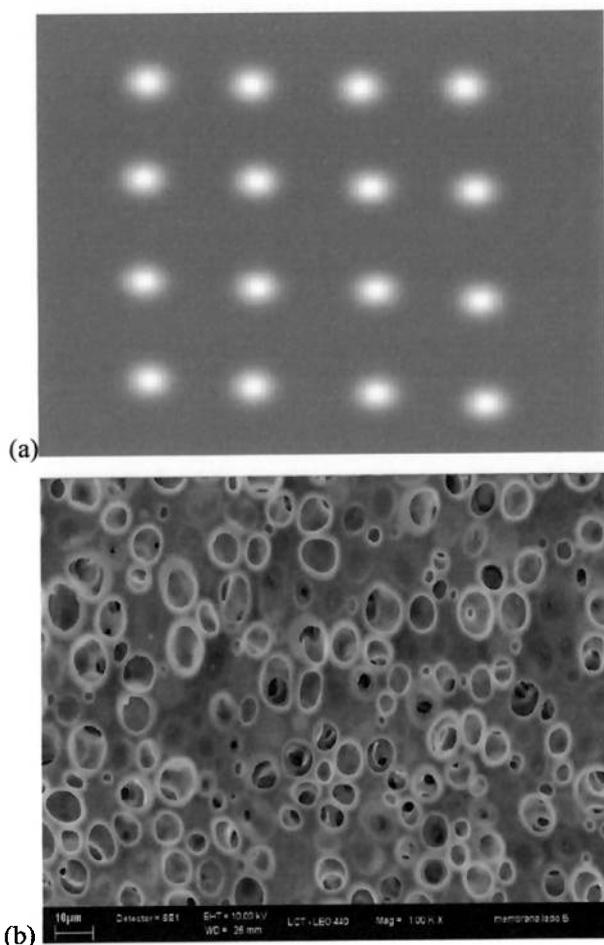
Porém, as desvantagens intrínsecas às membranas inorgânicas são preponderantes. Como exemplos, podem-se mencionar a possibilidade de deterioração da bomba, acoplada ao sistema de membranas, pela ocorrência de cavitação; a impossibilidade de fabricação de membranas de nanofiltração e o alto custo, que é, provavelmente, a maior limitação das membranas inorgânicas. Ilustrando a última desvantagem, é possível tecer uma comparação entre os preços de módulos de membranas poliméricas e de membranas inorgânicas no ano de 1996. Para a primeira classe de materiais, os elementos do módulo custavam entre 50 a 100 dólares nos Estados Unidos. Já, os elementos para uma membrana inorgânica custavam entre 500 a 3000 dólares.<sup>30</sup> Por estas razões, mobilizou-se a escolha pelas membranas poliméricas.

### **2.5.2 Estrutura**

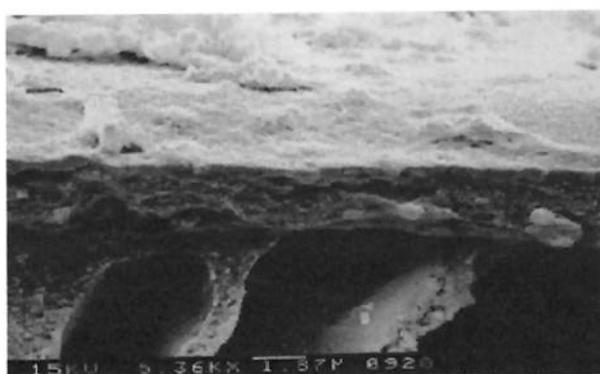
As membranas de primeira geração eram simétricas, com poros regulares, quase cilíndricos que atravessam toda a espessura da membrana. (Fig. 3a). A porosidade e a produtividade dessas membranas eram muito pequenas pela necessidade de limitar o volume ocupado pelos poros, para evitar o colapso das membranas pressurizadas.

As membranas assimétricas ou anisotrópicas da segunda geração são caracterizadas por um gradiente de porosidade interno, gerado pelo controle das condições de polimerização da membrana (Fig. 3b). As membranas assimétricas de segunda geração são geralmente constituídas de um único tipo de polímero.

O aperfeiçoamento das membranas de segunda geração levou ao desenvolvimento das membranas compostas (terceira geração). Neste caso, a membrana é depositada na forma de um filme fino sobre a estrutura de suporte, que é geralmente uma membrana assimétrica (Fig. 4).<sup>3</sup>



**Figura 3** – (a) representação de uma membrana simétrica; (b) micrografia MEV de uma membrana assimétrica.



**Figura 4**– Micrografia MEV da seção transversal de uma membrana composta.<sup>31</sup>

Além desses tipos de membrana, existem também membranas formadas dinamicamente, que consistem em uma camada seletiva de partículas dispersas, coloidais em uma base altamente porosa. E as membranas líquidas, formadas por um

líquido, geralmente um solvente hidrofóbico. Neste caso, ou a membrana está na forma de dupla emulsão ou está fixada em um suporte poroso.<sup>27</sup>

As membranas poliméricas podem ser classificadas como detentoras de estrutura densa ou porosa. Se a estrutura é densa, as membranas não têm poros, mas sim, espaços segmentais entre as cadeias poliméricas. Já, as membranas porosas possuem poros por onde percola o líquido e o soluto de tamanho igual ou maior é retido.<sup>32</sup>

As membranas inorgânicas podem ser divididas nas mesmas categorias, conforme sua microestrutura: densas e porosas.

As membranas inorgânicas densas consistem de uma camada sólida de metais (Pd, Ag, ligas) ou eletrólitos sólidos (zircônia estabilizada, óxidos de bismuto, ceratos) o que permite a difusão de gases como hidrogênio e oxigênio; e no caso de eletrólitos sólidos o transporte de íons. Outro tipo de membrana densa consiste de um suporte poroso no qual um “líquido” semipermeável é imobilizado preenchendo os poros completamente. Exemplo disso são sais fundidos sobre um suporte cerâmico ou de aço, os quais são semipermeáveis ao oxigênio. Esse tipo de membrana é bastante utilizado na separação de gases.

As membranas inorgânicas porosas consistem de um suporte cerâmico ou metálico poroso sobre o qual são depositadas diversas camadas de diferentes morfologias e microestruturas, esta categoria é a que representa a maioria das membranas comerciais.<sup>30</sup>

### **2.5.3 Produção**

#### **2.5.3.1. Produção de membranas poliméricas**

##### **2.5.3.1.1. Membranas de estrutura densa**

As membranas de estrutura densa são preparadas pela cristalização de um polímero cristalino em uma forma fina por derretimento ou por solubilização. Os espaços

intermoleculares são gerados pela adição de um agente que promove espaçamento entre as cadeias e subsequente evaporação desse agente ou sua extração por imersão. Em alguns casos, a permeabilidade da membrana é aumentada pela inibição da cristalização e pela introdução de um grupamento ao polímero, formando um espaço intersegmental através da hidrólise de grupos introduzidos depois da formação do filme. A plasticização intramolecular realizada pela introdução de grupos alquila de longa cadeia, tais como polialquilsulfona, também aumenta a permeabilidade.

#### **2.5.3.1.2 Membranas sinterizadas**

Neste caso, as membranas resultantes são microporosas, sendo preparadas da seguinte maneira: finas partículas poliméricas (na forma esférica ou de fibra) são aquecidas em temperatura igual ou inferior ao seu ponto de fusão, e as partículas da superfície externa são fundidas. As partículas adjacentes se rearranjam, unindo-se umas às outras e formando pontes; dessa forma, as superfícies fundidas aderem-se umas às outras em seus pontos de contato. A área da superfície da partícula decresce e as partículas são coalescidas. Os poros são formados com os espaços entre as partículas sinterizadas. A temperatura de sinterização varia com as características, massa molecular, cristalinidade do polímero, presença de agente plasticizante e outros aditivos, pressão e atmosfera. Ondas eletromagnéticas, que são adequadas para aquecimento da superfície, são usadas para a sinterização. Membranas porosas de polímeros como poli(tetrafluoretileno), que não tem nenhum solvente disponível para formação do filme, mas tem plasticidade, são preparadas por este método.

#### **2.5.3.1.3 Membranas secas biaxialmente**

Também resultam em membranas porosas. Um filme polimérico cristalino é aquecido ou adicionado a um agente plasticizante, e é seco nas direções biaxiais perpendiculares entre si, resultando na formação dos poros. Alguns filmes poliméricos são secos monoaxialmente a baixas temperaturas. Membranas de polietileno e polipropileno são preparadas por este método.

#### **2.5.3.1.4 Erosão de trilha (Tracking and etched)**

Um filme fino polimérico é irradiado por feixe de nêutron ou deutério, marcando quimicamente o filme. A extensão da marcação é proporcional à raiz quadrada da densidade de carga da partícula e é inversamente proporcional à raiz quadrada da velocidade da partícula. A parte marcada é perfurada com um agente de perfuração para formar os poros. As condições de perfuração dependem da característica do filme, concentração e temperatura do agente de perfuração e orientação da superfície da parte marcada do filme. As membranas porosas de policarbonato são produzidas por este método.

#### **2.5.3.1.5 Método de extração**

Este é o método que forma uma estrutura porosa por extração de um lixiviante misturado em um filme polimérico. Sais inorgânicos, sílica contendo uma partícula de diâmetro uniforme, pós metálicos, compostos orgânicos, agentes plasticizantes, surfactantes, carboximetilcelulose e polietilenoglicol são usados como lixiviante. O lixiviante é extraído com água, ácidos e bases. Neste método, uma mistura uniforme de lixiviante na membrana é muito importante para formar uma estrutura uniformemente porosa. Contudo, é muito difícil extrair o lixiviante perfeitamente e atingir uma distribuição uniforme de diâmetro de poro.<sup>32</sup>

#### **2.5.3.1.6 Método de inversão de fases**

A primeira membrana assimétrica de osmose reversa foi sintetizada com acetato de celulose por Loeb, Sourirajan e Kesting, por volta dos anos 60, através do processo de inversão de fases,<sup>33</sup> o qual se trata de uma separação controlada de soluções poliméricas em duas fases: uma com alta concentração polimérica e outra com baixa. A fase concentrada se solidifica rapidamente depois da separação de fases e forma a membrana.<sup>34</sup> Vários aspectos neste processo não são claramente entendidos, incluindo a completa análise da formação da camada no momento inicial da inversão de fases. A dificuldade em analisar o processo de inversão de fases é devido à profusão de interações mútuas, movimentos mútuos e ligações específicas envolvidas

de forma bastante complicada no processo. Vários membranologistas concordam, porém, que existem dois fatores dominantes controlando a formação das membranas de inversão de fases: termodinâmica e cinética, correlacionadas entre si no sistema durante a solidificação da solução polimérica. O resultado está relacionado com o equilíbrio das fases entre os componentes no sistema e com as difusividades mútuas entre eles.<sup>33</sup>

Existem quatro técnicas principais para a preparação de membranas poliméricas pela separação controlada de fases:

- Separação de fases termicamente induzida (TIPS)

Este método é baseado no fenômeno que a qualidade do solvente geralmente decresce quando a temperatura é diminuída. Depois que a solidificação é induzida, o solvente é removido por extração, evaporação ou secagem por congelamento.

- “Air-casting” da solução polimérica

Neste processo, o polímero é dissolvido em uma mistura de solvente volátil e um não-solvente menos volátil. Durante a evaporação do solvente, a solubilidade do polímero decresce e então, ocorre a separação de fases.

- Precipitação por uma fase de vapor

Durante este processo, a separação de fases da solução polimérica é induzida através da penetração de um vapor de não-solvente na solução.

- Precipitação por imersão

Uma solução polimérica é espalhada como um filme fino em um suporte ou extrudada e subseqüentemente imersa em um banho de não-solvente. A precipitação ocorre porque o solvente na solução polimérica é trocado por um não-solvente.<sup>33</sup>

A inversão de fases pode ser induzida pela variação das propriedades termodinâmicas do sistema, como, por exemplo, pela variação da temperatura ou da composição. Logo, dois diferentes fenômenos de transporte guiam à separação de fases: calor e transferência de massa. No primeiro caso, a separação de fases induzida termicamente ocorre. Na figura 5, uma representação esquemática é dada pela energia livre de Gibbs de mistura ( $\Delta G_m$ ) como uma função da concentração para duas temperaturas diferentes  $T_0$  e  $T_1$ . Na temperatura  $T_0$ , a solução polimérica é estável em todas as composições. Na temperatura  $T_1$ , um intervalo de solidificação é observado entre os pontos a e b. Nestes pontos binoidais, um mínimo é encontrado para  $\Delta G_m$  como uma função da composição. Nos pontos espinodais, a' e b' são colocados nos pontos de inflexão de  $\Delta G_m$  versus a concentração. As duas fases são formadas com as composições a e b quando a temperatura da solução for maior do que  $T_0$  e  $T_1$ . A proporção volumétrica entre as duas fases é dada pela regra das alavancas.

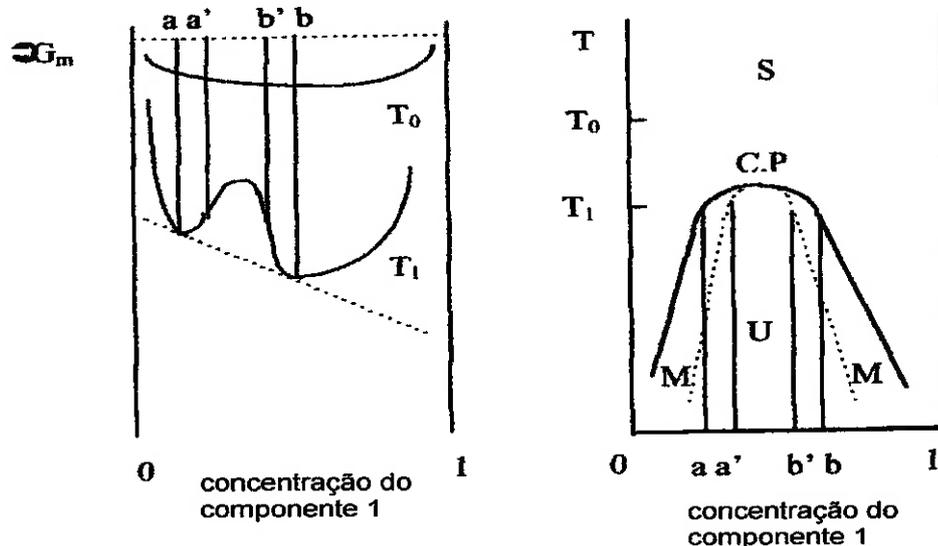


Figura 5 – Representação esquemática do diagrama binário de fases ( $\Delta G_m$  versus composição) indicando as regiões estável (S), meta-estável (M) e instável (U) bem como a posição dos pontos binoidais, espinodais e crítico (C.P.).<sup>35</sup>

O espaço de miscibilidade em um sistema ternário é dado, na figura 6, para um sistema composto por não-solvente-solvente-polímero. Binodal e espinodal são agora linhas em vez de pontos a uma temperatura particular (Fig. 7).

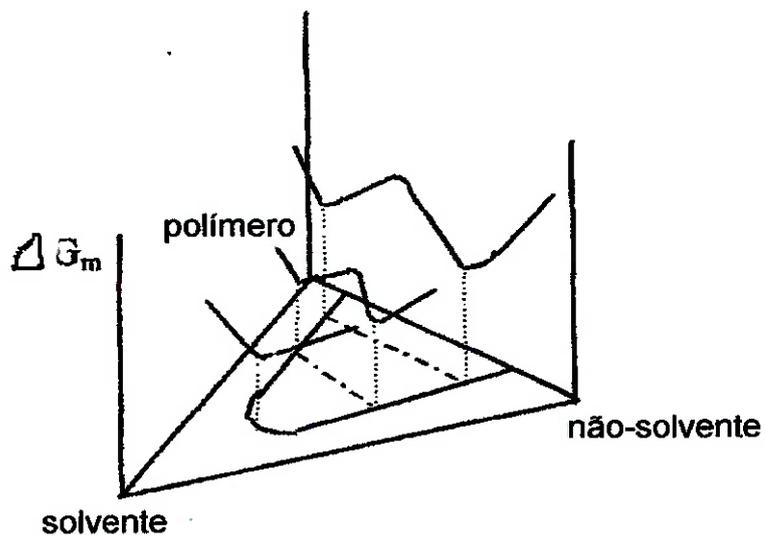


Figura 6 –  $\Delta G_m$  versus composição para um sistema ternário.<sup>36</sup>

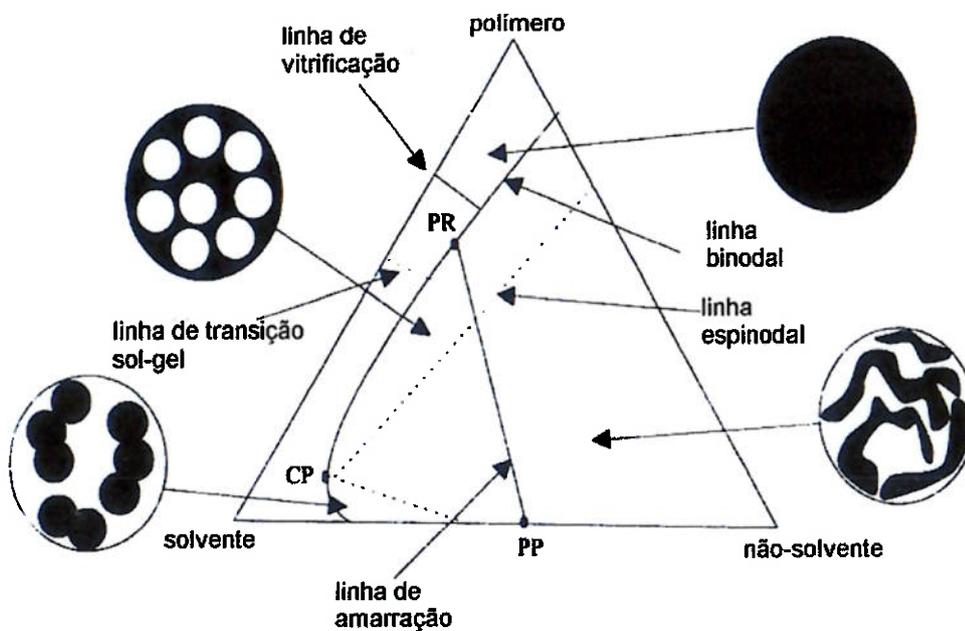


Figura 7 – Projeção da posição da binodal e espinodal em diagrama de fases ternário.<sup>36</sup>

Na figura 7, um diagrama de fases ternário se encontra esquematizado e todas as suas composições são indicadas pelos pontos entre a fase rica em polímeros (PR) e a fase pobre em polímero (PP) do diagrama de fases irão se separar em duas fases de composição PR e PP, que é chamada de separação de fases líquido-líquido.<sup>37</sup> Existem duas formas cinéticas para a separação líquido-líquido ocorrer: uma por nucleação e crescimento ou por decomposição espinodal. Entrando na região metaestável - a área entre as linhas binodal e espinodal - os núcleos são formados na solução polimérica. Estes núcleos crescerão em gotas até que eles se toquem e haja coalescimento ou até o crescimento parar por solidificação das soluções poliméricas que o circundam.<sup>38</sup>

O segundo processo cinético de referência para separações líquido-líquido ocorreria se um não-solvente pudesse difundir tão rapidamente que passaria a linha binodal antes da nucleação se iniciar. Para estas composições, a solução é instável em pequenas flutuações infinitesimais de concentração. A solução então se separa espontaneamente (por difusão molecular) em regiões interconectadas de concentração alta e baixa de polímero, terminando em uma rede entrelaçada de fases com composições de fases PP e PR.<sup>36</sup>

Após, ocorre a solidificação, que pode ser entendida, não mais como transporte de massa, mas sim movimentos translacionais de moléculas e portanto, o transporte de massa é interrompido e convertido em movimentos internos que resultam na acumulação direta da fase PR, formando a estrutura sólida da membrana. No caso de membranas microporosas, há a retenção de solvente ou talvez, um pouco de não-solvente é imobilizado no gel da membrana; pequenas moléculas podem ser lixiviadas do gel estável por um processo terciário de massa, produzindo uma estrutura firme microporosa.<sup>39</sup>

A produção industrial de membranas por este processo (Fig. 8) consiste na utilização de polímeros de propriedades reprodutíveis que são colocados em um reator com o solvente, cuja operação é rigorosamente controlada, com relação à colocação do

polímero, temperatura, pressão, taxa de agitação e filtração. O preparo da solução pode ser contínua ou intermitente, dependendo da capacidade de produtividade da máquina de espalhamento da solução polimérica. Geralmente, é intermitente para permitir o controle de qualidade das soluções. Os solventes são escolhidos levando em conta as propriedades do polímero, características de solução desejável e problemas ambientais.

As membranas são preparadas em máquinas onde todos os parâmetros são controlados com variações muito pequenas e contínuo registro. Todas as fases são igualmente importantes: espalhamento da solução, evaporação do solvente, coagulação, lavagem e pós-tratamento, quando este for o caso. Como exemplo, a umidade relativa, a temperatura do banho de coagulação, o tempo de secagem têm grande influência na estrutura da membrana nas propriedades de transporte. As máquinas para o preparo da membrana são mantidas em um ambiente com características controladas e completamente livres de poeira. Para manter estas características, normalmente o acesso a este recinto é extremamente limitado, mesmo para empregados da própria empresa.<sup>5</sup>

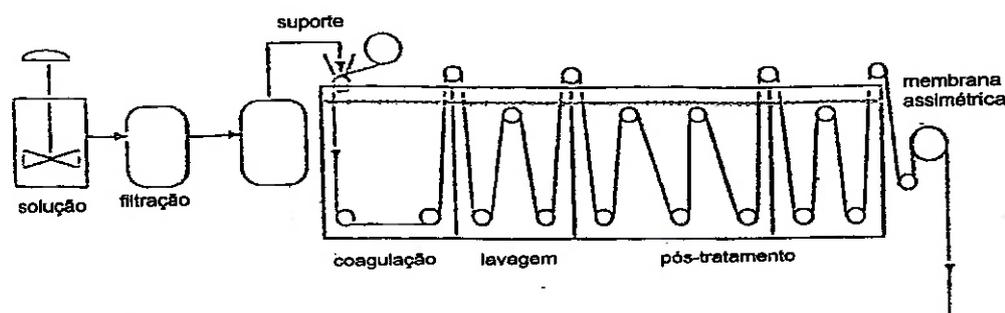


Figura 8 – Diagrama da produção de membranas assimétricas pelo processo de inversão de fases.<sup>5</sup>

#### 2.5.4 Função

Esta classificação está relacionada com o método pelo qual ocorre a separação por membranas. Seriam exemplos métodos que envolvem difusão ou então, seleção de íons.

### 2.5.5 Aplicação

Está relacionada aos processos de separação de membrana (Fig. 9).

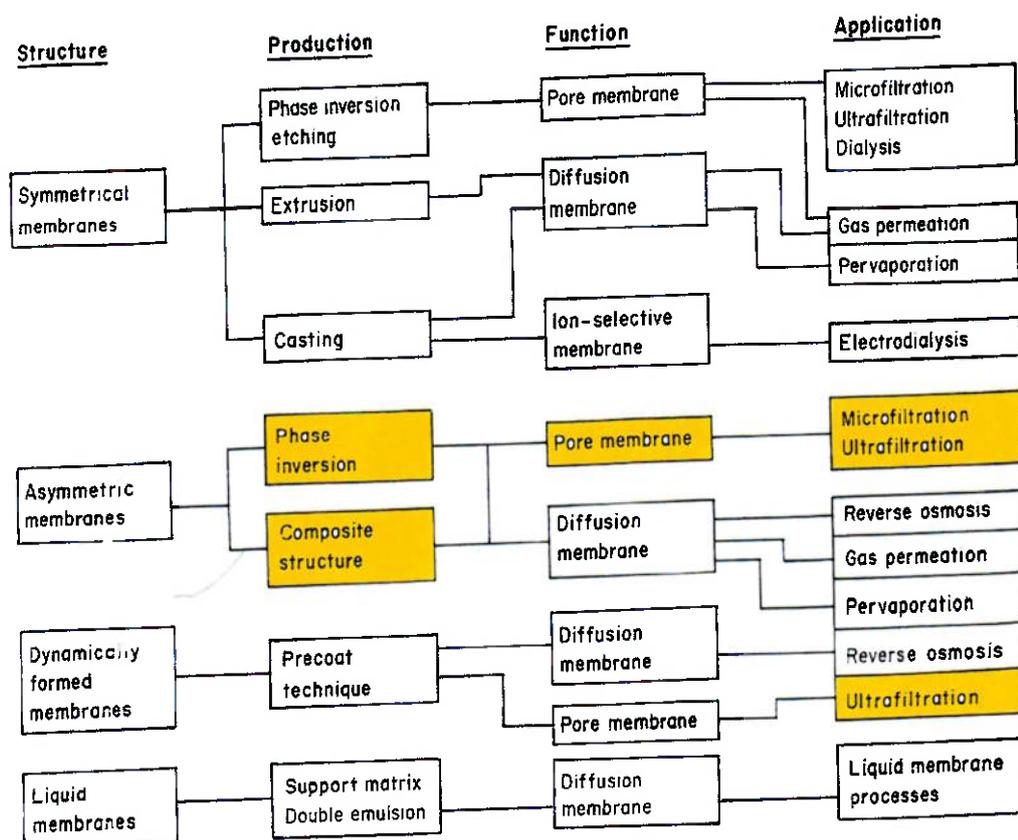


Figura 9 – Diagrama esquemático dos processos de separação por membranas.<sup>40</sup>

### 2.6 Módulo

O módulo é o elemento básico da membrana que congrega todas as estruturas necessárias para viabilizar a operação da membrana como unidade de separação, constituindo-se dos seguintes elementos: membranas, estruturas de suporte da pressão, do vácuo ou da corrente elétrica aplicados ao sistema, canais de alimentação e remoção do permeado e do concentrado. Os principais tipos de módulos comercializados no mercado são: com placas espirais, com fibras ocas e com discos rotatórios.

### 2.6.1 Módulo com placas de membrana

Este é o módulo mais simples (Fig. 10) e domina o mercado de eletrodialise e no tratamento de água por ultra-nanofiltração e osmose reversa. Sua densidade volumétrica (entre 100 a 400 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>) é relativamente pequena se comparada com fibras ocas ou enrolamento espiral.

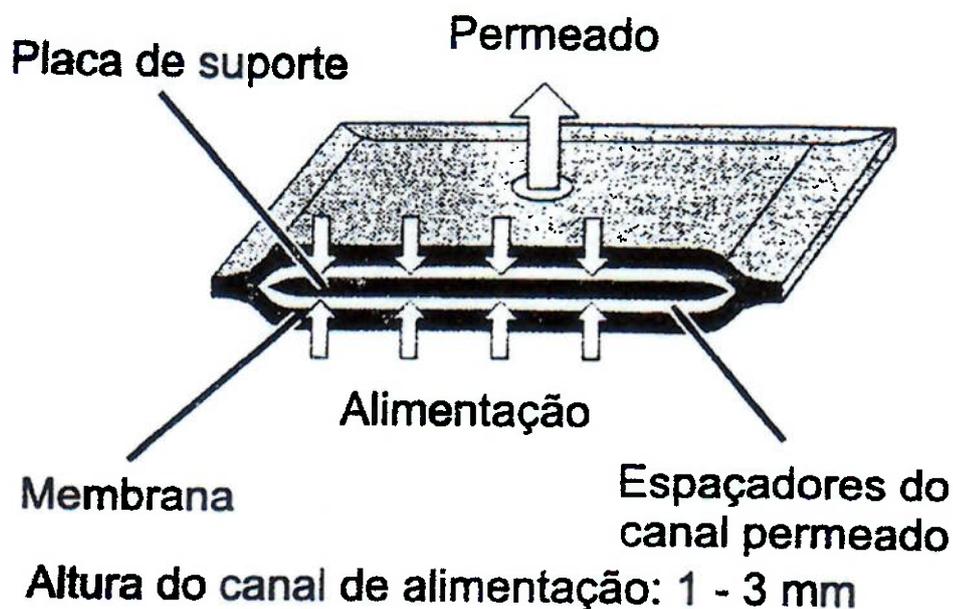
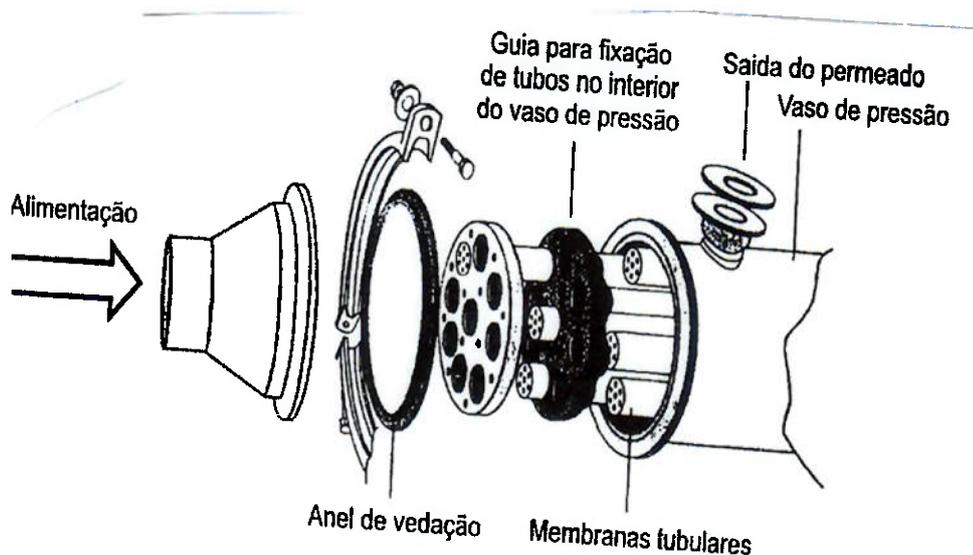


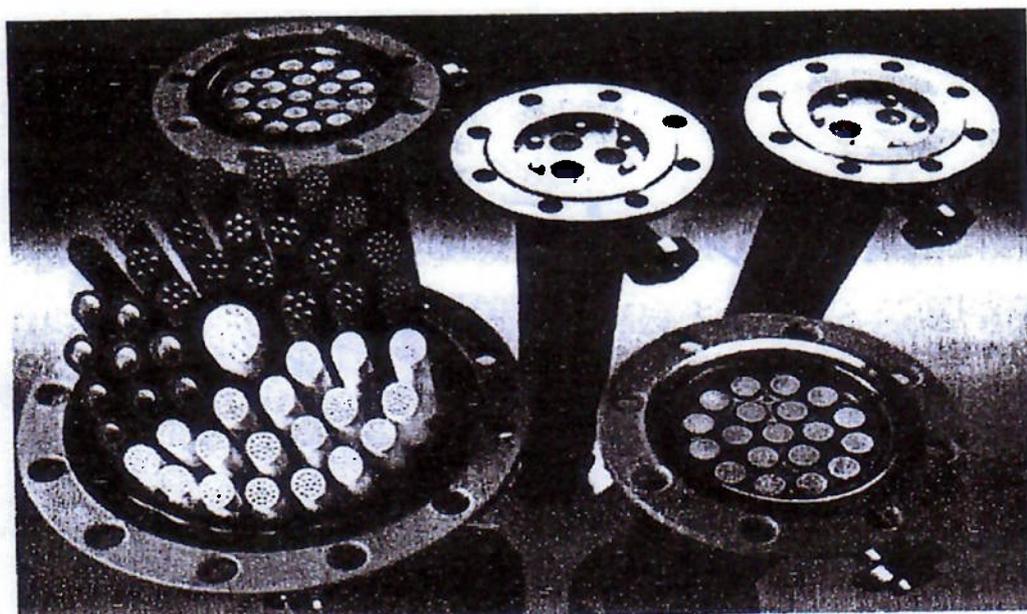
Figura 10 –Módulo com placas de membrana de ultrafiltração.<sup>3</sup>

### 2.6.2 Módulo tubular

Consiste em um tubo revestido internamente com a membrana, possuindo diâmetro interno entre 6 e 40 mm (Fig. 11). Para formar um módulo, tubos individuais ou conjuntos de blocos com tubos são empacotados no interior de cilindros de suporte. A grande desvantagem é a baixa área de membrana por volume do módulo e o grande consumo de energia.



(a)



(b)

**Figura 11** – Módulos tubulares: (a) representação esquemática do mecanismo de inserção de membranas tubulares em vasos de pressão, (b) diferentes tipos de módulos tubulares.<sup>3</sup>

### 2.6.3 Módulo espiral

Cada módulo consiste de um pacote de membranas e espaçadores enrolados em volta de um tubo coletor de permeado central e é caracterizado por altas densidades volumétricas de membranas, da ordem 700 a 1.000 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup> (Fig. 12). As membranas sintetizadas nessa dissertação têm como intuito compor futuramente módulos espirais.

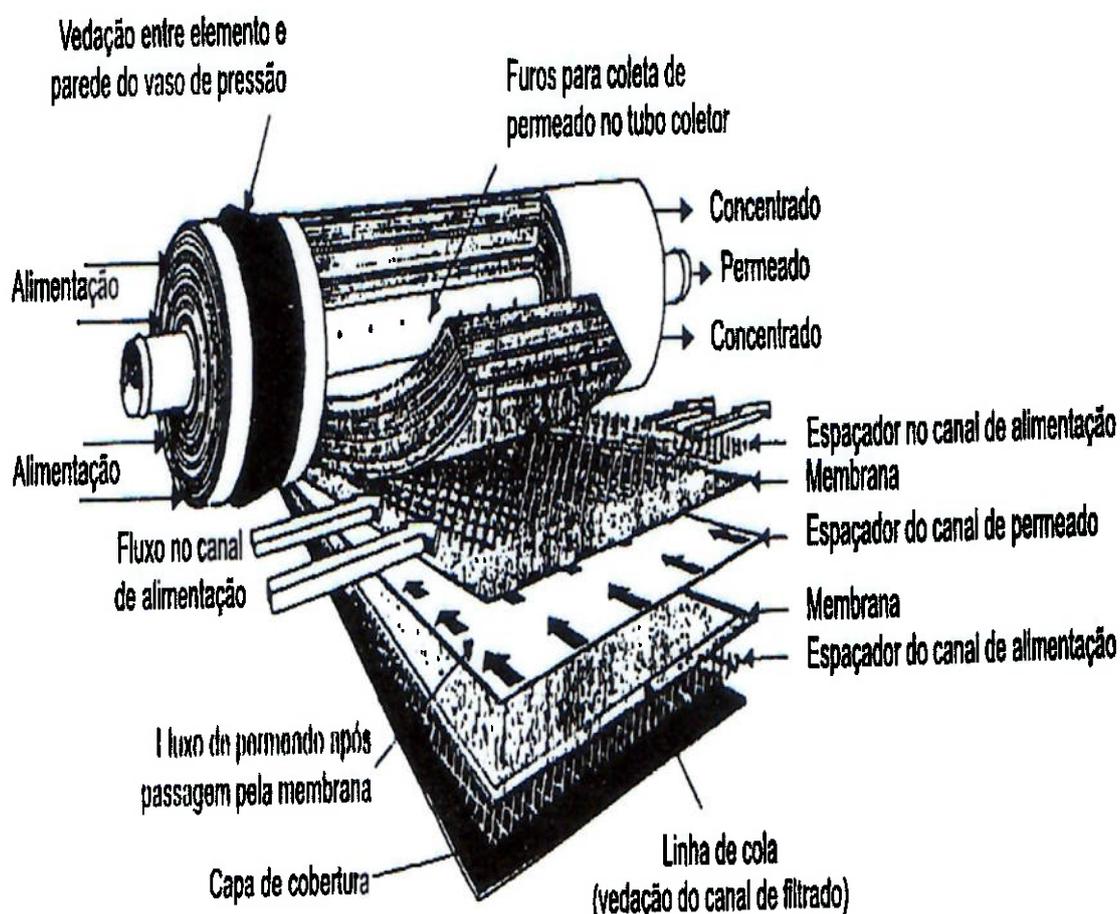
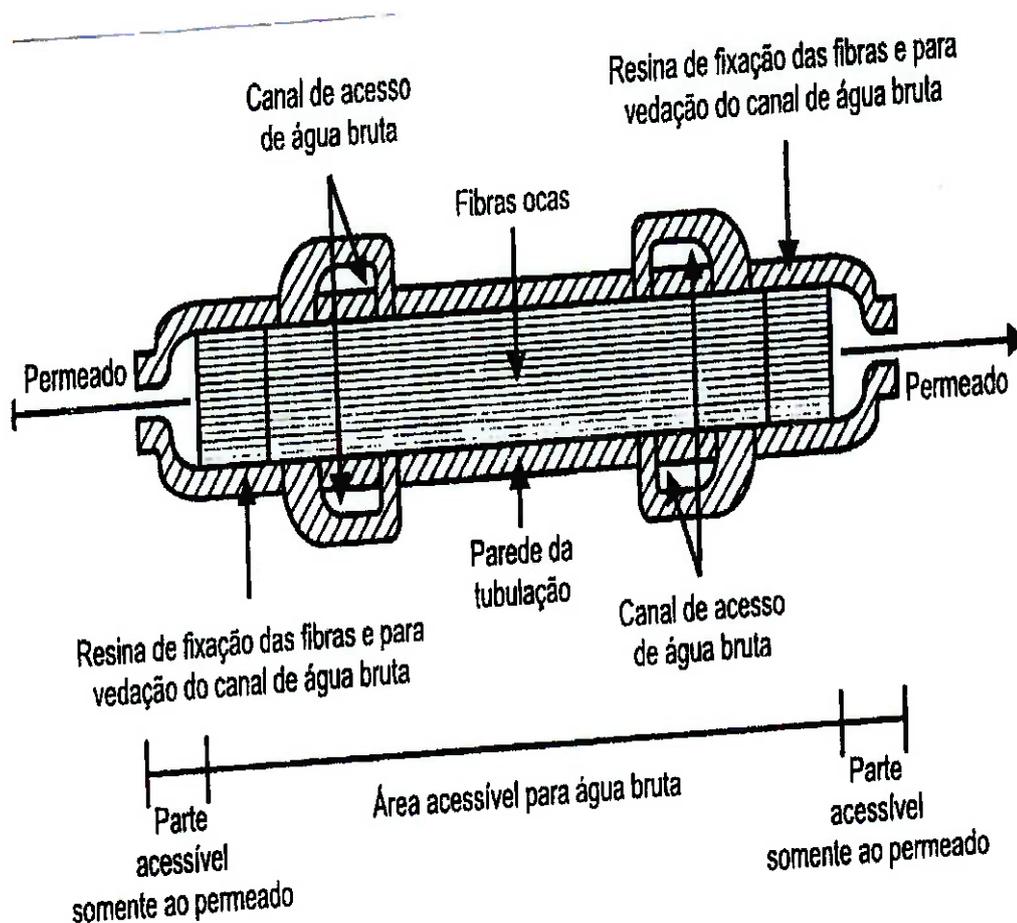


Figura 12 – Módulo espiral.<sup>3</sup>

#### 2.6.4 Módulo com fibras ocas

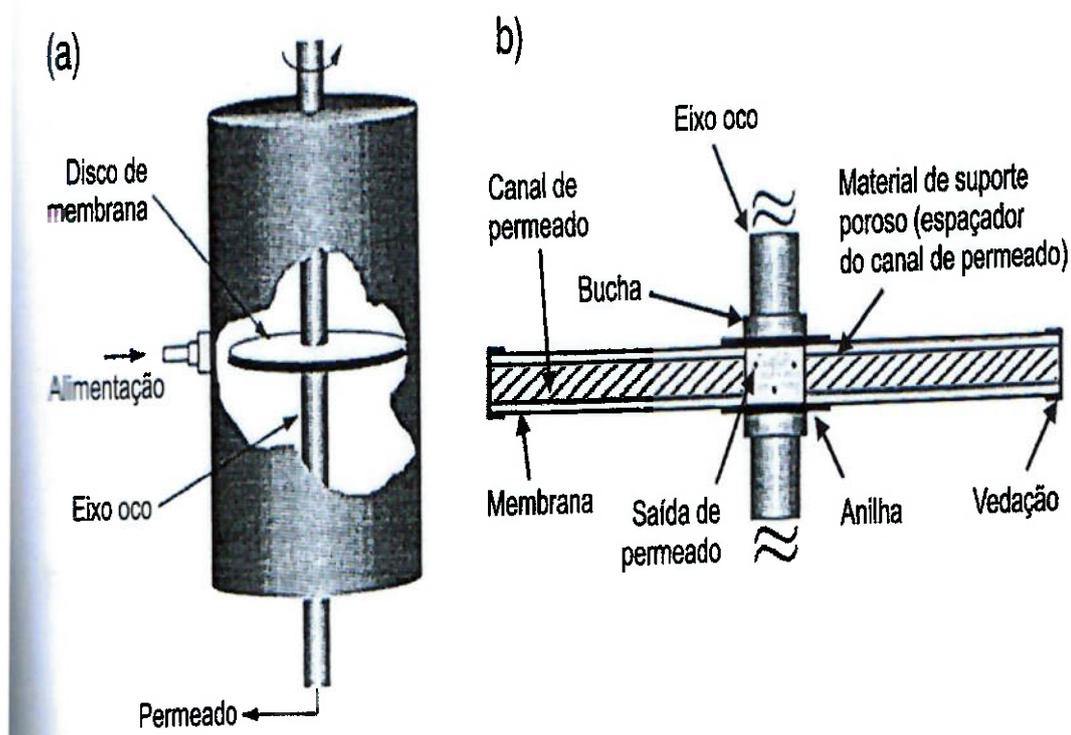
O número de fibras por módulo pode variar de várias centenas a 22.500, sendo que essas são fixadas nas duas extremidades de um tubo por meio de resina que também serve para vedação e separação dos compartimentos (Fig. 13).



**Figura 13** – Corte transversal do módulo de fibras ocas de sistemas de microfiltração da firma Usfmemcor.<sup>3</sup>

### 2.6.5 Módulo com discos rotatórios

Neste módulo, as membranas são fixadas em placas redondas montadas sobre um eixo giratório (Fig. 14). O movimento giratório remove continuamente a camada de material retida na superfície das membranas. O alto consumo de energia e a dificuldade do aumento de escala restringem a aplicação desses sistemas a unidades de pequeno porte.<sup>3</sup>

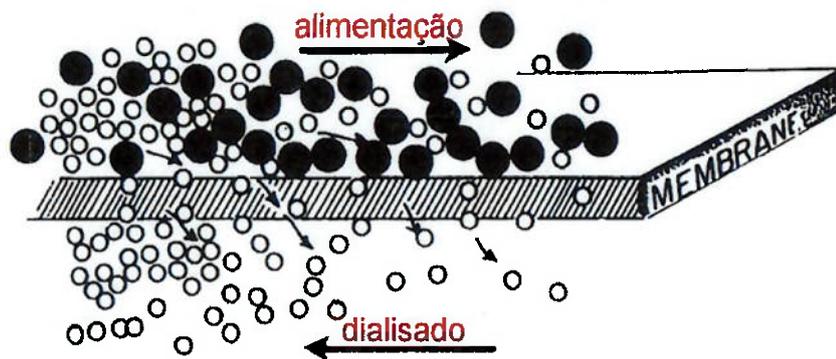


**Figura 14** – Módulo com discos rotatórios: (a) módulo completo, (b) detalhe da montagem do disco de membrana.<sup>3</sup>

## 2.7 Processos de separação por membranas

### 2.7.1 Diálise

A **diálise** é um processo de separação baseado na difusão que utiliza uma membrana **semipermeável** para separar espécies em virtude de suas diferentes mobilidades na membrana. Uma solução, contendo os solutos a serem separados, flui de um lado da membrana enquanto um jato de solvente, o dialisado, flui pela outra direção (Fig. 15). O transporte de soluto através da membrana ocorre pela difusão dirigida em resposta à diferença de potencial químico entre as duas interfaces solução- membrana.



**Figura 15-** Representação esquemática da diálise. Espécies pequenas, altamente móveis (o) difundem através da membrana, da solução a ser separada ao dialisado, enquanto moléculas maiores (●), que são relativamente impermeáveis à membrana, se mantêm na solução inicial.<sup>41</sup>

A transferência relativa de dois solutos através de uma membrana de diálise é função de suas difusividades na membrana e suas forças dirigentes. As separações serão eficientes somente para espécies que diferirem significativamente no coeficiente de difusão. Os coeficientes de difusão são uma função pouco relacionada ao tamanho molecular, a diálise está limitada a separar espécies que diferem significativamente em tamanho molecular. Além dessa limitação, a diálise é uma técnica útil somente quando os solutos a serem separados estão presentes em alta concentração. Isto é porque o fluxo do soluto na diálise está diretamente dependente do gradiente de concentração da transmembrana, uma propriedade intrínseca da solução a ser separada e do dialisado. Então, se o gradiente de concentração da transmembrana é baixo, pode-se aumentar a eficiência de separação com o aumento da área da membrana, que pode comprometer a economia do processo. Devido a essas considerações, a diálise é caracterizada por baixas velocidades de fluxo em comparação com outras membranas. Contudo, a diálise é vantajosa em separações cujos componentes seriam sensíveis à degradação mecânica por altas pressões (como na osmose reversa e ultrafiltração).

A maior aplicação da diálise, atualmente, é a hemodiálise, em que produtos metabólicos de pequena massa molecular são removidos do sangue do paciente por uma membrana que é impermeável às proteínas do sangue.

Na indústria, a maior aplicação da diálise encontra-se na dessalinização de líquidos, trocas salinas, desalcoolização de líquidos e na remoção de produtos reativos de baixos pesos moleculares em soluções protéicas.

### **2.7.2 Eletrodiálise**

Na eletrodiálise, os eletrólitos são transferidos entre as soluções e membranas com uma força elétrica dirigente. A eletrodiálise é usada para mudar a concentração ou composição de soluções, ou ambos. O processo, geralmente, envolve múltiplos compartimentos finos de soluções separados por membranas que permite a passagem de cátions ou ânions e bloqueia a passagem de íons de cargas opostas. Como em qualquer processo de membrana, as membranas seletivas são importantes na eletrodiálise, sendo que, neste caso, utilizam-se membranas de troca de carga.

Estas membranas são, geralmente, feitas por cadeias poliméricas que possuem grupos carregados quimicamente ligados a elas. Íons de cargas opostas a dos grupos carregados conseguem permear a membrana; assim, uma membrana com grupos negativamente carregados é uma membrana de troca catiônica e, portanto, uma membrana com grupos positivamente carregados é uma membrana de troca aniônica.

Na eletrodiálise, membranas de troca catiônica são alternadas com membranas de troca aniônica para formar finos compartimentos de solução (espessura entre 0,5 a 1,0 mm). Todas as membranas estão reunidas e mantidas entre dois eletrodos para formar a aparelhagem de eletrodiálise (Fig. 16). A solução a ser tratada é circulada entre os compartimentos de solução. Com a aplicação de um potencial elétrico “dc” aos eletrodos, todos os cátions são transferidos ao catodo (eletrodo negativo) e todos os ânions se movem para o anodo (eletrodo positivo). Os íons nos compartimentos pares podem ser transferidos através da primeira membrana encontrada (cátions através de membrana de troca catiônica e ânions através de membrana de troca aniônica), mas eles são bloqueados pela próxima membrana que encontrarem. Os

íons nos compartimentos ímpares são bloqueados em todas as direções. Os íons são removidos da solução circulante através dos compartimentos pares e transferidos para outra série de compartimentos (ímpares). A concentração de íons se dá na segunda solução, enquanto que a água dessalinizada é a primeira solução.

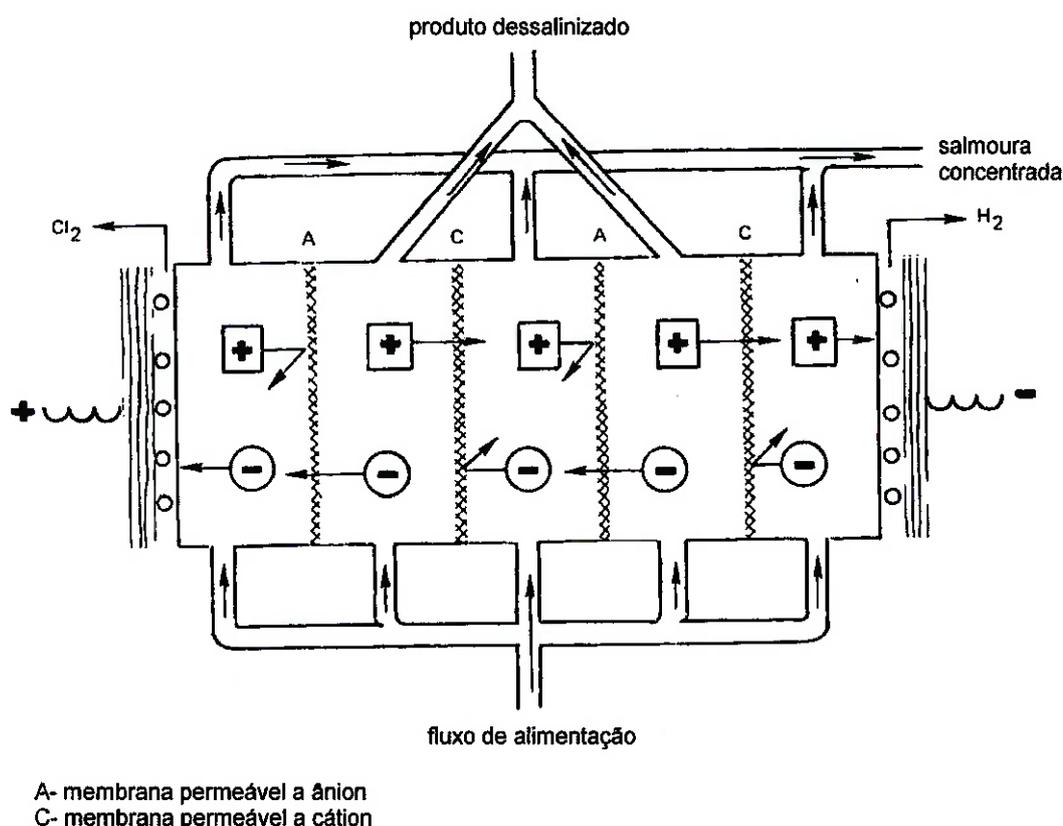


Figura 16 - Representação simplificada do processo de eletrodialise.<sup>41</sup>

Além de a eletrodialise ser empregada largamente na dessalinização, mais recentemente, este processo tem sido empregado na indústria alimentícia, como por exemplo, a remoção de ácido tartárico do vinho. É necessário evitar a formação de tártaro cristalino no vinho e o ácido tartárico deve ser, portanto, reduzido a um valor que não exceda o limite de solubilidade, assim, este processo é de grande importância.<sup>41</sup> Como aplicação da eletrodialise, pode-se também mencionar a remoção de ácidos de sucos de frutas, concentração de sal na água para a produção

de sal e tratamento de efluentes de processos de galvanização, como também outros efluentes industriais.<sup>27</sup>

### 2.7.3 Osmose reversa

A osmose reversa foi o primeiro processo de separação baseado em membranas a ser amplamente comercializado. Este consiste na separação líquido-líquido utilizando uma membrana densa, semipermeável, altamente permeável à água e muito impermeável a microrganismos, colóides, sais dissolvidos e compostos orgânicos. É apresentado um esquema do processo (Fig. 17).

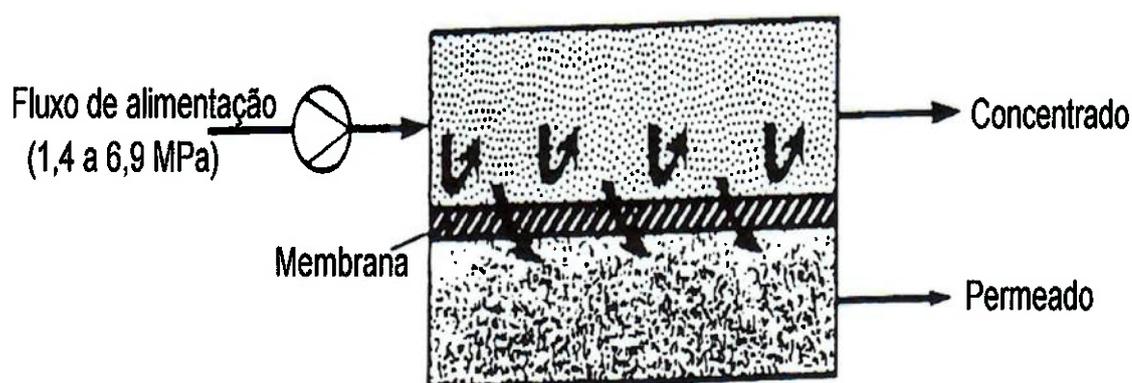


Figura 17- Esquema do processo de osmose reversa.<sup>40</sup>

Uma solução pressurizada é passada sobre uma das superfícies da membrana, através da qual há um fluxo de água “pura” da solução mais concentrada para a mais diluída. Tal fluxo se mantém até consideravelmente a pressão osmótica da solução se iguale à pressão aplicada. Mantendo-se outras variáveis constantes, o fluxo de água é proporcional à pressão líquida.<sup>40</sup>

A osmose reversa é a tecnologia que permite produzir água potável, a partir de águas marinhas, com o menor consumo de energia. A dessalinização da água do mar é a aplicação de grande porte das membranas, onde são utilizadas as maiores pressões de

operação, na faixa de 5 a 7 MPa. Isso ocorre porque, na prática, a pressão de operação deve superar, a resistência osmótica e a resistência da membrana.

O grande aumento da capacidade instalada ocorrido em anos recentes reduziu muito o custo de elementos da membrana. As principais linhas de aprimoramento da tecnologia que estão sendo estudadas, atualmente, são:

- redução do consumo de energia - conseguida pelo aumento da capacidade instalada por arranjo de membranas, que permitiu uma melhor otimização hidráulica da planta e, pelo aumento da eficiência energética de bombeamento;
- melhoramento da economia do processo através da otimização das plantas – através da melhoria da qualidade do pré-tratamento e a operação da planta com rendimentos e fluxos mais elevados;
- desenvolvimento de novas membranas com maior resistência a formação de biofilme – polímeros com alta resistência ao cloro permitem usar sistemas de dessalinização com injeção contínua de cloro, mantendo níveis de cloro residual entre 1 e 2 mg/L, ou com injeção intermitente de cloro a dosagens mais elevadas. Esses dois modos de operação reduzem a formação de biofilmes nas membranas, e com isto, a frequência de limpeza química; resultando em um aumento da vida útil dos elementos.<sup>42</sup>

#### 2.7.4 Microfiltração

Uma membrana de microfiltração é geralmente porosa o suficiente para passar moléculas em uma solução verdadeira mesmo quando estas são muito grandes, sendo utilizada, portanto, para esterilização, pois tem capacidade de reter a menor bactéria conhecida, *Pseudomonas diminuta*.<sup>40</sup> Este tipo de membrana objetiva a separação de micropartículas com diâmetros de aproximadamente 0,03 a 10  $\mu\text{m}$ . Este método de separação por membranas utiliza pressões de 1 a 5 MPa durante sua operação.<sup>43</sup>

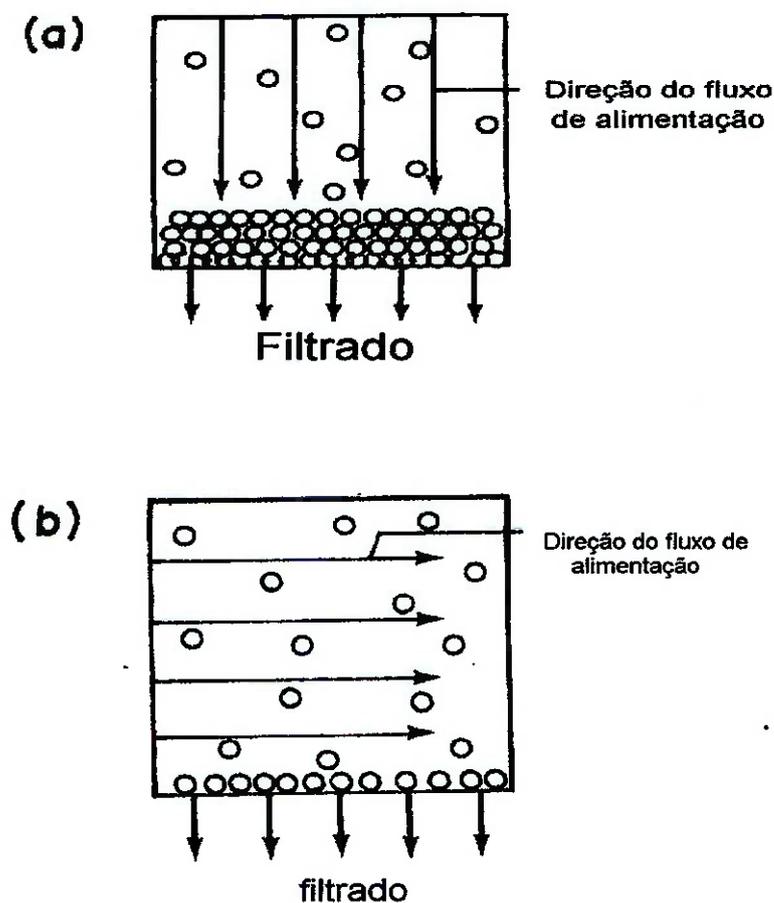
Há diversas características essenciais à eficiência das membranas para microfiltração. São elas: (1) a uniformidade de tamanho dos poros, (2) a densidade de poros e (3) a espessura da camada ativa, isto é, a camada na qual os poros apresentam seu menor diâmetro. O efeito desses parâmetros sobre o fluxo através da membrana pode ser observado pela Lei de Poiseuille (eq.1):

$$Q/A = \pi \Delta p / 8 \mu \delta \sum n_i d_i^4 \quad (1)$$

onde  $Q/A$  é o fluxo volumétrico por unidade de área da membrana,  $\Delta p$  é a queda de pressão através da membrana,  $\mu$  é a viscosidade da solução,  $\delta$  é a espessura da camada ativa de poro e  $d_i$  é o diâmetro dos poros individuais em unidades de área de  $A$ .

A importância da uniformidade de tamanho dos poros é evidente, visto que a membrana não retém seguramente nada menor que o maior poro, o qual determina sua classificação. Os poros menores contribuem muito pouco para o fluxo.<sup>44</sup>

Uma distinção deve ser feita entre a microfiltração convencional e a tangencial (Fig. 18), dependendo da hidrodinâmica do fluxo de alimentação. A filtração convencional só é apropriada para suspensões com conteúdo sólido muito baixo, como é o caso das filtrações esterilizantes das indústrias de bebidas e farmacêutica. A filtração tangencial, por outro lado, pode ser utilizada para concentrações muito maiores de partículas sólidas, visto que os depósitos formados sobre a membrana são levados pelo fluxo paralelo a ela.<sup>27</sup>



**Figura 18** – (a) microfiltração convencional (baixa concentração), (b) filtração tangencial (concentrações mais elevadas).<sup>27</sup>

A potabilização da água é, potencialmente, a maior aplicação da microfiltração. O tratamento de água convencional pode incluir coagulação, floculação, sedimentação, filtração e desinfecção, geralmente feita com cloro. Todas estas etapas podem ser substituídas pela microfiltração, reduzindo, até mesmo, a área necessária para implantação de uma estação de tratamento de água. A microfiltração é especialmente benéfica por remover microrganismos que podem causar danos à saúde. O regulamento americano de 1989 sobre Tratamento de Águas Superficiais exige uma eficiente redução de *Giardia muris*, de cistos *Cryptosporidium parvum* e de vírus entéricos. Os últimos são resistentes aos desinfetantes tradicionais como o cloro e o ozônio. A microfiltração pode satisfazer esses padrões e ao mesmo tempo evitar a formação de subprodutos da desinfecção.<sup>25</sup>

### 2.7.5 Ultrafiltração

A ultrafiltração é um processo de membrana capaz de separar moléculas em solução com base em seu tamanho. Uma membrana de ultrafiltração atua como uma barreira seletiva. Ela retém espécies com pesos moleculares maiores que alguns milhares de Daltons (sendo que 1 Dalton corresponde a  $1,6605402 \cdot 10^{-27}$  kg), que são os microsolutos, enquanto permite a livre passagem de moléculas pequenas que constituem os microsolutos e solventes. A separação é obtida através da concentração das moléculas maiores presentes na alimentação em um lado da membrana, ao passo que o solvente e os microsolutos são removidos conforme atravessam a membrana. O processo de ultrafiltração se encontra ilustrado na Figura 19. A diferença deste processo com a microfiltração, é que, neste caso, além dos materiais removidos na microfiltração, materiais coloidais e todos os vírus presentes na água também são passíveis de remoção.<sup>40</sup>

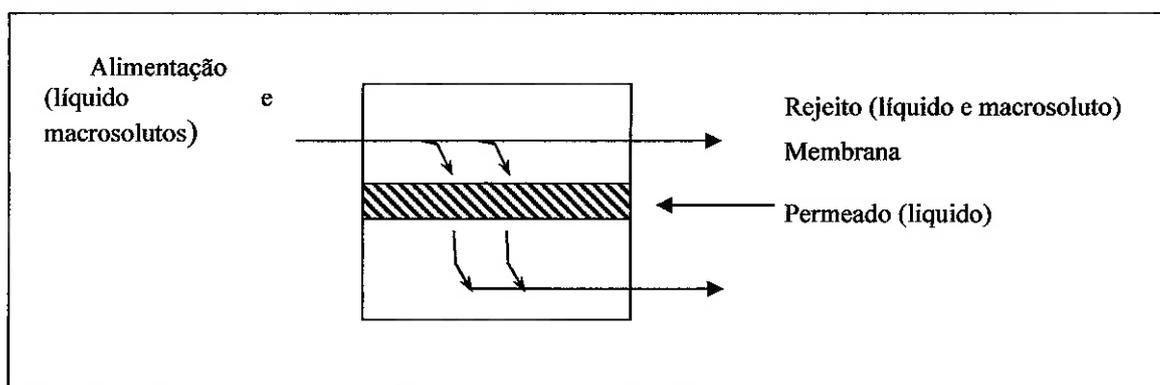


Figura 19 – Diagrama esquemático do processo de ultrafiltração.<sup>40</sup>

Este processo tem demonstrado ser uma técnica economicamente viável na remoção de cor de efluentes que utilizaram cal. Membranas ultrafiltrantes resistentes a álcalis e a temperaturas elevadas têm apresentado alta capacidade de filtração e remoção efetiva de cor dos efluentes.

As demandas bioquímica e química de oxigênio (DBO e DQO) podem ser reduzidas consideravelmente tratando-se apenas o efluente do primeiro estágio afealino, pois

este contém 70% da cor e a maior parte da DBO e da DQO. O total de sólidos é normalmente cerca de 0.7% e o líquido é concentrado de 20 a 50 vezes com a ultrafiltração. Mesmo se apenas 50% do total de sólido é retido no concentrado, 90 a 95% da cor é retida. Também são retidos no mínimo 50% da DBO e até mais da DQO.

### 2.7.6 Pervaporação

A pervaporação é um novo processo de membrana utilizado para separar os componentes de uma mistura líquida por meio da vaporização parcial da mesma através de uma membrana seletiva não porosa (Fig. 20). A mistura flui ao longo de um dos lados da membrana e uma fração dela (o “permeado”) é liberada, no estado gasoso, no outro lado da membrana, o qual é mantido sob vácuo através de bombeamento contínuo com uma corrente de gás carregador. O permeado é, então, coletado no estado líquido após sua condensação, sendo esse líquido rico no componente mais “rápido” da mistura. A outra fração da mistura, que não permeia a membrana, fica retida.

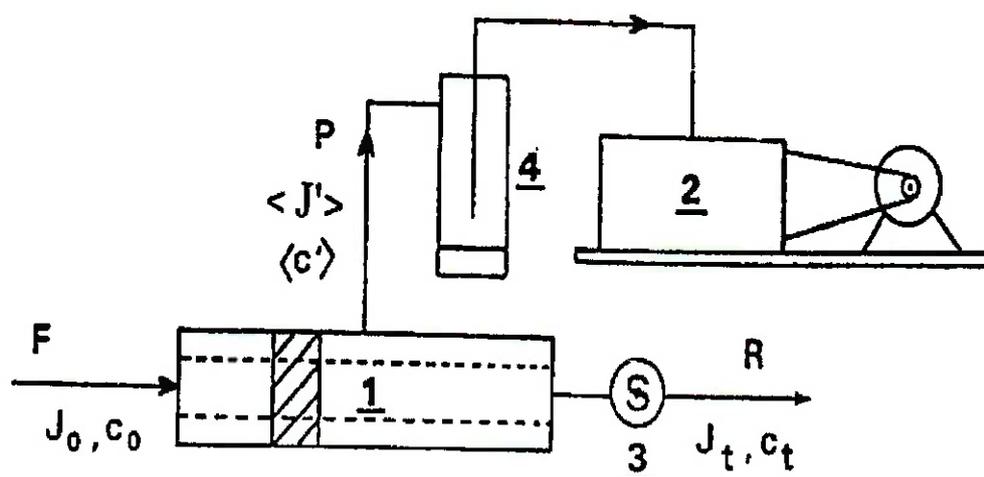


Figura 20 – pervaporação em fluxo contínuo. 1) tubo permeável; 2) bomba de vácuo; 3) bomba circulante; 4) condensador; F) fluido original; P) permeado; R) fração retida;  $J_0$ ) fluxo de entrada;  $J_t$ ) fluxo de saída;  $J'$ ) fluxo de permeado;  $\langle \rangle$  valor médio.<sup>45</sup>

O transporte de massa através da membrana envolve três etapas sucessivas:

- 1) partição dos componentes entre a mistura líquida e a camada superficial da membrana em contato com o líquido;
- 2) difusão dos componentes dessa camada superficial através da membrana;
- 3) desorção desses componentes a partir da superfície oposta da membrana; tal processo é obviamente muito mais complexo que uma simples vaporização e portanto a composição do permeado é bem diferente da do vapor em contato direto com a mistura original após o estabelecimento do equilíbrio líquido-vapor.

O uso de membranas obtidas a partir de materiais poliméricos adequados geralmente permite a separação de uma série de misturas azeotrópicas binárias.

Devido à sua alta seletividade na separação de misturas líquidas que não podem ser processadas eficientemente através da destilação convencional, a pervaporação é uma alternativa muito útil à mesma, além de ser um concorrente em potencial para processos que apresentam elevado consumo de energia, tais como a destilação a vácuo e a extração.

O transporte de massa através de uma membrana polimérica densa é um processo um tanto lento e, portanto, a pervaporação não é uma técnica de separação completa por si própria, visto que os pervaporadores não podem ser montados em cascata com os pratos de uma coluna de destilação. A pervaporação é geralmente utilizada apenas como complemento à destilação quando a mesma é ineficiente, como por exemplo, na passagem pelo ponto azeotrópico de uma determinada mistura binária.

A maior aplicação deste processo é a desidratação de misturas azeótropicas líquidas água-composto orgânico, não somente na produção de etanol puro, mas também, no refino de outros solventes orgânicos tais como, isopropanol, ésteres, éteres e cetonas. Pensa-se, atualmente, em inserir a pervaporação em processos químicos relacionados

a reações que geram água para uma remoção contínua de água, deslocando o equilíbrio na direção dos produtos.<sup>45</sup>

### **2.7.7 Permeação de gases**

As membranas poliméricas densas e membranas de carbono ultra porosas podem favorecer a passagem de um componente em uma mistura de gases, sendo assim capazes de separar um grande número de pares gasosos.

Acredita-se que as membranas ultra porosas possuem uma rede de canais tortuosos, porém contínuos, conectando as duas faces da mesma. As membranas densas não apresentam canais contínuos, mas baseiam-se no movimento de agitação térmica de segmentos em cadeia constituídos pela matriz polimérica, que leva à formação de aberturas transientes através das quais ocorre a difusão. Os “penetrantes” neste caso executam “saltos” aleatórios, mas como sua concentração é muito maior em uma das faces da membrana, o fluxo acaba sendo direcionado para a outra face.

Variando-se a natureza química do polímero é possível mudar a distribuição de tamanho das aberturas que se formam aleatoriamente e assim retardar o movimento de uma espécie e favorecer o de outra. Este é o chamado mecanismo de seleção por mobilidade. Tal efeito é geralmente obtido com o uso de materiais não cristalinos, conhecidos como polímeros vítreos, que são na realidade análogos orgânicos dos vidros inorgânicos comuns.

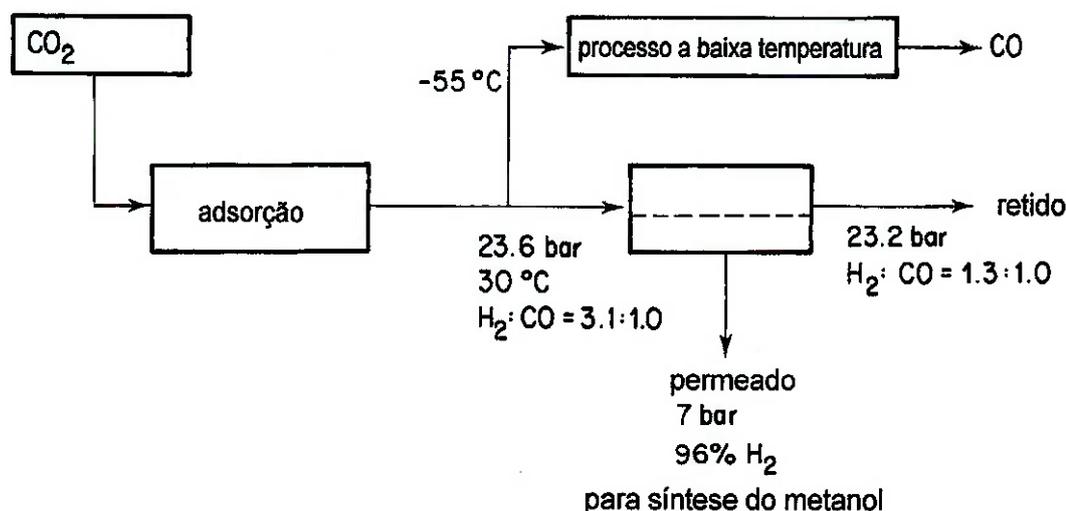
A seleção por mobilidade, contudo, não é o único fator determinante na operação da membrana. A seletividade não é determinada apenas pela frequência relativa de “saltos” das moléculas A e B, mas também pela concentração relativa das espécies disponíveis para o “salto”. Esta é a chamada seleção por solubilidade. A seletividade global de uma membrana, portanto, é um produto da seleção por mobilidade e por solubilidade da membrana. Efeitos sutis decorrentes de interações entre os gases e o

material que constitui a membrana também são observados algumas vezes, mas tendem a ser pequenos e podem ser ignorados na maioria dos casos.

Outro fator que afeta significativamente a seletividade é a temperatura de operação. A elevação da mesma pode levar a um aumento considerável no movimento segmentado do polímero, causando um aumento exponencial nas taxas de difusão molecular. No entanto, as temperaturas elevadas também tendem a gerar aberturas maiores e menos seletivas (quanto ao tamanho) na matriz polimérica, além de reduzir a seletividade dos penetrantes. Tais mudanças resultam geralmente em maior permeabilidade, porém menor seletividade.

A permeabilidade é produto da difusividade e da solubilidade, e caracteriza a habilidade de um penetrante em atravessar uma membrana de determinada espessura e sob uma dada força motriz (diferença de pressão). Na prática, é preciso geralmente aceitar seletividades menores para que se obtenham produtividades maiores através do aumento de temperatura de operação.<sup>40</sup>

Através deste método, realiza-se o preparo de misturas gasosas CO-H<sub>2</sub>. A indústria química requer esta mistura gasosa em diferentes proporções. A permeação de gases pode ser usada para ajustar esta composição (Fig. 21) em vez de usar processos convencionais tais como condensação parcial de CO a baixas temperaturas. O gás que alimenta o sistema com uma proporção molar de H<sub>2</sub>/CO de 3,1: 1,0 é produzido no processo de reforma de vapor. Porém, a produção do ácido acético requer CO puro e de proporção molar de H<sub>2</sub>/CO de 1,3: 1,0 para uma síntese oxo.



**Figura 21**– Preparo de misturas de CO/H<sub>2</sub>. De acordo com o fabricante da membrana, a permeabilidade decresceu aproximadamente 10% em um período de operação de três anos.<sup>27</sup>

A permeação de gases pode ser operada com relação a variação de dois fatores: a área superficial da membrana e a pressão de operação, para produção do gás retido para a síntese oxo e o permeado para a síntese de metanol. O CO puro produzido em processos de baixas temperaturas pode ser utilizado exclusivamente para a síntese do ácido acético.<sup>33</sup>

### 2.7.8 Transporte facilitado

O transporte facilitado consiste no emprego de dois líquidos homogêneos, completamente miscíveis, que podem ser referidos como uma solução doadora (F), e uma solução aceptora (R), que são espacialmente separadas por um terceiro líquido, imiscível e praticamente insolúvel – a fase membrana (S) (Fig. 22). Com poucas exceções, F e R são soluções aquosas. Devido às condições termodinâmicas favoráveis criadas na interface entre a solução doadora F e a membrana orgânica S, alguns componentes são extraídos da solução doadora e transportados pela membrana líquida. Simultaneamente, em uma segunda interface (S/R), condições são criadas, que favorecem o transporte reverso, a extração dos componentes

mencionados acima da membrana líquida e seu acúmulo ocorrem na solução aceptora R.<sup>45</sup>

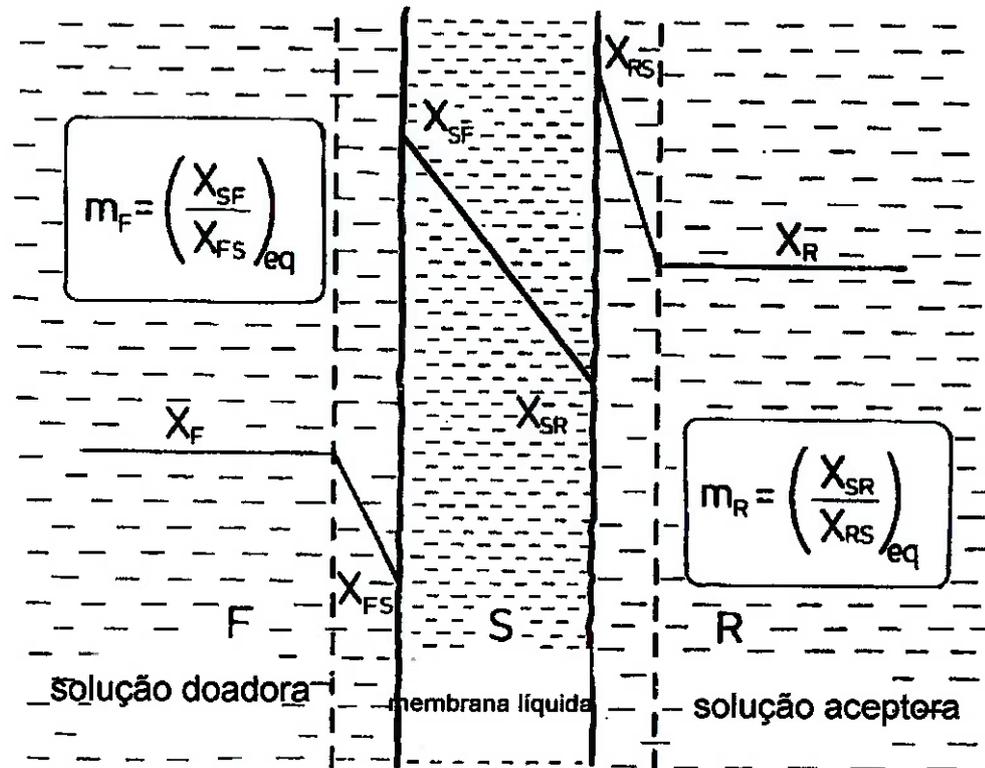
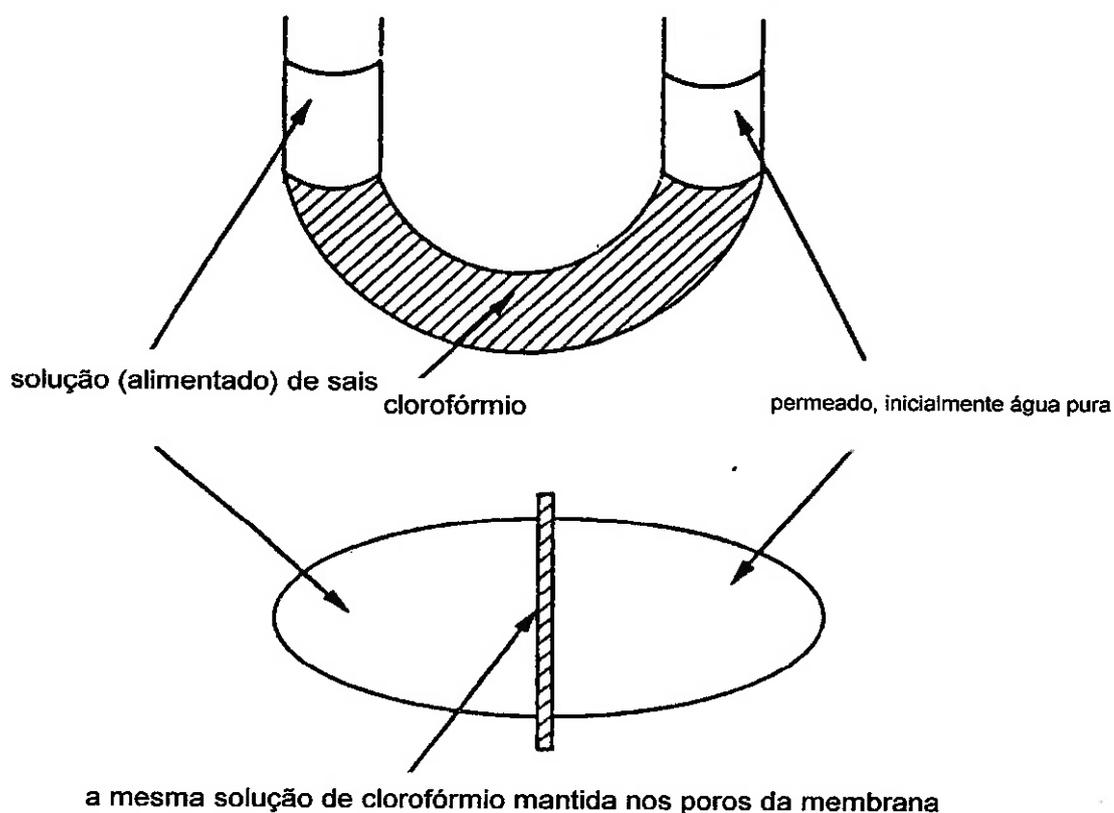


Figura 22- Representação do transporte facilitado.<sup>45</sup>

Outra definição ao transporte facilitado também pode ser atribuída, como sendo uma forma de extração realizada com membrana. Este processo possui quatro características que o distingue de outros processos de separação por membrana: altamente seletivo; é capaz de atingir um fluxo máximo em concentrações altas e diferentes; pode, freqüentemente, concentrar, bem como, separar um dado soluto. A segunda e a terceira características são as evidências principais de que o transporte facilitado está ocorrendo (Fig. 23).



**Figura 23-** Esquema do transporte facilitado como extração. O sistema de extração (1) mimetiza a difusão facilitada na membrana (2).<sup>40</sup>

O tubo em U do primeiro esquema (Fig. 23) contém duas soluções aquosas separadas por uma solução densa de clorofórmio. A solução aquosa a esquerda contém uma mistura de cloreto de metais alcalinos e a solução a direita é composta de água. A solução de clorofórmio contém um poliéter macrocíclico, que é um aditivo designado por um “carregador móvel”. Com o tempo, os sais, à esquerda no tubo, dissolvem-se no clorofórmio e difundem na solução da direita. Esta dissolução é “facilitada” pelo carregador móvel.

O processo do primeiro esquema (Fig. 23) é uma extração. A redução de extração para transporte facilitado é possível pela redução da fase contendo clorofórmio em uma camada fina, de espessura de 30  $\mu\text{m}$ , como esboçado no segundo esquema (Fig.

23). Esta camada fina é estabilizada por forças capilares dentro dos poros de uma membrana polimérica hidrofóbica microporosa. O cloreto de potássio é seletivamente extraído do lado esquerdo da solução pela membrana para a solução aquosa.

Esse processo de separação ainda será desenvolvido visando aplicações em separações de metais, sendo planejada para a extração de cobre e urânio e também, na área de materiais supercondutores, com a separação de terras raras para a manufatura destes materiais.<sup>39</sup> Além disso, podem-se apresentar outros exemplos pertinentes ao campo médico e biotecnológico, a extração do colesterol – principal causa da arteriosclerose – de sangue pelo transporte facilitado.<sup>45</sup>

### **3 MATERIAIS E MÉTODOS**

#### **3.1 Materiais**

Foram utilizadas as polissulfonas, das marcas Udel® P-1700 e Udel® P-3500, na forma de grânulos, gentilmente fornecidas pela Solvay Indupa do Brasil. A resina Udel® P-1700 foi, posteriormente, moída em operação criogênica para facilitar o processo de solubilização em NMP, enquanto que a resina Udel® P-3500 foi solubilizada à 60 °C. O solvente NMP foi comprado da Arino's Química Ltda. Como não-solvente para o banho de coagulação, utilizou-se água destilada.

#### **3.2 Síntese das membranas**

##### **3.2.1 Membranas de polissulfona Udel® P-1700**

Foram preparadas soluções de 8 a 17% , de 20 a 25% e 30% em massa de PSf Udel® P-1700 em NMP. Cada uma destas soluções foi espalhada, manualmente, em uma placa de vidro de área conhecida, sendo esta imersa em um banho de água com temperatura definida. Para uma mesma proporção, foram feitas membranas em banhos de coagulação em três temperaturas diferentes: temperatura ambiente, 40 e 60 °C. Após a formação do filme, foi efetuada sua imersão em água destilada por 2 horas, sendo que, após uma hora, era trocada a água do banho. Por fim, sua secagem foi realizada em uma estufa com vácuo de 160 mm Hg a temperatura de 80 °C por 6 horas.

##### **3.2.2 Membranas de polissulfona Udel® P-3500**

Para este polímero, foram preparadas soluções de 25 e 30 % em massa de PSf em NMP. Seguiu-se o mesmo roteiro aplicado para as membranas de PSf Udel® P-1700.

### 3.3 Caracterização

#### 3.3.1 Cromatografia de permeação em gel (GPC)

Por cromatografia de permeação em gel (GPC) de baixa temperatura, as massas molares médias e as curvas de distribuição de massas molares das polissulfonas das marcas Udel® P-1700 e Udel® P-3500 foram determinadas. Utilizou-se um cromatógrafo com as seguintes características:

- Marca: Waters;
- Modelo:
  - Bomba: 510-9,9 mL/min/ 41 MPa (máximo);
  - Detector de índice de refração (refratômetro diferencial): 410.

As amostras foram solubilizadas em 4 mL de tetrahydrofurano (grau HPLC). Após uma hora, as mesmas foram filtradas em filtro de 0,45 µm e em seguida, foram injetadas.

Foram utilizadas as seguintes condições de análises:

- Volume de injeção: 100 µL;
- Vazão: 1 mL/min;
- Temperatura das colunas: 40 °C;
- Sensibilidade: 32;
- Fator de escala: 20;
- Colunas de Styragel – Waters: HR-3, HR-4, HR-5E (Waters).

Fez-se também uma curva de calibração relativa utilizando 12 padrões de poliestireno (PS) da Shodex Standard. Tal ensaio foi realizado no CCDM – Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais da UFSCAR/UNESP.

### **3.3.2 Densidade das soluções PSf/NMP**

As densidades das soluções de PSf Udel® P-1700 foram medidas pelo método do picnômetro.<sup>46</sup> Devido à grande viscosidade da solução composta por PSf Udel® P-3500, esta medida não foi possível, pois a solução não vertia para dentro do picnômetro.

### **3.3.2 Índice de refração das soluções PSf/NMP**

Para futura medição da espessura da membrana resultante pelo padrão de interferência gerado pela diferença no índice de refração,<sup>35</sup> mediram-se os índices de refração das soluções de concentrações variadas de PSf Udel® P-1700/NMP e PSf Udel® P-3500/NMP com o uso de um refratômetro de Abbe do Laboratório Didático de Físico-Química do Departamento de Química Fundamental (QFL) do Instituto de Química da Universidade de São Paulo (IQ - USP).

### **3.3.4 Medições reológicas das soluções PSf /NMP**

As viscosidades das diferentes soluções foram determinadas com o uso de um reômetro digital Brookfield (Modelo DV – III + CP 52) utilizando uma haste de 25 mm com geometria cônica pertencente ao LPCP - Laboratório de Prevenção e Controle da Poluição do Departamento de Engenharia Química (PQI) da Escola Politécnica da USP . Todas as medidas foram obtidas por um experimento de cisalhamento constante, a uma temperatura de 25 °C, com uma escala de taxa de cisalhamento de 0,4 a 370 s<sup>-1</sup>. As amostras eram completamente homogêneas e livres de bolhas durante os experimentos reológicos. A extrapolação das forças de cisalhamento medidas para a taxa de cisalhamento zero fornece a viscosidade absoluta. Este estudo é importante para o entendimento das relações entre estrutura e propriedade material,<sup>47</sup> já que fatores reológicos afetam a morfologia, propriedades físicas e performance de separação de membranas assimétricas.<sup>48</sup>

### 3.3.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As superfícies (ambos os lados – lado em contato com o banho de coagulação, Lado A e lado em contato com o vidro, Lado B) das membranas de polissulfona foram observadas por microscopia eletrônica de varredura LEO 440 Stereoscan (alto vácuo) do LCT – Laboratório de Caracterização Tecnológica do Departamento de Engenharia de Minas (PMI) da Escola Politécnica da USP.

A metalização da superfície a ser observada foi feita com carbono em metalizador Baltec SCD 050. A seguir, as membranas foram ancoradas em “stub” de alumínio com fita de carbono dupla face. As micrografias da amostra foram feitas sob condições de forte vácuo, com operação de 10 kV, sendo imagens de elétrons secundários (Detector SE1) com ampliações de 500, 1000 e 3000 vezes.

### 3.3.6 Porosidade

As membranas de polissulfona das marcas Udel® P-1700 e Udel® P-3500 obtidas através de soluções de diversas concentrações de polímero tiveram suas porosidades determinadas.

A massa por unidade de área e a porosidade total de cada membrana foi determinada usando uma balança analítica. A porosidade ou fração de poros,  $\varepsilon$ , foi calculada pela espessura,  $l$ , a área  $A$  e a massa  $m$  das amostras das amostras de membranas pesadas (Eq. 2):

$$\varepsilon = \frac{V_{\text{poro}}}{V_{\text{tot}}} = \frac{V_{\text{tot}} - V_{\text{pol}}}{V_{\text{tot}}} = \frac{lA - (m/\rho)_{\text{pol}}}{lA} \quad (2)$$

Na qual  $V_{\text{poro}}$  é o volume do poro,  $V_{\text{tot}}$  é o volume total da membrana,  $V_{\text{pol}}$  é o volume do polímero e  $\rho$  é a densidade do polímero.

A espessura  $l$  foi determinada pelo método dos pontos múltiplos, usando um micrômetro digital.<sup>49</sup> Já a densidade, da PSf pura foi obtida por medição da massa. Uma quantidade conhecida de polímero seco por 24 horas no vácuo a 80 °C foi submerso em água em um frasco de volume conhecido,<sup>35</sup> absorvendo uma quantidade muito pequena de água (0,5% em massa)<sup>6</sup>. Com a variação do volume da água, pode-se calcular a densidade.

### **3.3.7 Termogravimetria/ Termogravimetria derivada (TG/DTG)**

As curvas de TG/DTG foram obtidas na faixa de 25 a 900 °C em atmosfera de ar (50 mL/min). Para isso, foi utilizada uma termobalança, marca Shimadzu, modelo TGA-50, razão de aquecimento ( $\beta$ ) de 10 °C/min e massas de amostra em torno de 5 gramas usando cadinho de platina. As amostras de grânulo de PSf Udel® P-1700 e de PSf Udel® P-3500, de pó de PSf Udel® P-1700 e das membranas de ambos os polímeros foram analisadas por este método. Esta caracterização foi realizada no LATIG – Laboratório de Análise Térmica Ivo Giolito do Departamento de Química Fundamental (QFL) do IQ-USP.

### **3.3.8 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)**

Esta análise foi realizada para PSf Udel® P-1700 e Udel® P-3500 em grânulo, PSf Udel® P-1700 moída e para as membranas de ambos os tipos de PSf. As curvas de DSC foram obtidas na faixa de temperatura de 25 a 300 °C, utilizando uma célula de DSC-50, marca Shimadzu, modelo DSC-50, sob atmosfera dinâmica de nitrogênio (100 mL/min),  $\beta$  igual a 20 °C/min e massas de amostra em torno de 10 mg em cápsulas de alumínio totalmente fechadas. Para cada amostra, foram realizadas duas corridas, para garantir a acomodação e homogeneização da amostra. Esta análise também foi realizada no LATIG.

### **3.3.9 Espectroscopia Raman**

A caracterização espectroscópica da PSf Udel® P-1700 e da PSf Udel® P-3500 em forma granular, e também para as membranas de polissulfona feitas pelo primeiro

polímero foi realizada por um espectrofotômetro FT – Raman Bruker RFS 1000 pertencente ao LEM - Laboratório de Espectroscopia Molecular do Departamento QFL do IQ – USP. Os espectros FT-Raman foram obtidos com laser de Nd: YAG contínuo, radiação 1064 nm, com potência de 70 mW.

### 3.3.10 Medição do ângulo de contato

As membranas de polissulfona das marcas Udel® P-1700 e Udel® P-3500 foram caracterizadas por medições do ângulo de contato entre a água e suas superfícies. O ângulo de contato formado pela água, um indicador de hidrofiliicidade,<sup>50</sup> foi medido a 22 °C com o aparelho da marca Tantec, modelo CAM – Micro do Laboratório de Caracterização de Polímeros do IQ-USP.

Gotas de água destilada eram depositadas na superfície da membrana e era feita a medição direta do ângulo com um goniômetro. Os ângulos de contato da superfície eram, então, determinados, e os ângulos aqui reportados são resultados da média dos valores que estão dentro do desvio padrão das 10 medições realizadas.

A partir dos valores dos ângulos de contato, as energias livres de hidratação ( $\Delta G_{sw}$ ) das membranas com água podem ser obtidas, quantificando, pela equação de Young-Dupré (Eq. 4), a hidrofiliicidade relativa:

$$(1+\cos\theta)\gamma_w^{TOT} = -\Delta G_{sw} \quad (4)$$

onde  $\theta$  é o ângulo de contato entre a água e a superfície da membrana e  $\gamma_w^{TOT}$  é a tensão superficial da água, possuindo valor igual a  $73 \text{ mJ.m}^{-2}$ .<sup>50</sup>

### 3.3.11 Ensaio de resistência à tração

Cinco corpos de prova de cada amostra das membranas de Udel® P-1700 e Udel® P-3500 foram submetidos a ensaio de tração, de acordo com a norma ASTM D 882-02,<sup>51</sup> com uma Máquina Universal de ensaios mecânicos Instron do CTR – Centro de

Tecnologia de Radiações do IPEN, aplicando-se uma velocidade de travessão de 5,00 mm/min. As membranas ensaiadas estão listadas na Tabela IV.

**Tabela IV** – Membranas, submetidas a ensaio de tração, originadas pelas seguintes condições.

<b>Membrana</b>	<b>Solução PSf/NMP (%)</b>	<b>Temperatura do banho de coagulação (°C)</b>
1	20 Udel® P-1700	60
2	24 Udel® P-1700	Ambiente
3	24 Udel® P-1700	40
4	24 Udel® P-1700	60
5	25 Udel® P-1700	60
6	25 Udel® P-3500	60
7	30 Udel® P-1700	60
8	30 Udel® P-3500	60

## 4 RESULTADOS

### 4.1 Cromatografia de permeação em gel (GPC)

Na figura 24, a curva de calibração para PS é apresentada.

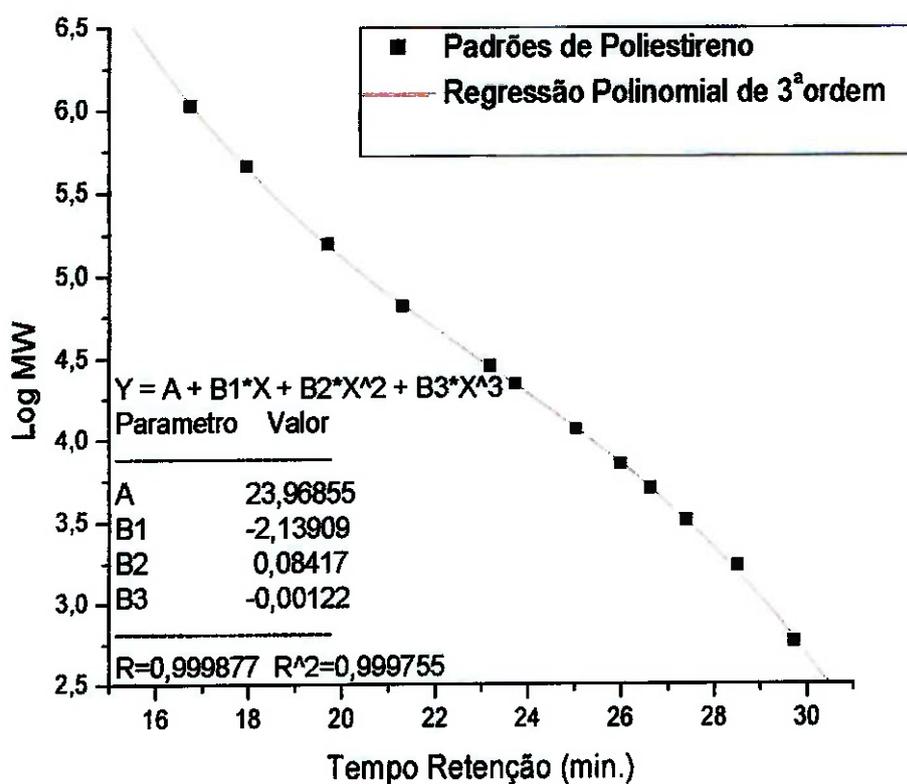


Figura 24 – Curva de calibração para PS da Shodex Standard.

A tabela V apresenta os resultados para as polissulfonas Udel® P-1700 e Udel® P-3500.

Tabela V – Resultados obtidos por GPC para as PSf Udel® P-1700 e Udel® P-3500

Polissulfona	Mn*	Mp*	Mw*	Polidispersão
Udel® P-1700	41590	56125	62973	1,514134
Udel® P-3500	44837	64260	71526	1,595264

As figuras 25 e 26 apresentam a curva de Distribuição de Massa Molar (DPM) de ambas polissulfonas e a figura 27 mostra a sobreposição das duas curvas.

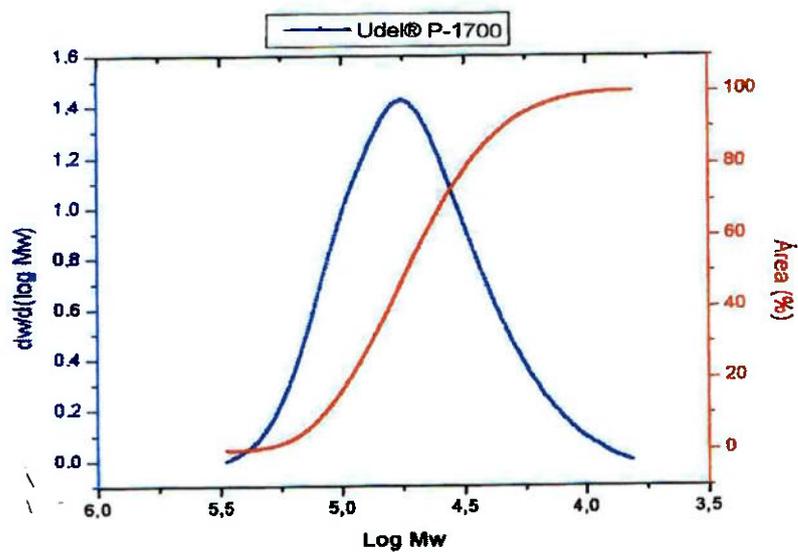


Figura 25 – Curva de DPM da amostra Udel® P-1700.

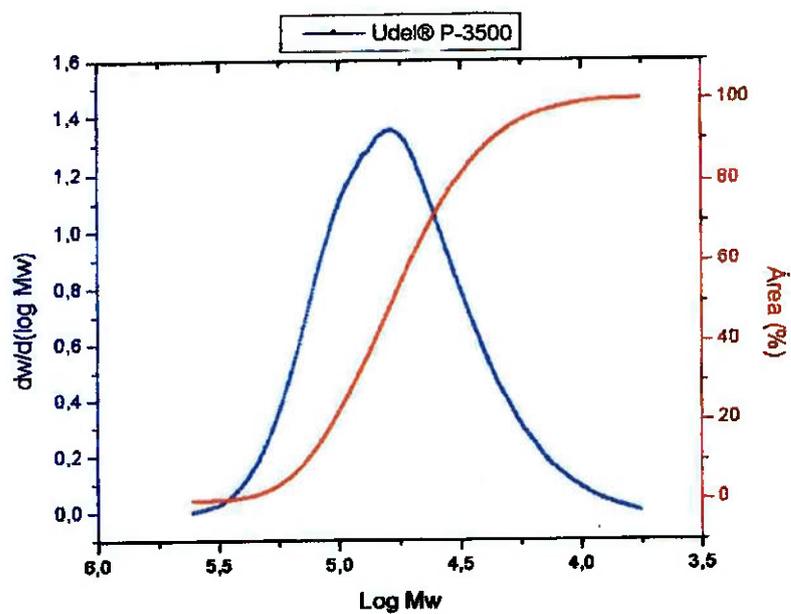
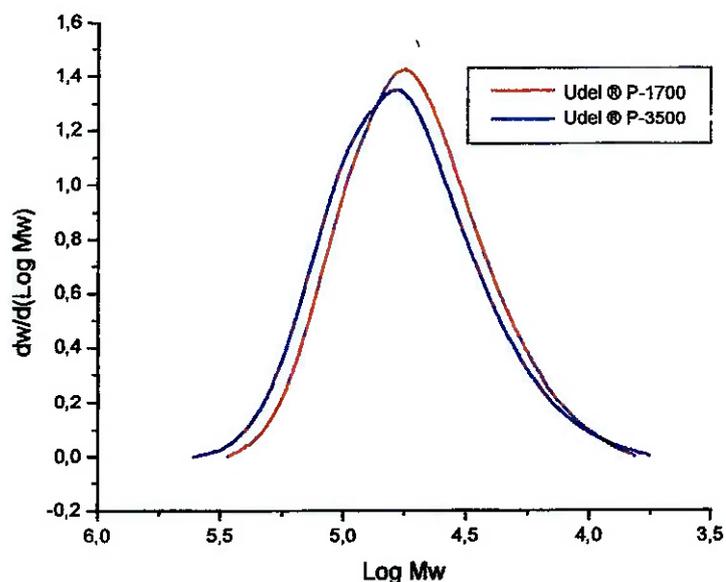


Figura 26 – Curva de DPM da amostra Udel® P-3500.



**Figura 27** – Curva de DPM das amostras analisadas.

Observa-se que a PSf Udel® P-3500 possui maiores massa molar numérica média ( $M_n^*$ ), massa molar de pico ( $M_p^*$ ) e massa molar ponderal média ( $M_w^*$ ) do que a PSf Udel® P-1700. O índice de polidispersão é praticamente o mesmo para os dois tipos de polissulfona, estando próximos de 1,5, o que significa que não há grande variação da extensão das cadeias poliméricas que compõem cada um dos polímeros, ou seja, para um mesmo polímero, as moléculas têm aproximadamente o mesmo tamanho.

#### **4.2 Densidade das soluções**

Na figura 28, as densidades experimentais das soluções de PSf Udel® P-1700/ NMP foram plotadas em função da concentração de polímero na solução, sendo que não foi observada linearidade.

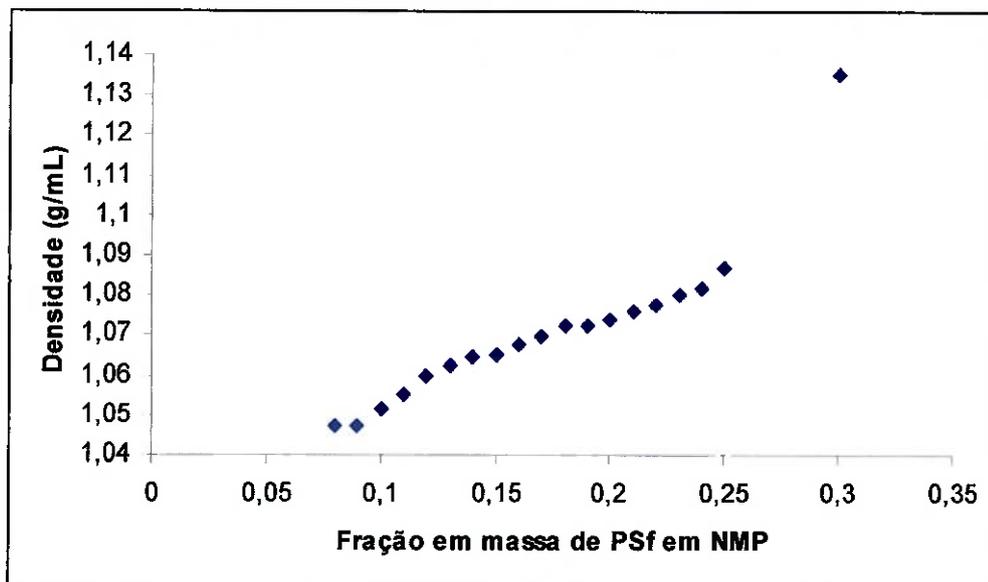


Figura 28 – Densidade das soluções poliméricas em NMP como função da fração em massa do polímero na solução.

#### 4.3 Índice de refração das soluções

Os índices de refração intrínsecos às diferentes concentrações de PSf Udel® P-1700 em soluções de PSf/NMP apresentam linearidade (Fig. 29).

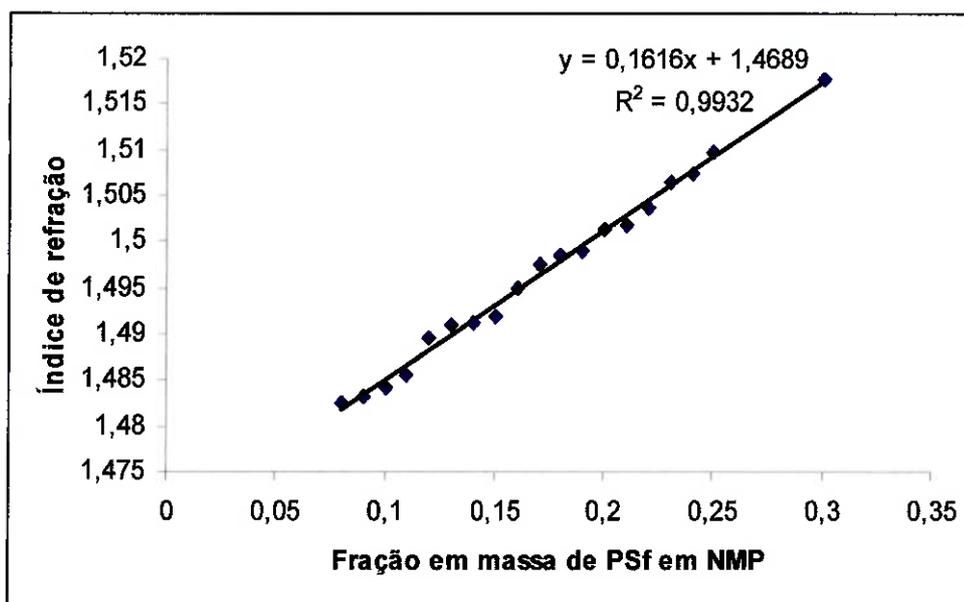


Figura 29 – Índice de refração das soluções de PSf Udel® P-1700 em NMP como função da fração em massa da polissulfona na solução.

Os índices de refração das soluções de PSf Udel® P-1700/NMP e PSf Udel® P-3500/NMP para mesmas concentrações encontram-se na tabela VI.

**Tabela VI** – Índices de refração das soluções de PSf Udel® P-1700/NMP e PSf Udel® P-3500/NMP.

<b>Concentração de PSf (%)</b>	<b>Índice de refração da solução de Udel® P-1700/NMP</b>	<b>Índice de refração da solução de Udel® P-3500/NMP</b>
25	1,5084	1,5041
30	1,5177	1,5235

A diferença entre os valores apresentados pela Udel® P-1700e Udel® P-3500 é extremamente pequena, correspondendo a 0,003% para as soluções de 25% e 0,004% para as soluções de 30%.

#### **4.4 Estudo reológico das soluções**

As figuras 30 e 31 mostram a variação da viscosidade *versus* a taxa de cisalhamento para soluções com diferentes concentrações de polímero a 25 °C sob condição de cisalhamento de fluxo constante.

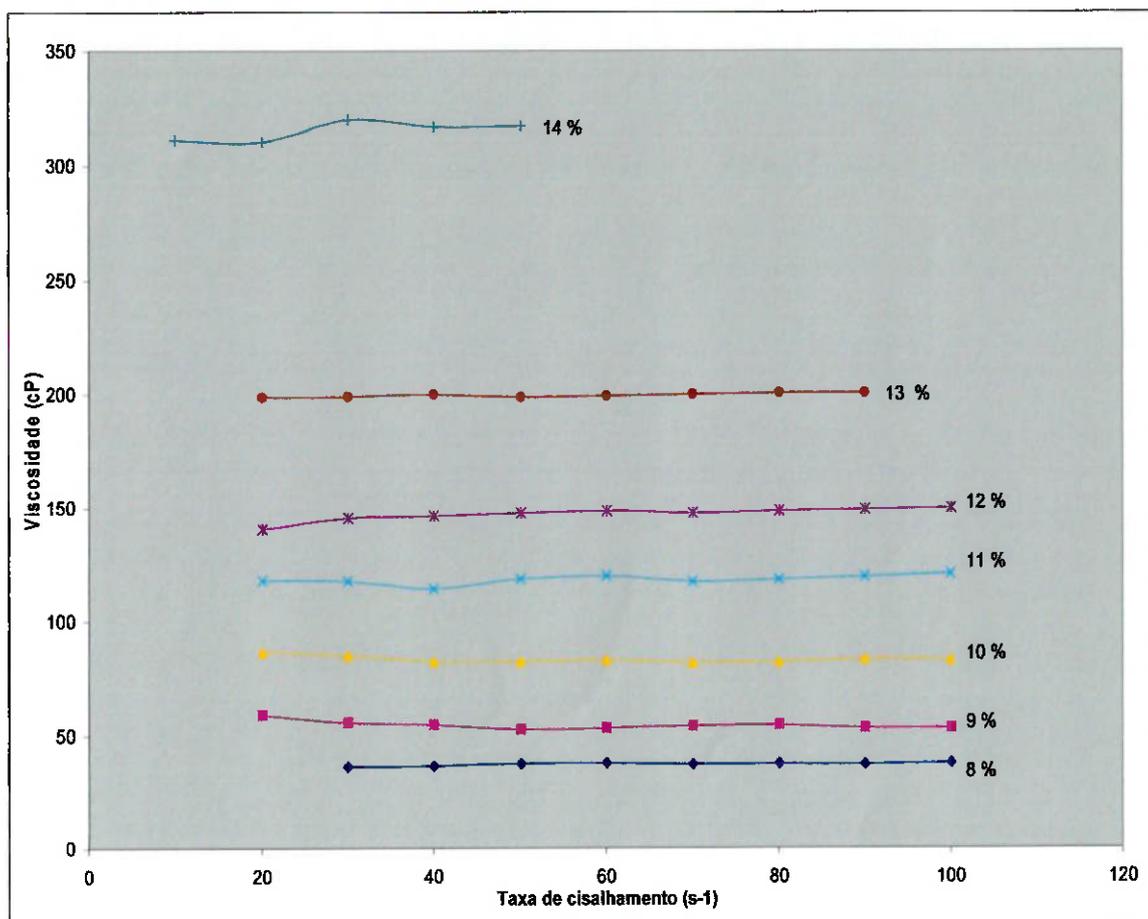
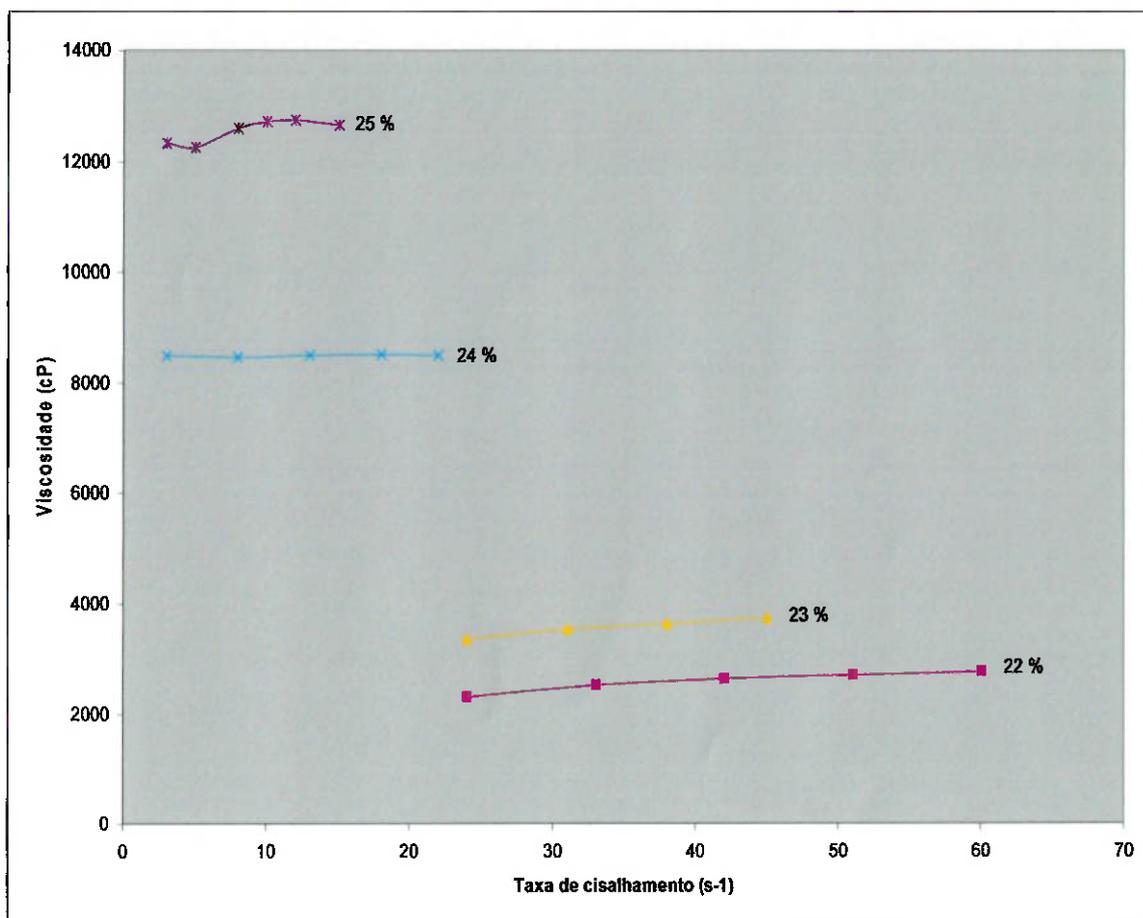


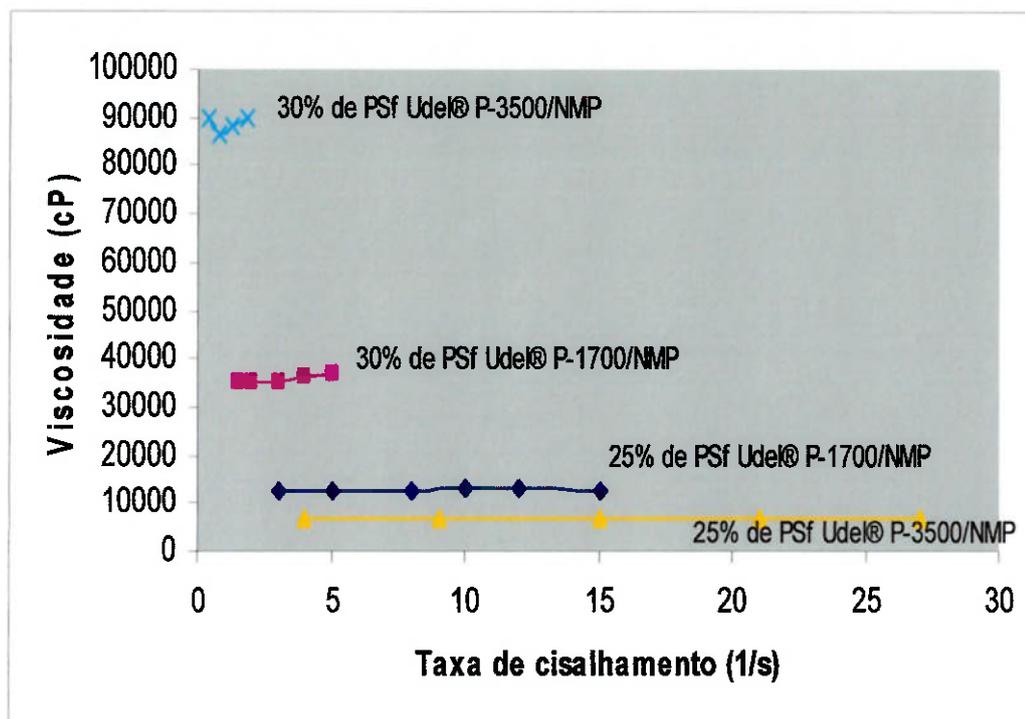
Figura 30 – Curvas de fluxo de PSf Udel® P-1700/NMP de 8 a 14% de PSf em massa, obtidas em condições de cisalhamento constante, a 25 °C.



**Figura 31** -- Curvas de fluxo das soluções de PSf Udel® P-1700/NMP de 22 a 25% de PSf em massa, obtidas em condições de cisalhamento constante, a 25 °C.

Tanto em concentrações menores de PSf Udel® P-1700 em NMP (Fig. 30), como em concentrações maiores (Fig. 31), há constância na viscosidade com a alteração da taxa de cisalhamento.

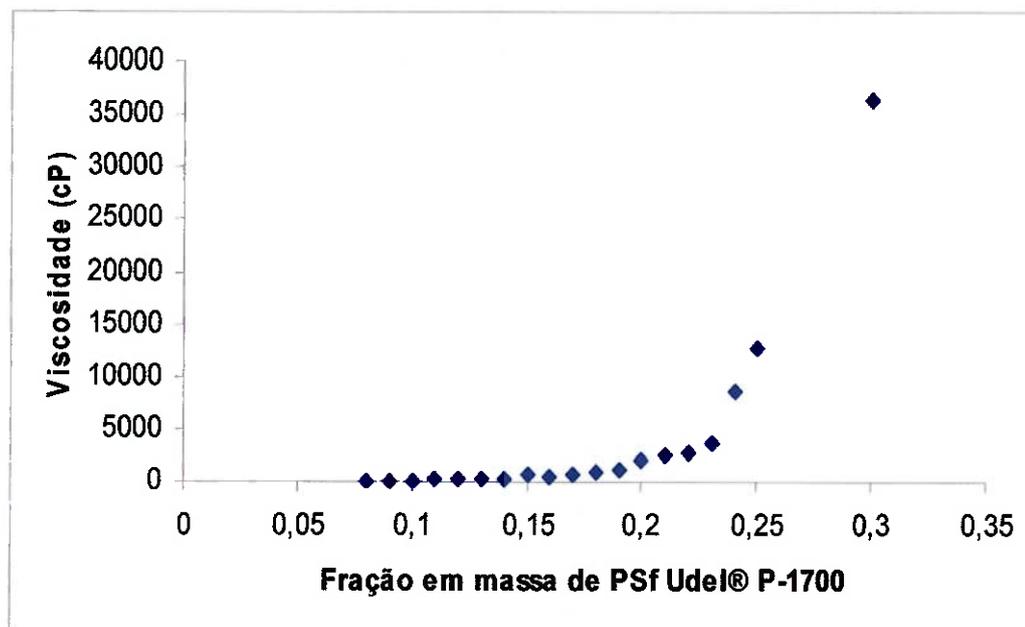
A figura 32 mostra a variação da viscosidade *versus* a taxa de cisalhamento para soluções de 25 e 30% de PSf Udel® P-1700 e de Udel ® P-3500 em NMP a 25 °C sob condições de cisalhamento de fluxo constante.



**Figura 32** – Curvas de fluxo das soluções de PSf Udel® P-1700 e Udel® P-3500 com 25 e 30% de PSf em NMP, obtidas em condições de cisalhamento constante, a 25 °C.

É possível observar que as soluções compostas por polissulfona Udel® P-3500/NMP também apresentam viscosidades constantes com a taxa de cisalhamento.

A viscosidade absoluta das soluções de PSf Udel® P-1700/NMP em função da fração em massa de PSf está esquematizada na figura 33.



**Figura 33** – Viscosidade absoluta das soluções de PSf Udel® P-1700/NMP em função da fração em massa de PSf.

O aumento da concentração de PSf em solução de NMP resulta em uma elevação da viscosidade da solução resultante. O comportamento do gráfico acima está de acordo com o reportado pela literatura, pois a viscosidade da solução de PSf Udel® P-1700/NMP se apresentou como uma função hiperbólica da concentração do polímero.<sup>52</sup>

Na tabela VII, os valores das viscosidades absolutas das soluções de 25 e 30% de Udel® P-1700 e Udel® P-3500 estão listadas.

**Tabela VII** – Viscosidades absolutas das soluções de Udel® P-1700 e Udel® P-3500 em NMP.

<b>Concentração de PSf (%)</b>	<b>Viscosidade absoluta da solução de Udel® P-1700 /NMP (cP)</b>	<b>Viscosidade absoluta da solução de Udel® P-3500/NMP (cP)</b>
25	12661	6809
30	36356	85696

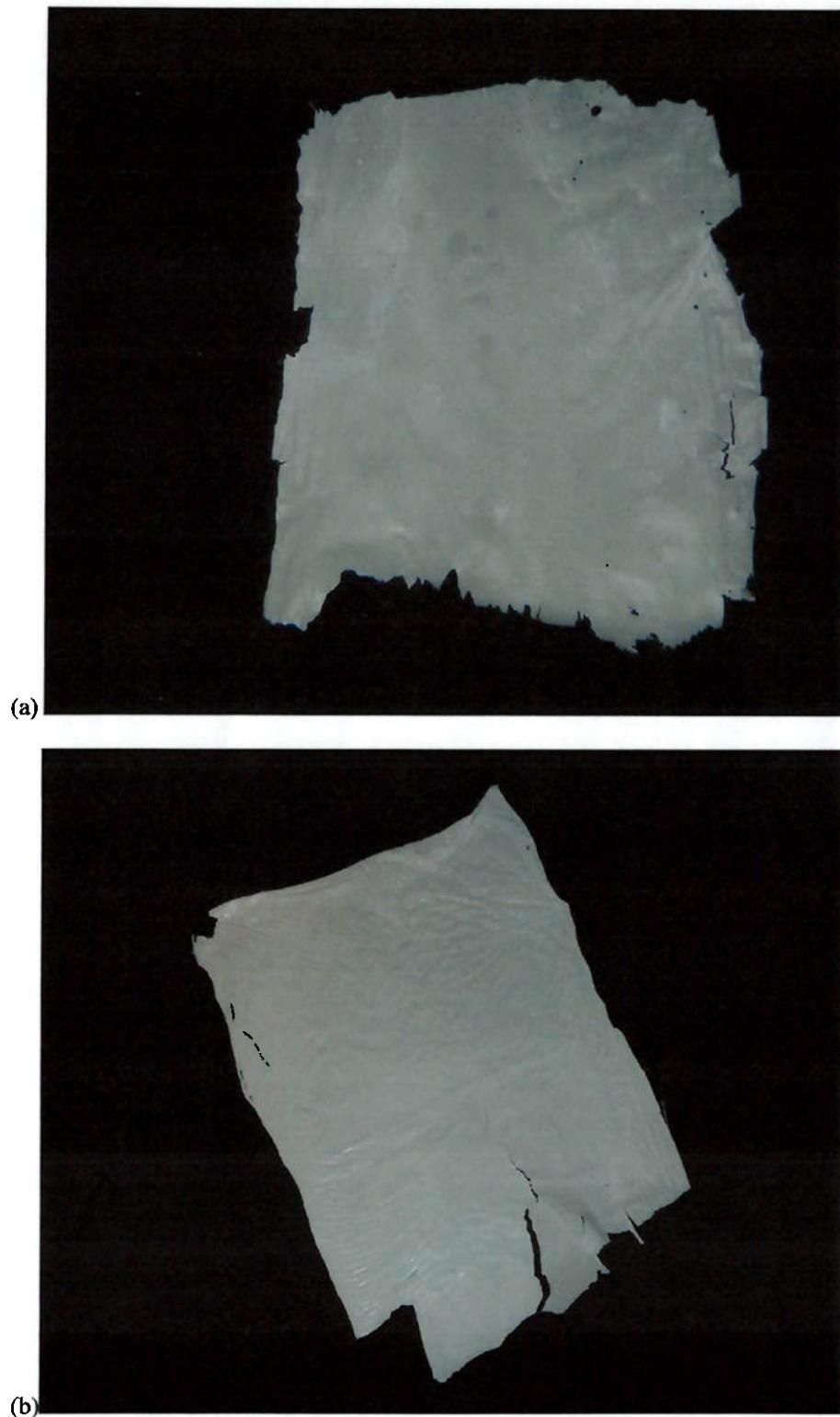
A viscosidade da solução de 25% de Udel® P-3500 foi menor que a solução de Udel® P-1700 porque a agitação desta solução foi ineficiente devido à viscosidade

da solução resultante, aglomerando grânulos em torno da pá de agitação, ou seja, a solução resultante não corresponde a 25%. O mesmo ocorreu para a solução de 30% de Udel® P-3500, assim, o valor de viscosidade para esta solução deveria ser maior.

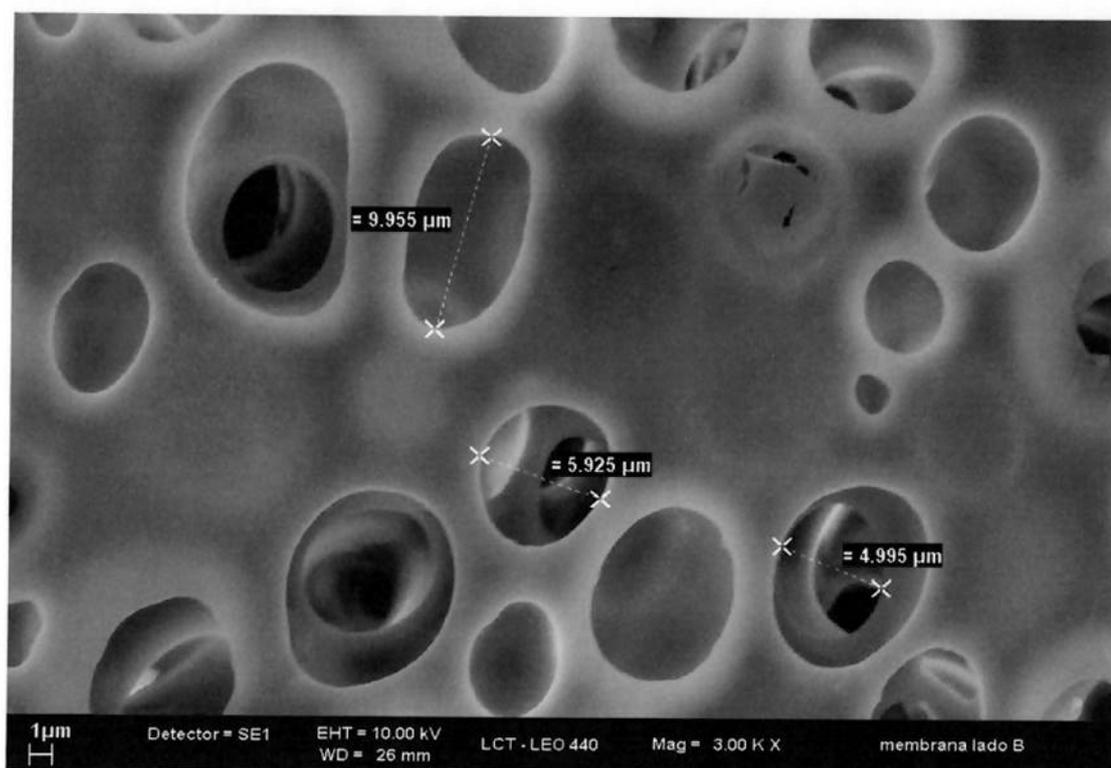
#### **4.5 Observação macroscópica e análise por MEV**

A concentração ótima de polímeros na solução PSf/NMP foi determinada pelo tamanho dos poros, sendo que as membranas de microfiltração apresentam poros na ordem de 0,05 a 10  $\mu\text{m}$  e as membranas de ultrafiltração entre 0,001 a 0,1  $\mu\text{m}$ .<sup>53</sup>

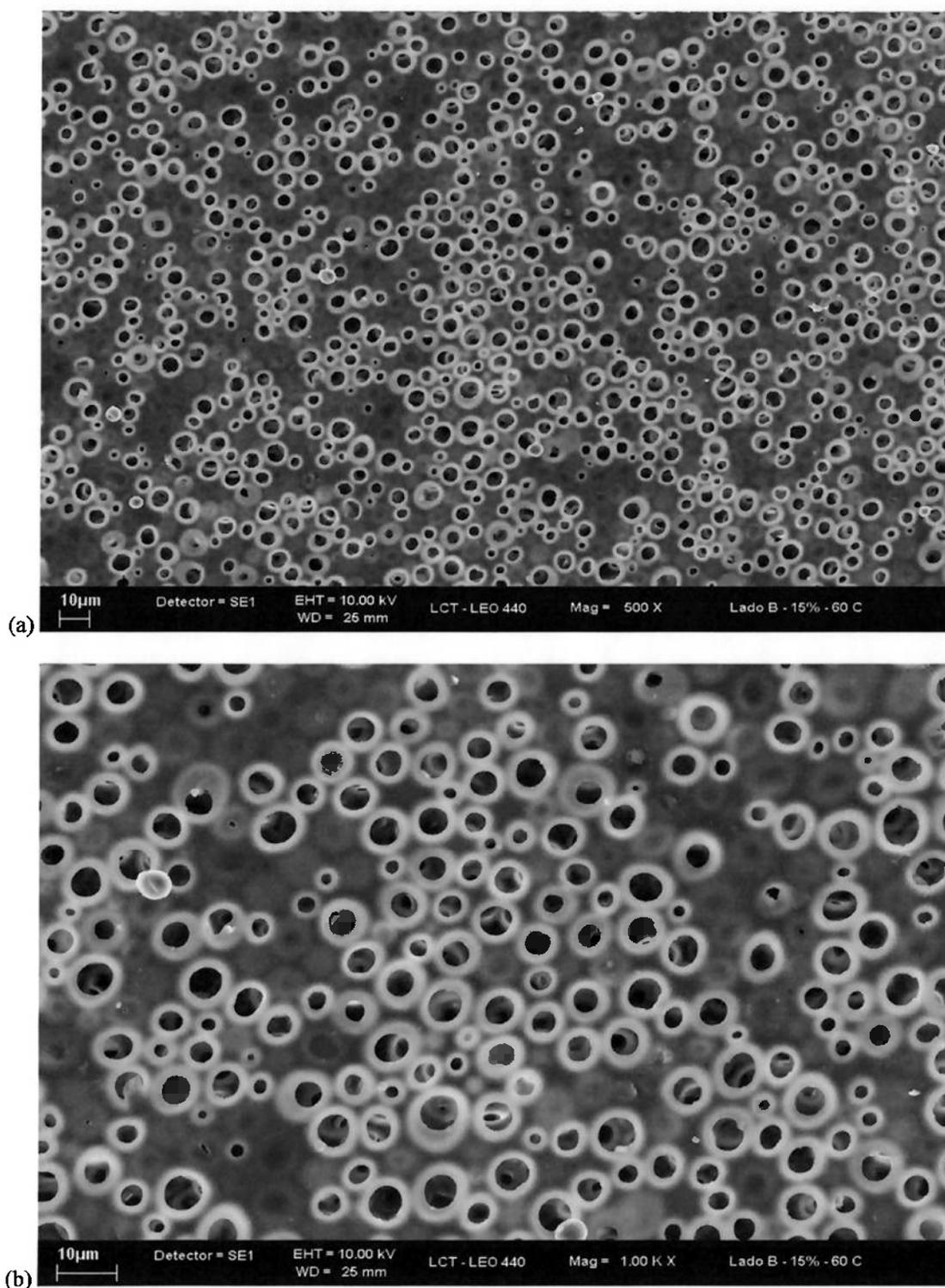
As membranas resultantes das soluções de menores concentrações de PSf Udel® P-1700 (8, 9, 10 e 11%) apresentaram vários defeitos macroscópicos, como alta fragilidade pela espessura reduzida (Fig. 34) e por isso, não obtiveram sucesso na metalização por carbono para análise por MEV. As membranas com concentrações entre 12 e 15 % de PSf Udel® P-1700 também eram frágeis e por MEV, observou-se poros extremamente grandes para as aplicações desejadas, pois os poros de menor diâmetro que aparecem na micrografia são maiores que 10  $\mu\text{m}$  (Figs. 35 e 36). Ou seja, membranas assimétricas de soluções poliméricas mais diluídas produziram uma membrana mais fina e com poros maiores, conferindo-lhe menor grau de seletividade.



**Figura 34** – (a) Foto de uma membrana resultante da solução de 8% PSf Udel® P-1700/NMP obtida em um banho de coagulação a 60 °C; (b) Foto de uma membrana resultante da solução de 15% PSf Udel® P-1700/NMP obtida em um banho de coagulação a 60 °C.

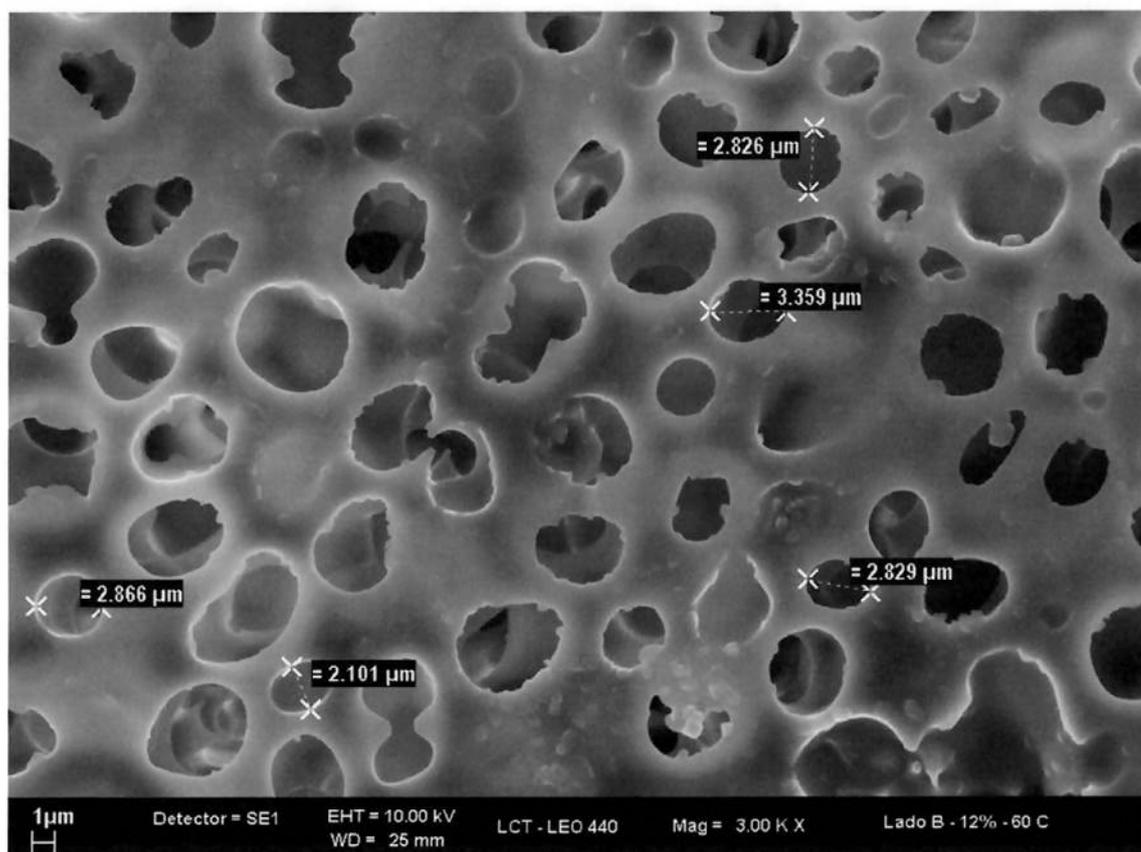


**Figura 35** – Micrografia MEV com aumento de 3000 vezes para uma membrana resultante da solução de 13% PSf Udel® P-1700/NMP obtida em um banho de coagulação a 60 °C.



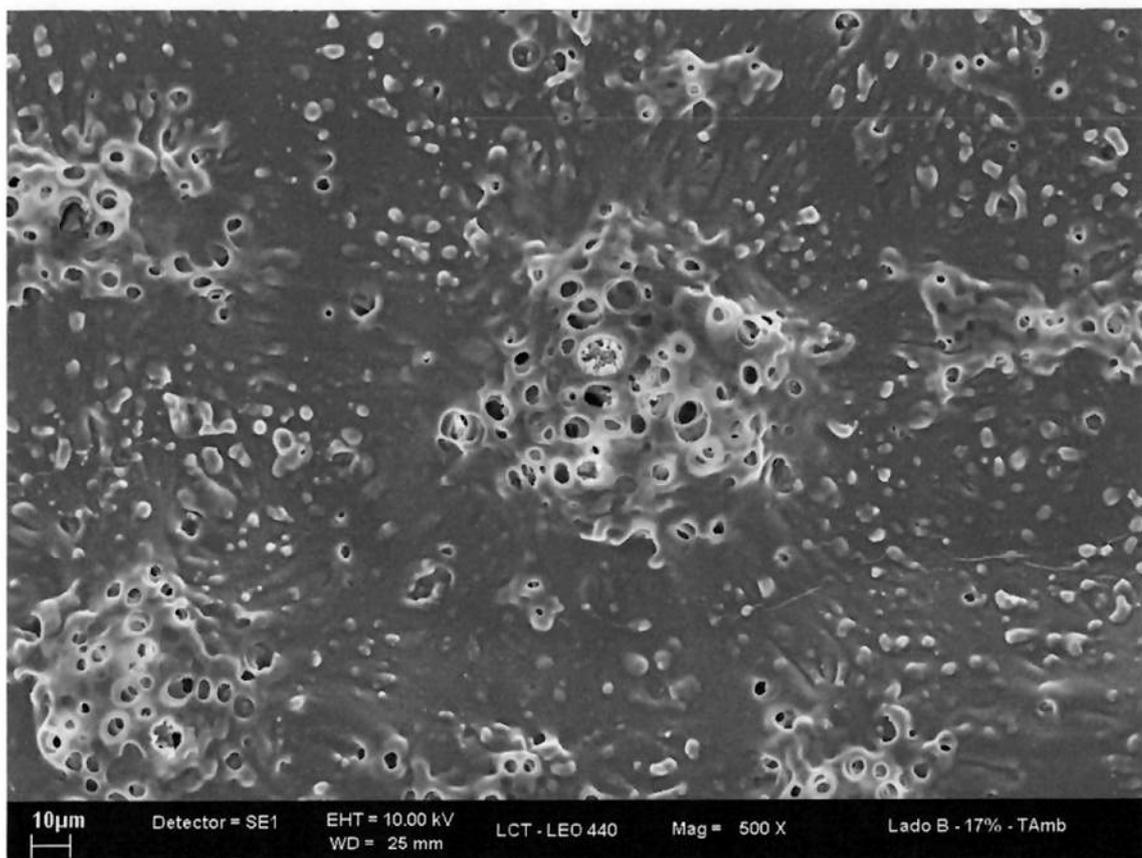
**Figura 36** – (a) Micrografia MEV para uma membrana resultante da solução de 15% PSf Udel® P-1700/NMP obtida em um banho de coagulação a 60 °C com aumento de 500 vezes, (b) Micrografia MEV com aumento de 1000 vezes para a mesma membrana.

Não são apenas defeitos em escala macroscópica que são observados nas membranas resultantes de solução com baixa concentração polimérica; poros coalescidos, de contornos irregulares (Fig. 37) e fissuras na superfície são presentes nestas membranas.



**Figura 37** - Micrografia MEV para uma membrana resultante da solução de 12% PSf Udel® P-1700/NMP obtida em um banho de coagulação a 60 °C com aumento de 3000 vezes.

Na membrana resultante da solução de 17% PSf Udel® P-1700/NMP, houve a formação randômica de poros na superfície da membrana (Fig. 38).



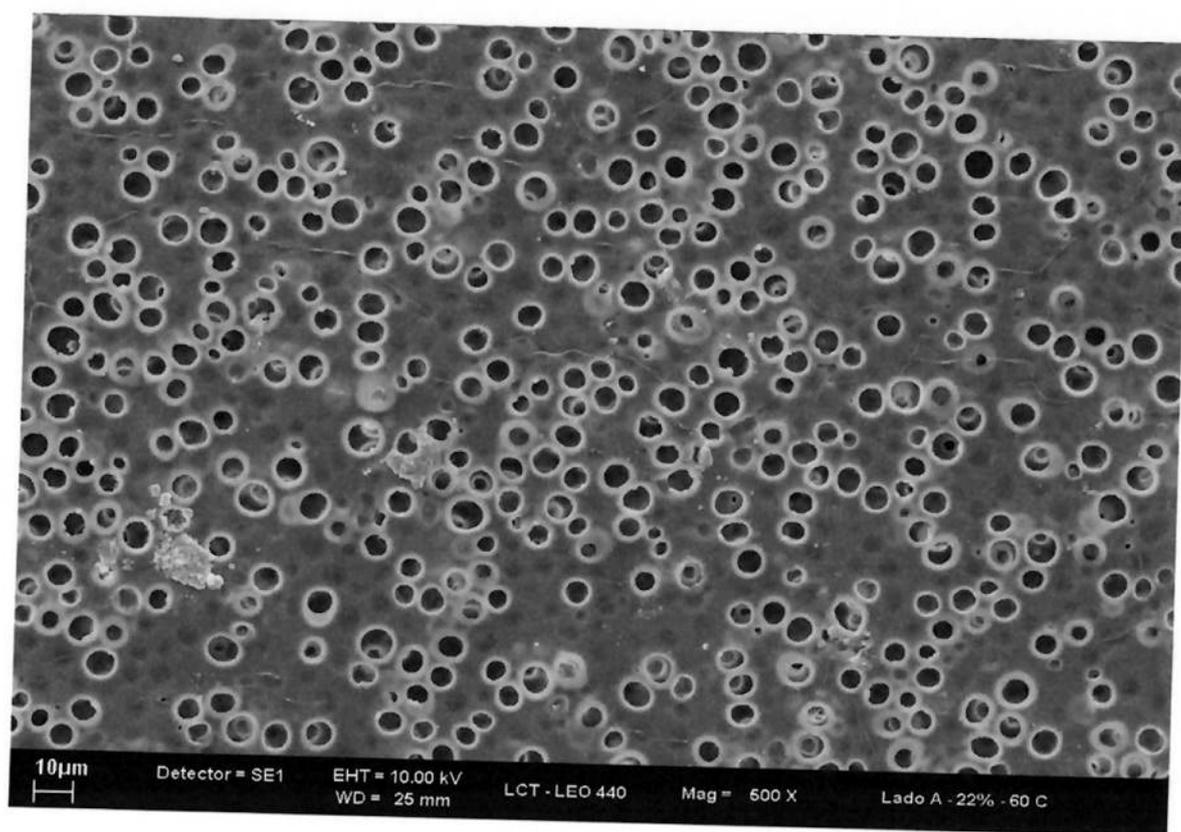
**Figura 38** - Micrografia MEV para uma membrana resultante da solução de 17% PSf Udel® P-1700/NMP obtida em um banho de coagulação a 60 °C com aumento de 500 vezes (esta superfície representa a parte em que estava em contato com o vidro).

Já, as membranas resultantes de soluções mais concentradas de polímeros não apresentaram fragilidade e eram mais espessas. Observou-se também que suas superfícies eram rugosas e havia diferença em sua espessura ao longo de toda a extensão (Fig. 39).

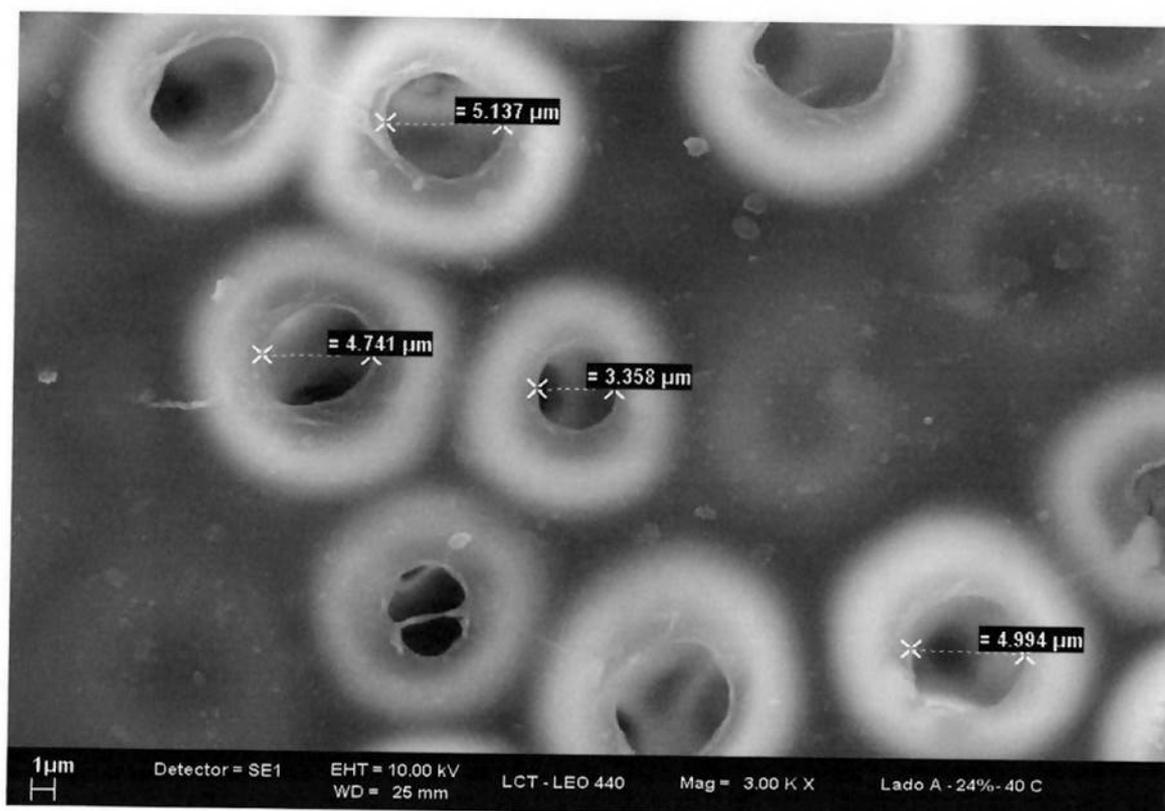


**Figura 39** –Foto de membranas resultantes da solução de 25%PSf Udel® P-1700/NMP obtidas em um banho de coagulação a 60 °C.<sup>4</sup>

As membranas resultantes de solução com concentração de PSf Udel® P-1700 entre 20 e 25% em NMP apresentaram poros menores que 10  $\mu\text{m}$  e maiores que 0,1  $\mu\text{m}$ , podendo ser classificadas como membranas de microfiltração, sendo que os maiores poros possuem diâmetro da ordem de 5  $\mu\text{m}$  (Figs. 40 e 41).

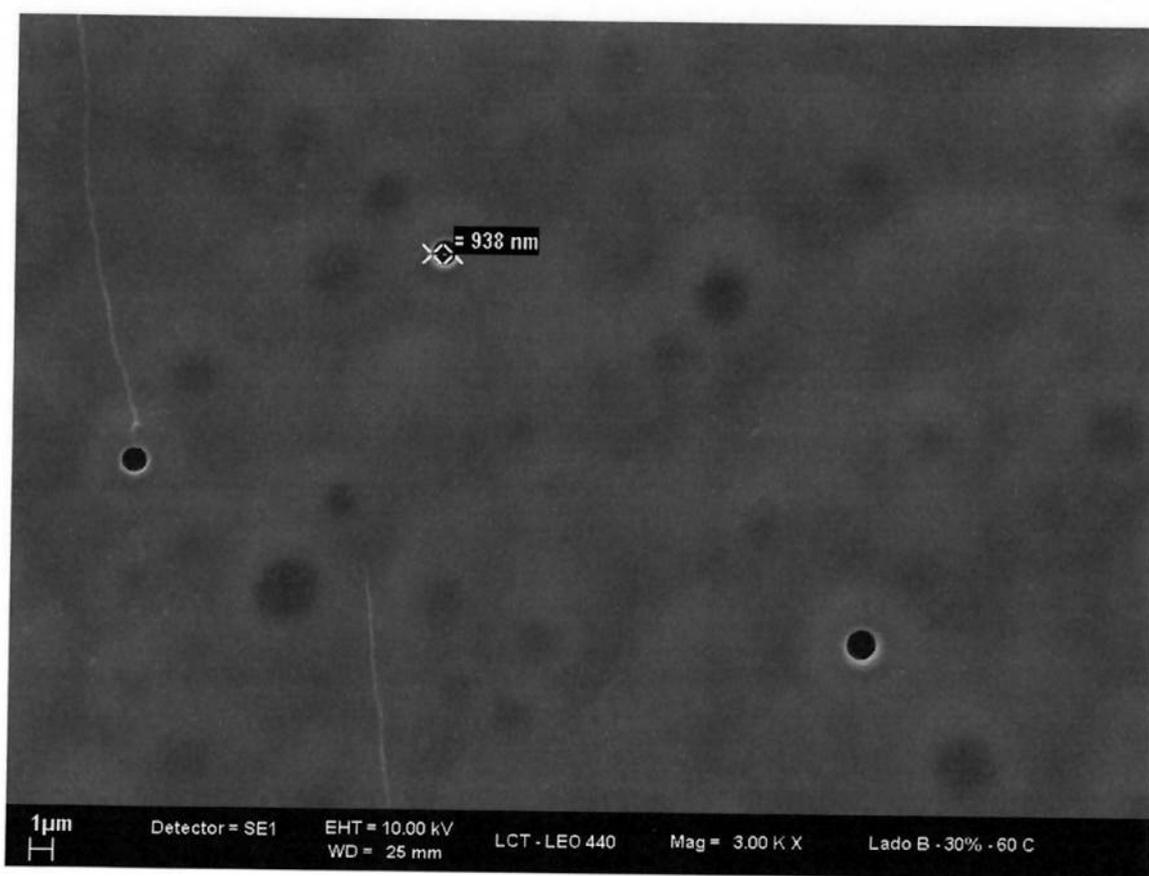


**Figura 40** - Micrografia MEV para uma membrana resultante da solução de 22% PSf Udel® P-1700//NMP obtida em um banho de coagulação a 60 °C com aumento de 500 vezes.



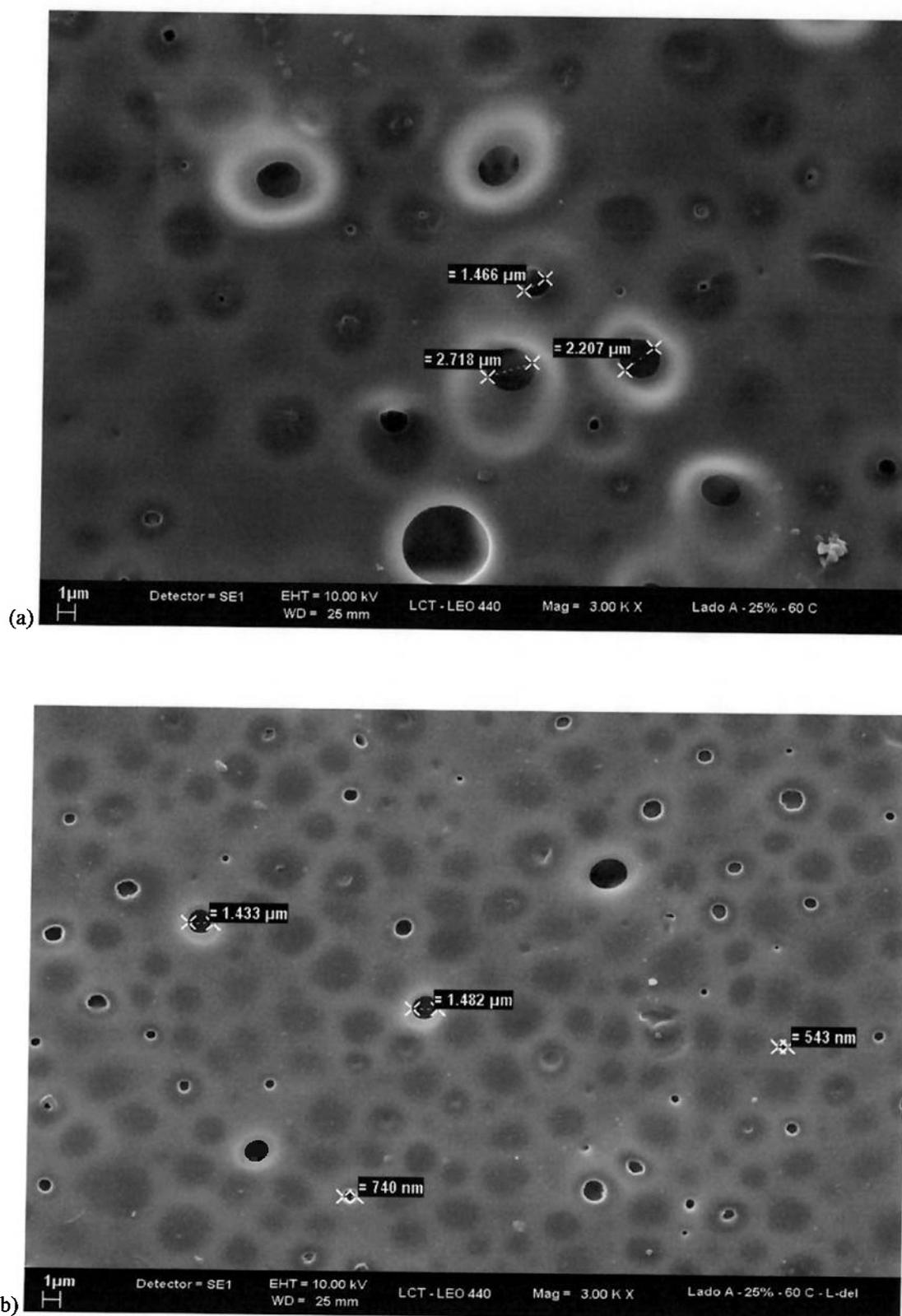
**Figura 41** - Micrografia MEV para uma membrana resultante da solução de 24% PSf Udel® P-1700/NMP obtida em um banho de coagulação a 40 °C com aumento de 3000 vezes.

A membrana resultante da solução de 30% PSf Udel® P-1700/NMP foi a que apresentou menores poros (Fig. 42).

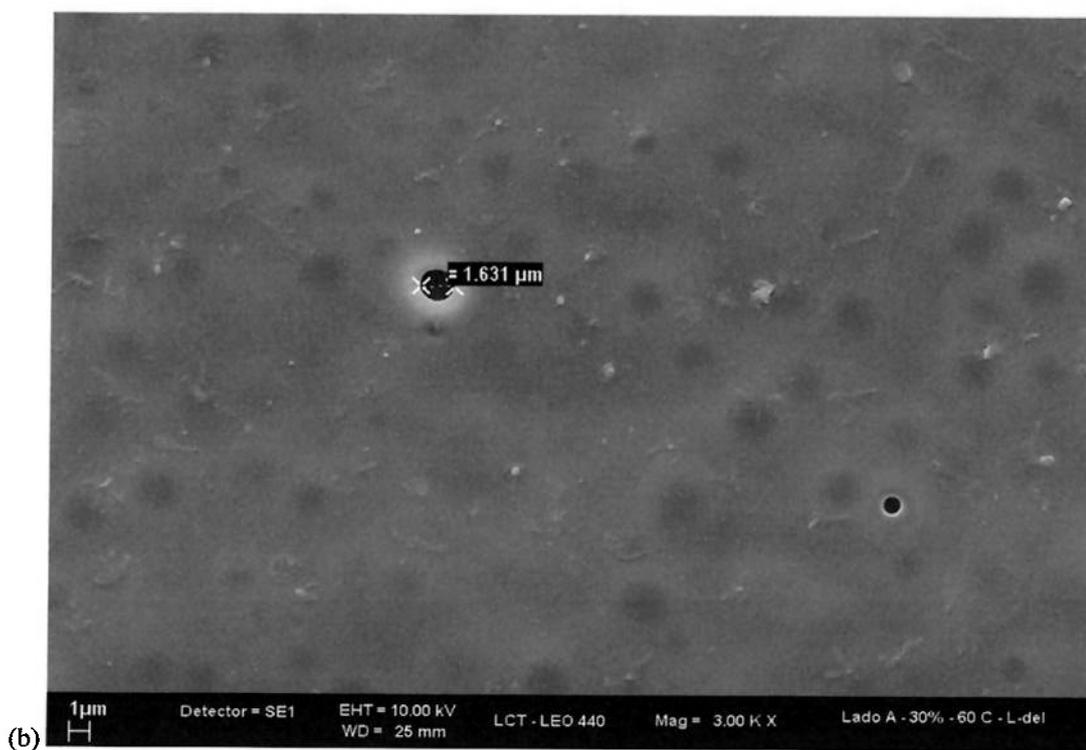
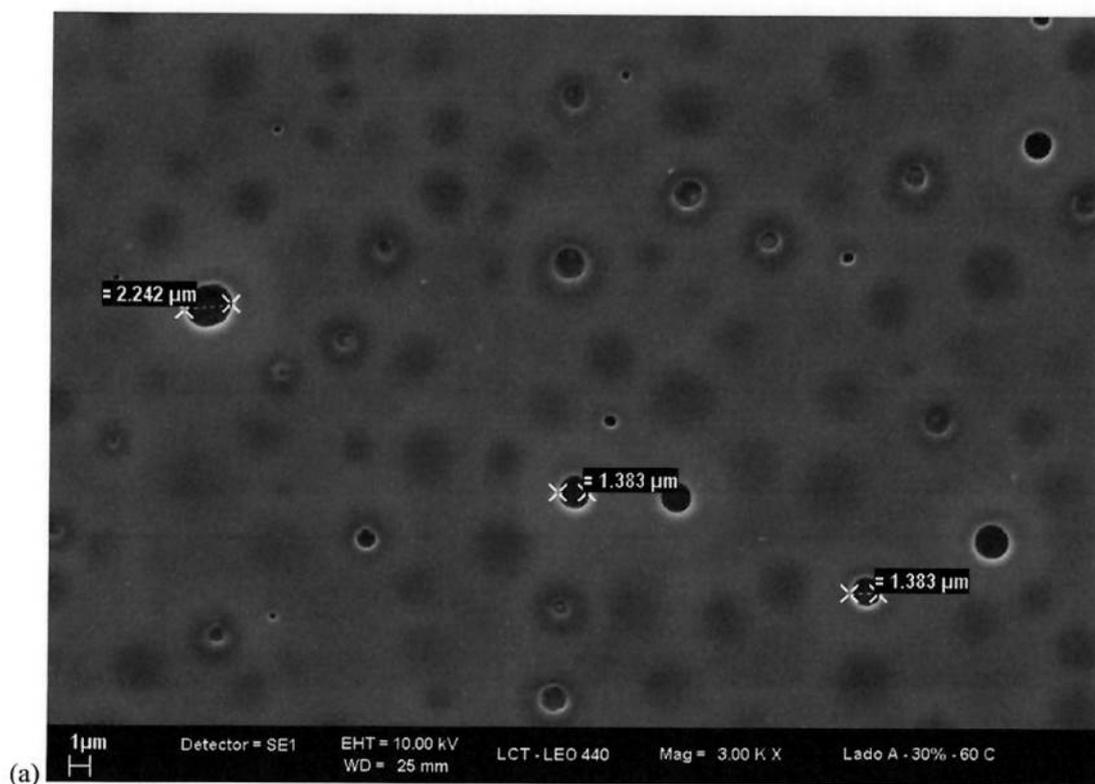


**Figura 42** - Micrografia MEV para uma membrana resultante da solução de 30% PSf Udel® P-1700/NMP obtida em um banho de coagulação a 60 °C com aumento de 3000 vezes.

Para uma mesma concentração de PSf em NMP (25% - Fig. 43 e 30% - Fig. 44) e uma mesma temperatura de banho de coagulação (60 °C), foram sintetizadas membranas de Udel® P-1700 e Udel® P-3500. As membranas de Udel® P-3500 eram um pouco mais espessas que as membranas feitas do outro material. Os poros das membranas de Udel® P-3500 são menores do que os poros das membranas de Udel® P-1700.

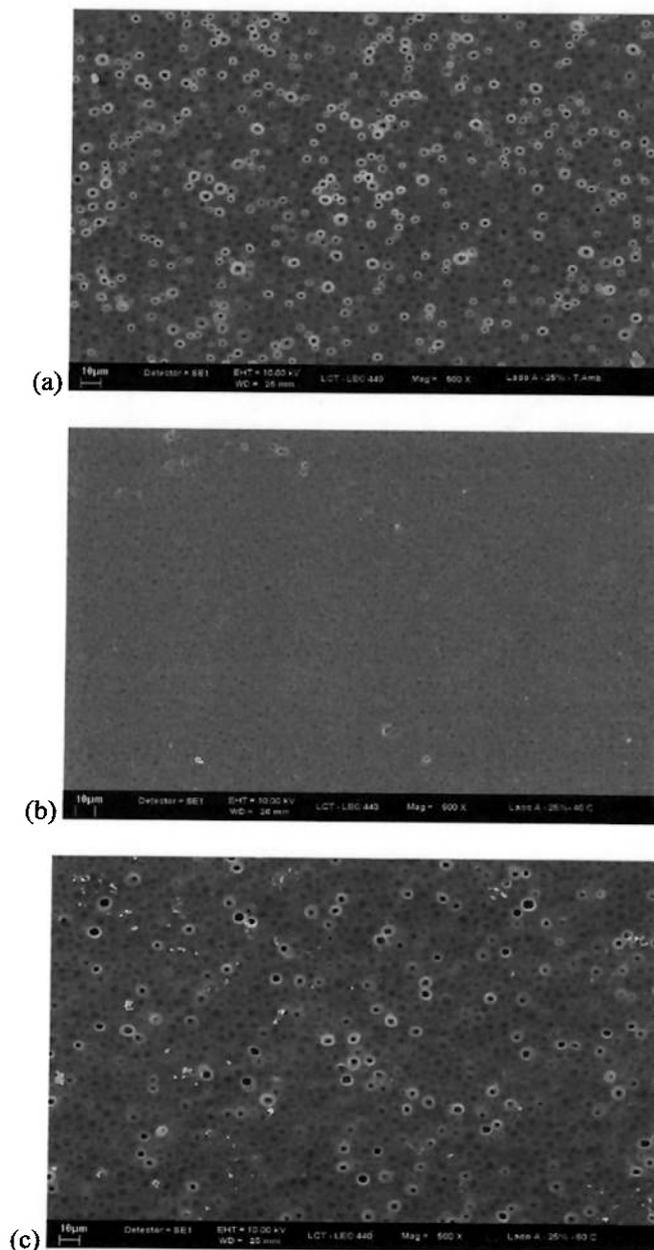


**Figura 43** - Micrografia MEV para uma membrana resultante da solução de 25% PSf/NMP obtida em um banho de coagulação a 60 °C com aumento de 3000 vezes: (a) feita de Udel® P-1700, (b) feita de Udel P-3500®.



**Figura 44** - Micrografia MEV para uma membrana resultante da solução de 30% PSf/NMP obtida em um banho de coagulação a 60 °C com aumento de 3000 vezes (a) feita de Udel® P-1700, (b), feita de Udel P-3500®.

Diferentes temperaturas de banho de coagulação (temperatura ambiente, 40 e 60 °C) foram estudadas para cada concentração de PSf/NMP. Na figura 45, tais temperaturas são variadas para uma concentração de 25% PSf Udel® P-1700/NMP.



**Figura 45** - Micrografia MEV para uma membrana resultante da solução de 25% PSf Udel® P-1700/NMP obtida em diferentes temperaturas de banho de coagulação, com aumento de 500 vezes (a) temperatura ambiente, (b) 40 °C e (c) 60 °C.

A quantidade de poros apresentada pela membrana coagulada à temperatura ambiente é a maior de todas, seguida da membrana obtida a 60 °C e da membrana sintetizada à 40 °C. Para nenhuma concentração específica de PSf, houve regularidade no comportamento da quantidade e tamanho de poros com o aumento da temperatura do banho de coagulação.

#### **4.6 Porosidade das membranas**

Na tabela VIII, as porosidades das membranas provenientes das soluções de diferentes concentrações de PSf em NMP, que produziram membranas adequadas à micro e ultrafiltração em diferentes temperaturas de banho de coagulação, dos dois tipos de polissulfona são listadas.

**Tabela VIII** – Porosidade das membranas de Udel® P-1700 e Udel® P-3500, conforme proporção de PSf em solução, tipo de PSf e temperatura do banho de coagulação.

<b>Proporção de PSf em solução (%)</b>	<b>Udel®</b>	<b>Temperatura do banho de coagulação (°C)</b>	<b>Porosidade (%)</b>
20	P-1700	60	74
23	P-1700	Ambiente	61
24	P-1700	Ambiente	69
24	P-1700	40	70
24	P-1700	60	76
25	P-1700	40	84
25	P-1700	60	69
30	P-1700	Ambiente	65
30	P-1700	60	69
25	P-3500	60	68
30	P-3500	60	65

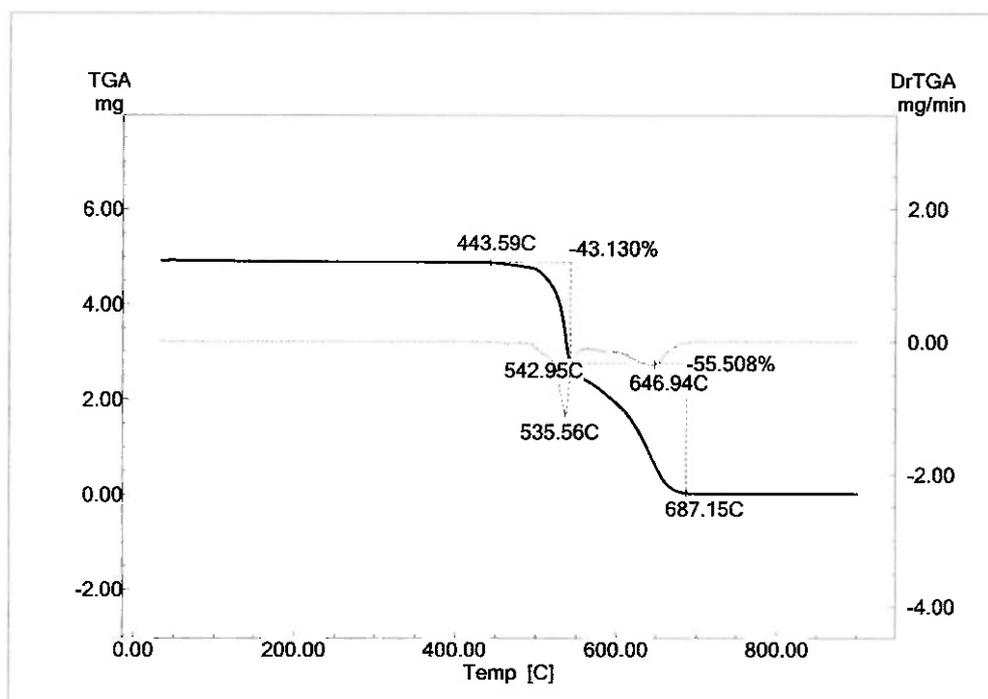
Todas as membranas listadas acima apresentam porosidade média de 70%, sendo este um valor elevado, que representa níveis elevados de produtividade de água quando esta for submetida à filtração.

Não houve diferenciação nos valores de porosidade conforme concentração de PSf em solução, tipo de polissulfona e temperatura do banho de coagulação.

#### **4.7 Termogravimetria/ Termogravimetria derivada (TG/DTG)**

As amostras de grânulos de Udel® P-1700 (Fig. 46), de Udel® P-3500 (Fig. 47), da Udel® P-1700 em pó (Fig. 48), de uma membrana de Udel® P-1700 (Fig. 49) e de

uma membrana de Udel® P-3500 (Fig. 50) foram submetidas à análise termogravimétrica sob atmosfera de nitrogênio. Esperava-se verificar se houve modificação estrutural na polissulfona após o processo de moagem e a síntese da membrana que pudesse ser denotado, podendo esta ser determinada por alteração das curvas TG/DTG.



**Figura 46** – Curva TG/DTG para grânulo de PSf Udel® P-1700.

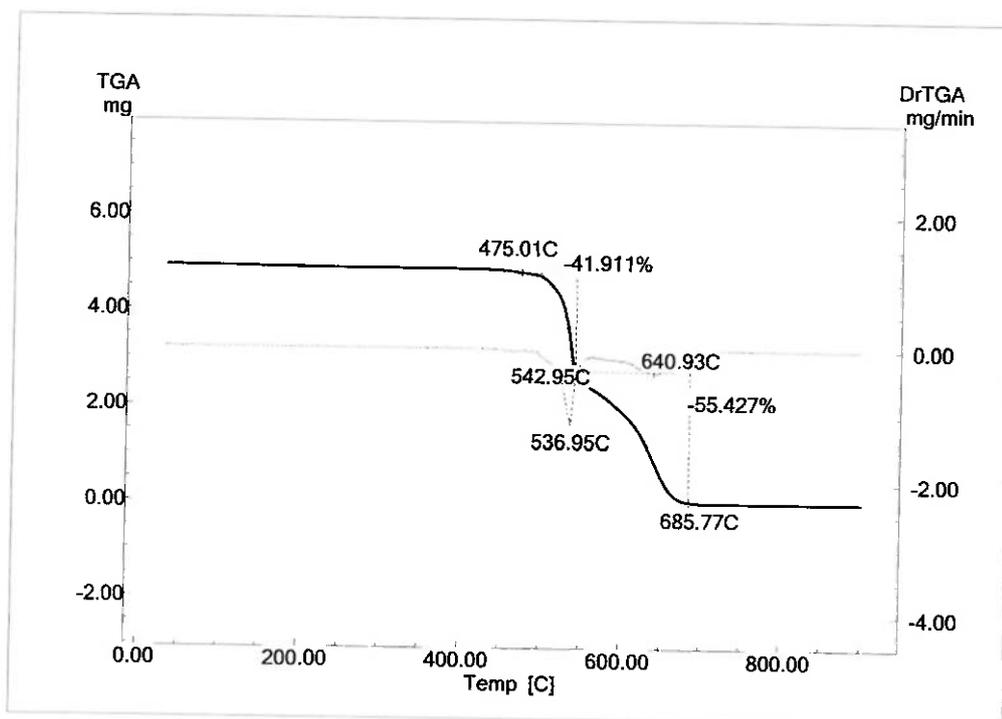


Figura 47 – Curva TG/DTG para grânulo de PSf Udel® P-3500.

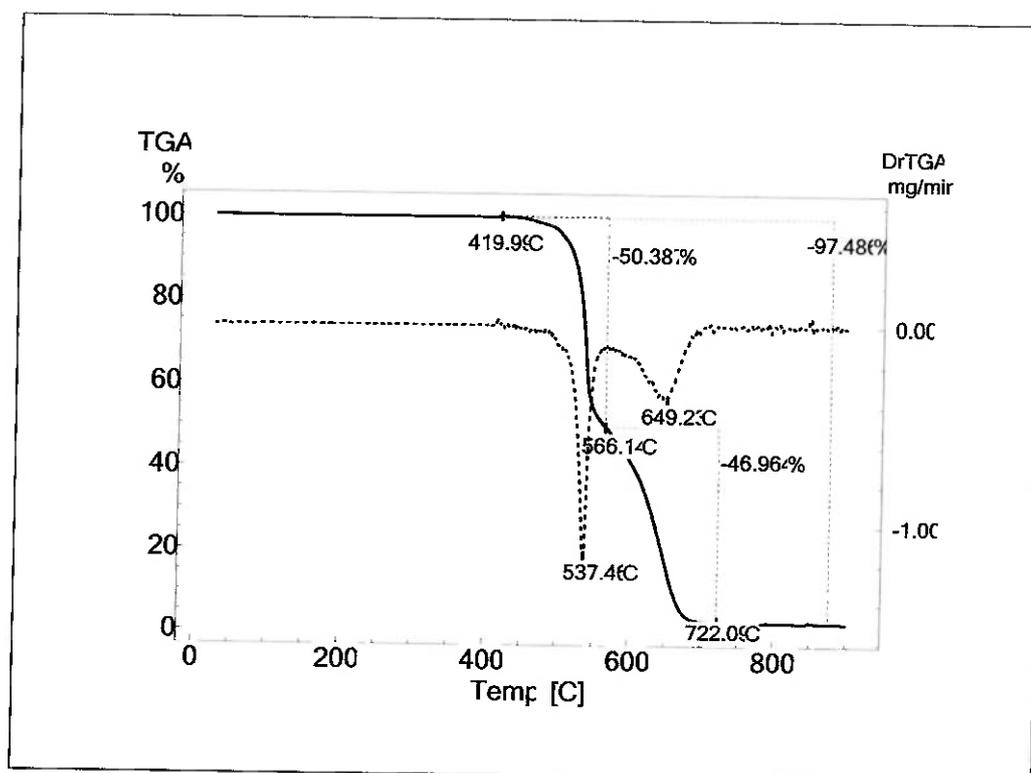


Figura 48 – Curva TG/DTG para pó de PSf Udel® P-1700.

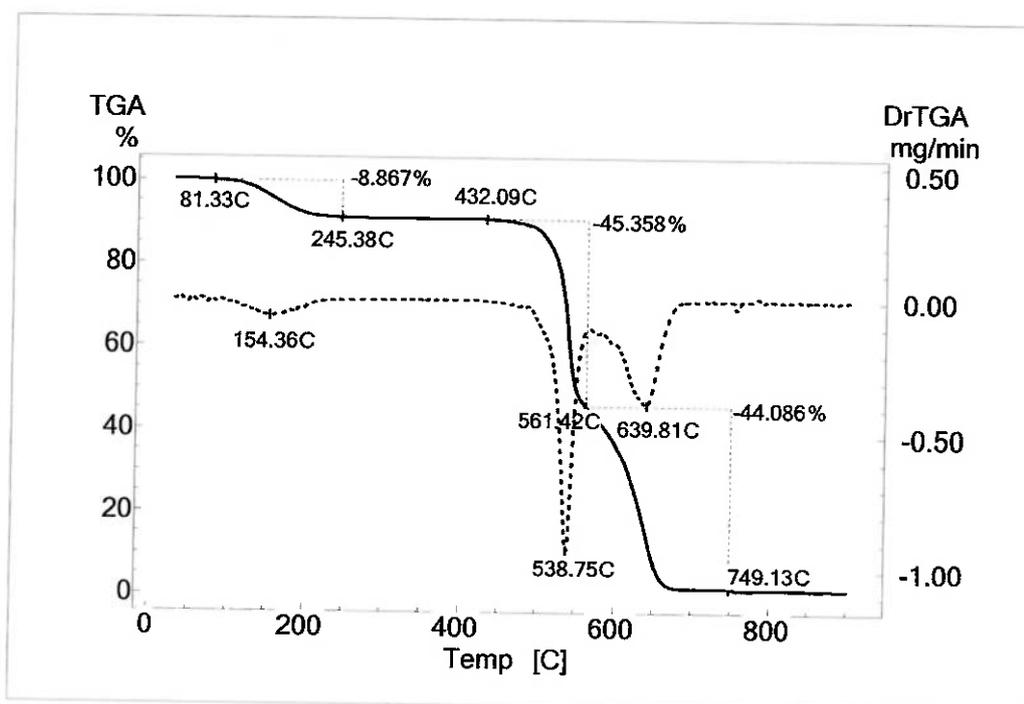


Figura 49 – Curva TG/DTG para membrana de PSf Udel® P-1700.

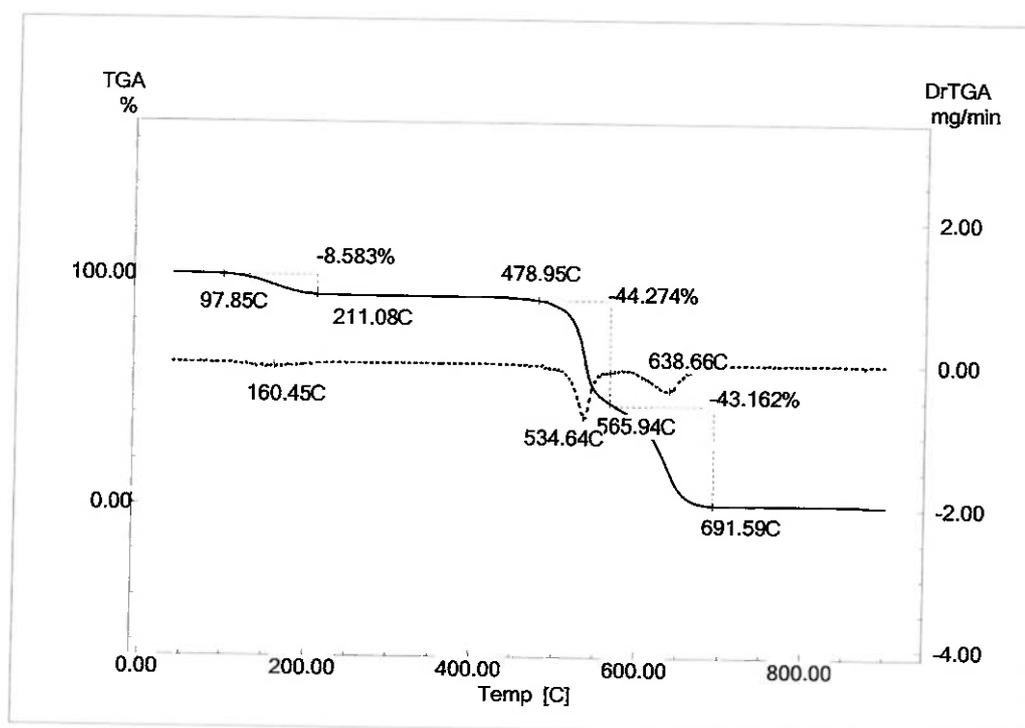


Figura 50 – Curva TG/DTG para membrana de PSf Udel® P-3500.

As curvas de TG/DTG para os grânulos (Figs. 46 e 47) e para a Udel® P-1700 em pó (Fig. 48) apresentaram os mesmos eventos de perda de massa, sendo o primeiro evento iniciado em torno de 400 °C, com perda entre 40% e 50% de massa e o segundo evento com início por volta de 550 °C, com perda de massa entre 45 e 50%; demonstrando concordância com a mesma curva apresentada na literatura.<sup>7</sup> A termogravimetria não evidenciou distinção entre os dois tipos de polissulfona.

As curvas de TG/DTG das membranas de Udel® P-1700 (Fig. 49) e de Udel® P-3500 (Fig. 50) possuem, além dos dois eventos característicos da polissulfona (com início em 400 °C e término em 700 °C), outro evento entre 80 e 250 °C, correspondente à perda de 9% em massa.

#### **4.8 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)**

As figuras a seguir apresentam a análise por DSC dos grânulos de polissulfona Udel® P-1700 (Fig. 51), Udel® P-3500 (Fig. 52), Udel® P-1700 em pó (Fig. 53), membrana de polissulfona Udel® P-1700 (Fig. 54) e membrana de polissulfona Udel® P-3500 (Fig. 55).

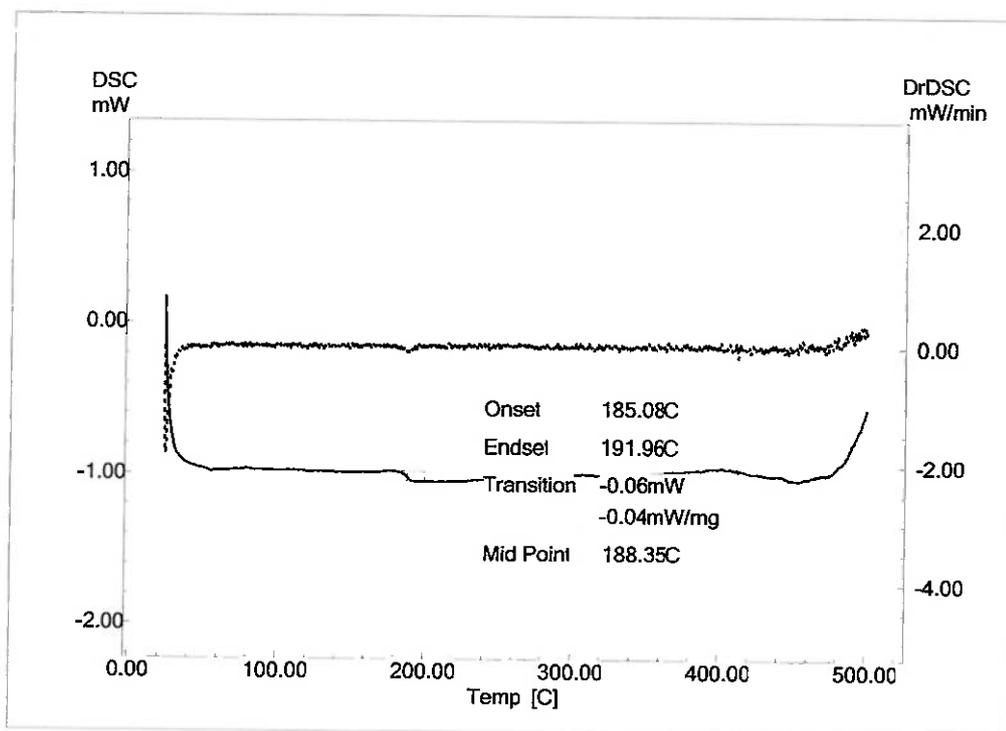


Figura 51 - Curva DSC, 2ª varredura, para grânulo de Udél® P-1700.

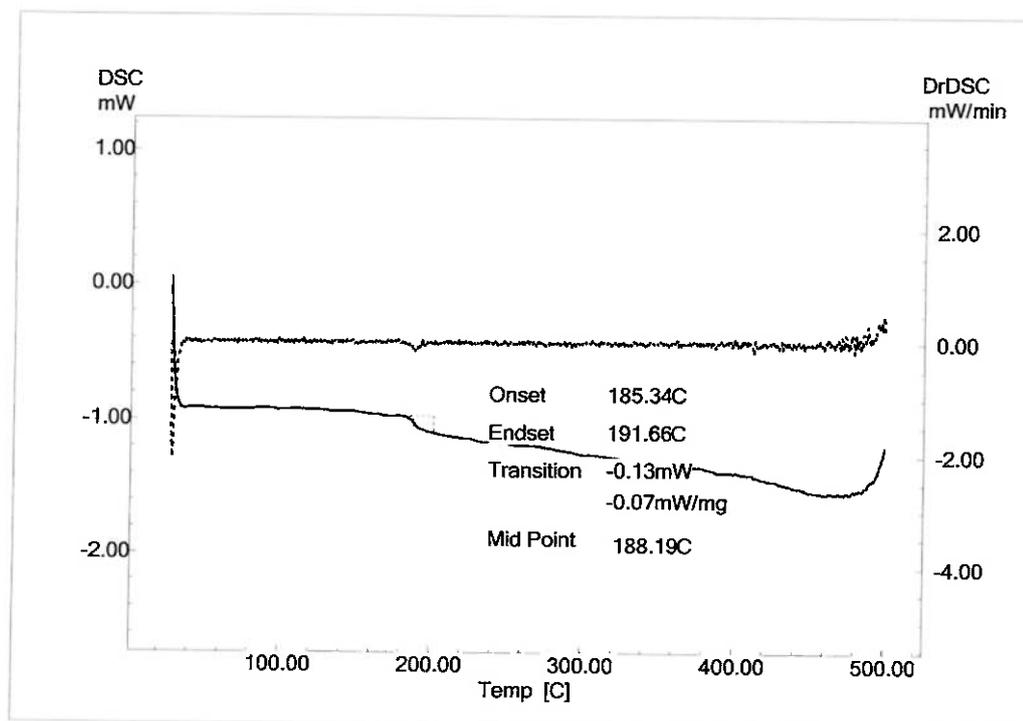


Figura 52 - Curva DSC, 2ª varredura, para grânulo de Udél® P-3500.

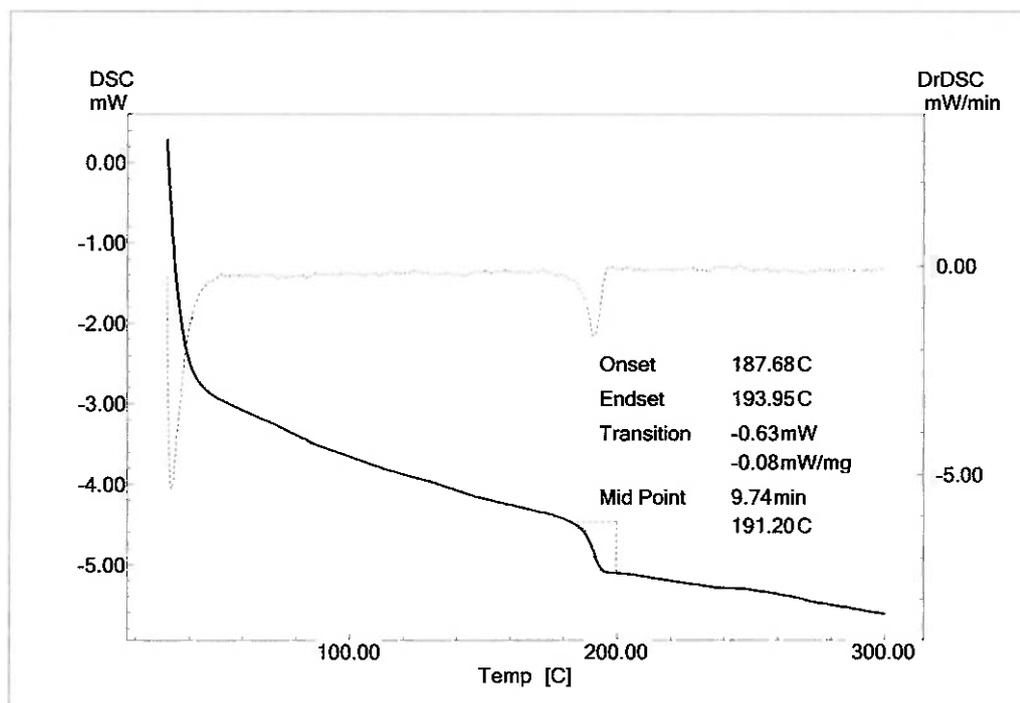


Figura 53 - Curva DSC, 2ª varredura, para Udel® P-1700 em pó.

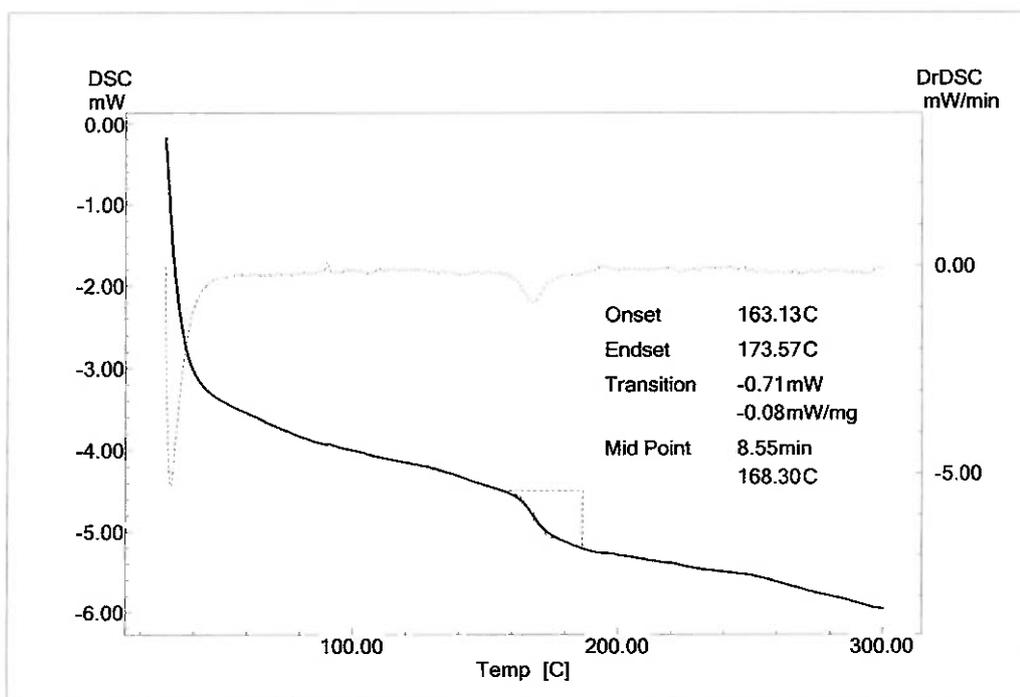
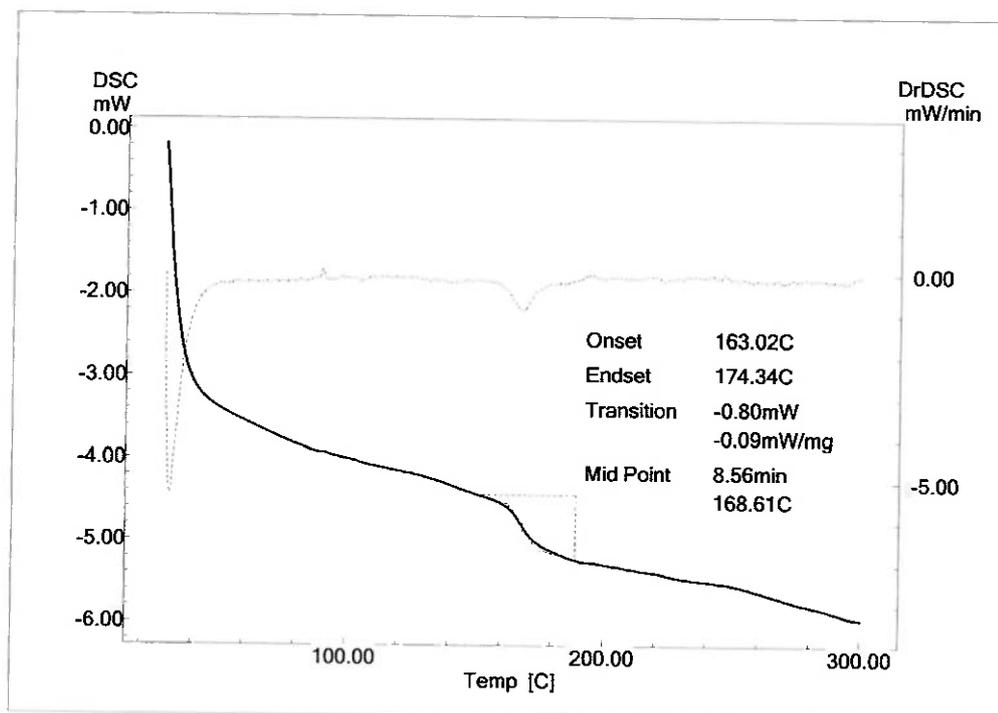


Figura 54 - Curva DSC, 2ª varredura, para membrana de Udel® P-1700.

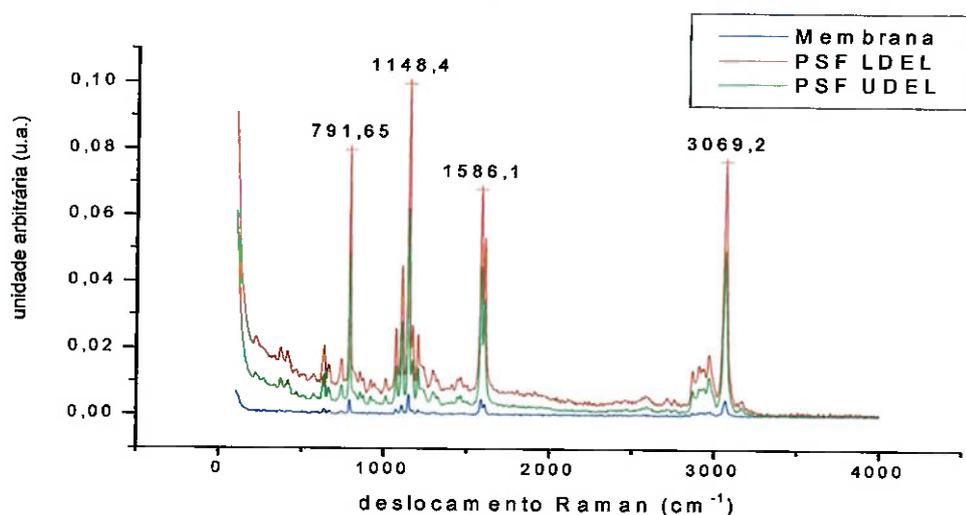


**Figura 55** - Curva DSC, 2ª varredura, para membrana de Udel® P-3500.

Os valores de  $T_g$  para os grânulos de Udel® P-1700 (Fig. 51) e de Udel® P-3500 (Fig. 52) (em torno de 190 °C) estão de acordo com os valores apresentados pela literatura.<sup>24,36</sup> Com relação às membranas (Figs. 54 e 55), a  $T_g$  apresenta um valor menor do que estes de referência, decrescendo em 20 °C.

#### 4.9 Espectroscopia Raman

Na figura 56, os espectros Raman para grânulos de PSf Udel® P-1700, grânulos de PSf Udel® P-3500 e membrana de PSf Udel® P-1700 encontram-se sobrepostos.



**Figura 56** – Espectro FT-Raman para grânulos de PSf Udel® P-1700 (na legenda - PSF UDEL), grânulos de PSf Udel® P-3500 (na legenda - PSF LDEL) e membrana de PSf Udel® P-1700 (na legenda - membrana).

As bandas foram coincidentes para os grânulos e a membrana, demonstrando que não houve alteração das propriedades químicas da polissulfona. Na Tabela IX, são apresentadas as atribuições dos grupamentos químicos para cada uma destas bandas.

**Tabela IX** – Frequência das bandas e suas atribuições para a polissulfona.<sup>54, 55</sup>

$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	Atribuição
3070	Estiramento -CH do benzeno
2972-2877	Estiramento -CH do grupo CH <sub>3</sub> da cadeia de polissulfona
1610/1586	Deformação do anel de benzeno no plano,
1150	Modo de abertura do anel do benzeno acoplado com os movimentos C-S e C-O
	Estiramento simétrico de SO <sub>2</sub>
795	-C-H do benzeno fora do plano

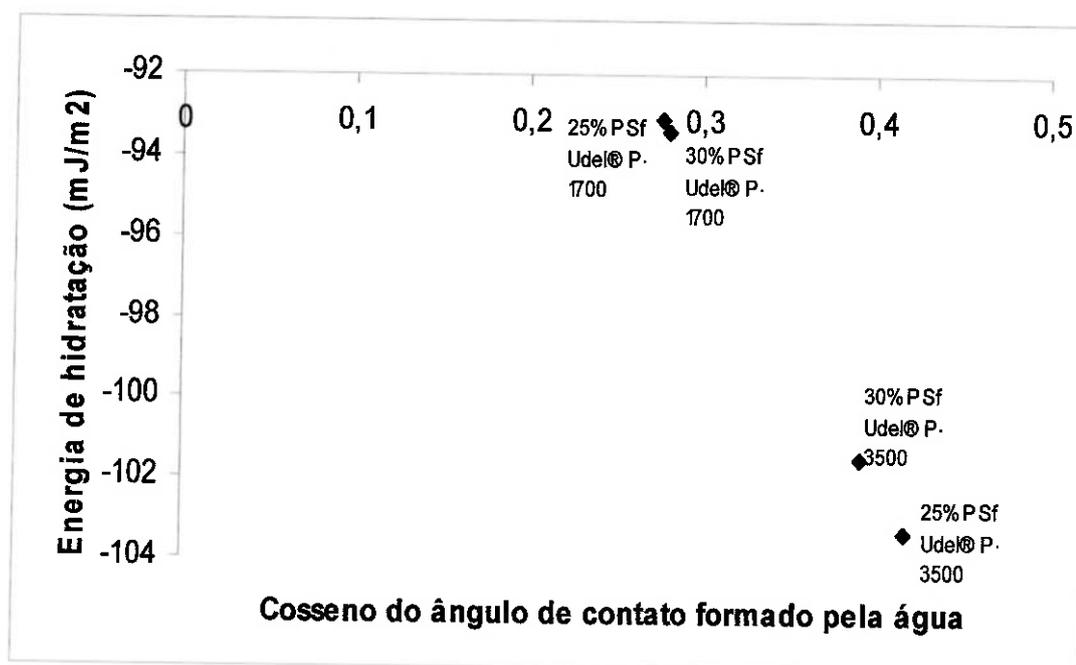
#### 4.10 Medição do ângulo de contato

Os ângulos de contato foram obtidos a 22 °C usando água destilada. As membranas de Udel® P-1700 e Udel® P-3500 foram caracterizadas através da medição do ângulo de contato para avaliação do caráter hidrofílico de cada membrana. Os ângulos de contato e as respectivas energias de hidratação são apresentados na tabela X.

**Tabela X** – Média dos ângulos de contato, seus desvios padrões e energia de hidratação para cada tipo de membrana

<b>Membrana</b>	<b>Média do ângulo de contato (°)</b>	<b>Desvio Padrão (°)</b>	<b>Energia de hidratação (mJ/m<sup>2</sup>)</b>
25% PSf Udel® P-1700	73,8	2,9	- 93,4
30% PSf Udel® P-1700	74,0	3,0	- 93,1
25% PSf Udel® P-3500	65,4	2,5	- 103,3
30% PSf Udel® P-3500	67,0	2,9	- 101,5

A hidrofiliicidade da superfície é melhor ilustrada pela energia livre de hidratação como função do ângulo de contato (Fig. 57).



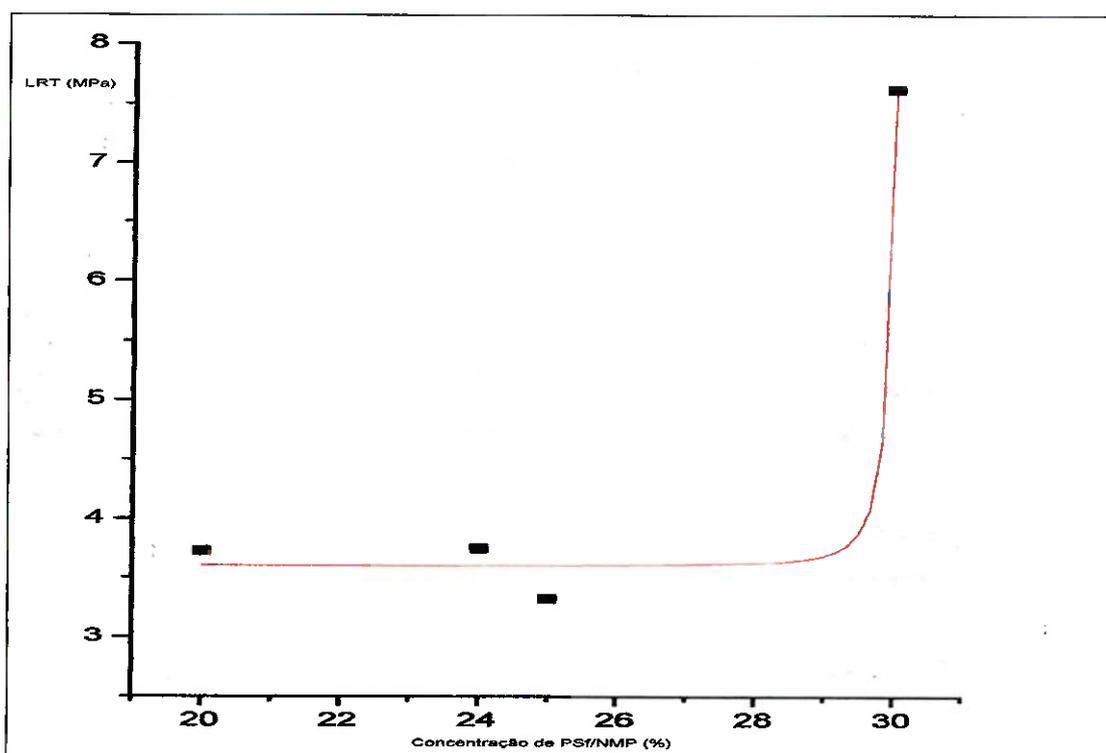
**Figura 57** – Energia de hidratação versus cosseno do ângulo de contato formado pela água para as diferentes membranas.

As energias de hidratação das membranas feitas de polissulfona Udel® P-3500 são 10% maiores que as energias intrínsecas às membranas de Udel® P-1700.

#### 4.11 Ensaio de resistência à tração

Para todas as amostras, o limite de resistência à tração possuía a mesma magnitude do limite de ruptura. Por isso, para comparação das propriedades mecânicas conforme os parâmetros envolvidos na síntese das membranas, serão utilizados como referência, os limites de resistência à tração inerentes a cada amostra.

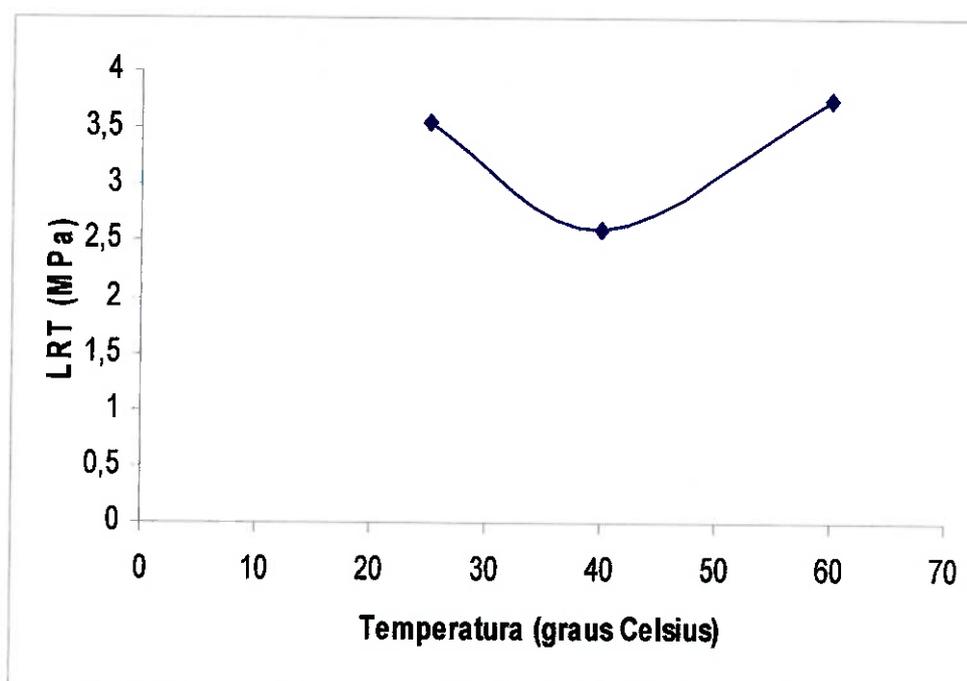
Primeiramente, procurou-se relacionar o limite de resistência à tração para membranas resultantes de soluções com diferentes concentrações de PSf Udel® P-1700/NMP e de banho de coagulação com temperatura de 60 °C (Fig. 58).



**Figura 58** – Limite de resistência à tração versus membranas obtidas de soluções de diferentes concentrações de PSf Udel® P-1700 para uma mesma temperatura do banho de coagulação.

Pode-se inferir a partir da figura 58 que a tensão máxima que pode ser sustentada pela membrana aumenta com uma maior concentração de PSf Udel® P-1700 em solução de NMP; sendo, portanto, mais resistente mecanicamente, a membrana proveniente da solução de concentração de 30% PSf Udel® P-1700.

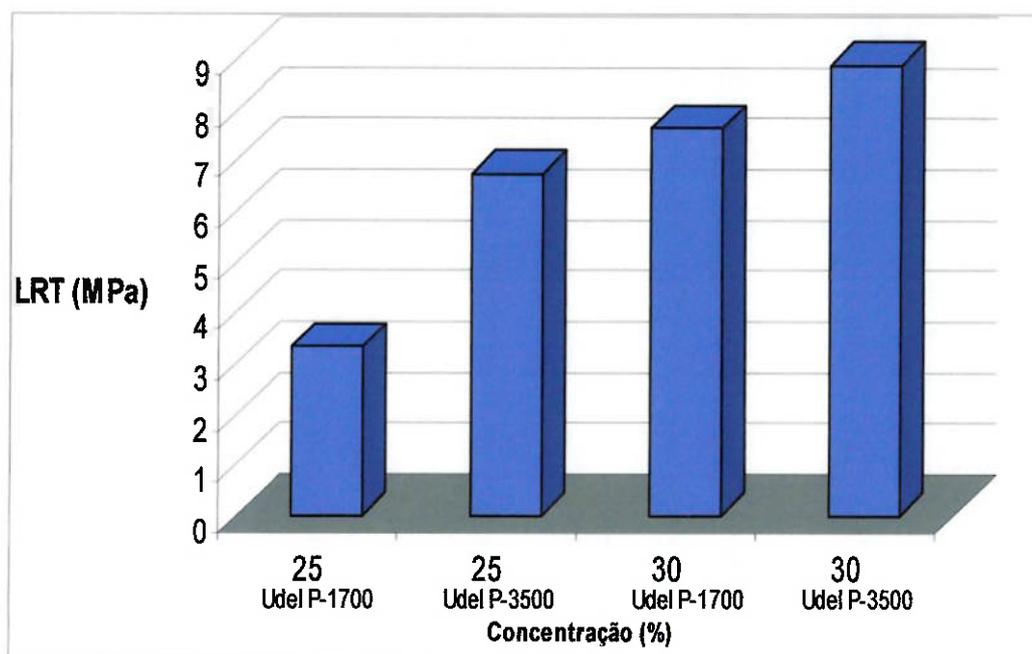
Estudou-se também a influência da temperatura do banho de coagulação na variação da resistência mecânica das membranas oriundas de solução de 24% PSf Udel® P-1700/NMP (Fig. 59).



**Figura 59** – Limite de resistência à tração versus membranas obtidas de uma solução de 24% PSf Udel® P-1700 para diferentes temperaturas do banho de coagulação.

Não foi observada regularidade do comportamento do limite de resistência à tração com o aumento da temperatura do banho de coagulação.

Finalmente, o comportamento do limite de resistência à tração foi avaliado com relação às membranas obtidas de PSf de diferentes massas molares (Udel® P-1700 e Udel® P-3500) de concentrações semelhantes para uma mesma temperatura de banho de coagulação (Fig. 60).



**Figura 60** – Limite de resistência à tração versus membranas obtidas de soluções de PSf Udel® P-1700 e de PSf Udel® P-3500 para uma mesma temperatura do banho de coagulação.

Para uma mesma concentração de PSf em solução, nota-se que as membranas feitas de Udel® P-3500 possuem maiores limites de resistência à tração do que as membranas confeccionadas a partir de Udel® P-1700, possuindo, portanto, maior resistência mecânica.

## 5 DISCUSSÃO

### 5.1 Caracterização das matérias-primas (PSf Udel® P-1700 e PSf Udel® P-3500) e sua integridade desde o processo de moagem até síntese das membranas

Por Raman (Fig. 56), percebe-se que os picos foram coincidentes para as amostras de grânulos de Udel® P-1700 e da membrana feita deste mesmo material, demonstrando que, durante o processo de moagem e com a síntese das membranas, não houve alteração da estrutura química do material. O espectro da membrana apresentou menor intensidade dos picos; isto pode ser devido à menor concentração de material na região analisada, pela fina espessura do filme. Os picos dos grânulos de Udel® P-3500 também foram coincidentes aos demais, demonstrando possuir as mesmas funções químicas, diferindo, apenas no tamanho da cadeia, propriedade esta não identificada pelo Raman.

Comprova-se também por TG/DTG (Figs. 46 e 48) que não houve alteração das propriedades químicas com o processo de moagem, pois, observou-se o mesmo evento de perda de massa que o listado na literatura.<sup>8</sup> Comparando as curvas TG/DTG para os grânulos de Udel® P-1700 e de Udel® P-3500 (figuras 46 e 47, respectivamente), não se percebe diferença entre o evento de massa ocorrido, ou seja, por esta técnica, não há possibilidade de distinção de tamanho da cadeia molecular. Para as curvas TG/DTG das figuras 48 e 49, pôde-se notar a presença dos mesmos eventos de perda de massa, situados em torno de 540 °C e 640 °C, estando estes presentes na análise do pó de Udel® P-1700 como para sua membrana.

Na análise por DSC, o mesmo valor de  $T_g$  foi encontrado para os grânulos de Udel® P-1700 (Fig. 51), grânulos de Udel® P-3500 (Fig. 52) e pó de Udel® P-1700 (Fig. 53), demonstrando, mais uma vez, que o tamanho da cadeia molecular não é detectado por esta técnica e que o processo de moagem não alterou as propriedades químicas do material. O valor da  $T_g$  para a membrana é menor cerca de 20 °C, fato este explicado no item 5.3.4.

A técnica GPC declara que a polissulfona Udel® P-3500 apresenta maior massa molar maior do que a polissulfona Udel® P-1700, característica esta que acaba por influenciar nas propriedades das membranas sintetizadas.

## **5.2 Solução PSf/ NMP**

### **5.2.1 Densidade**

Diferentemente dos resultados deste ensaio já publicados na literatura,<sup>35</sup> as densidades das soluções de PSf Udel® P-1700/ NMP em função da concentração de polímero na solução não formaram uma reta. Isso se deve ao fato de as determinações da densidade terem sido realizadas em temperaturas diferentes; já na literatura, todas as densidades foram experimentalmente obtidas em uma mesma temperatura. Além disso, o processo de solubilização da polissulfona em NMP, algumas vezes, não foi eficiente, pois restavam pequenas quantidades do pó no fundo do balão e aglutinações em torno da pá de agitação; ou seja, a concentração de polissulfona em solução não era a pretendida.

Estas considerações refletem a necessidade de um ambiente climatizado e de um esquema de agitação eficiente (balão, para ensaios em laboratório e reatores, para solubilização industrial) com temperatura rigorosamente controlada para que haja reprodutibilidade nas medidas e confiabilidade no método da obtenção da densidade, sendo este útil para controle da qualidade da proporção em massa de PSf em NMP.

### **5.2.2 Índice de refração**

Nas soluções nas quais a porcentagem de polissulfona Udel® P-1700 era variada, os índices de refração apresentavam linearidade entre si. O desvio inerente à regressão linear ( $R^2$ ) deve-se ao fato de os índices de refração terem sido determinados em temperaturas diferentes e pela mesma deficiência na agitação já citada no item 5.2.1.

Comparando-se os índices de refração da solução Udel® P-1700 e Udel® P-3500, percebe-se que, estes valores não podem ser representativos para diferenciação dos tipos de polímeros.

Além do erro inerente ao processo de medição, deve-se ressaltar a necessidade de se utilizar um refratômetro de Abbe termostaticado e novamente, um ambiente de temperatura controlada para a produção das membranas, proporcionando confiabilidade nas medidas.

### **5.2.3 Viscosidade**

Com relação à variação da concentração de PSf Udel® em NMP (Figs. 30, 31 e 32), nota-se que a alteração da taxa de cisalhamento e do tempo de cisalhamento não provoca modificação na viscosidade; assim, a solução de PSf/NMP comporta-se como um fluido Newtoniano.

O aumento da concentração de polímero resulta em uma maior viscosidade absoluta (Fig. 33), pois, uma maior quantidade de moléculas está sujeita a uma mesma taxa de cisalhamento, resultando em maiores valores de viscosidade.

A viscosidade da solução de 30% de Udel® P-3500 em NMP é maior do que para a mesma solução de Udel® P-1700 porque a cadeia polimérica que a compõe é maior, fazendo que com o emaranhado seja maior que na solução com Udel® P-1700.

## **5.3 Membranas**

### **5.3.1 Efeito da concentração do polímero**

A precipitação da membrana decorre do aumento na concentração do polímero na superfície da membrana, devido à grande diferença de potencial químico entre o solvente da solução polimérica e o não-solvente. Esta camada precipitada se torna uma resistência adicional à transferência de massa nas subcamadas da solução, permanecendo estável por um tempo maior. Os primeiros núcleos formados, na

camada logo abaixo da interface precipitada, crescem à custa do solvente da solução circundante.

De acordo com o parágrafo anterior, a pobre propriedade de formação de filmes por membranas com baixa concentração de polímero pode ser explicada da seguinte forma. Depois da nucleação do polímero da fase pobre, a baixa viscosidade permite um rápido crescimento do poro. A concentração de polímero se mantém relativamente baixa ou não ocorre precipitação do polímero da fase rica mesmo com evaporação adicional de solvente. Finalmente, um rápido crescimento interno dos poros pode, portanto, provocar trincas macroscópicas.

O aumento na concentração de PSf manteve a interconectividade dos poros das duas superfícies observada nas membranas resultantes de soluções de menores concentrações, demonstrando, portanto, boas características para filtração.

A concentração ótima de polímero na solução PSf/NMP foi, portanto, determinada pelo tamanho dos poros, sendo que as membranas de microfiltração apresentam poros na ordem de 0,05 a 10  $\mu\text{m}$  e as membranas de ultrafiltração entre 0,001 a 0,1  $\mu\text{m}$ .<sup>53</sup> Como já foi relatado (Fig.33), o aumento da concentração de PSf em solução faz com que a viscosidade atinja valores superiores. Com maiores viscosidades, a resistência à passagem da solução no suporte de vidro é maior, fazendo com que diferentes velocidades de espalhamento sejam aplicadas na passagem da mesma solução. Pelo processo ser manual, existe uma grande imprecisão nesta passagem e por isso, não se pode determinar uma concentração ótima para membranas de polissulfona e sim, uma faixa, pois, além deste problema, deve-se considerar que as soluções foram preparadas em dias diferentes, ou seja, com temperaturas diferentes, fazendo com que as viscosidades não obedeçam à curva hiperbólica. Além disso, a agitação não foi eficiente em algumas vezes. Por isso, para membranas de microfiltração, a concentração ótima de PSf em NMP deve estar entre 20 e 25% e , para membranas de ultrafiltração, a concentração ótima de PSf em NMP deve estar próxima de 30%.

A espessura total da membrana é determinada por dois fenômenos contrastantes. Por um lado, uma alta concentração de polímeros tende a formar uma membrana mais espessa. Por outro, o alto conteúdo de moléculas em solução gerariam uma menor porosidade. Seria esperado que, a massa por unidade de área de membrana aumentasse, quase que, proporcionalmente, com o aumento da concentração de polímeros. Porém, a porosidade das membranas não é alterada em proporção com o aumento da concentração da polissulfona de 20 a 30% em solução, mantendo-se em torno de 70%. Isso ocorreu pelo fato de a produção ser manual e existirem várias deficiências em seu método de produção (ausência de controle de temperatura no processo e no ambiente, agitação ineficiente).

A hidrofiliicidade apresentou ligeiro aumento conforme as concentrações de PSf/NMP eram maiores, sendo esta propriedade dependente, além dos grupos químicos, da rugosidade da superfície e tamanho dos poros;<sup>24</sup> com o aumento da concentração, o tamanho dos poros é reduzido e assim, a gota de água se mantém em uma área superficial maior, não sendo absorvida pela membrana. Para uma melhor análise da extensão de aumento da hidrofiliicidade em função da concentração, seria necessária a fabricação das membranas através de um método que impusesse a mesma taxa de espalhamento da solução no suporte, para que não houvesse diferença na espessura e, portanto, presença de áreas rugosas.

As membranas produzidas a partir de soluções de maior concentração de PSf/NMP possuem maior resistência mecânica pelo fato de os espaços entre os poros, que são constituídos pela PSf, serem maiores, já que a porosidade é praticamente a mesma para todas as membranas. Com a aplicação da tensão, estes espaços formam pontes fibrilares onde as cadeias moleculares estão altamente orientadas. Para maiores cargas de tensão aplicada, situação na qual a tensão é próxima ao limite de resistência à tração, essas pontes se alongam e se quebram, fazendo com que os poros cresçam e coalesçam, ocasionando a fratura. Quanto maior a espessura das pontes fibrilares, maior será a quantidade de cadeias poliméricas orientadas, existindo, portanto, uma grande quantidade de ligações intermoleculares que inibe os

movimentos relativos dessas cadeias e assim, será necessária uma tensão maior para causar a fratura da membrana.

### **5.3.2 Influência da massa molar do polímero**

Como já foi discutido no item 5.2.3, a influência da massa molar do polímero nas propriedades reológicas da solução é similar à concentração de polímero. Uma alta massa molar aumenta a viscosidade por favorecer a ocorrência do maior número de emaranhados entre as cadeias macromoleculares na solução. Isso favorece a precipitação na fase rica de polímero quando se inicia a inversão de fases, e então, estabiliza a estrutura dos poros nos estágios iniciais.

Na verdade, o papel da massa molar no desenvolvimento da morfologia é muito mais complexo que somente sua influência na viscosidade e no comportamento de precipitação. Vários efeitos contrastantes existem. Com o aumento da massa molar, a solubilidade do polímero decresce, e faz com que a curva binodal se mova para menores concentrações de não-solvente. A alta massa molar da amostra tem uma maior região bifásica, correspondente a uma menor fase rica de polímero e uma maior fase pobre de polímero. Isto deveria resultar em um aumento da porosidade total da membrana final. Contudo, a alta massa molar da amostra também mostra uma precipitação mais rápida. Depois da precipitação, a possibilidade de crescimento do poro é fortemente reduzida e a troca adicional entre solvente e não-solvente resulta em um gradual encolhimento da estrutura. Em amostras de massas molares menores, por outro lado, o crescimento do poro depois da fase de separação inicial continua com a evaporação adicional do solvente, resultando em poros maiores.<sup>54</sup>

Esse argumento pode explicar o tamanho dos poros obtidos para a Udel® P-3500, de maior cadeia polimérica e para a Udel® P-1700 de cadeia polimérica menos extensa. Porém, para uma maior confiabilidade nesta generalização, deveria ser realizada uma maior quantidade de micrografias de diversas partes da amostra das duas membranas.

A massa molar também influencia a espessura na membrana e a massa por unidade de área através das propriedades reológicas da solução. Para uma mesma

concentração de polímero, uma viscosidade maior aparentemente reduziria a espessura e do filme,<sup>49</sup> ao contrário do observado experimentalmente. Essa discrepância pode ser devida à dificuldade de espalhamento das soluções mais viscosas, resultando inclusive em membranas mais rugosas e irregulares. O mesmo pode ser dito para a porosidade pois, para as membranas feitas com a polissulfona de massa molar maior não se observa diferença com relação à membrana feita com polímero de menor massa molar.<sup>56</sup>

As membranas feitas com o material de maior massa molar apresentaram maior hidrofiliabilidade; fato este explicado pela maior extensão da cadeia polimérica, existindo, portanto, uma maior quantidade de grupos polares.

O número de emaranços e entrelaços na cadeia aumenta com uma maior massa molar, conferindo às membranas de PSf Udel® P-3500 uma maior resistência mecânica.

### **5.3.3 Efeito da temperatura do banho de coagulação**

Com temperaturas menores, a seletividade decresce, resultando em uma membrana com grande porosidade na superfície, pois, como já mencionado, a fase inicial do processo de inversão de fases é a mais importante para controlar a superfície em contato com o banho de coagulação. O decréscimo na temperatura deveria resultar em um aumento na razão da inversão de fases, porém, não foi observada regularidade no comportamento da porosidade observada por MEV em diferentes banhos de coagulação.

Tal irregularidade também foi constatada pelo ensaio de tração, pois, para membranas coaguladas em temperaturas menores, a porosidade seria aumentada, resultando na formação de uma maior quantidade de pontes fibrilares e assim, em membranas mais tenazes.

Ambos os comportamentos podem ser explicados pelo fato de os banhos de coagulação serem aquecidos à temperatura e colocados em um recipiente que não

mantém a constância da temperatura. Para se estabelecer esta relação, seria necessário o emprego de um banho termostaticado.

#### **5.3.4 Eficiência do método de eliminação do solvente após a síntese**

As curvas TG/DTG (Figs. 49 e 50) apresentam um evento adicional de perda de massa em torno de 160 °C com uma perda de massa de 9%, sendo este devido à presença de solvente NMP remanescente na membrana. A perda de massa referente à degradação da polissulfona teve uma porcentagem menor para as membranas, não significando que o conteúdo da membrana em polissulfona seja diferente dos grânulos, porque com a reversão da porcentagem total para o valor após à volatilização do solvente, esta perda se torna equivalente às amostras do polímero.

Devido à presença do solvente nas membranas, as temperaturas de transição vítrea (Figs. 54 e 55) são menores que as temperaturas de transição vítrea para os grânulos na ordem de 20 °C (Figs. 51 e 52). A redução da temperatura de transição vítrea é entendida pelas moléculas do solvente reduzirem a magnitude das ligações entre as cadeias de polissulfona e possibilitar um aumento da flexibilidade da cadeia. Dessa maneira, pode-se concluir que o evento endotérmico refere-se, além da passagem do estado rígido para o estado de borracha da polissulfona, à perda de solvente.<sup>57</sup>

Ademais, os valores de limite de resistência à tração detectados pelo ensaio de tração são menores pela presença do solvente, afinal, tal propriedade mecânica também é dependente das ligações intermoleculares. Atribui-se também irregularidade nos valores obtidos devido à quantidade de solvente nas amostras ser variável, influenciando de forma particular nas ligações intermoleculares de cada amostra.

#### **5.3.5 Desestabilização da solução polimérica**

A distorção e formação de poros randomicamente na superfície apresentada na figura 38 podem ser atribuídas à presença de água ou poeira no suporte de vidro no qual a solução polimérica foi espalhada,<sup>58</sup> ressaltando a importância de se ter um ambiente e material esterilizado na manufatura de membranas.

## 6 CONCLUSÕES

As membranas resultantes ainda apresentaram um pequeno grau de hidrofobicidade, já que são considerados como materiais hidrofílicos aqueles que possuem  $\Delta G_{SW}$  menor que  $-113 \text{ mJ.m}^{-2}$ .<sup>50</sup> Para o doutorado, seria interessante estudar outras modificações da polissulfona, como, por exemplo, sulfonação a fim de se aumentar a hidrofílicidade, ou realizar substituição eletrofílica, pois os anéis aromáticos do grupo bisfenol A são ativados por esta reação na posição “orto” do grupo sulfona à ligação éter. Porém, a temperatura de pirólise pode decrescer consideravelmente com estas reações.<sup>8</sup>

A presença de NMP nas membranas após seu processo de fabricação também é outro fator a ser considerado na próxima etapa de estudo. A água que compõem o banho de coagulação não tem, apenas, papel de não-solvente, pois ela forma um complexo com o NMP, através de ligações intermoleculares entre duas moléculas de água e uma de NMP,<sup>59</sup> permanecendo na membrana após os banhos para remoção de solvente, pois, em banho com água, o NMP forma tal complexo, não sendo eliminado pelos banhos.

Uma opção seria a substituição do solvente, porém, os demais solventes disponíveis para fabricação de membrana de polissulfona, que são a dimetil-acetamida (DMA)<sup>60,61</sup> e a dimetil-formamida (DMF)<sup>58</sup> apresentam maior toxicidade,<sup>26,62</sup> sendo contra a química verde. A solução ideal seria o emprego de banhos com temperaturas controladas,<sup>63</sup> acima da temperatura ambiente, para superar a energia que mantém tais moléculas ligadas, com recirculação de água durante tal processo para manutenção de diferença de potencial químico entre a membrana e o banho de coagulação, impelindo a constante difusão das moléculas de NMP da membrana para o banho, até esgotamento da espécie na membrana. Para tanto, seria imprescindível a imersão da membrana no banho por um tempo prolongado, da ordem de dias.

A consideração acima nos remete às demais feitas durante a discussão dos resultados e são de grande valia ao se planejar um processo industrial de manufatura de membranas. Como foi apresentada, a variação da temperatura e de outras

propriedades físico-químicas faz com que grandes modificações ocorram nas membranas, não demonstrando reprodutibilidade para membranas feitas em mesmas condições. Ambiente climatizado com temperatura constante, pureza de reagentes, constância de temperatura nos banhos empregados e agitação reprodutível da solução polimérica são alguns dos requisitos para uma produção confiável de membranas.

Outro fator importante a ser considerado nesta produção seria a utilização de máquinas espalhadoras do filme, como, por exemplo, uma faca que espalha a solução ou um cilindro, impondo a mesma taxa de espalhamento para as soluções, sendo esta grande influenciadora da morfologia das membranas, pois na orientação molecular na superfície da membrana é alterada com cada taxa e portanto, pode comprometer a seletividade da membrana assimétrica.<sup>63-67</sup>

Outra análise importante a ser complementada no doutorado seria a realização de MEV para os perfis da membrana, pois estes fornecem dados importantes para avaliação da resistência mecânica das membranas, pois, se ela possuir grande número de macroporos em sua superfície, deve-se estudar o emprego de solvente no banho de coagulação ou de aditivos na solução polimérica a fim de reduzir sua quantidade.

Acredito que esta dissertação seja o passo primordial para a implantação de um sistema mais sofisticado, com ambição industrial para a nacionalização da produção de membranas. Os estudos realizados aqui permitem com que possamos planejar de maneira sistemática e crítica toda a aparelhagem e parâmetros de síntese necessários para uma produção industrial. Com base nos resultados obtidos, pode-se ser otimista e vislumbrar a produção nacional de membranas prevista para daqui alguns anos, com grande capacidade de competição com os fabricantes atuais.

## 7 LISTA DE REFERÊNCIAS

- (1) DRIOLI, E. Effective membrane processes: new perspectives. In: CAETANO, A; DE PINHO, M. N.; DRIOLI, E.; MUNTAU, H. **Membrane Technology: Applications to Industrial Wastewater Treatment**. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1995. p. 1-16.
- (2) EBERT, K. et al. Influence of inorganic fillers on the compaction behaviour of porous polymer based membranes. *Journal of Membrane Science*, n.233, p. 71-78, 2004. Disponível em: <<http://webofscience.com>>. Acesso em: 6 Jul. 2004.
- (3) SCHNEIDER, R. P.; TSUTIYA, M. T. **Membranas filtrantes** para o tratamento de água, esgoto e água de reuso. São Paulo: Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2001.
- (4) ANADÃO, P.; HESPANHOL, I.; MIERZWA, J. C.; RABELLO, P. P. Desmineralização de água. Entrevista a Marcelo Furtado. **Revista Química e Derivados**, São Paulo, Ano XL, n. 442, p. 14-27, out. 2005.
- (5) GAETA, S. N. The industrial development of polymeric membranes and membrane modules for reverse osmosis and ultrafiltration. In: CAETANO, A; DE PINHO, M. N.; DRIOLI, E.; MUNTAU, H. **Membrane Technology: Applications to Industrial Wastewater Treatment**. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1995. p. 25-43.
- (6) EL-HIBRI, M. J. Polymers containing sulfur (Polysulfones). In: HOWE-GRANT, M. (Ed.) **Encyclopedia of Chemical Technology Kirk-Othmer**. 4 ed. New York: John Wiley & Sons, 1996. p. 945-968. 19 v.
- (7) CALLISTER, W. D. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. Rio de Janeiro: LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 2002. 589 p.

- (8) MOLNÁR, G. et al. Thermal degradation of chemically modified polysulfones. *Polymer Degradation and Stability*, n.89, p. 410-417, 2005. Disponível em: <<http://webofscience.com>>. Acesso em: 19 Dez. 2005.
- (9) SOLVAY ADVANCED POLYMERS. **Udel® Polysulfone Design Guide**. Georgia.
- (10) LI, X. et al. Electrochemical properties of sulfonated PEEK used for ion exchange membranes. *Journal of Membrane Science*, n.254, p. 147-155, 2005. Disponível em: <<http://webofscience.com>>. Acesso em: 14 Jan. 2006.
- (11) AKGEMCI, E. G.; ERSOZ, M.; ATALAY, T. Comparison of commercial anion-exchange membranes for pickle waste treatment by electro-electrodialysis. *Separation Science and Technology*, n. 40, v.9, p.1899-1909, 2005. Disponível em: <<http://webofscience.com>>. Acesso em: 14 Jan. 2006.
- (12) JIANG, X.; KUMAR, A. Performance of silicone-coated polymeric membrane in separation of hydrocarbons and nitrogen mixtures. *Journal of Membrane Science*, n.254, p. 179-188, 2005. Disponível em: <<http://webofscience.com>>. Acesso em: 14 Jan. 2006.
- (13) CHEN, S.L.; BOCARSLY, A. B.; BENZIGER, J. Nafion-layered sulfonated polysulfone fuel cell membranes. *Journal of Power Sources*, n. 152, p. 27-33, 2005. Disponível em: <<http://webofscience.com>>. Acesso em: 14 Jan. 2006.
- (14) PARK, J. Y. et al. Polysulfone-*graft*-poly(ethylene glycol) graft copolymers for surface modification of polysulfones membranes. *Biomaterials*, n. 27, p. 856-865, 2006. Disponível em: <<http://webofscience.com>>. Acesso em: 14 Jan. 2006.
- (15) REVERCHON, E.; CARDEA, S. Formation of polysulfone membranes by supercritical CO<sub>2</sub>. *The Journal of Supercritical Fluids*, n.35, p. 140-146, 2005. Disponível em: <<http://webofscience.com>>. Acesso em: 14 Jan. 2006.

- (16) SAJITHA, C. J.; MOHAN, D. Studies on cellulose acetate-carboxylated polysulfone blend ultrafiltration membranes III. *Journal of Applied Polymer Science*, n. 97, v. 3, p. 976-988, 2005. Disponível em: <<http://webofscience.com>>. Acesso em: 14 Jan. 2006.
- (17) LATHA, C.S. et al. Polyurethane and carboxylated polysulfone blend ultrafiltration membranes. I. Preparation and characterization. *Journal of Applied Polymer Science*, n. 97, v. 3, p. 1307-1315, 2005. Disponível em: <<http://webofscience.com>>. Acesso em: 14 Jan. 2006.
- (18) MANO, E. B.; MENDES, L. C. **Introdução a polímeros**. 2 ed. São Paulo: Editora Edgard Blücher LTDA., 1999. 191 p.
- (19) HUANG, Y.; PAUL, D. R. Effect of temperature on physical aging of thin glassy polymer films. *Macromolecules*, n.38, p. 10148-10154, 2005. Disponível em: <<http://webofscience.com>>. Acesso em: 14 Jan. 2006.
- (20) KARIMI, M. et al. Determination of water/polymer interaction parameter for membrane-forming systems by sorption measurement and a fitting technique. *Journal of Membrane Science*, n. 265, p. 1-12, 2005. Disponível em: <<http://webofscience.com>>. Acesso em: 14 Jan. 2006.
- (21) TOYOBO KK (TOYM). MABUCHI, K. et al. **Permeselective separation membrane useful in blood purification devices for treatment of chronic renal failure, consists of polysulfone base polymer and polyvinyl pyrrolidone**. Derwent Primary Accession Number 2005-737568[76]. JP2005270631-A.
- (22) MEINCKEN, M.; ROUX, S. P.; JACOBS, E. P. Determination of the hydrophilic character of membranes by pulsed force mode atomic force microscopy. *Applied Surface Science*, n. 252, p. 1772-1779, 2005. Disponível em: <<http://webofscience.com>>. Acesso em: 14 Jan. 2006.

(23) KIM, J. H.; KANG, M. S.; KIM, C. K. Fabrication of membranes for the liquid separation Part 1. Ultrafiltration membranes prepared from novel miscible blends of polysulfone and poly(1-vinylpyrrolidone-co-acrylonitrile) copolymers. *Journal of Membrane Science*, no prelo, 2005. Disponível em: <<http://webofscience.com>>. Acesso em: 12 Dez. 2005.

(24) SUMMERS, G. J.; NDAWUNI, M. P.; SUMMERS, C. A. Dipyrdyll functionalized polysulfones for membrane production. *Journal of Membrane Science*, n. 226, p. 21-33, 2003. Disponível em: <<http://webofscience.com>>. Acesso em: 14 Jan. 2006.

(25) CHERYAN, M. **Ultrafiltration and microfiltration handbook**. Illinois: Technomic Publishing Company Inc., 1998.

(26) ANDERSON, L. R.; LIU, K. C. Pyrrole and pyrrole derivatives. In: HOWE-GRANT, M. (Ed.) **Encyclopedia of Chemical Technology Kirk-Othmer**. 4 ed. New York: John Wiley & Sons, 1996. p. 697-720. 20 v.

(27) RAUNTENBACH, R.; ALBRECHT, R. **Membrane processes**. Wiltshire: John Wiley & Sons Ltd., 1989.

(28) MODISE, C. M. **Use of polymeric microfiltration membranes to remove microrganisms and organic pollutants from primary sewage effluent**. 2003. 112 p. Dissertação (Mestrado) – Faculty of The School of Engineering, University of Pittsburgh. Pittsburgh, 2003.

(29) GIOMO, L. et al. Effect of organic solvents on ultrafiltration polyamide membranes for the preparation of oil-water emulsions. *Journal of Membrane Science*, n.254, p. 224-246, 2005. Disponível em: <<http://webofscience.com>>. Acesso em: 14 Jan. 2006.

- (30) FARIA, F. P. **Estudo do mecanismo de formação de membranas suporte a partir de fibrilas de pseudoboemita**. 1998. 122p. Tese (Doutorado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo. São Paulo, 1998.
- (31) SAGLE, A.; FREEMAN, B. Apresenta os fundamentos das membranas para tratamento de água. Disponível em: <<http://www.twdb.state.tx.us/Desalination/The%20Future%20of%20Desalination%20in%20Texas%20-%20Volume%202/documents/C6.pdf>>. Acesso em: 12 Jun. 2006.
- (32) KOYAMA, K. **Functional polymeric membranes** – polymeric separation membranes. Osaka: Osaka Municipal Technical Research Institute.
- (33) HAN, M. J.; NAM, S. T. Thermodynamic and rheological variation in polysulfone solution by PVP and its effect in the preparation of phase inversion membrane. *Journal of Membrane Science*, n.202, p. 55-61, 2002. Disponível em: <<http://webofscience.com>>. Acesso em: 14 Jan. 2006.
- (34) ZHOU, B. **Simulation of formation of polymer membrane by immersion precipitation**. Cambridge: Massachusetts Institute of Technology, 2003.
- (35) KOOLS, W. F. C. **Membrane formation by phase inversion in multicomponent polymer systems – mechanisms and morphologies**. 1998. 193 p. Tese (Doutorado) – Twente University. Hoogstraten, 1998.
- (36) KIM, J. Y. et al. Vitrification phenomena in polysulfone/NMP/water system. *Journal of Applied Polymer Science*, n. 71, p. 431-438, 1999.
- (37) FARIA, L. F. F. et al. Development and characterization of microfiltration hollow-fiber modules for sterilization of fermentation media. *Brazilian Journal Chemical Engineering*, v. 19, n.2, p.1-11, 2002. Disponível em: <<http://www.scielo.com.br>>. Acesso em: 12 Jul. 2004.

- (38) KIM, J. Y.; LEE, H. K.; KIM, S. C. Surface structure and phase separation mechanism of polysulfone membranes by atomic force microscopy. *Journal of Membrane Science*, n.163, p. 159-166, 1999. Disponível em: <<http://webofscience.com>>. Acesso em: 14 Jan. 2006.
- (39) STROPNIK, C.; KAISER, V. Polymeric membranes preparation by wet phase separation: mechanisms and elementary processes. *Desalination*, n. 145, p. 1-10, 2002. Disponível em: <<http://webofscience.com>>. Acesso em: 12 Jul. 2004.
- (40) BAKER, R.W. et al. **Membrane separation systems** Recent Developments and Future Directions. New Jersey: Noyes Data Corporation, 1991.
- (41) ROUSSEAU, R. W. (Ed.) **Handbook of separation process technology**. Wiltshire: John Wiley & Sons Ltd., 1987.
- (42) KOYAMA, K. **Membranes in chemical engineering and chemical processing reverse osmosis**. Osaka: Osaka Municipal Technical Research Institute, 1992.
- (43) DICKENSON, C. **Filters and filtration handbook**. 3. ed. Oxford: Elsevier Advanced Technology, 1994.
- (44) GENNÉ, I.; KUYPERS, S.; LEYSEN, R. Effect of the addition of ZrO<sub>2</sub> to polysulfone based UF membranes. *Journal of Membrane Science*, n.113, p. 343-350, 1996. Disponível em: <<http://webofscience.com>>. Acesso em: 14 Jan. 2006.
- (45) NOBLE, R. D.; STERN, S.A. (Ed.) **Membranes separations technology: principles and applications**. Amsterdam: Elsevier Science B. V., 1995.
- (46) FACULDADE DE CIÊNCIAS FARMACÊUTICAS DE RIBEIRÃO PRETO. Ribeirão Preto. Apresenta o método do picnômetro. Disponível em: <<http://glu.fcfrp.usp.br/bpc/roteiro1.doc>>. Acesso em: 14 Jan. 2006.

(47) RAY, S. S.; OKAMOTO, M. Polymer/ layered silicate nanocomposite: a review from preparing to processing. *Progress in Polymer Science*, n. 28, p. 1539-1641, 2003. Disponível em: <<http://webofscience.com>>. Acesso em: 14 Jan. 2006.

(48) EASTMAN KODAK CO (EAST). BORDER, J.; MCGOVERN, M. R. **Polysulfone nanocomposite optical plastic article, used as lens, comprises polysulfone material having temperature sensitive optical vector directionally opposed to dispersed nanoparticles optical vector.** Derwent Primary Accession Number 2002-492349[52]. EP1217031-A2.

(49) JANSEN, J. C. et al. Rheological evaluation of the influence of polymer concentration and molar mass distribution on the formation and performance of asymmetric gas separation membranes prepared by dry phase inversion. *Polymer*, n. 46, p. 11366-11379, 2005. Disponível em: <<http://webofscience.com>>. Acesso em: 14 Jan. 2006.

(50) ZHAO, C. et al. Surface characterization of polysulfone membranes modified by DNA immobilization. *Journal of Membrane Science*, n. 214, p. 179-189, 2003. Disponível em: <<http://webofscience.com>>. Acesso em: 14 Jan. 2006.

(51) American Society for Testing and Materials, ASTM D882-02 -"Standard Test Methods for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting". 2002 Annual Book of ASTM Standards, vol. 08.01, Philadelphia (2002).

(52) KIM, S. R.; LEE, H. K.; JHON, M. S. The effect of  $ZnCl_2$  on the formation of polysulfone membrane. *Journal of Membrane Science*, n.119, p. 59-64, 1996. Disponível em: <<http://webofscience.com>>. Acesso em: 14 Jan. 2006.

(53) ZEMAN, R.; ZYDNEY, P. **Microfiltration and Ultrafiltration: Principles and Applications.** New York: Marcel Dekker Inc., 1996.

(54) VICO, S.; PALYS, B.; HERMAN-BUESS, C. Hydration of a polysulfone anion-exchange membrane studied by vibrational spectroscopy. *Langmuir*, n.19, p.3282-3287, 2003.

(55) KIM, H. J. et al. Assymetric membranes by a two-stage gelation technique for gas separation: formation and characterization. *Journal of Membrane Science*, n.161, p. 229-238, 1999. Disponível em: <<http://webofscience.com>>. Acesso em: 14 Jan. 2006.

(56) ANADÃO, P.; RABELLO, P. P.; VALENZUELA-DÍAZ, F. R.; WIEBECK, H.; HESPANHOL, I.; JOSÉ C. MIERZWA, J. C. Síntese e caracterização de membranas de polissulfona e de membranas nanocompósitas para tratamento de água. In: REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 29., Águas de Lindóia, 2006. *Anais eletrônico*. São Paulo: SBQ, 2006. Disponível em: <<https://sec.s bq.org.br/cd29ra/resumos/T1741-1.pdf>>. Acesso em: 12 jun. 2006.

(57) ANADÃO, P.; RABELLO, P. P.; VALENZUELA-DÍAZ, F. R.; WIEBECK, H.; HESPANHOL, I.; JOSÉ C. MIERZWA, J. C. Estudo do comportamento térmico de membranas de polissulfona e de membranas nanocompósitas de polissulfona com bentonita sódica. In: Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria, 5., Poços de Caldas, 2006. *Anais*. Alfenas: ABRATEC, 2006, p. 203.

(58) MALAISAMY, R.; MOHAN, D. R.; RAJENDRAN, M. Polyurethane and sulfonated polysulfone blend ultrafiltration membranes I. Preparation and characterization studies. *Journal of Colloid and Interface Science*, n. 254, p. 129-140, 2002. Disponível em: <<http://webofscience.com>>. Acesso em: 14 Jan. 2006.

(59) BAIK, K. J. et al. Liquid-liquid phase separation in polysulfone/polyethersulfone/N-methyl-2-pirrolidone/water quaternary system. *Journal of Applied Polymer Science*, n. 74, p. 2113-2123, 1999.

- (60) WANG, D. et al. Phase separation phenomena of polysulfone/ solvent/ organic nonsolvent and polyethersulfone/ solvent/ organic nonsolvent systems. *Journal of Applied Polymer Science*, n. 50, p. 1693-1700, 1993.
- (61) LI, S. G. et al. Physical gelation of amorphous polymers in a mixture of solvent and nonsolvent. *Macromolecules*, v. 29, n. 6, p. 2053-2059, 1996.
- (62) WATTS, J. C.; LARSON, P. A. Acetic acid and derivatives (DMAC). In: HOWE-GRANT, M. (Ed.) **Encyclopedia of Chemical Technology Kirk-Othmer**. 4 ed. New York: John Wiley & Sons, 1996. p. 160-165. 1 v.
- (63) CABRAL, L. M. C. et al. Síntese e caracterização de membranas microporosas de poli(étersulfona) – estudo da influência da composição do banho de precipitação. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, 2, São Paulo, 1993. **Anais**. São Paulo: ABPOL, 1993. p.482-487.
- (64) ISMAIL, A. F.; LAI, P. Y. Effects of phase inversion and rheological factors on formation of defect-free and ultrathin-skinned asymmetric polysulfone membranes of gas separation. *Separation and Purification Technology*, n.33, p. 127-143, 2003. Disponível em: <<http://webofscience.com>>. Acesso em: 14 Jan. 2006.
- (65) REN, J. et al. Development of assymetric BTDA-TDI/MDI (P84) co-polyimide hollow fiber membranes for ultrafiltration: the influence of shear rate and approaching ratio on membrane morphology and performance. *Journal of Membrane Science*, n.248, p. 177-188, 2004. Disponível em: <<http://webofscience.com>>. Acesso em: 14 Jan. 2006.
- (66) PAIVA, Fernando Sergio ; CARDOSO, V. L. ; VASCONCELOS, Claudia Jovita ; SILVA, Virginia P. ; XAVIER, Alcina Maria Fonseca . Construção de uma máquina para produção de filmes poliméricos. In: 12o CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 1996, Águas de Lindóia, 1996. p. 1365-1368.

(67) MACHT, C.; HINRICHSEN, G. Preparation of ultrathin polymeric membranes for gas separation by the new method of spontaneous film formation. *Separation and Purification Technology*, n. 22-23, p. 247-253, 2001. Disponível em: <<http://webofscience.com>>. Acesso em: 12 Jul. 2004.