FABIANA TAVARES NOGUEIRA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE MEMBRANAS DE FILME FINO COMPOSTO DE
POLISSULFONA/QUITOSANA RETICULADA COM GLUTARALDEÍDO**

**São Paulo
2012**

FABIANA TAVARES NOGUEIRA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE MEMBRANAS DE FILME FINO COMPOSTO DE
POLISSULFONA/QUITOSANA RETICULADA COM GLUTARALDEÍDO**

**Tese apresentada à Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo para obtenção
do Título de Doutor em Engenharia**

**Área de Concentração: Engenharia
Hidráulica e Ambiental**

Orientador: Prof. Dr. Ivanildo Hespanhol

**São Paulo
2012**

FABIANA TAVARES NOGUEIRA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE MEMBRANAS DE FILME FINO COMPOSTO DE
POLISSULFONA/QUITOSANA RETICULADA COM GLUTARALDEÍDO**

**Tese apresentada à Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo para obtenção
do Título de Doutor em Engenharia**

**Área de Concentração: Engenharia
Hidráulica e Ambiental**

Orientador: Prof. Dr. Ivanildo Hespanhol

**São Paulo
2012**

Este exemplar foi revisado e alterado em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, de junho de 2012.

Assinatura do autor _____

Assinatura do orientador _____

FICHA CATALOGRÁFICA

Nogueira, Fabiana Tavares

**Síntese e caracterização de membranas de filme fino composto de polissulfona/quitosana reticulada com glutaraldeído / F.T. Nogueira. -- ed.rev. --São Paulo, 2012.
205 p.**

Tese (Doutorado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental.

1. Membranas filtrantes 2. Filmes finos 3. Tratamento de água 4. Efluentes (Tratamento) I. Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental II. t.

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Dr. Ivanildo Hespanhol pela orientação, compreensão, amizade e constante incentivo;

Ao Professor Dr. José Carlos Mierzwa pela co-orientação, imprescindível para a realização desta pesquisa;

Ao meu marido, Claiton, e meus filhos, Lucas e Carolina, pelo carinho, apoio, incentivo e paciência;

Aos meus pais, Togo e Ivone, pelo imenso apoio e pelo constante incentivo;

A Luana Di Beo Rodrigues, Cristiane Naomi Kamikawachi, Karolina da Silva Borgo, Guilherme Yamakita e Cláudia Nunes, pela enorme colaboração na realização deste trabalho;

Aos amigos do CIRRA, que de alguma forma estiveram presentes, me apoiando sempre;

À Solvay Química do Brasil Ltda., em especial à Mônica Freire Dias Martins, pelo fornecimento da polissulfona;

À Crane Nonwovens, pela doação dos suportes inertes para a fabricação das membranas;

À FAPESP pelo financiamento dessa pesquisa;

Ao CNPq pela bolsa de doutorado concedida;

Ao Dr. Henrique Kahn e ao André Borges Braz, do Laboratório de Caracterização Tecnológica (LCT) do Departamento de Engenharia de Mina e Petróleo da Escola Politécnica da USP pelas análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV);

Ao Dr. Vanderley M. John e ao Mário Souza Takeashi, do Departamento de Engenharia de Construção Civil da Escola Politécnica da USP pelas análises de ângulo de contato;

À Dra. Duclerc F. Parra, do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), pelas análises de resistência mecânica;

À Invict Pro Água, representada por Marcio Romeiro, pelo apoio fornecido durante a realização da pesquisa;

À Dra. Suely Ivone Borrelly, do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), pela orientação nos ensaios de toxicidade

Ao Centro de Microscopia da UFMG pela realização das análises de Microscopia de Força Atômica

RESUMO

Um grande obstáculo a ser vencido para que se tenha uma maior utilização da tecnologia de membranas na purificação de líquidos é o fenômeno do “fouling”. Como consequência, o desenvolvimento de membranas menos propensas ao “fouling” é hoje objeto de inúmeras pesquisas. Dentre os processos estudados, tem-se o desenvolvimento de membranas de filme fino composto, que possui como vantagem a possibilidade de se melhorar cada camada de maneira independente, de forma a se aperfeiçoar o desempenho da membrana como um todo.

O projeto de pesquisa foi desenvolvido no laboratório do Centro Internacional de Referência em Reúso de Água (CIRRA/IRCWR), uma entidade sem fins lucrativos, vinculado ao Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (USP). Este teve como objetivo a síntese e a caracterização de membranas de filme fino composto de polissulfona e quitosana reticulada com glutaraldeído. Embora o objetivo principal desse trabalho tenha sido o desenvolvimento de membranas menos propensa ao fouling, a susceptibilidade ao fouling das membranas produzidas foi avaliada de maneira indireta, através da avaliação de propriedades como hidrofiliicidade e rugosidade da superfície.

Membranas de ultrafiltração a base de polissulfona (PSF) foram produzidas, através do método de separação de fases via imersão-precipitação, para serem usadas como suporte poroso para a camada de quitosana. Nessa etapa, a influência da concentração de PSF na solução polimérica; da temperatura de síntese; da umidade relativa do ar; e do suporte (não-tecido) nas características da membrana foram estudadas. O efeito da aplicação de uma camada de álcool polivinílico, reticulada com glutaraldeído, entre as camadas de PSF e quitosana, como forma de melhorar a estabilidade estrutural da membrana, foi avaliado. Adicionalmente, analisou-se a influência da introdução do glutaraldeído como agente reticulante na solução de quitosana na seletividade; na taxa de permeação; na estabilidade química; e na toxicidade da membrana. Os resultados obtidos mostraram que o aumento da concentração de PSF na solução polimérica, a diminuição da temperatura de síntese e o aumento da umidade do ar levaram à

formação de membranas menos porosas. Os suportes de poliéster avaliados, CU414 e CU424 (Crane Nonwovens), embora apresentem características adequadas à produção de membranas, não se mostraram adequados para a síntese de membranas de PSF nas condições avaliadas devido a sua alta porosidade. A solução de reticulação da camada de álcool polivinílico (PVA), composta de glutaraldeído em solução aquosa de acetona, atacou quimicamente o suporte de poliéster e a membrana de polissulfona, inviabilizando a aplicação da camada de PVA entre as camadas de PSF e quitosana. A introdução do glutaraldeído tornou a camada de quitosana menos rugosa e mais hidrofílica. Adicionalmente, o aumento da concentração de glutaraldeído na solução de quitosana levou a um decréscimo na permeabilidade da membrana, o qual foi atribuído à compactação da estrutura da membrana. A reticulação da quitosana com glutaraldeído não levou a uma melhora significativa da capacidade de separação das membranas. A rejeição de íons bivalentes (Mg^{2+} e SO_4^{2-}) e monovalentes (Na^+ e Cl^-) não ultrapassou 25% e 12%, respectivamente.

Análises de microscopia de eletrônica de varredura realizadas com as membranas reticuladas com glutaraldeído, antes e após sua imersão em solução de HCl, indicaram que a superfície das membranas reticuladas com 3% de glutaraldeído aparentemente não foi afetada pelo ácido, ao contrário das membranas reticuladas com 1% e 5% de glutaraldeído, que apresentaram aumento no tamanho de seus poros.

Não foi observada toxicidade aguda e/ou crônica, em relação aos organismos teste *Daphnia similis* e *Ceriodaphnia dubia*, respectivamente, em amostras de água que permaneceram em contato com as membranas reticuladas com glutaraldeído.

Palavras-chave: Membranas, filme fino composto, polissulfona, quitosana, álcool polivinílico, glutaraldeído.

ABSTRACT

A major obstacle to be overcome in order to have a greater use of membrane technology in liquids purification is the phenomenon of fouling. As a consequence, the development of membranes less prone to fouling is now the objective of numerous studies. Among the processes evaluated, the development of thin film composite membranes has been the focus of many researches since it is possible to improve each layer independently, in order to improve the membrane performance as a whole. This work aimed to study the synthesis and characterization of thin film composite chitosan, crosslinked with glutaraldehyde, and polysulfone (PSF) membranes. PSF ultrafiltration membranes were produced by phase inversion via immersion precipitation to be used as porous support for the chitosan layer. The influence of PSF concentration in the polymeric solution; temperature of synthesis; air humidity, and membrane nonwoven support, CU414 and CU424 (Crane Nonwovens), on the membrane characteristics and performance were studied. The effect polyvinyl alcohol (PVA), crosslinked with glutaraldehyde, between PSF and chitosan layers, on the cast membrane structural stability was investigated. The influence of glutaraldehyde as a chitosan crosslinking agent on membrane selectivity, permeability, chemical stability, and toxicity was also evaluated. The results showed that increasing PSF concentration, decreasing temperature and increasing air humidity resulted in less porous membranes. The support media used were not suitable for the production of PSF membranes under the conditions used in this work due to its high porosity. The solution used to crosslink the PVA layer, composed of glutaraldehyde in aqueous solution of acetone, attacked the support media and the PSF membrane, preventing the application of the PVA layer between the PSF and chitosan layers. The use of glutaraldehyde as a chitosan crosslinking agent made the membrane less rough and more hydrophilic. Additionally, increasing glutaraldehyde concentration in the chitosan solution led to a decrease in membrane permeability, which was attributed to a compaction of the membrane structure, leading to a decreased mobility of polymer chains and a decrease in the membrane void volume.

Membranes separation capacity was evaluated using two different ionic solutions, magnesium sulphate (MgSO_4 – 1,000 mg/L), and sodium chloride (NaCl – 2,000 mg/L). Rejection of bivalent and monovalent ions did not exceed 25% and 12%, respectively. Scanning electron microscopy images showed that the membrane surface crosslinked with 3% glutaraldehyde apparently was not affected by immersion into HCl solution. However, the membranes crosslinked with 1% and 5% glutaraldehyde showed an increase in pore size after immersion, compared to the untreated membrane, suggesting an increased susceptibility to acid attack of the membrane.

The potential for glutaraldehyde membrane releasing was evaluated through acute and chronic toxicity assays using *Daphnia similis* and *Ceriodaphnia dubia*, respectively. None of tested membranes induced acute or chronic toxicity to the water at which they remained in contact, under tested conditions.

Key words: Thin film composite membranes, polysulfone, chitosan, polyvinilic alcohol, glutaraldehyde

LISTA DE TABELAS

Tabela II-1 – Permeabilidades e pressões aplicadas em processos de separação por membranas	11
Tabela II-2 – Classificação dos pares solvente/não-solvente.....	41
Tabela II-3 – Influência do peso molecular e do grau de hidrólise nas propriedades do PVA.....	71
Tabela III-1 – Materiais utilizados nas três etapas do trabalho.....	88
Tabela III-2- Membranas: condições de síntese e caracterização	89
Tabela III-3 - Membranas produzidas na primeira etapa do trabalho e as análises utilizadas em sua caracterização	96
Tabela III-4 – Membranas de polissulfona utilizadas na avaliação do efeito da temperatura da solução polimérica e do banho de coagulação. Concentração de polissulfona: 15%; sem suporte.....	96
Tabela IV-1 – Espessura final das membranas.....	127
Tabela IV-2 – Ensaio de resistência mecânica – Influência da aplicação da camada de PVA, reticulada em solução de glutaraldeído, na resistência mecânica do suporte CU424 e da membrana de polissulfona	153
Tabela IV-3 – Influência do banho de coagulação (NaOH ou etanol) na resistência mecânica do suporte, da membrana de polissulfona e na membrana de filme fino composto de polissulfona/quitosana.....	160
Tabela IV-4 – Ângulos de contato para as membranas de polissulfona e polissulfona/quitosana, com e sem reticulação.	174
Tabela IV-5 – Avaliação da toxicidade aguda das membranas de polissulfona/quitosana reticuladas com glutaraldeído com a <i>Daphnia similis</i> ..	189
Tabela IV-6 – Avaliação da toxicidade crônica da membrana de polissulfona/quitosana com a <i>Ceriodaphnia dubia</i>	191
Tabela IV-7 - Avaliação da toxicidade crônica das membranas de polissulfona/quitosana reticuladas com glutaraldeído com a <i>Ceriodaphnia dubia</i>	191

LISTA DE FIGURAS

Figura II-1 – Representação esquemática da influência da temperatura e da concentração em ΔG_m	30
Figura II-2 – Representação esquemática de ΔG_m em função da composição para um sistema ternário.....	33
Figura II-3 – Representação esquemática tridimensional da dependência da região de separação de fases com a temperatura para um sistema ternário.....	33
Figura II-4 – Diagrama esquemático de fase do sistema ternário polímero/solvente/não-solvente. CP – ponto crítico, PP – fase pobre em polímero, PR – fase rica em polímero.	34
Figura II-5– Representação esquemática da variação da composição durante o processo de difusão em sistemas ternários	35
Figura II-6 - Perfis de concentração do precipitante (não-solvente) na solução polimérica, em quatro momentos, durante a formação de uma membrana com uma fina e densa camada superficial e com estrutura assimétrica.	45
Figura II-7 – Microscopia de varredura eletrônica da seção transversal de membranas uma membrana assimétrica com macroporos em sua subestrutura	46
Figura II-8 – Representação esquemática do crescimento dos macroporos em dois tempos diferentes durante a separação de fases instantânea	50
Figura II-9– Comparação entre a estrutura “ideal” e a “real” da “pele” de uma membrana de ultrafiltração.....	52
Figura II-10 – Representação esquemática da força resultante da aproximação da sonda e da amostra em um MFA.	55
Figura II-11 – Etapas do processo de adsorção: de (a) para (d) ocorre um aumento da pressão de vapor relativa; em (c) observa-se a condensação capilar. (r_p é o raio do poro, r_k é o raio de Kelvin e t é a espessura da camada de adsorção) ..	58
Figura II-12 – Princípio do método do ponto de bolha.....	61
Figura II-13 – Unidade de repetição da polissulfona aromática.....	65
Figura II-14 - Viscosidade da polissulfona UDEL P-3500 em função da concentração de polímero na solução e do tipo de solvente.....	68

Figura II-15 – Curvas de precipitação polimérica da polissulfona/água e vários solventes a 25 °C	69
Figura II-16 - Estrutura química do NMP	70
Figura II-17- Estrutura da quitina e da quitosana	73
Figura II-18 – Ilustração dos possíveis sítios de reação na estrutura da quitosana ..	74
Figura II-19 – Estrutura da glucosamina.....	74
Figura II-20 – Estrutura molecular do glutaraldeído	79
Figura II-21 – Reação da quitosana com o glutaraldeído na presença de um catalisador ácido	80
Figura II-22 – Relação entre a concentração de glutaraldeído (GA) na solução polimérica e a concentração de glutaraldeído presente em ligações cruzadas na membrana de quitosana.....	81
Figura II-23 – Efeito da concentração de glutaraldeído na solução polimérica na densidade da membrana.....	82
Figura II-24 – Relação entre a concentração de glutaraldeído na solução polimérica e o índice de cristalinidade da membrana.....	82
Figura II-25 – Fluxo de permeado e fator de separação em função do tempo de reticulação para membranas de quitosana reticuladas com glutaraldeído. Alimentação: isopropanol 50%. Pressão de permeado: 5 mmHg. Temperatura operacional: 30°C.....	83
Figura III-1– Aparato utilizado na secagem do solvente e no preparo das soluções poliméricas	90
Figura III-2 – Mesa automática de aplicação de filme da ELCOMETER	95
Figura III-3 – Aplicador de filme “Baker” 3530 da ELCOMETER.....	95
Figura III-4 - Dimensões das partes superior e inferior da célula de teste de fluxo das membranas.....	106
Figura III-5 - Esquema simplificado do sistema de teste de fluxo de água pura (PWP).....	107
Figura III-6 - Imagens dos organismos: (a) <i>Ceriodaphnia dubia</i> ; (b) <i>Daphnia Similis</i>	111
Figura IV-1– Efeito da concentração de polímero e da temperatura na viscosidade da solução polimérica. T = temperatura da solução polimérica.....	113
Figura IV-2 – Fotografia de uma das membranas sintetizadas durante o projeto ...	115
Figura IV-3 – Imagem do ensaio de ângulo de contato.....	115

- Figura IV-4 - Micrografias da seção transversal da membrana #1: (a) escala 50 μm ; (b) e (c) detalhes dos macroporos com escala de 5 e 3 μm , respectivamente. Concentração de polissulfona 15%; Temperatura: 25°C.117
- Figura IV-5 - Micrografias da seção transversal da membrana #4: (a) escala de 50 μm vezes; (b) e (c) detalhes dos macroporos com escala de 5 e 3 μm , respectivamente. Concentração de polissulfona 15%; Temperatura: 37,5°C. .118
- Figura IV-6 - Micrografias da seção transversal da membrana #5: (a) escala de 50 μm ; (b) e (c) detalhes dos macroporos com escala de 4 e 10 μm , respectivamente. Concentração de polissulfona 15%; Temperatura: 50°C.119
- Figura IV-7 - Micrografias da seção transversal da membrana #6: (a) escala de 50 μm ; (b) detalhes dos macroporos com escala de 10 μm ; e (c) detalhe da estrutura da membrana com escala de 3 μm . Concentração de polissulfona 20%; Temperatura: 25°C.....120
- Figura IV-8 - Micrografias da seção transversal da membrana #9: (a) escala de 50 μm ; (b) detalhes dos macroporos com escala de 5 μm ; e (c) detalhe da estrutura da membrana com escala de 3 μm . Concentração de polissulfona 20%; Temperatura: 37,5°C.....121
- Figura IV-9 - Micrografias da seção transversal da membrana #10: (a) escala de 50 μm ; (b) detalhes dos macroporos com escala de 10 μm ; e (c) detalhe da estrutura da membrana com escala de 4 μm . Concentração de polissulfona 20%; Temperatura: 50°C.....122
- Figura IV-10 - Micrografias da seção transversal da membrana #11: (a) escala de 50 μm ; (b) detalhes dos macroporos com escala de 5 μm ; e (c) detalhe da estrutura da membrana com escala de 4 μm . Concentração de polissulfona 25%; Temperatura: 25°C.....124
- Figura IV-11 - Micrografias da seção transversal da membrana #14: (a) escala de 50 μm ; (b) detalhes dos macroporos com escala de 5 μm ; e (c) detalhe da estrutura da membrana com escala de 3 μm . Concentração de polissulfona 25%; Temperatura: 37,5°C.....125
- Figura IV-12 - Micrografias da seção transversal da membrana #15: (a) escala de 50 μm ; (b) detalhes dos macroporos com escala de 5 μm ; e (c) detalhe da estrutura da membrana com escala de 3 μm . Concentração de polissulfona 25%; Temperatura: 50°C.....126

- Figura IV-13 – Efeito da concentração de polissulfona e da temperatura na morfologia das membranas.....127
- Figura IV-14 – Efeito da temperatura da solução polimérica e da temperatura do banho de coagulação na estrutura da membrana. Concentração de polissulfona 15%; sem suporte; espalhamento: 100 μm . Micrografias com escala de 30 μm , com excessão da membrana sintetizada com temperatura da solução polimérica de 25 °C e temperatura do banho de coagulação de 50 °C, que apresenta escala de 10 μm128
- Figura IV-15 – MEV da seção transversal das membranas #16 a #24 - Detalhe da camada de separação. Concentração de polissulfona 15%; sem suporte; espalhamento: 100 μm . Micrografias com escala de 4 μm129
- Figura IV-16 - Micrografias da membrana #2: (a) vista em planta do topo com escala de 20 μm ; (b) vista em planta do fundo com escala de 500 μm ; (c) seção transversal com escala de 200 μm ; e (d) seção transversal com escala de 100 μm . Concentração de polissulfona: 15%; Temperatura de síntese: 25°C; Suporte: CU424.....132
- Figura IV-17 – Micrografias da membrana #3: (a) vista em planta do topo com escala de 20 μm ; (b) vista em planta do fundo com escala de 500 μm ; (c) seção transversal com aumento escala de 200 μm ; e (d) seção transversal com escala de 100 μm . Concentração de polissulfona: 15%; Temperatura de síntese: 25°C; Suporte: CU414133
- Figura IV-18 – Micrografias da membrana #7: (a) vista em planta do topo com escala de 20 μm ; (b) vista em planta do fundo com escala de 500 μm ; (c) seção transversal com escala de 200 μm ; e (d) seção transversal com escala de 100 μm . Concentração de polissulfona: 20%; Temperatura de síntese: 25°C; Suporte: CU424.....134
- Figura IV-19 - Micrografias da membrana #8: (a) vista em planta do topo com escala de 20 μm ; (b) vista em planta do fundo com escala de 500 μm ; (c) seção transversal com escala de 200 μm ; e (d) seção transversal com escala de 100 μm . Concentração de polissulfona: 20%; Temperatura de síntese: 25°C; Suporte: CU414.....135
- Figura IV-20 - Micrografias da membrana #12: (a) vista em planta do topo com escala de 20 μm ; (b) vista em planta do fundo com escala de 500 μm ; (c)

seção transversal com escala de 200 μm ; e (d) seção transversal com escala de 100 μm . Concentração de polissulfona: 25%; Temperatura de síntese: 25°C; Suporte: CU424.....	137
Figura IV-21 - Micrografias da membrana #13: (a) vista em planta do topo com escala de 20 μm ; (b) vista em planta do fundo com escala de 500 μm ; (c) seção transversal com escala de 200 μm ; e (d) seção transversal com escala de 100 μm . Concentração de polissulfona: 25%; Temperatura de síntese: 25°C; Suporte: CU414.....	138
Figura IV-22 - Micrografias de uma membrana comercial chinesa de UF: (a) vista em planta do topo com escala de 20 μm e (b) seção transversal com escala de 200 μm	139
Figura IV-23 – Espaçadores: (a) espaçador de alimentação; (b) espaçador de permeado.	140
Figura IV-24 – Teste de permeabilidade das membranas sintetizadas sobre os suportes inertes.....	141
Figura IV-25 - Permeabilidade dos suportes inertes CU424 e CU414	142
Figura IV-26 – Micrografias da seção transversal das membranas sintetizadas sobre o suporte CU424, usando 15% de polissulfona e 50°C. (a) espessura do espalhamento: 100 μm ; (b) espessura do espalhamento: 150 μm . Escala: 100 μm . Preparo das amostras: objeto cortante.	143
Figura IV-27 – Efeito da umidade relativa do ar na permeabilidade das membranas de polissulfona. Concentração polimérica: 15%; Temperatura: 25°C; Suporte: CU424; Espessura do espalhamento: 100 μm	145
Figura IV-28 – MEV – Seção transversal da membrana de polissulfona sintetizada sobre suporte encharcado com NMP: (a) escala de 50 μm (b) escala de 40 μm . Concentração de polissulfona: 15%. Temperatura de síntese: 25°C. Espessura do espalhamento: 100 μm . Preparo das amostras: feixe de íons...	147
Figura IV-29 – Ensaio de permeabilidade realizado com a membrana de polissulfona sintetizada sobre suporte encharcado com NMP. Concentração de polissulfona: 15%; Temperatura de síntese: 25°C; Espessura do espalhamento: 100 μm	148
Figura IV-30 – Permeabilidade da membrana de PSF submetida a dois ensaios de permeabilidade subsequentes	149

Figura IV-31 – MEV – Imagem de topo da membrana de polissulfona. Concentração de polissulfona: 15%; Temperatura de síntese: 25°C; Espessura do espalhamento: 100 µm. Escala: 400 µm	150
Figura IV-32 – MFA – Micrografia da superfície da membrana de polissulfona. Concentração de polissulfona: 15%; Temperatura de síntese: 25°C; Espessura do espalhamento: 100 µm; Sem suporte.....	151
Figura IV-33 – MFA – Imagens tridimensionais da membrana de polissulfona. Concentração de polissulfona: 15%; Temperatura de síntese: 25°C; Espessura do espalhamento: 100 µm, Sem suporte.....	152
Figura IV-34 – Imagem da solução usada para reticulação da membrana de PSF recoberta com PVA, após a retirada da membrana ao final do processo.	154
Figura IV-35 – Efeito da introdução da camada de PVA reticulada com glutaraldeído na permeabilidade da membrana	155
Figura IV-36 – Fotografia da membrana de PSF/PVA reticulada com glutaraldeído em solução aquosa de acetona após o ensaio de permeabilidade	156
Figura IV-37 – Curva de titulação potenciométrica da quitosana e sua derivada primeira. Volume de equivalência (Ve): 175,60 mL.....	157
Figura IV-38 – Titulação potenciométrica - Estimativa do valor de NaOH adicionado no ponto final da titulação da quitosana. Volume de equivalência (Ve): 145,30 mL.....	158
Figura IV-39 – Determinação da viscosidade intrínseca. Gráfico de η_{red} (L/mg) x C (mg/L). Temperatura: 30 °C.....	159
Figura IV-40 – Influência da concentração de etanol no banho de coagulação na permeabilidade da membrana de filme fino composto de quitosana. Concentração de quitosana: 0,5%; temperatura de síntese: 25°C.....	164
Figura IV-41 - Influência da concentração de etanol no banho de coagulação na seletividade da membrana de filme fino composto de quitosana: (a) solução salina de MgSO ₄ com concentração de 1g/L; (b) solução salina de NaCl com concentração de 2g/L. Concentração de quitosana: 0,5%; temperatura de síntese: 25°C.....	165
Figura IV-42 – Efeito da concentração de quitosana na permeabilidade da membrana. Banho de coagulação: solução aquosa de etanol 75%. Temperatura de síntese: 25°C.	168

- Figura IV-43 - Efeito da concentração de quitosana na permeabilidade da membrana: (a) Solução aquosa de MgSO_4 (1,0 g/L); (b) Solução aquosa de NaCl (2,0 g/L). Banho de coagulação: solução aquosa de etanol 0,75%; Temperatura de síntese: 25°C.169
- Figura IV-44 – Efeito da concentração de glutaraldeído na permeabilidade das membranas: (a) Membrana PSF (15%)/QUI (0,5%); (b) Membrana PSF (15%)/QUI (0,5%)/GLU (1%); (c) Membrana PSF (15%)/QUI (0,5%)/GLU (3%); (d) Membrana PSF (15%)/QUI (0,5%)/GLU (5%). Banho de coagulação: solução aquosa de etanol 0,75%; Temperatura de síntese: 25°C.....171
- Figura IV-45 – Efeito da reticulação com glutaraldeído na permeabilidade da membrana de polissulfona/quitosana. Concentração de quitosana: 0,5%; Banho de coagulação: solução aquosa de etanol 0,75%; Temperatura de síntese: 25°C.....172
- Figura IV-46 - Efeito da reticulação com glutaraldeído na seletividade da membrana de polissulfona/quitosana: (a) Solução aquosa de MgSO_4 (1,0 g/L); (b) Solução aquosa de NaCl (2,0 g/L). Concentração de quitosana: 0,5%; Banho de coagulação: solução aquosa de etanol 0,75%; Temperatura de síntese: 25°C.....173
- Figura IV-47 – Micrografia da seção transversal da membrana de filme fino composto de polissulfona/quitosana. Detalhe da camada de quitosana. Membrana de polissulfona: Concentração de polissulfona 15%; Temperatura de síntese 25°C; Espessura do espalhamento 100 μm . Membrana de quitosana: Concentração de quitosana 0,5%; Secagem: 40°C por 1 hora; Banho de coagulação: Solução aquosa de etanol 75% por 3 horas. Escala 400 nm.176
- Figura IV-48 – MFA – MFA – Micrografia da superfície da camada de quitosana espalhada sobre a membrana de polissulfona. Camada de quitosana: Concentração de quitosana 0,5%; Secagem: 40°C por 1 hora; Banho de coagulação: Solução aquosa de etanol 75% por 3 horas.178
- Figura IV-49 - Imagens tridimensionais da superfície da membrana de polissulfona/quitosana. Camada de quitosana: Concentração de quitosana 0,5%; Secagem: 40°C por 1 hora; Banho de coagulação: Solução aquosa de etanol 75% por 3 horas.179

- Figura IV-50 – Fotografia da membrana de polissulfona/quitosana – Detalhes do enrugamento da membrana após a aplicação da camada de quitosana179
- Figura IV-51 – MEV – Imagens de topo das membranas de polissulfona/quitosana com e sem reticulação: (a) PSF/QUI; (b) PSF/QUI/GLU (1%); (c) PSF/QUI/GLU (3%); (d) PSF/QUI/GLU (5%). Camada de quitosana: concentração de polimérica 0,5% em peso; secagem: 40°C por 1 hora. Banho de coagulação: solução aquosa de etanol 75%, em peso, por 3 horas. Escala: 500 nm.181
- Figura IV-52 - MFA – Micrografia da superfície da camada de quitosana reticulada com glutaraldeído 1% espalhada sobre a membrana de polissulfona. Camada de quitosana: concentração de polimérica 0,5% em peso; secagem: 40°C por 1 hora. Banho de coagulação: solução aquosa de etanol 75%, em peso, por 3 horas.183
- Figura IV-53 - MFA – Micrografia da superfície da camada de quitosana reticulada com glutaraldeído 3% espalhada sobre a membrana de polissulfona. Camada de quitosana: concentração de polimérica 0,5% em peso; secagem: 40°C por 1 hora. Banho de coagulação: solução aquosa de etanol 75%, em peso, por 3 horas.184
- Figura IV-54- Micrografia da superfície da camada de quitosana reticulada com glutaraldeído 5% espalhada sobre a membrana de polissulfona. Camada de quitosana: concentração de polimérica 0,5% em peso; secagem: 40°C por 1 hora. Banho de coagulação: solução aquosa de etanol 75%, em peso, por 3 horas.185
- Figura IV-55 – Imagens tridimensionais da superfície da camada de quitosana reticulada com glutaraldeído: (a) Glutaraldeído 1%; (b) Glutaraldeído 3%; e (c) Glutaraldeído (5%). Camada de quitosana: concentração polimérica 0,5% em peso; secagem: 40°C por 1 hora. Banho de coagulação: solução aquosa de etanol 75%, em peso, por 3 horas.....186
- Figura IV-56 - MEV – Imagens de topo das membranas de polissulfona/quitosana com e sem reticulação após imersão em solução de HCl com pH 2: (a) PSF/QUI; (b) PSF/QUI/GLU (1%); (c) PSF/QUI/GLU (3%); (d) PSF/QUI/GLU (5%). Camada de quitosana: concentração de polimérica 0,5% em peso; secagem: 40°C por 1 hora. Banho de coagulação: solução aquosa de etanol 75%, em peso, por 3 horas. Escala: 400nm.....188

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas
ANA – Agência Nacional de Águas
ASTM - American Society for Testing and Materials
CIRRA – Centro Internacional de Referência em Reúso de Água
CP – Ponto crítico
DMAc - Dimetilacetamida
DMF - Dimetilformamida
DMSO – Dimetilsulfóxido
DTP – Distribuição de tamanho de poros
EPDM – Termopolímero a base de etileno propileno dieno
ETA – Estação de tratamento de água
EVA – Etil vinil acetato
FEG – Field emission gun
GA – Glutaraldeído
HEC – Hidroxietilcelulose
IETEC – International Engineering and Technology Education Conference
IPEM – Instituto de Pesos e Medidas
IPT - Instituto de Pesquisas Tecnológicas
LCT - Laboratório de Caracterização Tecnológica
MET – Microscopia eletrônica de transmissão
MEV - Microscópio eletrônico de varredura
MF - Microfiltração
MNP - N-metil-2 pirrolidona
NBR – Denominação de norma da ABNT
NF - Nanofiltração
NOM – Matéria orgânica natural
OR - Osmose reversa
PA - Puro para análise
PAA – Álcool poliacrílico
PP – Fase pobre em polímero
PR – Fase rica em polímero

PSM – Processo de separação por membranas

PSU - Polissulfona

PVA – Álcool polivinílico

PWP - Pure water permeate rate

SMBS - Metabissulfito de sódio

SPE – Substâncias poliméricas extracelulares

TAPPI – Associação Técnica da Polpa e da Indústria de Papel

TIPS – Separação de fases por precipitação térmica

TNT – Não tecido

UF - Ultrafiltração

UNEP – United Nations Environment Programme

US EPA – United States Environmental Protection Agency

LISTA DE SÍMBOLOS

a - Constante de Mark-Howink	(eq. 3.3)
A- Área da amostra	
C – Concentração de quitosana na solução polimérica	
C _f - Concentração de soluto na alimentação	(eq. 2.1)
C _p - Concentração de soluto no permeado	(eq. 2.1)
da membrana	(eq. 2.9; eq. 2.11; eq. 2.12)
DD – Grau de desacetilação	(eq. 3.4; eq. 3.5)
GD – Grau de desacetilação	(eq. 3.6)
H _m – Entalpia de mistura	(eq. 2.3)
J - Fluxo de permeado	(eq. 2.8)
J _m - Fluxo à temperatura medida durante o teste	(eq. 3.7)
J _s - Fluxo à temperatura padrão	(eq. 3.7)
K – Constante de Kozeny-Carman	(eq. 2.11)
K – Constante de proporcionalidade de Mark-Howink	(eq. 3.3)
M – Massa da amostra	(eq. 3.6)
n - Número de poros	(eq. 2.9)
Na – Concentração de HCl	(eq. 3.6)
Nb – Concentração de NaOH	(eq. 3.6)
n _i – Número de poros de raio i	(eq. 2.4)
P – Constante de proporcionalidade	(eq. 2.15)
P – Permeabilidade da membrana	(eq. 2.9; eq. 2.12)
P – Pressão aplicada	(eq. 2.5)
P ₀ – Pressão de saturação do gás	(eq. 2.6)
P _i – Pressão do gás no poro i	
R – Constante dos gases	(eq. 2.6)
r – Raio do poro	(eq. 2.8; eq. 2.9; e eq. 2.10)
R – Retenção da membrana	(eq. 2.1)
R ² – Coeficiente de correlação	
r _i - Raio do poro	(eq. 2.7)
r _k – Raio de Kelvin	(eq. 2.7)
r _p - Raio do poro	(eq. 2.5; eq. 2.7; eq. 2.13)

S – Área superficial específica	(eq. 2.11; eq. 2.12)
S_m – Entropia de mistura	(eq. 2.3)
t – Tempo	
T – Temperatura absoluta	(eq. 2.3)
T_g - Temperatura de transição vítrea	
T_m - Temperatura de fusão cristalina	
T_m – Temperatura lida no momento do teste	
T_s - temperatura padrão	(eq. 3.7)
V_0 – Volume de solução	
x_i – Concentração do componente i na alimentação	(eq. 2.2)
y_i – Concentração do componente i no permeado	(eq. 2.2)
θ - Ângulo de contato	(eq. 2.5; eq. 2.6)
α - Fator de separação	(eq. 2.1)
ε - Porosidade	(eq. 2.8; eq. 2.11; eq. 2.12)
σ - Tensão superficial	(eq. 2.5; eq. 2.6; eq. 2.13; eq. 2.14)
η - Viscosidade da solução	(eq. 3.1)
η - Viscosidade dinâmica do líquido	(eq. 2.8; eq. 2.9; eq. 2.12)
η_0 – Viscosidade do solvente	(eq. 3.2)
η_i – Número de poros de raio i	(eq. 2.16 e 2.17)
η_{red} – Viscosidade reduzida	(eq. 3.2)
η_{rel} – Viscosidade relativa	(eq. 3.2)
η_{sp} – Viscosidade específica	(eq. 3.1)
τ – Fator de tortuosidade	(eq. 2.8)
$[\eta]$ – Viscosidade Intrínseca	(eq. 3.1)
ΔG_m – Energia livre de mistura	(eq. 2.3)
ΔP - Pressão trans-membrana	(eq. 2.13; eq. 2.14; eq. 2.1)
Δx - Espessura que efetivamente contribui na resistência hidráulica	
μ - Viscosidade da solução de polissulfona	(eq. 3.8; eq. 3.9; eq. 3.10)
μ_i – Potencial químico do componente i	(eq. 2.4)
μm - Micrômetro	
ρ_{pol} - Massa específica do polímero	
ρ_w - Massa específica da água (g/cm ³) na temperatura do ensaio	

SUMÁRIO

I.	INTRODUÇÃO.....	1
II.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
II.1	O processo de separação por membranas.....	5
II.2	Tipos de membranas	6
II.2.1	Principais polímeros usados na fabricação de membranas	7
II.3	A Técnica de Separação por Membranas	10
II.3.1	O fenômeno do “fouling”	16
II.3.1.1	A formação de biofilme nas membranas	21
II.3.2	Modificações das membranas para minimização do “fouling”	22
II.4	Processos utilizados para síntese de membranas	26
II.4.1.1	O Processo de Separação de Fases em Sistemas Poliméricos.....	29
II.4.1.2	Sistemas ternários.....	32
II.4.1.3	A separação de fases: caminhos cinéticos	36
II.4.1.4	O processo de solidificação da fase rica em polímero	37
II.4.2	Parâmetros que influenciam a estrutura da membrana	39
II.4.2.1	A escolha do solvente e do não-solvente.....	39
II.4.2.2	A escolha do polímero.....	40
II.4.2.3	Concentração de polímero	41
II.4.2.4	Composição do banho de coagulação	42
II.4.2.5	Composição da solução polimérica.....	42
II.4.2.6	A influência da temperatura.....	43
II.4.3	O processo de formação das membranas e a presença de macroporos....	43
II.4.3.1	O mecanismo de formação dos macroporos.....	46
II.5	Caracterização das membranas	50
II.5.1	Caracterização de membranas porosas de micro e ultrafiltração	51
II.5.1.1	Microscopia Eletrônica	52

II.5.1.2	Microscopia de força atômica.....	53
II.5.1.3	Porosimetria pelo método de intrusão de mercúrio	56
II.5.1.4	Adsorção e dessorção de gás	57
II.5.1.5	Permeabilidade	58
II.5.1.6	Ponto de bolha	60
II.5.1.7	Permeação gás-líquido	61
II.5.1.8	Rejeição de solutos dispersos.....	62
II.5.1.9	Seletividade.....	63
II.5.1.10	Toxicidade	64
II.6	Caracterrísticas e propriedades dos materiais usados na pesquisa	65
II.6.1	Polissulfona (PSF)	65
II.6.2	O solvente N-metil-2-pirrolidona (NMP)	69
II.6.3	O álcool polivinílico (PVA).....	70
II.6.4	A quitosana (QUI)	73
II.6.5	O glutaraldeído ou 1,5 pentanodial	77
II.6.6	O suporte das membranas comerciais (TNT)	85
III.	MATERIAIS E MÉTODOS.....	87
III.1	Materiais	87
III.2	Metodologia.....	88
III.2.1	Soluções poliméricas: forma de preparo e caracterização.....	88
III.2.1.1	Soluções poliméricas a base de polissulfona e NMP	89
III.2.1.1.1	Caracterização das soluções poliméricas de polissulfona.....	91
III.2.1.2	Solução polimérica de álcool polivinílico (PVA).....	91
III.2.1.3	Solução de quitosana.....	91
III.2.1.3.1	Caracterização da Quitosana	92
III.2.1.3.1.1	Determinação do grau de desacetilação da quitosana.....	92
III.2.1.3.1.2	Determinação da massa molar da quitosana	93
III.2.2	Síntese e armazenamento das membranas	94
III.2.2.1	Síntese da membrana de polissulfona	94
III.2.2.2	Aplicação da camada de PVA sobre a membrana de polissulfona	97
III.2.2.3	Aplicação da camada de quitosana.....	98

III.2.2.3.1	Influência do tipo e concentração do coagulante na resistência mecânica do suporte e das membranas – etanol e NaOH.	98
III.2.2.3.2	Influência da concentração do agente de coagulação selecionado na permeabilidade e na seletividade das membranas	100
III.2.2.3.3	Influência da concentração de quitosana na solução polimérica na permeabilidade das membranas de filme fino composto	100
III.2.2.3.4	Influência da concentração de glutaraldeído na solução de quitosana nas características das membranas de filme fino composto	101
III.2.3	Caracterização das membranas	101
III.2.3.1	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	102
III.2.3.2	Microscopia de Força Atômica (MFA)	103
III.2.3.3	Determinação da hidrofiliicidade das membranas.....	103
III.2.3.4	Ensaio de resistência mecânica	104
III.2.3.5	Ensaio de permeabilidade	105
III.2.3.6	Teste de rejeição de íons	108
III.2.3.7	Degradabilidade das membranas de quitosana com e sem reticulação com glutaraldeído em meio ácido.....	109
III.2.3.8	Toxicidade da membrana de quitosana e das membranas de quitosana reticuladas com glutaraldeído	109
IV.	RESULTADOS	112
IV.1	Caracterização das soluções poliméricas de polissulfona.....	112
IV.2	Perda de massa no preparo da solução de polissulfona e na degaseificação	112
IV.3	Viscosidade das soluções de polissulfona	112
IV.3.1	Curvas de viscosidade	112
IV.4	Membranas de polissulfona.....	114
IV.4.1	Ângulo de contato das membranas de polissulfona.....	114
IV.4.2	Avaliação da influência da concentração da solução polimérica e da temperatura de síntese nas propriedades das membranas.....	116

IV.4.2.1 Ensaios de microscopia eletrônica de varredura	116
IV.4.3 Avaliação da adequação dos suportes	130
IV.4.3.1 Análises de MEV para averiguação da adequação dos suportes	130
IV.4.3.2 Ensaios de permeabilidade para verificar a adequação dos suportes	139
IV.4.4 Seleção das condições de síntese mais adequadas para preparo das membranas de polissulfona a serem recobertas por quitosana	142
IV.4.5 Avaliação da influência da umidade relativa do ar na permeabilidade das membranas e da reprodutibilidade do processo de síntese	144
IV.4.6 Avaliação da influência da do espalhamento de solvente NMP no suporte antes do espalhamento da solução polimérica	146
IV.4.7 Avaliação do efeito da utilização de pressões de até 8 bar na permeabilidade da membrana de polissulfona.	148
IV.4.8 Ensaios de MEV e MFA realizados com a membrana de polissulfona selecionada para ser usada como suporte poroso na membrana de filme fino composto	149
IV.4.9 Avaliação da resistência mecânica do suporte CU424 e da membrana de polissulfona quando submetidos às condições de aplicação da camada de PVA reticulada com glutaraldeído	152
IV.4.10 Influência da aplicação da camada de PVA, reticulada com glutaraldeído, na permeabilidade da membrana de polissulfona/PVA	154
IV.5 Caracterização da quitosana	156
IV.5.1 Determinação do grau de desacetilação da quitosana	156
IV.5.2 Determinação da massa molar da quitosana.....	158
IV.6 Membranas de filme fino composto de polissulfona/quitosana.....	160
IV.6.1 Efeito dos banhos de coagulação de NaOH e etanol na resistência mecânica das membranas de polissulfona/quitosana	160
IV.6.2 Efeito dos banhos de coagulação de etanol na permeabilidade e na seletividade das membranas de polissulfona/quitosana.....	161
IV.6.3 Efeito da concentração de quitosana e de glutaraldeído na resistência mecânica da membrana de quitosana.....	166

IV.7 Avaliação do efeito da concentração de quitosana e da reticulação da quitosana com glutaraldeído na permeabilidade e na seletividade das membranas.....	167
IV.8 Avaliação do efeito da concentração de glutaraldeído no grau de hidrofilicidade da membrana - Análise de ângulo de contato	172
IV.9 Análises de microscopia eletrônica de varredura das membranas de filme fino composto de polissulfona/quitosana.....	175
IV.10 Avaliação das características de superfície das membranas de filme fino composto de polissulfona/quitosana através da microscopia de força atômica	176
IV.11 Avaliação da influência da reticulação da camada de quitosana com glutaraldeído nas características da superfície das membranas de filme fino composto de polissulfona/quitosana.	180
IV.11.1 Avaliação da estrutura das membranas de polissulfona/quitosana reticuladas com glutaraldeído através de MEV	180
IV.11.2 Avaliação da estrutura das membranas de polissulfona/quitosana reticuladas com glutaraldeído através de MFA.....	180
IV.11.3 Avaliação da estrutura das membranas de polissulfona/quitosana reticuladas com glutaraldeído através de MFA.....	182
IV.12 Avaliação da degradabilidade das membranas de polissulfona/ quitosana, com e sem reticulação, em meio ácido.....	187
IV.13 Ensaios de toxicidade	189
IV.13.1 Avaliação da toxicidade aguda das membranas de polissulfona/ quitosana.....	189
IV.13.2 Avaliação da toxicidade crônica das membranas de polissulfona/ quitosana.....	190
V. CONSIDERAÇÕES FINAIS E CONCLUSÕES.....	192
VI. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	195

I. INTRODUÇÃO

Segundo o relatório VISION 21, elaborado pelo Water Supply and Sanitation Collaborative Council (2000), têm-se hoje um déficit comprovado no atendimento das necessidades mundiais de água de abastecimento e de sistemas de coleta, transporte e tratamento de esgotos, sendo um dos grandes desafios da humanidade o atendimento, até 2025, de toda a população mundial com esses serviços. Adicionalmente, existe hoje uma demanda crescente da indústria para conservar água; reduzir o consumo de energia; controlar a poluição; e recuperar materiais úteis de seus efluentes.

Os tratamentos convencionais por vezes apresentam baixa eficiência e/ou custos muito elevados, que tornam inviável sua utilização. Através do uso da tecnologia de membranas tem-se conseguido a remoção de alguns contaminantes que não são facilmente removidos através do sistema convencional. O uso dessa tecnologia para tratamento de águas e efluentes permite à indústria a reutilização de seus efluentes tratados e a recuperação de materiais usados no processo produtivo antes que esses passem a compor seus rejeitos. No que tange à produção de água potável, com o uso da tecnologia de membranas tem-se viabilizado sua produção a partir de corpos d'água com altas concentrações de contaminantes, como águas salobras, e de mananciais cada vez mais degradados (PUCCA, 2010)

Nos últimos anos, reduções nos valores de investimento e nos custos operacionais, bem como as vantagens ambientais, têm favorecido o uso dessa tecnologia frente aos sistemas convencionais (PUCCA, 2010). Como consequência, a técnica de separação por membranas é hoje objeto de grande quantidade de pesquisas, desenvolvimento, atividades comerciais, e aplicações em larga escala (RANA *et alli.*, 2010).

Um importante obstáculo a ser vencido para que se tenha uma maior utilização da tecnologia na purificação de líquidos é o fenômeno do “fouling”, que surge em decorrência de interações específicas entre a membrana e os componentes da alimentação. Essas interações podem causar uma diminuição rápida, e por vezes irreversível, na permeabilidade da membrana (RANA *et alli.*, 2010).

Uma das principais áreas de pesquisas associadas à tecnologia de membranas atualmente é o desenvolvimento de membranas com menor propensão ao “fouling”.

Como o processo de separação por membranas é essencialmente um fenômeno de superfície, grande parte das pesquisas realizadas hoje é voltada para a modificação da superfície das membranas (RANA *et alli.*, 2010).

Uma forma de modificação de superfície que vem sendo muito estudada é o desenvolvimento de membranas de filme fino composto. Essas membranas são compostas de uma fina e densa camada sobre membranas porosas assimétricas de micro e ultrafiltração. A grande vantagem das membranas de filme fino composto é que cada camada pode ser melhorada de maneira independente, de forma a se aperfeiçoar o desempenho da membrana como um todo, com respeito à seletividade, taxa de permeação, e estabilidade química e térmica (RANA *et alli.*, 2010; GEISE *et al.*, 2010).

Embora as membranas hidrofílicas sejam menos propensas à formação de “fouling”, essas são em geral mais frágeis do que as membranas hidrofóbicas e, por isso, necessitam de suporte para melhorar sua resistência mecânica. Grande parte das membranas de filme fino composto utiliza membranas de polissulfona e polietersulfona como suporte poroso. Embora apresentem uma baixa hidrofiliidade, essas membranas possuem excelente estabilidade mecânica, química e térmica, bem como uma boa resistência ao cloro. (GEISE *et al.*, 2010; MULDER, 1996).

A quitosana é um biopolímero policatiônico, não tóxico, que possui excelente capacidade de formação de filmes (TERBOJEVICH *et alli.*, 2000). Devido a essas características, a síntese de membranas a base de quitosana vem sendo amplamente estudada, tendo como foco principal a separação de misturas de água e álcool, através do processo de pervaporação. As membranas de quitosana apresentam elevada hidrofiliidade, mas uma baixa resistência mecânica e química. Por ser a quitosana solúvel em pH abaixo de 6,3, a utilização de membranas a base desse polímero torna-se bastante restrita. Uma das formas de melhorar a estabilidade química da quitosana, reduzindo sua solubilidade em pH ácido, é a introdução de ligações cruzadas entre suas moléculas. O glutaraldeído, embora bastante tóxico, é o agente de reticulação mais amplamente estudado para a quitosana (TSAI *et alli.*, 2008).

Este trabalho teve como objetivo a síntese e a caracterização de membranas de filme fino composto de polissulfona e quitosana reticulada com glutaraldeído para aplicação na área ambiental. Membranas de polissulfona tiveram sua superfície

modificada através da aplicação de uma fina camada de quitosana. O glutaraldeído foi utilizado como agente de ligação cruzada, com o intuito de conferir uma melhor estabilidade química à camada de quitosana (TSAI *et alli.*, 2008, BEPPU *et al.*, 1999).

Embora o objetivo principal desse trabalho tenha sido o desenvolvimento de membranas menos propensa ao fouling, a susceptibilidade das membranas produzidas ao fouling foi avaliada de maneira indireta, através da avaliação de propriedades como hidrofiliicidade e rugosidade da superfície.

O trabalho teve como objetivos específicos:

- avaliar o efeito da concentração de polissulfona e da temperatura de síntese na viscosidade da solução polimérica;
- estudar o efeito da concentração de polissulfona e da temperatura da solução polimérica e da temperatura do banho de coagulação na morfologia, e na permeabilidade da membrana de ultrafiltração;
- avaliar a influência das características do suporte (não-tecido) na integridade da superfície de separação e na permeabilidade das membranas de polissulfona;
- avaliar o efeito da umidade relativa do ar na permeabilidade da membrana de polissulfona;
- caracterizar a quitosana em termos de grau de desacetilação e massa molecular média;
- determinar o grau de hidrofiliicidade das membranas polissulfona e de filme fino composto de polissulfona/quitosana, usando medições de ângulo de contato;
- avaliar o efeito da introdução de uma camada de PVA, reticulada com glutaraldeído (conforme proposto por Huang *et al.*, 1999) entre as camadas de polissulfona e quitosana;
- avaliar a ação da quitosana e do glutaraldeído na resistência mecânica, na permeabilidade, na hidrofiliicidade da membrana, e na toxicidade aguda e crônica das membranas;
- avaliar, com base na permeabilidade, se após a aplicação da camada de quitosana, as membranas de filme fino composto são membranas de ultrafiltração de baixo fluxo ou de nanofiltração;

- estudar o efeito da concentração de quitosana e glutaraldeído nas características de superfície da membrana, na permeabilidade e no grau de hidrofiliicidade;
- avaliar a susceptibilidade das membranas de filme fino composto, com e sem reticulação, ao ataque ácido quando expostas a soluções ácidas HCl, pH 2;

II. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

II.1 O processo de separação por membranas

Os processos de separação por membranas são caracterizados pela presença de uma fina barreira que separa duas fases e restringe total ou parcialmente o transporte de uma ou várias espécies químicas presentes nas fases. O processo de separação por membranas é capaz de separar materiais como partículas coloidais, macromoléculas, e solutos dissolvidos.

O desenvolvimento dos processos de separação por membranas e suas aplicações industriais são relativamente recentes. Embora os processos como a diálise e a microfiltração já fossem conhecidos e utilizados em pequena escala desde 1930, eles não evoluíram para uma escala industrial, principalmente devido aos baixos fluxos permeados resultantes das elevadas espessuras das membranas então disponíveis. (HARBERT *et al.*, 2006)

Ao final da década de 1950, os EUA, objetivando a dessalinização de águas, começaram a investir em projetos de pesquisa com membranas, surgindo então duas importantes descobertas: (CHERYAN, 1998; HARBER *et al.*, 2006; MULDER, 1996)

- em 1953, Reid e Breton relataram que membranas homogêneas de acetato de celulose, quando utilizadas para osmose reversa, podiam apresentar retenção salina elevada;
- entre 1960 e 1962, Loeb e Sourirajan aperfeiçoaram a técnica de inversão de fase por imersão-precipitação para preparação de membranas. A membrana produzida através dessa técnica apresentava um fluxo muito maior de permeado de água, mantendo elevada a retenção de sais.

Hoje, essa tecnologia é objeto de grande quantidade de pesquisas, desenvolvimento, atividades comerciais, e diversas outras aplicações.

II.2 Tipos de membranas

Conforme mencionado, a membrana é uma interface que regula a permeação de espécies químicas que se encontram em contato com ela. Essa interface pode ser homogênea em nível molecular, ou seja, completamente uniforme em sua composição e estrutura, ou ser química ou fisicamente heterogênea, contendo, por exemplo, poros de dimensões variáveis. Os principais tipos de membranas se encontram descritos a seguir.

Do ponto de vista morfológico, as membranas podem ser divididas em densas e porosas. Considera-se uma membrana como densa quando o transporte de componentes através da mesma envolve sua dissolução e difusão. A membrana é considerada porosa quando o transporte ocorre preferencialmente em uma fase fluida contínua, que preenche os poros da membrana. Algumas membranas podem apresentar as duas morfologias. Neste caso, é necessário estender a classificação, levando-se em consideração o tipo de transporte predominante e a característica de sua seção transversal. (MULDER, 1996; HABERT *et al.*, 2006)

Membranas podem ser classificadas em isotrópicas e anisotrópicas de acordo com a variação de sua densidade ao longo de sua seção transversal. Em membranas anisotrópicas, a densidade varia ao longo da seção transversal. Membranas isotrópicas, por sua vez, apresentam uma densidade uniforme ao longo de sua seção transversal. (MULDER, 1996; HABERT *et al.*, 2006; BAKER, 2004)

A classificação das membranas densas anisotrópicas também deve distinguir o material que constitui suas diferentes regiões na seção transversal (o filme superficial denso e a parte porosa). Caso ambas as camadas sejam constituídas do mesmo material, a membrana é dita integral. Caso contrário, a mesma é considerada como uma membrana composta. (MULDER, 1996; HABERT *et al.*, 2006; BAKER, 2004)

As membranas sintéticas comerciais são produzidas a partir de materiais orgânicos (em sua maioria polímeros) e inorgânicos (metais, cerâmicos, carbono e óxidos metálicos). Dentre os polímeros mais utilizados, destacam-se o acetato de celulose, a polissulfona, o poli(éter sulfona), a poli(acrilonitrila), a poli(éter imida) e os poli(carbonatos) (MULDER, 1996, CHERYAN, 1998). Harbert *et al.* (2006) citam a utilização de poli(álcool vinílico), poli(dimetil siloxano), poli(uretano), EPDM e EVA

para fabricação da pele densa de membranas compostas. De uma maneira geral, membranas produzidas a partir de materiais orgânicos apresentam menor custo de produção. Entretanto, apresentam menor vida útil e não permitem limpezas tão eficientes quanto às membranas inorgânicas (HARBERT *et al.*, 2006; MULDER, 1996; CHERYAN, 1998). As características de alguns polímeros usados na fabricação de membranas se encontram descritos a seguir.

II.2.1 Principais polímeros usados na fabricação de membranas

Segundo Wagner (2001), relativamente poucos materiais vêm sendo utilizados na fabricação das membranas disponíveis no mercado. As características de alguns desses materiais encontram-se descritos a seguir.

Acetato de celulose

O acetato de celulose é um material clássico usado na fabricação de membranas. Membranas sintetizadas a partir desse material apresentam como vantagens (CHERYAN, 1998; WAGNER, 2001):

- a) possuem alta hidrofiliabilidade, característica muito importante na minimização do “fouling”;
- b) podem ser fabricadas com uma ampla faixa de diâmetro de poros, indo de osmose reversa à microfiltração, com fluxos razoavelmente altos;
- c) são relativamente fáceis de serem fabricadas;
- d) apresentam baixo custo de fabricação.

Dentre as desvantagens das membranas de acetato de celulose tem-se (CHERYAN, 1998; WAGNER, 2001):

- a) a maior parte dos fabricantes recomenda a temperatura máxima de 30 °C, o que é uma desvantagem do ponto de vista de fluxo, uma vez que maiores temperaturas levam a maiores difusividades, e de sanitização da membrana, devido à maior propensão ao crescimento bacteriano.
- b) membranas de acetato de celulose toleram uma faixa estreita de pH. Embora pH de 2 a 8 possam ser utilizados, os fabricantes recomendam que seu uso seja feito preferencialmente na faixa de pH de 3 a 6. Essa estreita faixa de pH

é por vezes um problema no desenvolvimento de processos de limpeza dessas membranas.

- c) membranas de acetato de celulose apresentam uma baixa resistência ao cloro. Os fabricantes sugerem menos de 1 mg/L de cloro livre quando em exposição contínua e 50 mg/L em doses de choque.
- d) o material apresenta o fenômeno de compactação¹ em extensão um pouco maior do que outros materiais.
- e) o acetato de celulose é altamente propenso à biodegradação.

Polissulfona e Polietersulfona

A polissulfona (PSF) e a polietersulfona (PES) são amplamente usadas na micro e ultrafiltração, sendo ambas consideradas matérias primas inovadoras devido às seguintes características (CHERYAN, 1998; MULDER, 1996, WAGNER, 2001):

- a) tipicamente, podem ser usadas em temperaturas de até 75 °C;
- b) podem ser usadas em uma ampla faixa de pH, indo de 1 a 13;
- c) apresentam boa tolerância ao cloro. A maior parte dos fabricantes permitem o uso de até 200 ppm de cloro em limpezas e 50 ppm em estocagens por curto período de tempo.
- d) membranas de polissulfona e polietersulfona são fabricadas em uma grande variedade de configurações e módulos
- e) membranas de PSF com uma grande variedade de tamanhos de poros (1 a 20 nm), e peso molecular de corte - MWCO (1.000 a 500.000 Daltons) são hoje comercializadas.
- f) a PSF e a PES apresentam boa resistência mecânica a hidrocarbonetos alifáticos, hidrocarbonetos halogenados, alcoóis, e ácidos. Entretanto, esses materiais não oferecem boa resistência mecânica a hidrocarbonetos aromáticos, cetonas, éteres, e ésteres.

As principais desvantagens desses materiais são: (a) tolerância a pressões de operação relativamente baixas (cerca de 7 bar para placas planas e 1,7 bar fibras ocas) e (b) hidrofobicidade alta, se comparada com polímeros hidrofílicos como a

¹ Fenômeno de compactação: perda gradual das propriedades das membranas, especialmente de fluxo, quando sujeita a altas pressões durante seu período de vida útil. (CHERYAN, 1998)

celulose, que leva à uma maior propensão ao “fouling”. (CHERYAN, 1998; MULDER, 1996, WAGNER, 2001)

Poliamida

Membranas feitas com esse material são naturalmente hidrofílicas, apresentando fluxos da mesma ordem de magnitude das membranas celulósicas. Essas membranas podem ser utilizadas em autoclave; entretanto, elas reagem fortemente com solutos como ácidos nucleicos e proteínas. (CHERYAN, 1998)

Fluoreto de Polivinilideno (PVDF)

O PVDF pode ser utilizado em autoclaves e sua resistência química aos solventes mais comuns é boa. A membrana a base de PVDF é hidrofóbica. Entretanto, alguns fabricantes modificaram a superfície dessas membranas para melhorar sua “molhabilidade”. Esse material possui melhor resistência ao cloro do que a PSF e a PES (CHERYAN, 1998). Segundo Wagner (2001), a dificuldade de se obter membranas com boas e consistentes características de separação restringe um pouco sua utilização.

Politetrafluoretileno (PTFE)

O PTFE é um material muito resistente a ácidos fortes, bases e solventes e pode ser usado em uma ampla faixa de temperatura (-100 a 260 °C). Trata-se de um material extremamente hidrofóbico, muito utilizado no tratamento de soluções orgânicas, vapores e gases. Apenas membranas de microfiltração de PTFE encontram-se disponíveis no mercado. (CHERYAN, 1998)

Polipropileno (PP)

Membranas de polipropileno são amplamente comercializadas na forma de membranas de fibra oca. Essas membranas são hidrofóbicas, relativamente inertes e resistentes a temperaturas relativamente altas. Entretanto, apresentam baixa resistência ao cloro e são susceptíveis aos óleos. (CHERYAN, 1998)

Polycarbonato (PC)

Membranas poliméricas convencionalmente fabricadas com polycarbonato apresentam uma estrutura do tipo “esponja”, que tendem a apresentar uma ampla distribuição de tamanho de poros. A técnica de “track etching” vem sendo utilizada para produzir membranas a base de polycarbonato com baixa porosidade e uma estreita faixa de distribuição de tamanho de poros. Membranas a base de polycarbonato são hidrofóbicas. (CHERYAN, 1998; MULDER, 1996)

II.3 A Técnica de Separação por Membranas

A tecnologia de membranas envolve a separação de substâncias dissolvidas e/ou de partículas dispersas de seu solvente. O efluente a ser tratado é forçado a passar por uma membrana sintética semipermeável, que retém as substâncias a serem separadas em sua superfície, através da aplicação de uma diferença de pressão. Essa pode ser aplicada em substituição às tecnologias convencionais de tratamento, como pré-tratamento ou como polimento adicional dado ao efluente após o tratamento convencional. (SUTHERSAN, 1999)

Quanto menor o tamanho do poro, maior a resistência à transferência de massa oferecida pela membrana, tornando maior a diferença de pressão necessária para que a permeação ocorra. (MULDER, 1996)

O desempenho, ou eficiência, de uma membrana é determinado por dois parâmetros: seletividade e fluxo, ou taxa de permeação, através da membrana.

A seletividade de uma membrana em relação a uma mistura é geralmente expressa através de um dos seguintes parâmetros: retenção (R) ou fator de separação (α). Para misturas diluídas, constituídas de um solvente (geralmente água) e um soluto, é mais conveniente expressar a seletividade em termos da retenção do soluto pela membrana. Nesse caso, o soluto é parcialmente ou totalmente retido pela membrana, enquanto o solvente a atravessa livremente. A retenção (R), nesse caso, é expressa através da seguinte equação:

$$R = \frac{c_f - c_p}{c_f} = 1 - \frac{c_p}{c_f} \quad (\text{eq. 2.1})$$

Onde:

- C_f é a concentração do soluto na alimentação;
- C_p é a concentração do soluto no permeado.

A seletividade da membrana em relação às misturas gasosas e às misturas de líquidos orgânicos é normalmente expressa em termos do fator de separação α . Para uma mistura constituída dos componentes A e B, o fator de separação é dado pela seguinte equação: (MULDER, 1996)

$$\alpha_{A/B} = \frac{y_A/y_B}{x_A/x_B} \quad (\text{eq. 2.2})$$

Onde:

- y_A e y_B são concentrações de A e B no permeado;
- x_A e x_B são concentrações desses componentes na alimentação.

Segundo Mulder (1996), a seletividade α deve ser escolhida de tal forma que seu valor seja sempre maior que 1 (um). Se $\alpha_{A/B} = \alpha_{B/A}$ nenhuma separação é alcançada. O fluxo de permeado é função da pressão aplicada e da permeabilidade da membrana. Existem, hoje, quatro processos de separação por membranas que utilizam a diferença de pressão como força motriz, que podem ser usados industrialmente para concentrar ou purificar soluções diluídas aquosas e não aquosas: osmose reversa, nanofiltração, ultrafiltração e microfiltração (MULDER, 1996; WAGNER, 2001). Os valores típicos de pressões aplicadas e de fluxos de permeados para esses processos são apresentados na Tabela II-1.

Tabela II-1 – Permeabilidades e pressões aplicadas em processos de separação por membranas

Processo	Faixa de pressão (bar)	Permeabilidade (L.m ² .h ⁻¹ .bar ⁻¹)
Microfiltração	0.1 – 2.0	> 50
Ultrafiltração	1.0 – 5.0	10 - 50
Nanofiltração	5.0 – 20	1.4 - 12
Osmose Reversa	10 - 100	0.05 – 1.4

Fonte: Mulder, 1996

Na osmose reversa, a separação ocorre devido à diferença de solubilidade e mobilidade dos diferentes solutos na membrana. Nesse processo são utilizadas membranas assimétricas ou de filme fino composto com diâmetros de poros menores que 2 nm e pressões operacionais entre 10 e 100 bar. Dentre os materiais utilizados na fabricação desse tipo de membrana encontram-se o triacetato de celulose, a poliamida aromática, a poliamida e a poli (éter uréia). Sais, íons metálicos e compostos orgânicos com baixo peso molecular são rejeitados. Suas principais utilizações são: dessalinização de águas salobras e águas marinhas; produção de água ultra pura para uso industrial; concentração de sucos de frutas e açúcares e concentração de leite na indústria de laticínios. (MULDER, 1996; AWWARF, LdE & WRC, 1996; BAKER, 2004; WAGNER, 2001)

Na nanofiltração, assim como nas membranas de osmose reversa, a separação ocorre devido à diferença de solubilidade e mobilidade dos diferentes solutos na membrana. Nesse processo, são utilizadas membranas com poros menores que 2nm e pressões operacionais entre 5 e 20 bar. O material mais comumente utilizado na fabricação dessas membranas é a poliamida. As membranas de nanofiltração permitem a passagem de íons monovalentes, como sódio e potássio, e impedem a passagem da maior parte dos íons bivalentes, como cálcio e magnésio, e compostos orgânicos com peso molecular maior que 200. Suas principais utilizações são a dessalinização de águas salobras; a remoção de micro poluentes; a diminuição da dureza da água; a remoção de corantes de efluentes na indústria têxtil. (WORLD HEALTH ORGANIZATION, 2004; MULDER, 1996; AWWARF, LdE & WRC, 1996; BAKER, 2004, WAGNER, 2001).

As membranas de micro e ultrafiltração rejeitam solutos com tamanho molecular maior que o diâmetro de seus poros. Essas membranas são classificadas em função de seu diâmetro de poro, mais especificamente, em função de seu peso molecular de corte (MWCO – molecular weight cut off), o qual é definido como o peso molecular para o qual ocorrem 90% de rejeição do soluto macromolecular pela membrana.

A ultrafiltração utiliza membranas assimétricas, com poros na camada de separação que variam entre 1 e 100 nm, e pressões operacionais inferiores a 5 bar. Dentre os materiais utilizados na fabricação desse tipo de membrana encontram-se: polisulfona; polietersulfona; polisulfona sulfonada; fluoreto de polivinilideno; poliacrilonitrila; acetato de celulose; poliamidas alifáticas; e polietercetonas. A

membrana usada na ultrafiltração impede a passagem de compostos orgânicos com peso molecular maiores que 800 g/mol (100.000 D), como é o caso de proteínas, polissacarídeos e vírus. Mono e disacarídeos, sais, aminoácidos, ácidos orgânicos e inorgânicos, e o hidróxido de sódio passam livremente pela membrana. Essas membranas vêm sendo utilizadas nas indústrias de laticínios; alimentícia; metalúrgica, têxtil; farmacêutica; automotiva; e no tratamento de água. (WORLD HEALTH ORGANIZATION, 2004; MULDER, 1996; AWWARF, LdE & WRC, 1996; BAKER, 2004, WAGNER, 2001).

A microfiltração vem sendo utilizada em diversas aplicações industriais onde partículas com tamanhos maiores que 1 μm precisam ser separadas de um líquido. A microfiltração utiliza membranas porosas assimétricas, cujos poros variam entre 0,1 e 10 μm . Nela, pressões operacionais de 1 a 2 bar são utilizadas. Praticamente todos os tipos de materiais podem ser utilizados na fabricação dessas membranas. Entretanto, materiais poliméricos e cerâmicos são os mais comumente usados. Dentre as principais aplicações dessas membranas encontram-se: esterilização para indústria alimentícia e farmacêutica; aplicações analíticas; produção de água ultra pura para produção de semicondutores; clarificação para a indústria de bebidas; e o tratamento de água (WORLD HEALTH ORGANIZATION, 2004; MULDER, 1996; AWWARF, LdE & WRC, 1996; BAKER, 2004, WAGNER, 2001).

Fatores importantes a serem levados em consideração na escolha da tecnologia de separação por membranas para tratamento de efluentes incluem (SUTHERSAN, 1999; WAGNER, 2001):

- características do afluente, incluindo constituintes, vazão e temperatura;
- possíveis usos para o material recuperado;
- características desejadas para o efluente tratado;
- características do concentrado e as opções de disposição
- limitações de espaço.

Um dos problemas associados à utilização de membranas é o aumento da resistência da membrana à transferência de massa, que acaba por levar à diminuição do fluxo. A esse fenômeno dá-se o nome de “fouling”. A diminuição do fluxo pode ocorrer devido à redução da porosidade da membrana devido à entupimentos ou adsorção (“fouling”), ou devido ao fenômeno da polarização da concentração de soluto na superfície da membrana e formação da camada de gel

(CHERYAN, 1998; MULDER, 1996; BAKER, 2004). O fenômeno do “fouling” é de extrema importância nos processos de separação por membranas, sendo ele um dos principais responsáveis pelas paradas do sistema. Esse fenômeno será discutido em detalhes mais adiante.

Um dos grandes avanços na história da tecnologia das membranas foi o desenvolvimento de membranas de filme fino composto. Essas membranas possuem uma estrutura assimétrica, e são formadas por duas camadas de materiais poliméricos diferentes, sendo que uma fina camada densa é suportada por uma subcamada porosa. As membranas de osmose reversa e nanofiltração, que inicialmente eram sintetizadas com acetato de celulose, através do método desenvolvido por Loeb-Sourirajan, são hoje, em grande parte, membranas de filme fino composto. (GEISE *et al.*, 2010; MULDER, 1996)

A grande vantagem das membranas de filme fino composto é que cada camada pode ser melhorada de maneira independente, de forma a se aperfeiçoar o desempenho da membrana como um todo, com respeito à seletividade, taxa de permeação, e estabilidade química e térmica. (GEISE *et al.*, 2010; MULDER, 1996)

Em geral, a membrana porosa utilizada como camada suporte nas membranas de filme fino composto é obtida através do processo de inversão de fases, o qual se encontra descrito em detalhes mais adiante. Segundo Geise *et al.* (2010), os materiais mais utilizados na síntese da camada suporte são a polissulfona e a polietersulfona. De acordo com Baker (2004), essa camada suporte deve ser limpa; livre de defeitos; e finamente microporosa, de forma a impedir que a solução polimérica a ser espalhada sobre ela penetre em seus poros.

A camada seletiva pode ser composta de materiais como elastômeros, difíceis de serem utilizados nos processos de inversão de fases. Quando esse é o caso, várias técnicas podem ser utilizadas para aplicar a camada superficial: “dip-coating”, “spray-coating”, “spin coating”, polimerização interfacial, polimerização “in-situ”, polimerização via plasma e “grafting”. (MULDER, 1996; CHERYAN, 1998)

Na técnica de polimerização interfacial a reação de polimerização ocorre entre dois monômeros, ou um pré-polímero, altamente reativos na interface entre dois solventes imiscíveis. A camada suporte, que é normalmente uma membrana de ultrafiltração, é imersa em uma solução aquosa contendo o monômero ou um pré-polímero, normalmente do tipo amina. O filme é então imerso em um segundo banho contendo um solvente imiscível com a água, no qual um segundo monômero reativo,

normalmente o ácido clorídrico, foi dissolvido. Estes dois monômeros reativos (amina e ácido clorídrico) reagem entre si formando uma camada polimérica superficial densa. Um tratamento térmico é normalmente aplicado para completar as reações interfaciais e para fazer a ligação cruzada (também chamada de “crosslinking”), entre os monômeros solúveis em água. Uma vantagem da técnica de polimerização interfacial é a formação de uma camada extremamente fina, da ordem de 50 nm. (MULDER,1996)

A técnica de “dip-coating” é bastante simples e muito utilizada na preparação de membranas de filme fino composto. As membranas produzidas através desse método são usadas na osmose reversa, na separação de gases e na pervaporação. O método consiste em imergir uma membrana assimétrica, geralmente uma membrana de ultrafiltração, em uma solução de recobrimento contendo o polímero, em uma baixa concentração (geralmente inferior a 1%). Quando a membrana assimétrica é removida do banho de recobrimento, uma camada de solução adere a ela. O filme é colocado em um forno, onde o solvente evapora e as ligações cruzadas se formam, fixando a camada superficial à estrutura porosa. As ligações cruzadas são bastante importantes, uma vez que a camada de recobrimento não possui estabilidade química e mecânica. Em alguns casos, na ausência dessas ligações, a membrana não possui desempenho de separação adequado. (MULDER,1996; CHERYAN, 1998)

Na polimerização via plasma, uma camada densa bastante fina é aplicada sobre uma estrutura porosa. Nessa técnica, o plasma é obtido através da ionização de um gás através de uma descarga elétrica a uma frequência de até 10 MHz. Através de colisões dos reagentes com o gás ionizado, radicais livres são formados, reagindo uns com os outros. O produto resultante desse processo deposita na superfície da membrana porosa quando seu peso molecular se torna muito alto. A estrutura do polímero resultante é geralmente difícil de ser controlada e, em geral, apresenta um alto número de ligações cruzadas. (MULDER,1996)

II.3.1 O fenômeno do “fouling”

Mulder (1996) define o “fouling” como sendo a deposição irreversível de partículas retidas, colóides, emulsões, suspensões, macromoléculas, microorganismos, sais, etc., na superfície da membrana ou dentro dela. Geise *et al.* (2010) citam o “fouling” como um importante obstáculo a ser minimizado para que se tenha uma ampla utilização da tecnologia de membranas na purificação de líquidos. Essas interações podem causar uma diminuição rápida, e por vezes irreversível, na permeabilidade da membrana.

Os três mecanismos principais de formação de “fouling” são: (1) constrição dos poros da membrana em função da adsorção de espécies filtradas dentro dos poros; (2) bloqueio dos poros na superfície da membrana; (3) formação de torta pelas espécies rejeitadas pela membrana em sua superfície. (KATSOUFIDOU *et al.*, 2008; GEISE *et al.*, 2010)

Praticamente todos os componentes de quaisquer efluentes são capazes de diminuir o fluxo de água através da membrana, em graus variados, devido à formação de “fouling”. Conforme mencionado anteriormente, a natureza e a extensão do “fouling” na membrana são influenciadas pela natureza físico química da membrana e do(s) soluto(s). (CHERYAN, 1998; MULDER, 1996)

Segundo Cheryan (1998) a rejeição da membrana também pode ser afetada pelo “fouling”. Se o acúmulo de sólidos na membrana for grande o suficiente, esse pode passar a atuar como uma barreira secundária e afetar as propriedades de “peneiramento” e transporte através da membrana.

De uma maneira geral pode-se afirmar três fatores podem afetar o “fouling”: as propriedades dos materiais usados na fabricação das membranas; as propriedades dos solutos; e os parâmetros operacionais. Esses fatores podem interagir entre si fazendo surgir efeitos bem diferentes dos apresentados quando estudados individualmente.

Propriedades das membranas

Dentre as propriedades das membranas que afetam a formação do “fouling” estão: a hidrofilicidade; a topografia de sua superfície (rugosidade); a carga da membrana; a

porosidade, o tamanho, a conformação e a distribuição dos poros. (RANA *et alli.*,2010)

Membranas hidrofóbicas adsorvem componentes hidrofóbicos ou anfotéricos¹, resultando em “fouling”. Em membranas hidrofílicas, os agentes causadores de “fouling” acabam por reagir com a camada de água que se encontra fortemente ligada à membrana, e não com sua superfície propriamente dita. No caso de membranas hidrofóbicas, a camada de água aderida à superfície da membrana pode ser facilmente deslocada pelos agentes causadores de “fouling”, que acabam por interagir diretamente com a superfície da membrana. (RANA *et alli.*,2010; GEISE *et al.*, 2010)

Uma das formas de se avaliar a hidrofilicidade das membranas é através da determinação do ângulo de contato, que por sua vez, é uma medida da molhabilidade da superfície. Materiais hidrofóbicos repelem a água, fazendo com que seu contato com a superfície seja o menor possível, resultando em altos ângulos de contato (CHERYAN, 1998; MULDER, 1996).

Embora seja um método bastante utilizado para determinação da hidrofilicidade, o ângulo de contato depende também da rugosidade, da porosidade, do tamanho dos poros e de sua distribuição. O efeito da rugosidade pode ser comprovado através da medição do ângulo de contato de membranas hidrofóbicas altamente porosas, onde ângulos de contato baixos são obtidos. Da mesma forma, membranas com a mesma natureza hidrofílica, mas com superfícies muito rugosas apresentam ângulos de contato mais altos do que membranas com superfícies mais lisas. Rana *et al.*, (2010) relatam ser o efeito da rugosidade da superfície importante apenas no início da formação do “fouling”, quando as partículas ainda interagem com a superfície da membrana. A partir do momento em que uma camada gel é formada, a interação entre partículas orgânicas se torna mais importante. (CHERYAN, 1998; MULDER, 1996, RANA *et al.*, 2010)

Para alterar a hidrofilicidade das membranas, dois tipos de modificação de superfície são descritas na literatura: o revestimento e o enxerto, ou “grafting”, da superfície com uma substância hidrofílica. Em ambos os casos, uma resistência adicional à

¹ Compósitos anfotéricos - São substâncias que podem se comportar como um ácido ou como uma base. Quando em presença de um ácido, esses compostos comportam-se como uma base e quando em presença de uma base, comportam-se como um ácido.

transferência de massa é introduzida na superfície da membrana, levando à diminuição da permeabilidade da membrana. Para minimizar esse problema, polímeros altamente hidrofílicos são geralmente utilizados, uma vez que esses absorvem uma maior quantidade de água em sua superfície (GEISE *et al.*, 2010).

Embora membranas mais hidrofílicas resistam melhor à formação de “fouling”, segundo Katsoufidou *et al.* (2007) essas tendem a possuir menor estabilidade química e mecânica.

Outro fator citado como importante na formação do “fouling” é a carga de superfície da membrana. Quando partículas carregadas estão presentes na alimentação, a carga da membrana se torna de extrema importância, uma vez que partículas com a mesma carga da membrana são por ela repelidas e, partículas com carga contrária, atraídas. (CHERYAN, 1998; MULDER, 1996, GEISE *et al.*, 2010)

O tamanho relativo dos poros da membrana e do soluto na alimentação também são fatores muito importantes na formação do “fouling”. De uma maneira geral, membranas com poros maiores inicialmente apresentam maiores fluxos do que membranas com poros menores. Entretanto, esse fluxo pode diminuir com o passar do tempo, em alguns casos de forma bem acentuada, se tornando menor do que o fluxo apresentado pelas membranas com menores diâmetros de poros. Uma das possíveis explicações para esse fato é o bloqueio dos poros da membrana por partículas com diâmetros menores que os diâmetros dos poros das membranas. Essas partículas podem se alojar dentro do poro, gerando um bloqueio físico à passagem do fluido, e levando a uma acentuada diminuição do fluxo já nos primeiros minutos de operação. O uso de pressões elevadas agrava a situação, uma vez que leva à compressão da torta adsorvida e força as partículas a ficarem mais firmemente alocadas nos poros das membranas, tornando mais difícil o processo de limpeza. Uma regra normalmente aceita é a seleção de membranas cujos poros tenham um décimo do tamanho médio das partículas presentes na alimentação. (CHERYAN, 1998; MULDER, 1996)

Propriedades dos solutos

As propriedades de alguns compostos que interagem com a superfície das membranas, levando à formação de “fouling”, encontram-se descritas a seguir.

As proteínas são uns dos principais agentes formadores de “fouling”. Dentre os fatores que contribuem para isso, encontram-se: a multiplicidade de grupos

funcionais que podem estar presentes em sua estrutura; a densidade de cargas dentro das moléculas; o variado grau de hidrofobicidade; e a presença de estruturas secundárias e terciárias que permitem que as proteínas interajam com outros solutos presentes na alimentação. Todas essas propriedades são influenciadas pelo pH, pela força iônica, pela temperatura e pelo cisalhamento, afetando diretamente a natureza e a extensão do “fouling”. (CHERYAN, 1998)

De uma maneira geral, o fluxo é mínimo no ponto isoelétrico das proteínas e aumenta à medida que se afasta dele. Alterações no pH afetam a solubilidade e a conformação dos componentes da alimentação, afetando diretamente a formação de “fouling”. (CHERYAN, 1998)

Os sais minerais possuem uma grande influência no “fouling”. Esses compostos podem se precipitar na superfície da membrana devido à sua baixa solubilidade, ou mesmo se ligar à membrana através de interações de cargas. Quanto maior o pH, menor a solubilidade dos sais e, conseqüentemente, maior a probabilidade de formação de “fouling”. (CHERYAN, 1998)

Os óleos são substâncias hidrofóbicas e, se presentes na alimentação, levam à redução do fluxo quando membranas hidrofóbicas são utilizadas. (CHERYAN, 1998)

Substâncias húmicas são ácidos fracos anfifílicos¹. Essas substâncias possuem peso molecular entre 500 e 100.000 e representam cerca de 80% de todo carbono orgânico presente em águas naturais. Esses compostos se tornam mais hidrofóbicos à medida que o pH diminui, se depositando na superfície de membranas hidrofóbicas em baixos valores de pH. O cálcio, quando presente em águas naturais, aumenta a adsorção desses compostos, provavelmente agindo como uma ponte entre a superfície da membrana carregada negativamente e os grupos carboxila presentes na estrutura dos ácidos húmicos. (CHERYAN, 1998)

Katsoufidou *et al.* (2008) incluem dentre os principais agentes causadores de “fouling” a matéria orgânica natural (MON) e um grupo de compostos macromoleculares encontrados em efluentes tratados biologicamente: as substâncias poliméricas extracelulares (SPE). As SPE são produzidas pelos microorganismos, e seus principais constituintes são polissacarídeos, ácidos nucleicos, e proteínas. Essas substâncias são extremamente importantes na

¹ Compostos anfifílicos caracterizam-se por possuir em sua estrutura uma região polar (iônica ou não) e uma região apolar, a qual pode ser representada por uma ou mais cadeias hidrocarbônicas

formação e estabilização do “biofouling” e, por isso, serão discutidas em maiores detalhes mais adiante.

Uma consequência óbvia do “fouling” é o aumento das despesas de capital causado por fluxos mais baixos. Adicionalmente, dependendo da natureza e da extensão do “fouling”, a restauração do fluxo pode requerer agentes de limpeza mais poderosos, que por sua vez podem reduzir a vida útil da membrana. Quando processos de limpeza se tornam ineficientes, a membrana precisa ser substituída. (GEISE *et al.*, 2010)

Parâmetros operacionais

Dentre os parâmetros operacionais que afetam a formação do “fouling” tem-se: a temperatura; vazão da alimentação; a pressão; a concentração da alimentação; assim como o projeto do sistema.

O efeito da temperatura sobre o “fouling” ainda não foi totalmente elucidado. O aumento da temperatura leva à diminuição da viscosidade e ao aumento da difusividade, geralmente levando ao aumento do fluxo através da membrana. Entretanto, em sistemas biológicos, temperaturas muito altas podem levar à desnaturação das proteínas e a outros efeitos danosos, resultando em uma diminuição do fluxo. A adsorção das proteínas é maior na faixa de temperatura entre 30 e 60 °C, faixa essa muito utilizada nos processos de ultrafiltração. (CHERYAN, 1998)

De uma maneira geral, a presença de altas taxas de cisalhamento na superfície da membrana tende a remover o material nela depositado, reduzindo a resistência hidráulica oferecida pela camada de “fouling”. Entretanto, esse fenômeno não é observado em situações onde a pressão transmembrana é alta em relação à velocidade de permeação. À medida que aumenta a velocidade do fluido, partículas grandes presentes na alimentação são afastadas da superfície da membrana, levando à estratificação das partículas menores em sua superfície. Esse fenômeno pode levar ao entupimento dos poros da membrana e, conseqüentemente, à diminuição do fluxo. (CHERYAN, 1998)

Conforme descrito anteriormente, o aumento da pressão nem sempre leva a um aumento no fluxo. Além de fazer com que partículas pequenas fiquem mais firmemente aderidas nos poros das membranas, o aumento da pressão pode fazer com que o movimento das partículas para a superfície da membrana seja mais

rápido do que a remoção das partículas devido ao cisalhamento, levando ao aumento do “fouling”. (CHERYAN, 1998)

Como forma de reduzir o “fouling”, normalmente faz-se uso periódico de contralavagens hidráulicas e de lavagens químicas da membrana. Após a limpeza, tem-se uma elevação, total ou parcial, da permeabilidade da membrana, uma vez que parte do material depositado em sua superfície e no interior de seus poros pode não ser removida, levando a uma deterioração progressiva de seu desempenho (KATSOUFIDOU *et al.*, 2008, MULDER, 1996; CHERYAN, 1998). Quando as limpezas se tornam ineficientes, torna-se necessário substituir as membranas, o que corresponde de 30% a 50% dos custos operacionais de uma planta de ultrafiltração (ASATEKIN *et al.*, 2007)

II.3.1.1 A formação de biofilme nas membranas

A formação de biofilme resulta do acúmulo (deposição e crescimento) indesejado de microorganismos na superfície da membrana, que acaba por levar ao entupimento de seus poros, reduzindo sua permeabilidade. Como resultado, tem-se o aumento no consumo de energia, a necessidade de limpezas mais frequentes, e a diminuição da vida útil da membrana, gerando assim um aumento significativo do custo do processo de separação como um todo.

O biofilme é iniciado pela adesão de um ou mais microorganismos na superfície da membrana, seguido por seu crescimento e multiplicação. Eventualmente, tem-se a formação de uma camada de microorganismos na superfície da membrana, a qual se dá o nome de biofilme. (LIU *et al.*, 2010; BAKER *et alli.*, 1998; FLEMMING, 2002)

Segundo Flemming (2002), dois aspectos relacionados aos biofilmes são de particular importância:

1. a estabilidade mecânica da matriz de SPE (substâncias poliméricas extracelulares), uma vez que essa deve ser vencida durante o processo de limpeza;
2. o aumento da tolerância dos organismos presentes nos biofilmes aos agentes biocidas.

Conforme mencionado, o termo SPE é utilizado como referência a uma rica matriz de biopolímeros, excretada pelos microorganismos. As SPE, um dos principais componentes dos biofilmes, são utilizadas para agregar as bactérias. Essas substâncias agem formando uma camada ativa semelhante a um gel que, mantendo as células coesas, estabilizam a estrutura do biofilme e protegem os microorganismos contra as condições nocivas do ambiente. (LI *et al.*, 2008)

A limpeza do biofilme é muito mais difícil de ser concretizada do que a limpeza do “fouling” físico e químico. Uma vez que os microorganismos são pseudo partículas que podem se reproduzir, mesmo quando 99,99% de todas as bactérias são eliminadas da alimentação, através de pré-tratamento, as poucas bactérias que conseguem penetrar no sistema irão aderir às superfícies e se multiplicar, quando na presença de matéria orgânica. Muitas substâncias usadas pelos microorganismos como nutrientes não são, por si só, causadoras de “fouling”, mas ajudam indiretamente a sua formação. (LIU *et al.*, 2010; BAKER *et alli.*, 1998; FLEMMING, 2002)

O “biofouling” em membranas é um fenômeno altamente complicado e pode ser afetado por vários fatores. Dentre os fatores que favorecem ou dificultam a formação do biofilme encontram-se a área superficial disponível para aderência e crescimento dos microorganismos; a rugosidade do material; a velocidade de escoamento, que limita a espessura do biofilme; e as limitações de nutrientes. (MIERZWA, 2007)

II.3.2 Modificações das membranas para minimização do “fouling”

A síntese de membranas menos propensas ao “fouling” tem sido objeto de diversas pesquisas. O processo de separação de membranas é essencialmente um fenômeno de superfície, onde a pele ou a superfície da membrana exerce um papel vital. Como consequência, muitas das pesquisas que vêm sendo realizadas com o intuito de minimizar o “fouling” estão voltadas para a modificação da superfície das membranas. Entretanto, o desenvolvimento de membranas sem nenhuma propensão ao “fouling” é extremamente difícil, se não impossível. (RANA *et alli.*, 2010)

Rana *et alli.* (2010) fizeram um levantamento das pesquisas desenvolvidas nos últimos anos no sentido de minimizar a formação do “fouling” através de modificações da superfície das membranas. Essas pesquisas foram agrupadas em 6 grupos, os quais encontram-se descritos a seguir.

Aumento da hidrofiliabilidade da superfície das membranas

Conforme mencionado, o aumento da hidrofiliabilidade da membrana diminui sua susceptibilidade ao “fouling”. Como consequência, várias pesquisas vêm sendo desenvolvidas no sentido de aumentar a hidrofiliabilidade da superfície das membranas. A adsorção e o recobrimento da superfície da membrana foram aplicados com sucesso. Entretanto, a camada superficial pode ser facilmente removida após longos períodos de utilização. Reações químicas superficiais, também foram avaliadas, mas essas geralmente ocorrem em condições altamente perigosas. Embora as pesquisas mostrem que superfícies enxertadas sejam estáveis, os reagentes químicos usados no processo são, muitas vezes, maléficos ao meio ambiente. O enxerto com radiação UV e raios gama são difíceis de serem aplicados em escala industrial. (RANA *et alli.*; 2010)

Segundo Rana *et alli.* (2010) nos trabalhos publicados mais recentemente, pode-se notar uma tendência de se misturar nanopartículas no material polimérico. Essas membranas teriam as seguintes vantagens: (a) o fluxo das membranas de nanopartículas é muito alto devido às maiores áreas superficiais efetivas, que surgem em decorrência de formas nodulares com cristas e vales; e (b) quando nanopartículas de TiO_2 são introduzidas, tem-se, simultaneamente, o aumento do fluxo e a atividade anti-bacteriana/anti-virótica fotocatalítica do TiO_2 .

Modificação da carga de superfície das membranas

Acredita-se hoje que as forças repulsivas que atuam entre a superfície carregada e os co-íons presentes na alimentação evitam a deposição de solutos na superfície das membranas, reduzindo dessa forma, o “fouling”. Vários esforços vêm sendo feitos no sentido de incorporar grupos funcionais ionizáveis à superfície das membranas. A maioria das superfícies possui cargas negativas, incluindo a maioria das partículas coloidais e das matérias orgânicas naturais (MON) que se depositam na superfície das membranas. Entretanto, pesquisas vêm sendo realizadas no sentido de desenvolver membranas com carga superficial positiva para evitar o

depósito de proteínas com cargas superficiais positivas (KATO *et al. apud* RANA *et al.*, 2010). Recentemente, experimentos sugeriram que a adição de cargas zwitteriônicas¹ à superfície das membranas, pode ser mais eficiente contra a formação de fouling do que membranas carregadas positivamente ou negativamente (RANA *et alli.*; 2010)

Diminuição da rugosidade da superfície das membranas

O efeito da rugosidade no fluxo ainda é alvo de discussão. Elimelech *et al.* (1997) e Vrijenhoek *et al.* (2001), relataram que, em suas pesquisas, o aumento da rugosidade da superfície levou à aceleração do depósito de partículas coloidais sobre a superfície de membranas de nanofiltração e osmose reversa. Esse aumento foi relacionado por esses pesquisadores ao aumento das interações entre as partículas coloidais e a superfície das membranas. Segundo eles, partículas coloidais se acumulam preferencialmente nos vales presentes na superfície das membranas rugosas.

Entretanto, resultados contrários foram obtidos por Riedl *et al.* (1998) e Yan *et al.* (2006 *apud* RANA *et alli.*, 2010) em seus estudos com partículas orgânicas. Segundo esses autores, as forças adesivas entre as partículas orgânicas e a superfície da membrana são muito importantes no início da formação do “fouling”. Após a formação da camada gel as interações entre as partículas orgânicas se tornam mais importantes. Segundo Rana *et alli.* (2010), pouco se sabe sobre o efeito da rugosidade da superfície na deposição de partículas orgânicas pequenas.

Outro aspecto associado à rugosidade da superfície das membranas é a turbulência. Em membranas mais rugosas, tem-se uma maior turbulência na superfície da membrana, diminuindo o efeito da polarização da concentração (MIERZWA, 2007). Rana *et al.* (2010) relatam que embora existam resultados controversos, a intuição nos leva a crer que o aumento da rugosidade leva a uma maior propensão ao “fouling”. Como consequência, vários esforços vêm sendo feitos no sentido de produzir membranas menos rugosas!

¹ Um zwitterion é um composto eletricamente neutro, mas que possui cargas opostas em diferentes átomos

Desenvolvimento de membranas de filme fino composto

Nesse caso, uma fina camada de filme polimérico é depositada sobre a superfície da membrana através de reações de polimerização interfacial, levando à formação de membranas de filme fino composto. O filme fino pode ser formado como resultado de poli condensação de diferentes polímeros na superfície da membrana, ou de ligações não covalentes ou de van der Waals entre a membrana e materiais hidrofílicos ou carregados negativamente. Geralmente, a superfície de membranas de micro e ultrafiltração se tornam mais lisas; mais hidrofílicas; e carregadas negativamente, características esperadas para que haja a redução do “fouling”. (RANA *et alli.*, 2010).

Introdução de macromoléculas na superfície das membranas

Quando duas macromoléculas são misturadas, uma delas tende a migrar em direção à superfície, reduzindo a energia superficial. Controlando a quantidade desse componente na mistura, a superfície pode ser modificada através da adição de pequenas quantidades de macromoléculas. RANA *et alli* (2010) relatam que as macromoléculas ao migrar para a superfície, reconhecem umas às outras, e se orientam perpendicularmente à interface membrana/ar. Essas substâncias normalmente tendem a formar micelas, assim como os surfactantes. Essa técnica tem sido utilizada para tornar a superfície das membranas mais hidrofílicas, numa tentativa de redução do “fouling”.

Desenvolvimento de membranas com superfícies anti-biofouling

Segundo Liu *et al.* (2010), a modificação da membrana, introduzindo em sua superfície funções anti-biofouling é uma das estratégias que vêm sendo utilizadas para controlar o “biofouling”. Uma das modificações utilizadas é a introdução de policações ou poliânions na superfície da membrana, alterando assim sua carga elétrica. Uma segunda alternativa é a incorporação direta de biocidas, como o cobre e a prata, na superfície da membrana. Enquanto a primeira alternativa visa minimizar a adesão de microorganismos na superfície da membrana, a segunda tem como objetivo matar as bactérias aderidas à superfície, impedindo seu crescimento.

II.4 Processos utilizados para síntese de membranas

Vários processos como a sinterização, o estiramento, a gravação por bombardeamento de partículas radioativas (“track etching”), e os processos de separação de fases podem ser utilizados para síntese de membranas microporosas. A morfologia final das fibras e membranas obtidas varia em função das propriedades dos materiais e das condições do processo de produção. A maioria das membranas é preparada através da separação controlada de fases de soluções poliméricas (VAN DE WITTE *et al.*, 1996).

A sinterização consiste na fusão interfacial de partículas, com granulometria controlada, em um molde sob pressão. A porosidade final da membrana e o tamanho médio de poros dependem principalmente de fatores como o tipo de material, a granulometria do particulado, a temperatura e o tempo de residência nesta temperatura e da pressão aplicada no molde. Essa técnica pode ser utilizada tanto para polímeros como o poli(etileno) e o poli(tetra flúor etileno), quanto para metais como o aço inoxidável, a prata e o latão, e cerâmicos como o óxido de alumínio, e a sílica. Sua grande vantagem consiste no fato de não haver necessidade de solubilização, podendo ser empregados materiais com alta resistência química e térmica, o que resulta em membranas com propriedades equivalentes. Entretanto, o controle da distribuição de tamanho de poros é difícil, sendo obtida uma alta dispersão (0,1 a 50 μm). As membranas obtidas normalmente são predominantemente isotrópicas porosas. As principais utilizações dessas membranas são filtrações de suspensões em meio gasoso ou líquido, em temperaturas elevadas ou em meios agressivos. (HABERT *et al.*, 2006)

O estiramento é utilizado na preparação de membranas microporosas isotrópicas. Nesta técnica, as membranas são obtidas através do estiramento de filmes isotrópicos densos de polímeros semicristalinos. Normalmente são empregados filmes extrudados de poli(etileno) ou poli(tetraflúor etileno), sendo o estiramento efetuado perpendicularmente à direção de extrusão. Esse procedimento provoca pequenas fraturas no filme polimérico, dando origem a poros com tamanhos entre 1 e 10 μm . (HABERT *et al.*, 2006)

A gravação é utilizada para fabricação de membranas microporosas, com poros perfeitamente cilíndricos e de diâmetro uniforme. A técnica consiste em submeter um filme polimérico denso a um bombardeamento de partículas nucleares carregadas, e posterior tratamento com uma solução cáustica. Na primeira etapa, as partículas nucleares atravessam a espessura do filme provocando a quebra nas ligações químicas das cadeias poliméricas (“track”). Quando submetidas ao tratamento químico, as regiões do polímero danificadas pela passagem das partículas nucleares são atacadas preferencialmente e a erosão provocada dá origem a poros perfeitamente cilíndricos (“etching”). A densidade dos poros depende do tempo e da intensidade da irradiação e o seu diâmetro depende da natureza do banho cáustico e do tempo em que o filme fica submetido a esse tratamento. (HABERT *et al.*, 2006)

A fabricação de membranas via separação de fases consiste em um processo onde uma solução polimérica homogênea é transformada em um sistema heterogêneo, contendo duas fases distintas: uma fase sólida rica em polímero, que forma a estrutura da membrana, e uma fase líquida pobre em polímero, que dá origem aos poros (STRATHMANN *et alli.*, 1977).

A separação de fases em soluções poliméricas pode ser induzida através da alteração das propriedades termodinâmicas do sistema, ou seja, pela alteração da temperatura ou de sua composição. Desta forma, tem-se que dois processos de transferência podem levar à separação de fases: a transferência de calor e a transferência de massa. (KOLLS, 1998)

As quatro principais tecnologias utilizadas na preparação de membranas poliméricas através da separação controlada de fases são descritas abaixo. Conforme pode ser observado, a diferença entre essas quatro tecnologias se origina nos mecanismos de remoção do solvente (VAN DE WITTE *et al.*, 1996).

Precipitação térmica (TIPS)

Este método se baseia no fato de a solubilidade diminuir com o decréscimo da temperatura. Nessa técnica, uma solução polimérica é preparada em alta temperatura e então resfriada. Durante a redução da temperatura, a solução pode tornar-se instável, iniciando o processo de separação de fases. Após a indução da separação de fases, o solvente é removido por extração, evaporação ou secagem congelante (“freeze drying”). Além da transferência de massa entre as fases líquidas,

a taxa de resfriamento também influencia na morfologia da membrana. (VAN DE WITTE *et al.*, 1996 e HABERT *et al.*, 2006)

Precipitação por evaporação do solvente

Neste processo, o polímero é dissolvido em uma mistura de um solvente volátil e um não-solvente menos volátil. Sendo o solvente mais volátil, à medida que este evapora, a concentração de polímero na solução aumenta até o ponto em que a precipitação ocorre devido à presença do não-solvente. (HABERT *et al.*, 2006)

Precipitação pela presença de não-solvente na fase vapor

Após o espalhamento da solução polimérica, o filme resultante é exposto a vapores de um não-solvente. Durante este processo, a separação de fases da solução polimérica é induzida pela penetração do não-solvente na fase vapor na solução. (VAN DE WITTE *et al.*, 1996 e HABERT *et al.*, 2006)

Imersão-precipitação

O processo de fabricação de membranas via imersão-precipitação, em sua forma mais simples, pode ser descrito da seguinte forma: uma solução, constituída de um polímero e um solvente, é conformada na forma de um filme fino sobre um suporte inerte, o qual é, em seguida, imerso em um banho de não-solvente, ou banho de coagulação. O solvente passa por difusão para dentro do banho de coagulação, enquanto o não-solvente se difunde para dentro do filme polimérico. Após algum tempo, a troca do solvente pelo não-solvente faz com que a solução se torne termodinamicamente instável e, conseqüentemente, leva à separação de fases. Essa separação de fases leva à formação inicial de duas fases líquidas: uma rica em polímero e outra pobre em polímero. A fase rica em polímero, ao se solidificar, transforma-se na matriz polimérica. Já a fase pobre em polímero é a responsável pela formação dos poros da membrana. Por se tratar de uma técnica bastante simples, mais de 80% das membranas comercializadas hoje são preparadas através do método de inversão de fases via imersão-precipitação. (MULDER (1996); LI, K. (2008, *apud* PUCCA, 2010)

Nessa pesquisa o processo de inversão de fases via imersão-precipitação será utilizado na síntese das membranas de polissulfona. Como o estudo visa avaliar o efeito de parâmetros como concentração da solução polimérica, temperatura e

umidade relativa do ar nas características das membranas, a síntese de membranas através do processo de separação de fases via imersão-precipitação encontra-se descrito em detalhes a seguir.

II.4.1.1 O Processo de Separação de Fases em Sistemas Poliméricos

Em um processo de mistura, a miscibilidade entre os dois ou mais componentes de uma solução pode ser avaliada pela energia livre de Gibbs, através da relação:

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T \cdot \Delta S_m \quad (\text{eq. 2.3})$$

onde:

ΔG_m - energia livre de Gibbs de mistura

ΔH_m - entalpia de mistura

T - temperatura absoluta

ΔS_m - entropia de mistura

Para que a mistura ocorra espontaneamente, ou seja, para que a solução seja termodinamicamente estável, é necessário que a energia livre de Gibbs seja negativa ($\Delta G_m < 0$).

Para soluções poliméricas, a entropia de mistura (ΔS_m) é sempre positiva, embora apresente valores bem pequenos (MULDER, 1996). Dessa forma, a solubilidade é determinada pelo sinal e pela magnitude da entalpia de mistura (ΔH_m). Valores de entalpia de mistura ligeiramente positivos podem levar a um valor de $\Delta G_m > 0$, tornando o sistema instável, e conseqüentemente, fazendo com que a separação de fases ocorra espontaneamente. Por outro lado, quando uma mistura não é acompanhada de efeito térmico (absorção ou liberação de calor), ou seja, situações onde $\Delta H_m = 0$ e $\Delta G_m < 0$, os componentes são sempre miscíveis.

Conforme exposto acima, a separação de fases pode ser induzida através da alteração das propriedades termodinâmicas do sistema, como por exemplo, pela variação da temperatura ou da concentração. Dessa forma, dois fenômenos diferentes podem levar à separação de fases: a transferência de calor e de massa. A Figura II-1 mostra, de forma esquemática, a influência da concentração e da temperatura em ΔG_m , para um sistema binário (polímero/solvente).

Figura II-1 – Representação esquemática da influência da temperatura e da concentração em ΔG_m .

Fonte: MULDER, 1996

Para uma mistura binária, em condição de temperatura e pressão constantes, ΔG_m também pode ser expressa através dos potenciais químicos de seus componentes (μ_i).

$$\Delta G_m = n_1 \Delta \mu_1 + n_2 \Delta \mu_2 \quad (\text{eq. 2.4})$$

Onde:

n_i – número de moles do componente i

μ_i - potencial químico do componente i

Em processos onde a separação de fases é induzida pela variação da temperatura do sistema, como mostrado na Figura II-1, a curva que representa as composições

termodinamicamente estáveis é denominada curva binodal. Essa curva separa a região bifásica da região homogênea. Nela, o potencial químico dos componentes da mistura nas duas fases coexistentes são iguais.

Já a curva espinodal é o conjunto de pontos onde $\frac{\delta^2 \Delta G_m}{\delta \phi^2} = 0$, onde ϕ é a composição volumétrica da solução. Essa curva separa a região de separação de fases em: (a) uma região instável, onde o sistema se separa espontaneamente; e (b) em duas regiões meta estáveis, onde o sistema se mantém estável com relação a pequenas flutuações em sua composição.

O ponto de intercessão entre as curvas binodal e espinodal é denominado ponto crítico. Esse ponto representa a composição/temperatura em que as fases em equilíbrio são idênticas em composição e volume. A partir desse ponto define-se a temperatura crítica e a concentração crítica.

Nas situações onde $\frac{\delta^2 \Delta G_m}{\delta \phi^2} < 0$ a solução é termodinamicamente instável, se separando em duas fases de composições distintas.

Para que um sistema seja realmente estável, duas condições devem ser satisfeitas:

$\Delta G_m < 0$ e $\frac{\delta^2 \Delta G_m}{\delta \phi^2} > 0$ em toda a faixa de composição.

Conforme mencionado, nas regiões meta-estáveis, a separação de fases não ocorre espontaneamente, sendo necessária uma perturbação externa para haja uma diminuição da energia livre de mistura, e conseqüentemente, a separação das fases. Nessas regiões, a separação de fases é iniciada apenas quando um núcleo estável é formado, levando à diminuição da entalpia livre do sistema e, conseqüentemente, tornando $\frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial \phi^2} > 0$.

Após a nucleação, os núcleos estáveis crescem através de um processo difusivo. A composição da fase contínua passa a se mover gradualmente na direção da outra fase em equilíbrio. A esse processo dá-se o nome de nucleação e crescimento.

O tipo de estrutura obtida após a separação de fases através do processo de nucleação e crescimento depende da concentração inicial da solução polimérica. Quando soluções poliméricas diluídas são utilizadas, o ponto crítico será ultrapassado pelo lado esquerdo do diagrama (Figura II.1). Nesse caso, os núcleos formados serão constituídos de soluções poliméricas concentradas, ou seja, ter-se-á a nucleação e crescimento da fase rica em polímero. Um sistema de duas fases será formado, onde pequenos núcleos contendo soluções poliméricas concentradas

encontram-se dispersos em soluções poliméricas diluídas. Esses núcleos crescem até que o equilíbrio químico seja alcançado.

Ao contrário, quando se trabalha com soluções poliméricas concentradas, o ponto crítico é ultrapassado pelo lado direito do diagramas, e os núcleos formados serão constituídos de soluções poliméricas diluídas. Nesse caso, ter-se-á a nucleação e crescimento da fase pobre em polímero. Nesse sistema, pequenos núcleos contendo soluções poliméricas diluídas encontram-se dispersos em soluções poliméricas concentradas. Esses núcleos irão crescer até que a fase rica em polímero se solidifique. Caso os núcleos tenham a oportunidade de coalescer antes que o processo de solidificação aconteça, uma estrutura porosa será obtida.

II.4.1.2 Sistemas ternários

Além das alterações na temperatura, alterações na composição do sistema podem ser utilizadas para induzir a separação de fases. No caso de sistemas ternários, um terceiro componente, um não-solvente, é adicionado ao sistema. Nessas circunstâncias, o sistema passa a ser composto por um polímero, um solvente e um não-solvente. A região onde ocorre a separação de fases é agora representada como uma superfície tridimensional. A Figura II-2 mostra um desenho esquemático de ΔG_m como função da composição para um sistema ternário. Para cada temperatura, ao invés de pontos como no sistema binário, têm-se curvas binodais e espinodais. A Figura II-3 mostra uma representação esquemática tridimensional da superfície binodal como uma função da temperatura.

Para cada temperatura, é possível traçar o que chamamos de diagramas de fases ternários (polímero/solvente/não-solvente). Esses diagramas descrevem estados de equilíbrio termodinâmico, refletindo as condições nas quais, para a temperatura especificada, uma mistura de componentes é estável como uma fase homogênea, ou se separa em duas fases distintas. Um diagrama ternário típico é mostrado na Figura II-4.

Figura II-2 – Representação esquemática de ΔG_m em função da composição para um sistema ternário.

Fonte: MULDER, 1996

Figura II-3 – Representação esquemática tridimensional da dependência da região de separação de fases com a temperatura para um sistema ternário.

Fonte: MULDER, 1996

Figura II-4 – Diagrama esquemático de fase do sistema ternário polímero/solvente/não-solvente. CP – ponto crítico, PP – fase pobre em polímero, PR – fase rica em polímero.

Fonte: KIM *et al.*, 1999.

Os três vértices do triângulo representam os três componentes puros presentes no sistema (polímero, solvente e não-solvente). Os três lados do triângulo representam os subsistemas binários (polímero/solvente, polímero/não-solvente e solvente/não-solvente). Os pontos situados dentro do triângulo representam misturas dos três componentes.

Conforme pode ser visto na Figura II-4, o sistema consiste em duas regiões: uma região onde todos os componentes são miscíveis, existindo uma única fase homogênea, e uma região onde a solução se separa em duas fases distintas: uma rica em polímero (PR) e uma fase pobre em polímero (PP) (STRATHMANN *et alli.*, 1977). A linha que delimita a região onde ocorre a separação de fases é chamada de linha binodal. A região onde ocorre a separação de fases é subdividida em três regiões pela linha espinodal. As soluções cujas concentrações se encontram nas regiões compreendidas entre as linhas binodal e espinodal são regiões meta-estáveis. A outra região, delimitada pela linha espinodal, é uma região instável, onde a separação de fases acontece espontaneamente.

Novamente, nas regiões metaestáveis a separação de fases se dá através do fenômeno de nucleação e crescimento. Para soluções com baixas concentrações de polímero, observa-se a nucleação e crescimento da fase rica em polímero. Ao contrário, quando o trabalho é efetuado com concentrações mais altas de polímero, ocorre a nucleação e crescimento da fase pobre em polímero. O ponto crítico define a concentração limite para a nucleação e crescimento de uma ou outra fase.

Embora a região contendo uma única fase seja termodinamicamente contínua, esta região é muitas vezes dividida em uma região líquida e uma região sólida. Quando a concentração de polímero na solução é baixa, o sistema apresenta baixas viscosidades, se comportando como um líquido. Entretanto, quando a concentração do polímero aumenta, a viscosidade do sistema aumenta rapidamente, chegando a alcançar valores tão altos que podem ser considerados sólidos (STRATHMANN *et alli.*, 1977).

A separação de fases resultante da difusão isotérmica de seus componentes é mostrada de forma esquemática na Figura II-5.

Figura II-5– Representação esquemática da variação da composição durante o processo de difusão em sistemas ternários

Fonte: KOOLS, 1998

Quando uma solução polimérica entra em contato com um banho de não-solvente (banho de coagulação), a composição da solução polimérica irá mudar devido à troca do solvente pelo não-solvente entre o banho de coagulação e o filme polimérico. No ponto “b” a separação de fases é induzida e duas fases em equilíbrio serão formadas (b e b’), cujas concentrações são determinadas pela “tie-line” (ou

linha de amarração). O processo de difusão continua em um sistema de duas fases e a linha pontilhada indica a concentração hipotética média no filme polimérico. O processo de difusão é finalizado quando as fases em equilíbrio, c e c' , são formadas. A composição “d” indica a relação entre os volumes molares da fase pobre em polímero e da fase rica em polímero. (KOOLS, 1998)

Conforme mencionado anteriormente, os diagramas de fases representam uma descrição do estado de equilíbrio. Em um sistema macromolecular, no entanto, é comum o equilíbrio nunca ser alcançado, sendo a separação de fases governada por parâmetros cinéticos. Dessa forma, a cinética do processo de separação de fases determina se a transição favorecida termodinamicamente irá ocorrer ou não.

II.4.1.3 A separação de fases: caminhos cinéticos

Existem dois caminhos cinéticos que podem ser seguidos durante o processo de separação de fases líquido-líquido (L-L): por nucleação e crescimento e por decomposição espinodal. Kim *et al.* (1998) descrevem estes dois caminhos cinéticos da seguinte forma:

Nucleação e crescimento:

Ao entrar na região metaestável, pequenos núcleos se formam na solução polimérica. Estes núcleos irão crescer e se transformar em gotículas. O crescimento das gotículas ocorre até que estas se toquem e coaleçam, ou até que seu crescimento cesse devido à solidificação da solução polimérica que as circundam. Conforme descrito anteriormente, existem duas possibilidades com relação à nucleação das fases poliméricas: a nucleação da fase rica em polímero (PR) ou a nucleação da fase pobre em polímero (PP). Qual das duas alternativas irá acontecer é função da concentração inicial do polímero na solução em relação ao ponto crítico. Para concentrações mais altas do que a concentração crítica do polímero, ter-se-á a nucleação da fase PP e, para concentrações inferiores, a nucleação da fase PR. Alguns estudos (KIM *et al.*, 1998) demonstraram que a concentração polimérica crítica se situa normalmente entre 1 e 5% em peso. Nos processos de formação de membranas normalmente são utilizadas soluções contendo concentrações

poliméricas superiores a 10% em peso para que a separação de fases ocorra através da nucleação e crescimento da fase PR.

Decomposição espinodal

A separação de fases via decomposição espinodal ocorre quando um não-solvente pode se difundir tão rapidamente que ele passa a linha espinodal antes que o processo de nucleação comece. Para estas composições, a solução é instável com relação a mínimas flutuações na concentração. A solução se separa espontaneamente (por difusão das moléculas) em regiões entrelaçadas de altas e baixas concentrações de polímeros com composições das fases PP e PR.

II.4.1.4 O processo de solidificação da fase rica em polímero

O processo de solidificação da fase rica em polímero durante a formação da membrana pode ocorrer via cristalização, gelificação, vitrificação (no caso de polímeros vítreos) ou quando a temperatura de transição vítrea é alcançada.

- Cristalização

Muitos polímeros são parcialmente cristalinos, consistindo de uma fase amorfa sem nenhuma ordem e de uma fase cristalina ordenada. A cristalização pode ocorrer se a temperatura da solução for menor que o ponto de fusão do polímero. Abaixo do ponto de fusão, o potencial químico do polímero em seu estado puro é menor do que o da solução. Em consequência, uma solução polimérica pode diminuir sua energia livre se separando em duas fases: uma fase sólida cristalina pura e uma fase líquida (MULDER, 1996).

Para polímeros semicristalinos, morfologias que vão desde conformações completamente cristalinas até completamente amorfas podem ser encontradas. A formação de regiões cristalinas em um dado polímero depende do tempo de cristalização dado à solução. Em soluções bastante diluídas as cadeias poliméricas podem formar cristais independentes ou estruturas do tipo lamelar. Para soluções com concentrações médias a altas, morfologias mais complexas podem ocorrer, como, por exemplo, dendritos e esferulitas (MULDER, 1996).

A formação das membranas é geralmente um processo rápido e apenas polímeros que são capazes de se cristalizar rapidamente irão apresentar quantidades apreciáveis de cristalinidade (MULDER, 1996).

Gelificação

A gelificação é um fenômeno de considerável importância durante a formação da membrana, especialmente na formação da camada superficial. Conforme mencionado anteriormente, um grande número de polímeros semicristalinos gera membranas com baixo teor cristalino em função de sua alta velocidade de formação. Entretanto, esses polímeros sofrem outro tipo de processo de solidificação: a gelificação (MULDER, 1996).

O processo de gelificação pode ser definido como a formação de uma rede tridimensional através de ligações cruzadas físicas e químicas. A gelificação não é um processo de separação de fases, podendo ocorrer tanto em sistemas homogêneos quanto heterogêneos constituídos de um polímero e um solvente.

O fenômeno físico da gelificação pode originar de vários tipos de mecanismos, dependendo do tipo do polímero e do solvente ou da mistura solvente/não-solvente utilizada. Como exemplo desses mecanismos tem-se: presença de micro-cristais, interações iônicas, pontes de hidrogênio, interações dipolares, interações hidrofóbicas, dentre outras. Caso o número de interações seja suficientemente alto e o tempo de vida destas interações seja suficientemente longo, e se as interações forem suficientemente fortes, a solução polimérica será considerada um gel (VAN DE WITTE *et al.*, 1996).

No caso de polímeros semicristalinos, a gelificação normalmente se inicia devido à formação de micro-cristais. Estes micro-cristais são núcleos para o processo de cristalização, mas não possuem habilidade para crescer. Entretanto, caso esses micro-cristais possam conectar várias cadeias poliméricas, uma rede tridimensional será formada. Como exemplo de polímeros que exibem esse comportamento tem-se o acetato de celulose e a poliácrlonitrila (MULDER, 1996).

Polímeros amorfos também podem se solidificar através da gelificação (MULDER, 1996).

Vitrificação e a temperatura de transição vítrea (T_g)

Embora alguns polímeros não se solidifiquem através da cristalização ou da gelificação, esses se solidificam durante o processo de inversão de fases. Essa solidificação é chamada de vitrificação, a qual pode ser definida como um estágio onde as cadeias poliméricas são congeladas em um estado vítreo, ou seja, uma fase onde a temperatura de transição vítrea (T_g) foi ultrapassada e a mobilidade das cadeias poliméricas foi reduzida drasticamente. Na ausência da cristalização e da gelificação, a vitrificação é o fenômeno de solidificação observado durante a formação de membranas fabricadas a partir de sistemas contendo polímeros amorfos vítreos (MULDER, 1996).

II.4.2 Parâmetros que influenciam a estrutura da membrana

Alguns parâmetros que comprovadamente influenciam a estrutura da membrana são: o tipo do polímero; o tipo de solvente e do não-solvente; a composição da solução polimérica; a composição do banho de coagulação; o processo de solidificação do polímero; a localização da região de separação de fases; a temperatura da solução polimérica e do banho de coagulação; e o tempo de evaporação. (MULDER, 1996)

II.4.2.1 A escolha do solvente e do não-solvente

Segundo Mulder (1996), a escolha do sistema solvente/não-solvente é uma das principais variáveis do processo de precipitação por imersão. Para se preparar uma membrana a partir de um determinado polímero através de precipitação por imersão, é necessário que esse polímero seja solúvel. Embora um ou mais solventes possam ser adequados para o polímero escolhido, o solvente e o não-solvente devem ser completamente miscíveis. Frequentemente a água é usada como não-solvente, embora outros produtos também possam ser utilizados.

A escolha do solvente influencia a inclinação das linhas de amarração (“tie lines”), que conectam as duas fases em equilíbrio na região onde ocorre a separação de fases. Essa inclinação é menor quando a afinidade mútua (ou miscibilidade) entre o solvente e o não-solvente diminui. (MULDER, 1996).

Conforme descrito, os dois mecanismos de formação da membrana dão origem a dois tipos de estruturas diferentes, sendo a diferença entre os dois mecanismos caracterizada pelo momento em que a separação de fases ocorre. Embora outros parâmetros influenciem o tipo de estrutura da membrana, a escolha do par solvente/não-solvente é crucial. Um número muito grande de combinações e solventes é possível, sendo que cada par possuirá um comportamento termodinâmico próprio.

A Tabela II-2 mostra a classificação de alguns pares solvente/não-solvente. Quando existe uma afinidade mútua muito grande, uma membrana porosa é obtida, ao passo que para pares solvente/não-solvente com baixa afinidade mútua, uma membrana não porosa é obtida (ou seja, uma membrana assimétrica com uma densa camada não porosa superficial). Deve-se observar que esse comportamento é válido apenas para sistemas ternários. No caso de sistemas com multicomponentes com aditivos, tem-se uma alteração da termodinâmica e da cinética, assim como das propriedades da membrana (MULDER, 1996).

II.4.2.2 A escolha do polímero

A escolha do polímero é de extrema importância, pois limita os solventes e não-solventes que podem ser usados no processo de inversão de fases.

Conforme apresentado, o desempenho de membranas porosas, de microfiltração e de ultrafiltração, é determinado pelo tamanho de seus poros, sendo sua estrutura praticamente independente da escolha do polímero. A escolha do polímero é importante no que diz respeito ao “fouling” e à estabilidade térmica e química da membrana. Já para membranas não porosas, a escolha do polímero afeta diretamente seu desempenho, uma vez que as propriedades intrínsecas do processo de separação por membranas (solubilidade e difusividade) dependem da estrutura química da membrana (MULDER, 1996).

Tabela II-2 – Classificação dos pares solvente/não-solvente

Solvente	Não-solvente	Tipo de Membrana	Afinidade Solv./Não Solv.
Dimetilsulfóxido (DMSO)	Água	Porosa	Alta
Dimetilformamida (DMF)	Água	Porosa	Alta
Dimetilacetamida (DMAc)	Água	Porosa	Alta
N-metil-2-pirrolidona (NMP)	Água	Porosa	Alta
Dimetilacetamida (DMAc)	n-propanol	Não-porosa	Baixa
Dimetilacetamida (DMAc)	i-propanol	Não-porosa	Baixa
Dimetilacetamida (DMAc)	n-butanol	Não-porosa	Baixa
Tricloroetileno	Metanol/Etanol/Propanol	Não-porosa	Baixa
Clorofórmio	Metanol/Etanol/Propanol	Não-porosa	Baixa
Diclorometano	Metanol/Etanol/Propanol	Não-porosa	Baixa

Fonte: MULDER, 1996

II.4.2.3 Concentração de polímero

Outro parâmetro que influencia a estrutura das membranas é a concentração de polímero. Nos casos onde ocorre uma separação instantânea de fases, o aumento da concentração inicial de polímero na solução polimérica leva a uma concentração muito maior na interface. Isso acarreta uma maior fração molar de polímero na interface, o que resulta em uma membrana com menor porosidade e um menor fluxo. (MULDER, 1996).

II.4.2.4 Composição do banho de coagulação

A adição de um solvente ao banho de coagulação tem um efeito considerável na estrutura da membrana. A quantidade máxima de solvente a ser adicionada ao banho de coagulação pode ser determinada, de maneira aproximada, pela posição da binodal. Quando a binodal se move na direção do eixo polímero/solvente, mais solvente pode ser adicionado. A adição do solvente ao banho de coagulação resulta em um atraso na separação líquido-líquido. Desta forma pode-se alterar a estrutura de uma membrana de porosa para não porosa, através da adição de um solvente ao banho de coagulação. (MULDER, 1996)

II.4.2.5 Composição da solução polimérica

Ao adicionar um não-solvente à solução polimérica, sua composição se move na direção da região onde ocorre a separação de fases. Quando quantidades suficientes de não-solvente são adicionadas, passa-se a ter a separação instantânea das fases, levando à formação de membranas porosas. Segundo Mulder (1996), a adição de um não-solvente à solução polimérica é um método bastante utilizado para obtenção de membranas com estruturas mais abertas. Normalmente o não-solvente usado na solução polimérica é diferente do usado no processo de imersão. Mulder (1996) relata que os seguintes fatores levam à formação de uma membrana porosa:

- baixa concentração de polímero;
- elevada afinidade mútua entre o solvente e o não-solvente;
- adição de um não-solvente à solução polimérica;
- diminuição da atividade do não-solvente (fase vapor ao invés de banho de coagulação);
- adição de um segundo não-solvente à solução polimérica.

II.4.2.6 A influência da temperatura

O aumento da temperatura da solução polimérica faz com que aumente a miscibilidade entre o solvente e o não-solvente, e conseqüentemente, diminua a região de separação de fases. Acima de uma temperatura crítica, o solvente e o não-solvente tornam-se totalmente miscíveis. Além de modificar a região de separação de fases, o aumento da temperatura aumenta a inclinação das “tie-lines”, fazendo surgir uma fase rica em polímero, menos concentrada. Como consequência, o aumento da temperatura leva à formação de membranas mais porosas. (MULDER, 1996)

II.4.3 O processo de formação das membranas e a presença de macroporos

Strathmann *et alli*. (1977), descreveram as conseqüências da separação de fases na estrutura e nas propriedades das membranas fabricadas através do método de precipitação por imersão. Segundo eles, o processo de precipitação é bastante rápido, o que leva à formação de uma estrutura com uma fina camada superficial. Neste caso, podem-se observar gradientes bastante acentuados de concentração e de atividade para todos os componentes (polímero, solvente e não-solvente) na interface entre a solução polimérica e o suporte onde a membrana se solidifica.

Segundo esses autores, quando o filme polimérico é imerso em um banho de precipitação, o solvente sai e o não-solvente penetra no filme. Na superfície, a concentração do não-solvente alcança rapidamente um valor resultante do processo de separação de fases. Entretanto, no interior, a concentração do polímero ainda se encontra muito abaixo da concentração limitante para que a separação de fases ocorra. Desta forma, a separação de fases ocorre inicialmente na superfície do filme, onde, devido ao elevado gradiente do potencial químico do polímero, existe, em uma escala macroscópica, um movimento global do polímero na direção perpendicular à superfície. Isto leva a um aumento da concentração polimérica na camada superior, formando uma fina camada concentrada. Essa fina camada serve para impedir um fluxo adicional de não-solvente para dentro e de solvente para fora da solução

polimérica, se tornando uma barreira ao transporte do não-solvente para dentro da solução polimérica. O transporte através dessa barreira passa a ser a etapa limitante do processo e o perfil de concentração na solução polimérica se torna menos íngreme. Desta forma, uma vez que essa camada de precipitação é formada, observa-se uma estrutura com poros distribuídos aleatoriamente. As membranas que possuem essa camada superficial são também chamadas de membranas de Loeb-Sourirajan. A Figura II-6 mostra os perfis de concentração do precipitante (não-solvente) na solução polimérica, em quatro momentos, durante a formação de uma membrana com uma fina e densa camada superficial e com estrutura assimétrica.

Membranas do tipo Loeb-Sourirajan, que possuem uma camada superficial, podem ser subdivididas em dois tipos: membranas com estrutura tipo “esponja” e tipo “com macroporos”.

A formação de membranas com estrutura do tipo “esponja” pode ser facilmente compreendida através do processo de precipitação descrito acima. Entretanto, os processos de formação das membranas com estrutura tipo “com macroporos” são mais complexos e, segundo Strathmann *et al.* (1977), não podem ser descritos apenas através da cinética e da termodinâmica. Neste caso, processos como sinérese, encolhimento, relaxamento de estresse no polímero são também importantes. A presença de macroporos é comumente observada em membranas assimétricas.

Segundo Paulsein *et al.* (1994), a crença de que todos os sistemas polímero/solvente podem ter macroporos como parte de sua morfologia, dependendo das condições como são molhados e/ou conformados, levou investigadores a procurar por um único mecanismo responsável por sua formação, em todas as condições onde esses são observados. Entretanto, esse pesquisador acredita que a formação dos macroporos pode ser originária de diversos mecanismos.

Figura II-6 - Perfis de concentração do precipitante (não-solvente) na solução polimérica, em quatro momentos, durante a formação de uma membrana com uma fina e densa camada superficial e com estrutura assimétrica.

Fonte: STRATHMANN *et alli.* (1977)

A presença de macroporos, que pode ser claramente observada na Figura II-7, não é sempre benéfica, sendo especialmente problemática em casos onde altas pressões serão utilizadas, uma vez que torna a membrana mais frágil. Paulsein *et al.* (1994) relatam que a presença de um grande número de macroporos pode resultar na compactação e/ou no colapso das membranas poliméricas e, conseqüentemente, na redução do fluxo em aplicações onde altas pressões são utilizadas, como, por exemplo, a osmose reversa.

Segundo McKelvey *et alli.* (1996), vários fatores foram sugeridos como causadores desse tipo de estrutura, incluindo: o gradiente de tensão superficial, o excesso de energia potencial intermolecular e a pressão osmótica. Entretanto, as causas fundamentais dos tipos mais comuns de estruturas contendo macroporos ainda não estão totalmente claras. Mulder (1996) relata que existe uma tendência de sistemas onde ocorre a separação instantânea de fases normalmente apresentarem macroporos, ao contrário de sistemas onde se tem um atraso na separação de

fases. Isso significa que os parâmetros que favorecem a formação de membranas porosas, podem também favorecer a formação de macroporos.

Figura II-7 – Microscopia de varredura eletrônica da seção transversal de membranas uma membrana assimétrica com macroporos em sua subestrutura

Fonte: KOOLS, 1998

Conforme descrito anteriormente, o principal parâmetro envolvido na formação de macroporos é a escolha do par solvente/não-solvente. Uma alta afinidade entre o solvente e o não-solvente é um fator muito forte na formação de membranas do tipo microfiltração e ultrafiltração. Mulder (1996) relata que em membranas fabricadas tendo dimetilsulfóxido (DMSO), dimetilformamida (DMF), N-metil-2-pirrolidona (NMP), Dimetilacetamida (DMAc), triclorofosfato e dioxano como solventes e água como não-solvente, macroporos podem ser encontrados independentemente do tipo de polímero utilizado.

II.4.3.1 O mecanismo de formação dos macroporos

Segundo Smolders *et al.*(1992) e Mulder (1996), o processo de formação dos macroporos pode ser dividido em duas fases: (i) iniciação, e (ii) propagação e crescimento.

Uma vez que o início do processo de formação de macroporos normalmente ocorre na interface entre o filme polimérico e o banho de coagulação, muitos autores propuseram que a iniciação dos macroporos seja causada por fenômenos interfaciais.

Matz (1972) propôs um mecanismo de iniciação dos macroporos baseado na convecção interfacial resultante de uma instabilidade ligada a alterações na tensão superficial ou na viscosidade. Esse mecanismo assume que a tensão superficial na interface entre a solução polimérica e o banho se torna zero em algum momento durante o processo de transferência de massa. Nesse momento, a intrusão de água para dentro da solução polimérica é favorecida, causando a iniciação dos macroporos. A difusão do solvente da solução polimérica para dentro das intrusões faz com que estas experimentem um aumento adicional, resultando na formação dos macroporos.

Frommer e Messalem (1973) propuseram um mecanismo de formação de macroporos decorrente de fluxos convectivos formados dentro do fluido fundente quando esse é imerso no banho de não-solvente. A formação desses fluxos convectivos é associada a uma alta tendência do não-solvente de penetrar na solução polimérica e se misturar com o solvente. O termo “fluxo convectivo” utilizado pelos pesquisadores se refere às correntes de fluidos de baixo peso molecular, que no caso específico estão fluindo nos macroporos formados dentro da solução polimérica viscosa.

Ray *et al.* (1985) propuseram um mecanismo de iniciação de macroporos baseado em uma instabilidade causada por grandes gradientes de concentração, que podem ser gerados durante o processo de solidificação. Segundo os autores, esses gradientes de concentração são responsáveis pela iniciação de células de convecção periódicas.

Strathmann *et al.* (1977) sugeriram que o stress mecânico causa a ruptura da fina camada superficial, a qual se forma imediatamente após a imersão da solução polimérica no banho de não-solvente. Os pontos de ruptura formariam os pontos de iniciação dos macroporos.

Broens *et al.* (1980) mencionaram a existência de evidências experimentais que sugerem que a densa camada superior de membranas assimétricas é constituída de agregados esféricos, também chamados de nódulos. Os autores sugeriram que a camada superior pode apresentar alguns nódulos em arranjos instáveis localizados,

por onde ocorre a difusão preferencial do solvente e do não-solvente, sendo esse o mecanismo de iniciação dos macroporos.

McKelvey *et alli.* (1996) postularam que quando uma solução polimérica é imersa em um banho de não-solvente, uma frente de concentração planar migra para a interface entre a membrana e o banho de não-solvente. Se a separação de fases ocorre apenas através de nucleação e crescimento, núcleos discretos, também chamados poros com estruturas do tipo células fechadas, formados a partir da fase pobre em polímero, surgirão no seio da fase rica em polímero. Caso a solidificação da fase rica em polímero não impeça o crescimento dos poros, os núcleos se rompem levando a uma estrutura do tipo célula aberta.

Apesar de vários autores terem atribuído a iniciação de macroporos como sendo decorrente de processos interfaciais, Smolders *et al.* (1992) relataram não concordar com essas teorias, uma vez que observações de seções transversais de membranas mostram que a iniciação dos macroporos pode ocorrer a uma grande distância da interface entre o banho de coagulação e a solução polimérica. Esses autores relatam estar de acordo com a teoria proposta por GROBE *et al.* (apud Smolders *et al.*, 1992), que sugeriram ser a nucleação de gotas da fase pobre em polímero a responsável pela iniciação dos macroporos.

Diferentes fatores foram citados na literatura como sendo responsáveis pelo crescimento dos macroporos. Alguns deles se encontram listados a seguir:

Conforme descrito anteriormente, Frommer e Messalem (1973) sugeriram que gradientes de tensão superficial seriam responsáveis pela iniciação de células convectivas. Uma vez iniciados, os fluxos poderiam ser aumentados ou interrompidos por outros fatores afetados por esses fluxos, como alterações localizadas de concentrações, temperatura, viscosidade, etc..

Strathmann *et al.* (1975) postularam que o encolhimento da matriz entre dois macroporos seria a força motriz para seus crescimentos.

Smolders sugeriu que a expulsão do solvente pela solução polimérica adjacente aos macroporos seria a responsável por seu crescimento, uma vez que ocorreria a difusão do solvente para dentro dos macroporos. As moléculas de polímero apresentam uma alteração em sua conformação, para uma molécula menos expandida, com o aumento da concentração de não-solvente na solução polimérica (Smolders *et al.*, 1992).

Segundo Broens *et al.* (1980), a principal força motriz para o crescimento dos macroporos é o decréscimo na energia livre de mistura (ΔG_m) decorrente da mistura do solvente com o não-solvente dentro do macroporo. Essa diminuição seria tão grande que poderia compensar um possível aumento decorrente da remoção do solvente da solução polimérica adjacente ao macroporo.

Uma vez que a formação dos macroporos pode iniciar a uma grande distância da interface entre o banho de coagulação e a solução polimérica, Smolders *et al.* (1992) relataram acreditar que a iniciação e o crescimento dos macroporos são independentes de possíveis variações na tensão interfacial. Segundo Sterling e Scriven (apud SMOLDERS *et al.*, 1992), mesmo que variações nas tensões interfaciais induzam as células de convecção de Marangoni¹, o efeito dessas células é anulado pela alta viscosidade do filme polimérico.

Smolders *et al.* (1992) relatam acreditar que o encolhimento da estrutura após o processo de solidificação ou o fenômeno de colapso da estrutura polimérica não podem ser tomados, de antemão, como sendo as possíveis forças motrizes para a formação dos macroporos.

Segundo Smolders *et al.* (1992) e Mulder (1996), o crescimento dos núcleos ocorre devido à difusão do solvente presente na solução polimérica que os circunda para dentro desses núcleos. Segundo esses autores, o crescimento de um núcleo ocorre somente se uma composição estável é induzida em sua frente. Esse crescimento cessa se um novo núcleo estável se formar na frente do primeiro. Quando isso ocorre, a solução polimérica em frente ao polímero deixa de ser homogênea e torna-se instável. Caso nenhum novo núcleo se forme na frente do primeiro, ter-se-á a difusão do solvente para dentro do primeiro núcleo. Desta forma, ocorrerá o crescimento dos macroporos até o momento em que a concentração do polímero na interface entre a solução polimérica e o polímero seja tão grande que a solidificação ocorra.

A Figura II-8 mostra de forma esquemática a formação de poros em dois tempos distintos. Nessa figura assumiu-se que a separação de fases ocorre instantaneamente com pequenas gotas da fase pobre em polímero sendo formadas no tempo $t=1$. A solução polimérica na posição frontal destas gotas ainda é

¹ Células de convecção de Marangoni – regiões de instabilidade onde ocorre transferência de massa na região interfacial devido a gradientes de tensão superficial.

homogênea, isto é, novos núcleos não são formados. Ao mesmo tempo, ocorre a difusão do solvente (e do não-solvente) para dentro dos primeiros núcleos. Desta maneira, ocorre o crescimento dos macroporos, o qual continua até que a concentração do polímero na interface macroporo/solução polimérica se torna tão alta que a solidificação acontece (MULDER, 1996).

Figura II-8 – Representação esquemática do crescimento dos macroporos em dois tempos diferentes durante a separação de fases instantânea

Fonte: MULDER, 1996

II.5 Caracterização das membranas

A caracterização das membranas tem como objetivo relacionar suas propriedades estruturais e morfológicas com suas características de separação. Os métodos de caracterização das membranas porosas para determinação de sua morfologia/estrutura concentram-se na determinação do tamanho do poro, da distribuição de tamanho de poro, espessura da camada superficial (ou espessura da pele) e porosidade superficial. Para membranas densas, as características relacionadas com sua morfologia/estrutura são: a cristalinidade, o volume livre e a espessura. Em relação aos parâmetros relacionados com permeabilidade/

seletividade da membrana, a caracterização de membranas densas se baseia nas curvas de retenção e no fluxo de permeado. (MULDER, 1996; PEREIRA *et alli.*, 2009)

No caso de membranas porosas, o tamanho dos poros e sua distribuição de tamanhos irão determinar quais as moléculas serão retidas e quais as passarão através de seus poros. De uma maneira geral, o material utilizado na fabricação da membrana não interfere em sua capacidade seletiva. Já no caso de membranas densas, como o transporte de material é feito através da sorção das espécies no polímero, as características físico-químicas do material que constitui a membrana, ou seja, do polímero, são determinantes em sua eficiência. (MULDER, 1996)

As técnicas de caracterização de membranas porosas serão apresentadas em detalhes a seguir.

II.5.1 Caracterização de membranas porosas de micro e ultrafiltração

Em uma membrana porosa, os poros são, de uma maneira geral, irregulares. Qualquer que seja a técnica empregada na caracterização deste tipo de membrana, um dos problemas a ser enfrentado é a definição da forma e da geometria dos poros da membrana. A Figura II-9 mostra a comparação entre a estrutura “*ideal*” e a “*real*” da camada de separação de uma membrana de ultrafiltração. Independentemente da forma dos poros, é importante que estes sejam passantes (ativos), uma vez que somente estes contribuem para o fluxo de permeado. Entretanto, algumas técnicas de caracterização detectam os poros ativos e não ativos de maneira indiscriminada. (MULDER, 1996)

Além da forma dos poros, a porosidade da camada superficial é outro parâmetro de extrema importância, uma vez que é dela que depende o fluxo de permeado. Membranas de microfiltração apresentam porosidade superficial variando entre 5 e 50%, enquanto em membranas de ultrafiltração esses valores caem para a faixa de 0,1 a 1% (MULDER, 1996).

Figura II-9– Comparação entre a estrutura “ideal” e a “real” da “pele” de uma membrana de ultrafiltração

Fonte: Mulder, 1996

Existem, basicamente, dois enfoques distintos para a caracterização de membranas microporosas, ou seja, a observação direta e a observação de fatores relacionados com o tamanho e a densidade dos poros da membrana (métodos indiretos). Entretanto, quando métodos indiretos são utilizados, os valores obtidos para o tamanho médio dos poros e para sua distribuição não possuem significado geométrico verdadeiro, uma vez que esses parâmetros são calculados tomando como base poros cilíndricos e paralelos hipotéticos que apresentam um comportamento equivalente aos espaços vazios reais. (Mulder, 1996)

Outro ponto importante que deve ser salientado é que em membranas anisotrópicas, os parâmetros ligados à morfologia devem ser determinados em relação à camada superficial (ou “pele”) da membrana, uma vez que esta representa a principal resistência ao transporte. (PEREIRA *et alli.*, 2009)

Os principais métodos de caracterização de membranas porosas encontram-se descritos a seguir.

II.5.1.1 Microscopia Eletrônica

Basicamente dois tipos de microscopia eletrônica são utilizados na caracterização de membranas microporosas: a microscopia eletrônica de varredura (MEV) e a

microscopia eletrônica de transmissão (MET). A microscopia eletrônica tem sido também muito utilizada na caracterização de membranas anisotrópicas. O limite de resolução dos microscópios eletrônicos de varredura é de aproximadamente 0,01 μm (10 nm) e por este motivo é possível uma boa caracterização de membranas de microfiltração, que apresentam poros na faixa de 0,1 a 10 nm. Entretanto, não é possível utilizar essa técnica para caracterizar completamente as membranas de ultrafiltração. (MULDER, 1996).

Alguns cuidados devem ser tomados durante a preparação das amostras a serem analisadas em microscópio eletrônico. Em função da alta voltagem utilizada para acelerar os elétrons, ocorre liberação de calor que pode levar à alteração ou mesmo à queima da amostra. A fim de contornar esse problema, a amostra deve ser recoberta com uma fina camada metálica (~300 Angstroms), normalmente de ouro.

Adicionalmente, a amostra deve ser seca e cuidados devem ser tomados para evitar o colapso dos poros menores durante o processo de secagem, devido às forças capilares. Polímeros que apresentam sorção de água alta a muito alta podem ter sua estrutura danificada ou alterada durante a secagem. A alternativa mais simples é a substituição da água, que possui uma elevada tensão superficial e está presente nos poros das membranas por outros líquidos de menor tensão superficial. A escolha desses líquidos depende do polímero que constitui a membrana, uma vez que esse líquido não deve inchá-la. (MULDER, 1996)

Para o caso da polissulfona, polietersulfona, polieterimida e policarbonato, substitui-se a água pelo etanol e esse pelo hexano. Este último, devido à sua baixa tensão superficial e alta volatilidade, evapora dos poros sem deformá-los. A amostra é então imersa em nitrogênio líquido, fraturada e, posteriormente, recoberta com ouro. (MULDER, 1996)

II.5.1.2 Microscopia de força atômica

O microscópio de força atômica (MFA) é um microscópio de varredura por sonda (MVS). Os microscópios (MVS) são compostos basicamente por uma pequena ponta delgada, que pode ser de silício (SiO_2 ou Si_3N_4), diamante, etc., que escaneia a superfície de interesse nas direções x, y e z, fornecendo uma imagem tridimensional

da superfície, ao contrário do microscópio eletrônico, que faz uma projeção bidimensional ou uma imagem bidimensional da amostra. (MEE, 2010)

O princípio básico de operação do microscópio é a medida das deflexões de um suporte, em cuja extremidade livre está montada a sonda (ponteira). Quando a sonda se aproxima da amostra, essa é primeiramente atraída pela superfície, devido a uma ampla gama de forças atrativas existentes na região, como as forças de London e de van der Waals. Esta atração aumenta até que a distância entre a ponteira e a amostra seja muito pequena, fazendo com que seus átomos estejam tão próximos que seus orbitais eletrônicos comecem a se repelir. Esta repulsão eletrostática enfraquece a força atrativa à medida que a distância diminui. A força resultante torna-se nula quando a distância entre os átomos é da ordem de alguns angstroms (da ordem da distância característica de uma união química). Quando as forças se tornam positivas, pode-se dizer que os átomos da sonda e da amostra estão em contato e as forças repulsivas acabam por predominar. A força resultante destas interações faz com que o suporte se aproxime ou se afaste, gerando deflexões. A Figura II-10 mostra uma representação esquemática das forças existentes entre a ponteira e amostra que surgem em decorrência da aproximação de ambas. (MULDER, 1996; MEE, 2010)

As forças atrativas/repulsivas dependem de diversos fatores como, por exemplo, dos materiais que compõem a amostra e a ponteira; da distância entre elas; da geometria da ponteira; e de qualquer tipo de contaminação que houver sobre a superfície da amostra. (MEE, 2010)

Para evitar o risco de uma eventual colisão entre a amostra e a sonda, gerando danos à amostra, na maioria dos casos utiliza-se um mecanismo de “feedback” para ajustar a distância entre a sonda e a amostra e para manter a força resultante constante. (MEE, 2010)

Os modos de varredura ou de operação referem-se fundamentalmente à distância mantida entre a sonda e a amostra no momento da varredura, e às formas de movimentar a ponteira sobre a superfície a ser estudada. O Handbook of Analytical Methods (MEE, 2010) descreve os três métodos operacionais existentes:

Figura II-10 – Representação esquemática da força resultante da aproximação da sonda e da amostra em um MFA.

Fonte: FILHO, R. B. *et alli* (2003)

Modo contato

No modo contato, a haste, sobre a qual está presa a sonda, é mantida a uma distância de poucos ângstrons da superfície da amostra, havendo então uma repulsão eletrônica. Nesse modo de operação, a ponta faz um leve contato com a amostra produzindo imagens com alta resolução. A força entre a ponta e a superfície é mantida constante durante a digitalização, mantendo uma deformação constante. Este método é especialmente indicado para amostras rígidas, pois se houver uma camada de líquido na amostra, essa operação do MFA penetrará na camada de líquido, deformando a imagem da superfície.

Modo de não contato

No modo de não contato, a sonda é mantida em uma distância de dezenas de ângstrons da superfície da amostra, não entrando em contato com a amostra. Logo forças atrativas agem entre a ponteira e a superfície.

Esse método é usado preferencialmente em amostra moles. Porém essa grande distância entre a ponta e a amostra traz uma limitação a resolução da imagem, que pode ser contornada com a utilizando-se o modo intermitente.

Modo de contato intermitente

No modo contato intermitente a ponteira toca suavemente a superfície da amostra, e elimina a força de atrito presente no modo contato. Esse método é utilizado para contornar as restrições presentes nos modos de contato e de não-contato, sendo a superfície da amostra menos modificada neste misto de métodos. O modo de contato intermitente é utilizado em materiais biológicos, polímeros, e amostras demasiadamente rugosas, uma vez que esses são maleáveis e deformáveis pela ponteira.

II.5.1.3 Porosimetria pelo método de intrusão de mercúrio

Ambos, o tamanho dos poros e a distribuição de tamanho de poros podem ser determinados por esta técnica. A caracterização através do método de intrusão de mercúrio é feita a partir de medidas de volume de mercúrio que penetra nos poros de uma membrana seca em função de uma pressão aplicada. O método baseia-se na equação de Laplace, que fornece uma relação entre o raio do poro (r_p) e a pressão (P) necessária para se vencer a tensão superficial entre o mercúrio e o polímero: (MULDER, 1996)

$$r_p = -\frac{2\sigma\cos\theta}{P} \quad (\text{eq. 2.5})$$

Onde:

- σ : tensão superficial mercúrio/ar (~0,48 N/m);
- θ : ângulo de contato do mercúrio com o polímero (normalmente igual a 141,3° para materiais poliméricos).

A técnica de intrusão de mercúrio permite uma determinação precisa da distribuição dos tamanhos dos poros de uma membrana microporosa. Entretanto, este método apresenta restrições caso poros pequenos estejam presentes. Neste caso, a pressão aplicada deve ser muito elevada, podendo deformar a membrana. O método

só deve ser aplicado na caracterização de membranas simétricas e não exclui os poros passantes. (MULDER, 1996)

II.5.1.4 Adsorção e dessorção de gás

Essa técnica é bastante utilizada na caracterização de membranas cerâmicas porosas e de catalisadores, podendo ser utilizada na determinação do tamanho dos poros e de sua distribuição de tamanho. O método consiste em se medir o volume de gás adsorvido em um meio poroso em função da pressão relativa deste gás para uma dada temperatura, sendo que essa pressão relativa (P_{rel}) é a relação entre a pressão aplicada e a pressão de saturação do gás na temperatura do experimento ($P_{rel} = P/P_0$). Normalmente utiliza-se o nitrogênio como gás a ser adsorvido. Devido às forças de dispersão, as moléculas de gás se adsorvem na superfície porosa. Entretanto, essa adsorção é restrita a uma fina camada sobre as paredes dos poros. As moléculas adsorvidas estão em equilíbrio termodinâmico com a fase gasosa acima da superfície e a quantidade adsorvida é determinada pela pressão relativa do gás e por sua afinidade com o material. Com o aumento da pressão relativa, mais moléculas são adsorvidas formando novas camadas. Devido à curvatura da interface, ocorre um abaixamento da pressão de vapor do líquido. Assim que a curvatura do menisco passa por um valor crítico ocorre a condensação capilar, ou seja, os poros que apresentam meniscos com essa curvatura são rapidamente preenchidos com o gás condensado. (MULDER, 1996).

O abaixamento da pressão de vapor para um capilar de raio r é dado pela equação de Kelvin: (MULDER, 1996)

$$\ln\left(\frac{P}{P_0}\right) = -\frac{2\sigma V}{r_k RT} \cos \vartheta \quad (\text{eq. 2.6})$$

$$r_p = r_k + t \quad (\text{eq. 2.7})$$

Onde:

- σ : tensão superficial;
- V : volume molar do líquido;
- ϑ : ângulo de contato;

- r_k : raio de Kelvin;
- r_p : raio do poro,
- R : constante dos gases,
- T : temperatura (°K);
- t : espessura da camada de gás adsorvida.

Essa equação pode ser aplicada para poros com raios de 1 a 25 nm.

A Figura I-11 mostra de forma esquemática as etapas do processo descrito acima.

Figura II-11 – Etapas do processo de adsorção: de (a) para (d) ocorre um aumento da pressão de vapor relativa; em (c) observa-se a condensação capilar. (r_p é o raio do poro, r_k é o raio de Kelvin e t é a espessura da camada de adsorção)

Fonte: MULDER, 1996

II.5.1.5 Permeabilidade

Medidas de fluxo de permeados podem ser utilizadas como base para determinação de tamanho de poros. Admitindo-se que uma membrana apresente poros de forma cilíndrica, o tamanho dos poros pode ser estimado através da equação de Hagen-Poiseuille:

$$J = \frac{\varepsilon r^2}{8\eta\tau} \frac{\Delta P}{\Delta x} P \quad (\text{eq. 2.8})$$

$$P = \frac{\varepsilon r^2}{8\eta\tau\Delta x} \quad (\text{eq. 2.9})$$

$$\varepsilon = n\pi r^2 \quad (\text{eq. 2.10})$$

Onde:

- J : fluxo de permeado;
- ε : porosidade da membrana;
- η : viscosidade do penetrante;
- τ : tortuosidade do poro;
- r : raio do poro;
- n : número de poros;
- ΔP : diferença de pressão entre os dois lados da membrana;
- Δx : espessura da membrana e
- P : permeabilidade da membrana para o líquido em questão.

Dependendo da forma dos poros, a equação de Konezy-Carman pode ser utilizada no lugar da equação de Hagen-Poiseuille. Segundo essa equação os poros apresentam a forma dos interstícios formados entre esferas empacotadas: (MULDER, 1996)

$$J = \frac{\varepsilon^3}{K\eta S^2(1-\varepsilon)^2} \frac{\Delta P}{\Delta x} \quad (\text{eq. 2.11})$$

$$P = \frac{\varepsilon^3}{K\eta S^2(1-\varepsilon)\Delta x} \quad (\text{eq. 2.12})$$

Onde:

- K : constante de Konezy-Carman (função da forma do poro e de sua tortuosidade);
- S : área superficial específica;
- ε : porosidade da membrana;
- η : viscosidade do penetrante;
- Δx : espessura da membrana;
- P : permeabilidade.

II.5.1.6 Ponto de bolha

O método do ponto de bolha permite determinar o tamanho do maior poro ativo da membrana. O método consiste em medir a pressão necessária para fazer escoar um gás (ar ou nitrogênio) através de membrana cujos poros encontram-se preenchidos por um líquido. (MULDER, 1996)

A força devido à tensão superficial do líquido no interior do poro, expressa pelo produto do perímetro do poro pela tensão superficial, oferece uma resistência ao escoamento do gás. A força que o gás exerce sobre o líquido, em cada poro, é expressa pelo produto de sua pressão pela área da seção transversal do poro. Na condição limite, estas forças se igualam. Desta forma tem-se que: (MULDER, 1996)

$$(2\pi r_p)\sigma \cos \theta = (\pi r_p^2)\Delta P \quad (\text{eq. 2.13})$$

Onde:

- r_p : raio do poro;
- σ : tensão superficial entre o líquido e o gás;
- θ : ângulo de contato e
- ΔP : diferença de pressão entre os dois lados da membrana.

Nos experimentos para determinação do ponto de bolha, um dos lados da membrana é mantido em contato com o líquido que irá preencher seus poros e o outro lado com o gás. À medida que a pressão aumenta, o gás começa a penetrar nos poros da membrana. Como a bolha de ar penetra na membrana, o ângulo de contato é 0° ($\cos \theta = 1$). Desta forma, a equação 2.13 se transforma em: (MULDER, 1996)

$$r_p = \frac{2\sigma}{\Delta P} \quad (\text{eq. 2.14})$$

A Figura II-12 mostra, de forma esquemática, o princípio do método do ponto de bolha.

Figura II-12 – Princípio do método do ponto de bolha

Fonte: MULDER, 1996

II.5.1.7 Permeação gás-líquido

Esse método consiste em uma combinação das técnicas de permeabilidade e ponto de bolha. A técnica se baseia no fato de que a certa pressão mínima, somente os poros maiores serão permeáveis ao gás, enquanto os poros menores permanecerão bloqueados pelo líquido. À medida que a pressão aumenta, os poros menores vão sendo progressivamente desobstruídos, passando a contribuir para o fluxo total. Quando o aumento da pressão não mais provoca aumento da permeabilidade da membrana ao gás, admite-se que todos os poros estão livres para seu transporte. (MULDER, 1996)

Conforme descrito anteriormente, existe uma proporcionalidade entre o fluxo de permeado (J) e a pressão aplicada (ΔP), onde a constante de proporcionalidade é a permeabilidade da membrana (P):

$$J = P\Delta P \quad (\text{eq. 2.15})$$

Em situações onde a membrana possui os poros parcialmente bloqueados com o líquido a constante de proporcionalidade (P) deve ser escrita em função do tamanho e do número de poros:

$$J = \sum f_i(n_i r_i) \Delta P \quad (\text{eq. 2.16})$$

$$r_i = \frac{2\sigma}{P_i} \quad (\text{eq. 2.17})$$

Onde:

- P_i : pressão do gás;
- n_i : número de poros de raio r_i .

As equações descritas acima, juntamente com a curva de fluxo, permitem calcular o tamanho do poro a uma dada pressão, bem como a número de poros relativos a esse tamanho. (MULDER, 1996)

II.5.1.8 Rejeição de solutos dispersos

Outra maneira de apresentar as características das membranas de ultrafiltração, muito utilizada pelos fabricantes, é através de sua retenção nominal ou “cut off”. O “cut off” é definido como o valor da massa molar para o qual a rejeição da membrana é de 90%. A partir das medidas de rejeição de solutos com diferentes massas molares é possível se obter a curva de retenção da membrana.

Entretanto, não é possível definir as características de separação de uma membrana usando apenas esse parâmetro. Uma vez que moléculas de mesma massa molar, mas de natureza diferente, podem apresentar dimensões características distintas, parâmetros como a forma, a flexibilidade da macromolécula e eventuais interações com o material da membrana também devem ser levados em consideração. (MULDER, 1996)

Outro fenômeno muito importante e que deve ser levado em consideração ao se utilizar a técnica de rejeição de solutos dispersos é a polarização da concentração, que consiste na adsorção de solutos na superfície da membrana, com o aumento de sua concentração na solução. O aumento da resistência da membrana à transferência de massa seja pela redução da porosidade (entupimento, adsorção), seja pela polarização da concentração de soluto na superfície da membrana e formação da camada de gel (“fouling”), leva a uma redução do fluxo através da membrana. (MULDER, 1996)

Em soluções muito concentradas, as macromoléculas sofrem uma modificação de suas dimensões características, diminuindo de tamanho, devido a efeitos osmóticos. Desta forma, diferentes graus de retenção de macromoléculas podem ser obtidos para uma mesma membrana em função das condições de operação. Estudos mostram que a rejeição das macromoléculas é altamente influenciada pela pressão

de operação. Uma molécula, com uma dada massa molecular, é rejeitada cada vez menos pela membrana à medida que a pressão de operação aumenta. Isto ocorre devido a uma deformação da macromolécula provocada pela tensão de cisalhamento na entrada do poro da membrana. (MULDER, 1996)

A partir do balanço de massa simples é possível transformar os dados de retenção obtidos em um gráfico onde se tem o fluxo permeado cumulativo em função da massa molar do soluto disperso. Entretanto, a relação entre a massa molar de uma dada espécie e sua dimensão característica, bem como a relação entre essa dimensão e a dimensão mínima do poro através da qual ela pode passar são questões ainda não resolvidas.

A técnica de rejeição de solutos dispersos é um método simples e rápido e tem sido utilizada para se comparar as características de membranas obtidas quando se varia as condições de síntese, bem como para acompanhar as alterações sofridas por uma membrana devido a fenômenos de adsorção e entupimento de poros.

II.5.1.9 Seletividade

A avaliação da seletividade de uma membrana densa é de extrema importância para sua caracterização. Esta é determinada através de ensaios de rejeição de íons, que consistem basicamente de um teste de permeabilidade, onde a alimentação do sistema é feita com uma solução salina de concentração conhecida. O permeado, após ser coletado, tem sua concentração salina determinada, sendo retornado em seguida para o tanque de alimentação. A concentração salina é determinada na alimentação e no permeado e, a partir desses dados, a rejeição da membrana (R), para uma dada pressão, pode ser calculada:

$$R = (C_a - C_p)/C_a \quad (\text{eq. 2.18})$$

Onde:

C_p: concentração dos íons Na⁺/Cl⁻ (Mg²⁺/SO₄²⁻) no permeado;

C_a: concentração dos íons Na⁺/Cl⁻ (Mg²⁺/SO₄²⁻) na alimentação.

II.5.1.10 Toxicidade

A toxicidade reflete o potencial de uma substância de causar um efeito deletério em um organismo vivo, sendo ela dependente da concentração e das propriedades químicas das substâncias e do tempo de exposição.

Testes de toxicidade são ensaios laboratoriais utilizados para estimar a toxicidade de substâncias, efluentes industriais e amostras ambientais (águas e sedimentos). Nesses ensaios, organismos-testes são expostos a diferentes concentrações de amostras e os efeitos tóxicos produzidos sobre eles são observados e quantificados. Enquanto as análises químicas identificam e quantificam as concentrações das substâncias tóxicas, os testes de toxicidade avaliam o efeito dessas substâncias sobre sistemas biológicos. (COSTA *et al*, 2008; MAGALHÃES *et al*, 2008)

Os testes de toxicidade podem ser classificados como agudos e crônicos, os quais diferem na duração e nas respostas finais a serem medidas. Os testes de toxicidade aguda são utilizados para avaliar uma resposta, aguda e rápida, dos organismos aquáticos a um estímulo que se manifesta em geral num período de 0 a 96 horas. Normalmente, o efeito observado é a letalidade ou outra manifestação do organismo que a anteceda, como, por exemplo, o estado de imobilidade (Rand & Petrocelli, 1985, apud MAGALHÃES *et al*, 2008; COSTA *et al*, 2008). Já os testes de toxicidade crônica são realizados para medir os efeitos de substâncias químicas sobre espécies aquáticas por um período que vai de 1/10 do ciclo vital até a totalidade da vida do organismo. De um modo geral, esses testes permitem avaliar os possíveis efeitos tóxicos de substâncias químicas sob condições prolongadas e em concentrações sub-letais¹. Os testes de toxicidade crônica são utilizados sempre que os testes de toxicidade aguda fornecem resultados insuficientes para detectar ausência ou indícios de toxicidade aguda. (MAGALHÃES *et al*, 2008; COSTA *et al*, 2008)

¹ Uma concentração é considerada como sub-letal quando ela permite a sobrevivência dos organismos, mas afeta suas funções biológicas, tais como reprodução, desenvolvimento de ovos, crescimento e maturação, dentre outras. (COSTA *et al*, 2008)

II.6 Características e propriedades dos materiais usados na pesquisa

Uma breve revisão das características e propriedades dos materiais usados na pesquisa encontra-se a seguir.

II.6.1 Polissulfona (PSF)

A polissulfona é um termoplástico amorfo, duro, rígido e altamente resistente, cuja cadeia principal é composta de unidades de repetição básica contendo grupamentos sulfona, arila e éter. Embora possa ser encontrada na forma alifática ou aromática, a polissulfona aromática, que é caracterizada pela presença de grupos difenilsulfona ligados na posição “para” em sua unidade de repetição, apresenta melhores propriedades para a fabricação de membranas. Essa possui uma alta temperatura de transição vítrea (T_g)¹, boa resistência mecânica, alta dureza (o que implica em uma maior resistência á deformação plástica localizada), e boas resistências térmicas e oxidativas (ANADÃO, 2006). A Figura II-13 mostra a unidade de repetição da polissulfona aromática.

Figura II-13 – Unidade de repetição da polissulfona aromática

Fonte: SOLVAY, 2008

¹ T_g – temperatura na qual as moléculas começam a experimentar movimentos de rotação e translação, transformando-se em um estado de borracha em função do aquecimento

O polímero apresenta resistência a ácidos minerais, álcalis, soluções salinas, detergentes e hidrocarbonetos oleosos. O contato com cetonas, hidrocarbonetos clorados e hidrocarbonetos aromáticos deve ser evitado, uma vez que esses compostos podem causar quebras por “stress” ou a solvatação da resina. (SOLVAY ADVANCED POLYMERS, 2005)

A polissulfona é altamente resistente à degradação por radiação gama e à radiação por feixe de elétrons, mas pode ser afetada por longas exposições à luz ultravioleta. As propriedades desse polímero são bastante estáveis em uma ampla faixa de temperaturas e após imersão em água ou exposição a altas umidades. (SOLVAY ADVANCED POLYMERS, 2005)

Segundo o boletim técnico da Solvay “Solution Processing Guide for Polymer Membranes” (SOLVAY ADVANCED POLYMERS, 2008), os polímeros sulfonados, de uma maneira geral, oferecem uma combinação única de características que permitem sua ampla aplicação nos processos membranares. Essas características encontram-se novamente listadas abaixo:

- elevada resistência mecânica e resistência à deformação;
- estabilidade em uma ampla faixa de pH que vai de 2 a 13;
- excelente resistência hidrolítica e cáustica e boa resistência a moderadas concentrações de cloro;
- baixos níveis de materiais que podem ser extraídos e de materiais insolúveis;
- excelente biocompatibilidade
- boa resistência a vapores, radiação gama e métodos de esterilização a base de óxido de etileno;
- transformação rápida em membranas de MF e de UF (fibra oca e membranas planas), oferecendo um alto controle sobre o tamanho do poro e sobre a distribuição de tamanho dos poros.

A polissulfona Udel P-3500 da SOLVAY apresenta M_n^1 de 22×10^3 g/mol e M_w^2 variando entre 75 a 81×10^3 g/mol. (SOLVAY ADVANCED POLYMERS, 2008)

¹ M_n – massa molecular numérica média

² M_w – massa molar ponderal média

Os polímeros sulfonados são solúveis em solventes polares apróticos¹, como dimetilformamida, dimetilacetamida e N-metil-2-pirrolidona, cujas características encontram-se descritas a seguir. (SOLVAY ADVANCED POLYMERS, 2008)

A dimetilformamida (DMF) é um líquido incolor; inflamável; miscível em água, alcoóis, éteres, cetonas, ésteres, dissulfeto carbônico e hidrocarbonetos clorados e aromáticos. A DMF é nociva para os seres humanos por inalação e quando em contato com a pele, sendo irritante para os olhos e para a pele. O contato com o produto durante a gravidez pode causar más formações congênitas no feto. (BASF, 2002)

A dimetilacetamida é um líquido incolor a amarelo. O produto é inflamável quando em contato com o ar. Assim como a DMF, a dimetilacetamida é um produto tóxico, sendo nociva ao ser humano por inalação e quando em contato com a pele. O contato com o produto durante a gravidez pode levar a efeitos adversos na descendência. (MERCK CHEMICALS, 2006)

O N-metil-2-pirrolidona (NMP) é bastante utilizado na síntese de membranas de polissulfona por apresentar baixa inflamabilidade, baixa volatilidade e baixa toxicidade. O contato com o produto pode causar irritação na pele e nos olhos. (COSMOQUÍMICA, 2002).

A viscosidade dos polímeros sulfonados é altamente influenciada pela concentração polimérica na solução, e em menor grau pelo tipo de solvente utilizado. A Figura II-14 mostra a viscosidade da polissulfona UDEL P-3500 em função da concentração de polímero na solução e do tipo de solvente a 40 °C.

As curvas de precipitação da polissulfona/água e vários solventes, a 25 °C são mostradas na Figura II-15.

Os polímeros sulfonados absorvem água, embora sejam hidroliticamente estáveis. Por recomendação do fabricante, o polímero deve ser secado antes de seu processamento. Peças fabricadas a partir de polímeros “úmidos” podem apresentar aparência insatisfatória ou, em alguns casos, menor resistência mecânica devido à presença de bolhas internas. A Solvay recomenda para a polissulfona Udel P-3500

¹ Solvente polar aprótico: Um solvente prótico é um solvente que carrega uma ligação de hidrogênio entre um oxigênio como um grupo hidroxila ou um nitrogênio como em um grupo amina. Mais genericamente, qualquer solvente molecular o qual contenha H⁺ dissociável é chamado um solvente prótico. As moléculas destes solventes podem doar H⁺ (prótons). Convensionalmente, solventes apróticos não podem doar ligações de hidrogênio

tempos de secagem de 2 horas à temperatura de 163 °C, ou 3 horas à temperatura de 135 °C. Adicionalmente, a Solvay recomenda que o polímero seja dissolvido em atmosfera de nitrogênio, e que a solução polimérica seja utilizada no máximo 48 horas após sua preparação para evitar a absorção de água e, por consequência, manter a viscosidade da solução o mais estável possível. Em dias muito úmidos, pode ser necessário aumentar os tempos de secagem do polímero. A resina seca deve ser armazenada em recipientes selados para evitar a absorção de água. (SOLVAY ADVANCED POLYMERS, 2008; SOLVAY ADVANCED POLYMERS, 2002)

Figura II-14 - Viscosidade da polissulfona UDEL P-3500 em função da concentração de polímero na solução e do tipo de solvente.

Fonte: SOLVAY, 2008

Devido às suas características de baixa inflamabilidade, baixa volatilidade e baixa toxicidade, o NMP foi escolhido para ser usado como solvente para a polissulfona. Uma breve descrição do NMP é apresentada no item II.6.2.

Figura II-15 – Curvas de precipitação polimérica da polissulfona/água e vários solventes a 25 °C

Fonte: LAW *et al.*, 1991

II.6.2 O solvente N-metil-2-pirrolidona (NMP)

O N-metil-2-pirrolidona é também designado como 1-metil-2-pirrolidona, N-m-pirrolidona ou NMP. É um produto químico composto de estrutura das lactanas, sendo um solvente polar, quimicamente estável. O NMP possui peso molecular de 99,134 g/mol e fórmula química C_5H_9NO . A estrutura química do NMP pode ser vista na Figura II-16. (BASF COORPORATION, 1998)

Segundo a BASF, o NMP é um líquido transparente, podendo ser levemente amarelado ou rosa, miscível em água e solventes como o acetato de etila, clorofórmio, benzeno e alguns alcoóis e cetonas mais leves. Pertence também à classe de solventes dipolares que inclui a dimetilformamida, o dimetilacetamida, e o dimetil sulfóxido. (BASF COORPORATION, 1999)

Figura II-16 - Estrutura química do NMP

Fonte: COSMOQUÍMICA (2002)

Segundo a BASF, fabricante do produto, comparado com outros solventes, o NMP oferece as seguintes vantagens: (BASF COORPORATION, 1998)

- é muito resistente ao calor e a produtos químicos;
- apresenta um perfil favorável quanto à toxicologia e à preservação do meio ambiente.

Quando aquecido acima do ponto de ignição (93°C), o produto libera vapores inflamáveis, os quais podem ser mais pesados que o ar. Quando misturados com ar e expostos a uma fonte de ignição, os vapores podem queimar em ambiente aberto e explodir se confinados. Os vapores de NMP podem se deslocar por longas distâncias ao nível do solo antes de entrarem em ignição e provocarem a explosão da fonte de vapor. O “spray”/névoa de NMP pode ser combustível em temperaturas abaixo do ponto normal de ignição. (COSMOQUÍMICA, 2002)

Embora o NMP seja classificado como produto não perigoso, a BASF (1999), recomenda alguns cuidados durante seu manuseio. O contato com a pele pode causar irritação e deve ser evitado. O contato prolongado pode resultar em vermelhidão e dermatites. Recomenda-se o uso de luvas de borracha butílica ou de Teflon e de óculos. Adicionalmente, o local de trabalho deve ser bem ventilado.

II.6.3 O álcool polivinílico (PVA)

Em função de suas características individuais, a quitosana e a polissulfona são bons materiais para utilização em membranas de filme fino composto. Entretanto, a estabilidade estrutural das membranas feitas com esses dois materiais não permite sua utilização em longo prazo. Isso se deve ao fato de os dois materiais possuírem

afinidades opostas em relação à água: enquanto a quitosana é extremamente hidrofílica, a polissulfona é um material hidrofóbico. Nesse caso, a tensão superficial entre os dois materiais resulta em uma segregação das duas camadas em condições de inchamento (HUANG *et al.*, 1999). Uma das maneiras utilizadas para melhorar essa estabilidade estrutural é “ligar” a camada de polissulfona à camada de quitosana.

O álcool polivinílico (PVA) é um polímero sintético preparado pela polimerização do acetato de vinila, seguido pela hidrólise parcial do éster na presença de um catalisador alcalino. Trata-se de um produto biodegradável, biocompatível e não tóxico. As características físicas do PVA dependem do seu grau de polimerização, ou seja, do peso molecular médio, e do seu grau de hidrólise. A combinação dessas duas características influencia propriedades físicas do PVA como: a solubilidade; a viscosidade; a resistência mecânica; o poder de dispersão; a adesão em superfícies; e a resistência à tração. A Tabela III-3 mostra a influência do peso molecular e do grau de hidrólise em algumas propriedades do PVA. (COSTA JR, 2008; HODGKINSON *et alli.*, 2000)

Tabela II-3 – Influência do peso molecular e do grau de hidrólise nas propriedades do PVA

Aumento do peso molecular	Aumento do grau de hidrolise
- Reduz a solubilidade	- Reduz a solubilidade
- Aumenta a resistência à água	- Aumenta a resistência à água
- Aumenta a viscosidade	- Aumenta a viscosidade
- Aumenta a resistência à tração	- Aumenta a resistência à tração
- Aumenta o poder de dispersão	- Reduz o poder de dispersão
- Reduz a flexibilidade	- Reduz a flexibilidade
	- Aumenta a adesão em superfícies hidrofílicas
	- Aumenta a cristalinidade

Fonte: COSTA JR, 2008; HODGKINSON *et alli.*, 2000

Huang *et al.* (1999) estudaram o efeito da modificação da estrutura da membrana de polissulfona na membrana de filme fino composto de polissulfona/quitosana através da introdução de uma camada de álcool polivinílico não iônico (PVA) entre a camada de polissulfona e quitosa.

Com o intuito de melhorar a adesão do PVA ao substrato de polissulfona, foram utilizados reagentes para efetuar a ligação cruzada entre os dois materiais. Para aplicar a camada de PVA sobre a membrana de polissulfona, essa foi embebida em uma solução contendo 0,1% de PVA por 1 hora e, posteriormente, imersa em solução aquosa 80% em peso de acetona, contendo 1,6% de glutaraldeído e 0,05% de HCl, por 12 horas. Após o recobrimento, as membranas foram lavadas abundantemente com água deionizada, para remoção dos agentes de ligação cruzada não reagidos. Após a aplicação da camada de quitosana, as membranas foram: (1) tratadas em solução 3% de NaOH contendo 50% em peso de etanol por 24 horas à temperatura ambiente; (2) lavadas abundantemente para remoção do NaOH; e (3) secas à temperatura ambiente. Os resultados da pesquisa mostraram que o espalhamento da solução de quitosana foi facilitado pela presença da camada de PVA. Adicionalmente, verificou-se um grande aumento na estabilidade estrutural das membranas de polissulfona/quitosana pré-tratadas com PVA. Outro resultado interessante obtido pelos pesquisadores foi o aumento no fluxo da membrana de filme fino composto onde o PVA foi utilizado. Os pesquisadores acreditam que o filme de PVA aplicado tenha agido no sentido de reduzir a resistência na interface e que a camada porosa da membrana de filme fino composto atua não somente como suporte mecânico, mas também como parte da barreira seletiva.

Em função dos excelentes resultados encontrados por Huang *et al.* (1999), decidiu-se por avaliar o efeito da adição da camada de PVA entre as camadas de filme fino composto de polissulfona/quitosana.

II.6.4 A quitosana (QUI)

A quitosana é um biopoliaminosacarídeo, obtido através da desacetilação da quitina, principal componente das camadas de proteção de crustáceos, como caranguejos, camarões e lagostas (QUIN *et al.*, 2005). Quando o grau de desacetilação (GD) da quitina alcança cerca de 50%, esta se torna solúvel em meio ácido, ganhando o nome de quitosana. De uma maneira geral, as quitosanas possuem um teor de nitrogênio maior que 7% e um grau de acetilação menor do que 0,4 (TERBOJEVICH *et alli.*, 2000). As estruturas da quitina e da quitosana podem ser vistas na Figura II-17.

Figura II-17- Estrutura da quitina e da quitosana

Fonte: PILLAI *et al.*, 2009

Conforme pode ser observado na Figura II-18, a quitosana possui um grupo funcional do tipo amina, além de dois grupos hidroxila, reativos que podem ser modificados para lhe conferir algumas propriedades desejadas, como, por exemplo, melhorar sua solubilidade. Adicionalmente, os grupos amina tornam a quitosana um

dos únicos polímeros catiônicos encontrados na natureza, lhe conferindo propriedades singulares (TERBOJEVICH *et alli.*, 2000).

A quitosana é uma base forte que se solubiliza prontamente em soluções ácidas diluídas ($\text{pH} < 6,5$). Seu grupamento amina possui pK_a em torno de 6,3. Desta forma, soluções ácidas diluídas podem converter as unidades de glucosamina (Figura II-19) em formas solúveis do tipo R-NH_4^+ (PILLAI *et al.*, 2009; QUIN *et al.*, 2006). Por outro lado, quando em pH maior que 6 o grupamento amina se torna desprotonado e o polímero perde sua carga, se tornando insolúvel. A transição solúvel-insolúvel ocorre em pH entre 6 e 6,5, no valor de pK_a . Uma vez que o pK_a é altamente dependente do grau de N-acetilação, a solubilidade da quitosana é função do grau de desacetilação e do método de desacetilação usado (QUIN *et al.*, 2006). Segundo Santos (2004), a solubilidade da quitosana depende de outros fatores além do grau de desacetilação, como a massa molar, a concentração do ácido e do biopolímero, e a força iônica. (Apud COSTA JÚNIOR, 2008)

Figura II-18 – Ilustração dos possíveis sítios de reação na estrutura da quitosana
Fonte: PILLAI *et al.* (2009)

Figura II-19 – Estrutura da glucosamina
Fonte: COSTA JR., 2008

De acordo com Rinaudo (2006), as propriedades da solução de quitosana dependem também da distribuição dos grupos acetil¹ ao longo da cadeia principal e da massa molar.

Embora não seja tóxica para os mamíferos, a quitosana possui atividade antimicrobiana em relação a vários grupos de microorganismos e, devido a isso, vem despertando bastante atenção de vários pesquisadores nos últimos anos. Entretanto, essa atividade antimicrobiana ocorre apenas em meio ácido, provavelmente em função de sua baixa solubilidade em pH alto. Quin *et alli.* (2005) relatam que a atividade antimicrobiana da quitosana está relacionada com seu peso molecular e com o seu grau de desacetilação. Segundo esses autores, quitosanas solúveis em água não são eficientes como agentes antimicrobianos, ao contrário das insolúveis. Os resultados dos trabalhos de Quin *et alli.* (2005) demonstraram que quitosanas com peso molecular em torno de 5×10^4 g/mol forneceram excelente ação antimicrobiana.

Ratajska *et al.* (2003) estudaram a biodegradação da quitosana microcristalina, em pó, em meio aquoso. A quitosana utilizada possuía grau de desacetilação (DD) de 82,7%; peso molecular médio viscosimétrico ($\bar{M}_v$) de 473 kD; e valor de retenção de água de 89,7%. Nos testes, microorganismos provenientes do tratamento secundário do efluente de uma fábrica de celulose, foram introduzidos em meio aquoso na presença de todos os componentes necessários ao seu desenvolvimento, mas na ausência de carbono orgânico. A única fonte disponível de carbono orgânico era a quitosana microcristalina. Os ensaios foram realizados sob agitação e aeração contínuas e temperatura constante. Três temperaturas foram avaliadas: 20; 30; e 40°C. O desenvolvimento dos microorganismos foi acompanhado por 5 semanas. Com base nos resultados obtidos, os pesquisadores concluíram que, nas condições estudadas, a quitosana era rapidamente biodegradada. Adicionalmente, foi constatado que aumento da temperatura levou a um aumento da taxa de biodegradação.

Takahashi *et al.* (2008) estudaram a influência das membranas de quitosana no crescimento de bactérias em função do grau de desacetilação. Nesse estudo foi avaliado o efeito da membrana de quitosana nas bactérias *E. coli* e *S. aureus*. O efeito da quitosana na inibição do crescimento da *S. aureus* foi significativamente

¹ Grupo acetil: O grupo acetil (Ac) é um derivado do ácido acético (HAc): $\text{HAc} = \text{Ac}^- + \text{H}^+$

maior do que no crescimento da *E. coli*. Os pesquisadores avaliaram também o efeito da quitosana no crescimento de bactérias gram-positivas e gram-negativas. Um efeito bem maior no crescimento de bactérias gram-positivas do que no crescimento de bactérias gram-negativas foi obtido. Segundo esses autores, membranas produzidas a partir de quitosanas com elevado grau de desacetilação inibiram de forma significativa o crescimento bacteriano.

Matsuyama *et al.* (1999) avaliaram o efeito da dissolução de quitosana com vários ácidos na estrutura e nas características das membranas formadas a partir das soluções obtidas. Nesse estudo, foram utilizados: ácido acético, ácido nítrico, ácido fórmico e ácido clorídrico. Segundo esses pesquisadores, o uso de ácido acético como solvente levou à obtenção de membranas com maiores espessuras que os demais ácidos estudados, devido à formação de estruturas menos compactas. Como consequência as membranas obtidas a partir da utilização de ácido acético apresentaram maiores permeabilidades.

Nenhuma informação foi encontrada na literatura sobre a susceptibilidade ao cloro da quitosana e das membranas produzidas a partir desse material.

A grande desvantagem das membranas de quitosana é sua baixa resistência mecânica, que limita sua utilização. Conforme mencionado anteriormente, a quitosana possui grupos amina e hidroxila reativos, que podem formar pontes de hidrogênio com a água. Esses dois grupos funcionais permitem que a quitosana seja quimicamente modificada, com um reagente apropriado, de forma a gerar ligações cruzadas, que tornam o polímero insolúvel em água e melhoram sua resistência mecânica e suas propriedades físico-químicas. (TSAI *et alli.*, 2008)

Em princípio, as ligações cruzadas (também chamadas de ligações de reticulação) aumentam a seletividade da membrana, em detrimento do fluxo de permeado. A membrana se torna mais compacta, aumentando sua densidade, e as cadeias poliméricas se tornam mais rígidas. Dessa forma, tem-se a redução do volume livre e um aumento da energia associada à penetração das moléculas permeantes (HUANG *et al.*, 1999). Adicionalmente, a presença desse tipo de ligação torna a membrana quimicamente mais inerte e resistente ao meio ácido (BEPPU, *et al.*, 1999). As ligações cruzadas normalmente aumentam a resistência mecânica das membranas, mas as torna menos hidrofílicas (TSAI *et alli.*, 2008). A hidrofilicidade da membrana é um dos fatores importantes na redução do “fouling” e,

consequentemente, na manutenção dos fluxos de permeado. (MULDER, 1996, MUSALE *et al.*, 1999)

Vários agentes de ligação cruzada vêm sendo utilizados nas membranas de quitosana, dentre eles o glutaraldeído, o formaldeído, o ácido sulfúrico, o hexametileno e o diisocianato (HUANG *et al.*, 1999). O glutaraldeído é sem dúvida o agente de reticulação mais comumente usado. Esse é capaz de formar bases de Schiff¹ ao reagir com a quitosana. Esses compostos são iminas estáveis, formadas através da reação de condensação entre uma amina aromática e um aldeído ou cetona.

O glutaraldeído foi selecionado para ser utilizado nesta pesquisa devido ao seu potencial de estabilizar quimicamente a membrana de quitosana e de diminuir seu grau de biodegradabilidade. Uma descrição de suas características é feita no item III.2.1.1.

II.6.5 O glutaraldeído ou 1,5 pentanodial

O glutaraldeído, também conhecido como 1-5 pentanodial, 1,3-diformil propano, glutaral, ou aldeído glutárico, é um produto químico usado em várias aplicações industriais: (a) como biocida no tratamento de água; fabricação de papel e celulose, produção de óleo; etc.; (b) como agente de ligação cruzada na fabricação de couro, no desenvolvimento de filmes de raios-X; e na imobilização de enzimas. (LEUNG, 2001)

Em estado puro, esse se apresenta sob a forma de um líquido oleoso ou de cristais incolores, possuindo cheiro característico de aldeído. Comercialmente o glutaraldeído pode ser encontrado na forma de soluções aquosas, contendo geralmente 25% ou 50% em peso de glutaraldeído. Essas soluções são líquidos incolores, pouco voláteis, de pH ligeiramente ácido (SANTANA *et al.*, 2009).

¹ Base de Schiff: Segundo a definição de UPAC, uma base de Schiff (também chamado de azometina) é um grupo funcional que contém uma ligação dupla carbono-nitrogênio, onde o átomo de nitrogênio está conectado a um grupo arila ou alquila, mas não a hidrogênio. Esses compostos são iminas estáveis, formadas através da reação de condensação entre uma amina aromática e um aldeído ou cetona.

Soluções aquosas de glutaraldeído são estáveis à temperatura ambiente, em condições ácidas ou neutras, e à luz do sol. Entretanto, essas são instáveis em temperaturas elevadas e em condições alcalinas. (LEUNG, 2001)

O glutaraldeído é uma substância altamente tóxica. Sua toxicidade é igualmente aguda para aves e mamíferos. O produto é também altamente tóxico aos organismos aquáticos. Segundo Leung (2001), a toxicidade é a mesma para peixes de água quente e água fria, mas é ligeiramente maior para peixes de água doce do que para peixes marinhos. Entretanto, a toxicidade do glutaraldeído para os organismos aquáticos não aumenta de modo significativo quando se tem repetidas exposições em longo prazo.

Quando o glutaraldeído é introduzido no meio ambiente, esse tende a permanecer em meio aquoso, devido ao seu pequeno coeficiente de partição ar/água e de sorção solo água. Estudos de partição indicam, também, que esse possui baixa tendência a bioacumulação. O glutaraldeído é rapidamente biodegradado em água doce e tem potencial para sofrer biodegradação em ambientes marinhos. (LEUNG, 2001)

Segundo Wei (2008) (apud COSTA JR., 2008), vários substitutos sanguíneos, reticulados com glutaraldeído, encontram-se disponíveis no mercado, ou em avaliação clínica (Hemopure, Hemolink e PolyHeme) e nenhuma toxicidade óbvia foi encontrada. Esse pesquisador reportou que a base de Schiff ($C=N$), relativa ao glutaraldeído e à amina da quitosana, formada na reação de reticulação, é reduzida no fígado e no baço, se transformando em $C-N$, o qual é estável *in vivo*, e dificilmente retorna ao grupo aldeído. Também segundo ele, essa biodegradação reduz os efeitos colaterais e confirma o uso potencial do glutaraldeído como agente de ligação cruzada em aplicações clínicas. Jameela *et alli.* (1995) estudou a biodegradabilidade de microesferas de quitosana reticuladas com glutaraldeído *in vivo*, através de sua introdução em músculos de ratos. Segundo esses pesquisadores a introdução do glutaraldeído na matriz da quitosana reduziu significativamente a biodegradabilidade do material.

Segundo Yamamoto *et alli.* (1997), o aumento do grau de reticulação de géis de quitosana com glutaraldeído levou à diminuição na taxa de biodegradação do material em solos. Resultados semelhantes foram encontrados por Vikhoreva *et al.* (2002). Estudando a degradação de filmes de quitosana em solos, esses

pesquisadores verificaram que o aumento da concentração de glutaraldeído levou ao aumento da resistência de filmes de quitosana à degradação.

Conforme mencionado anteriormente, o glutaraldeído (Figura II-20) é uma molécula bifuncional, que interage fortemente com compostos que possuem grupos amino em sua estrutura e, com menor intensidade, com o grupo tiol. A ligação covalente entre o grupo amino e o grupo aldeído terminal do glutaraldeído é irreversível e resiste a extremos de pH e temperatura (BEPPU *et al.*, 1999).

Nos poucos trabalhos onde é comentada a estrutura da interação com o grupo amino, três estruturas são sugeridas: (MONTEIRO JR. (1999) (apud COSTA JÚNIOR, 2008))

- 1) há formação apenas de uma base de Schiff (C=N) com grupos aldeídos do glutaraldeído, o outro grupamento permanece livre e é utilizado para uma reação subsequente;
- 2) os dois grupos aldeído de uma única molécula de glutaraldeído reagem com duas aminas, formando uma ligação cruzada;
- 3) a ligação cruzada é formada por mais de uma molécula de glutaraldeído.

Figura II-20 – Estrutura molecular do glutaraldeído

Fonte: COSTA JR. (2008)

Tual *et al.* (2000) reportaram que ligações cruzadas entre a quitosana e o glutaraldeído do tipo base de Schiff foram observadas quando tempos de reticulação inferiores a 5 horas foram utilizados.

A ligação cruzada das moléculas da quitosana com o glutaraldeído na presença de um catalisador ácido é mostrada na Figura II-21.

Vários pesquisadores (HUANG, *et al.*, 1999; BEPPU *et al.*, 1999; MUSALLE *et al.*; 1999; MELLO *et al.*, 2006), relatam ter obtido uma redução na permeabilidade da membrana de quitosana com a introdução de ligações cruzadas. Tal fato foi

atribuído por Huang *et al.* (1999) a uma maior compactação da estrutura da membrana. Em princípio, o grau de inchamento de uma membrana reticulada decresce com o aumento do grau de reticulação devido à formação de uma estrutura mais compacta. Essa compactação da estrutura leva a uma diminuição da mobilidade das cadeias poliméricas e a um decréscimo do volume livre na membrana. Os pesquisadores acreditam que essa seja a causa da diminuição da taxa de permeado e do aumento no fator de separação das membranas reticuladas. Uragami *et al.* (1994) e Tan *et al.* (2002) relataram ter encontrado resultados contrários aos obtidos pelos pesquisadores citados acima.

Figura II-21 – Reação da quitosana com o glutaraldeído na presença de um catalisador ácido

Fonte: URAGAMI *et al.* (1994)

Uragami *et al.* (1994) estudaram o efeito da variação da concentração de glutaraldeído na solução polimérica nas características físico-químicas e químicas das membranas de quitosana. Os pesquisadores verificaram que, para concentrações de glutaraldeído de até 10%, em relação à concentração de quitosana, na solução polimérica, existe uma proporcionalidade entre a

concentração de glutaraldeído na solução e a concentração de glutaraldeído presente em ligações cruzadas na membrana de quitosana (Figura II-22). Outra constatação importante foi a ocorrência de acentuada perda de resistência da membrana quando a porcentagem de glutaraldeído na solução polimérica excedia 10%.

Nesse mesmo estudo, os autores observaram uma elevação na permeabilidade e no fator de separação com o aumento da concentração de glutaraldeído em ligações cruzadas na membrana de quitosana. Segundo eles, o aumento na permeabilidade se deve ao aumento do grau de inchaço da membrana com o aumento da concentração de glutaraldeído. A variação da densidade e do índice de cristalinidade das membranas de quitosana/glutaraldeído também foram estudadas, tendo sido demonstrado que ambos decrescem com o aumento da concentração de glutaraldeído na solução polimérica, conforme mostram a Figura II-23 e a Figura II-34.

Figura II-22 – Relação entre a concentração de glutaraldeído (GA) na solução polimérica e a concentração de glutaraldeído presente em ligações cruzadas na membrana de quitosana

Fonte: URAGAMI *et al.*, 1994

Figura II-23 – Efeito da concentração de glutaraldeído na solução polimérica na densidade da membrana

Fonte: URAGAMI *et al.*, 1994

Figura II-24 – Relação entre a concentração de glutaraldeído na solução polimérica e o índice de cristalinidade da membrana

Fonte: URAGAMI *et al.*, 1994

Também segundo Uragami *et al.* (1994), a introdução de ligações cruzadas modifica não apenas a densidade física da membrana, mas também sua natureza química, como por exemplo sua hidrofiliicidade. As membranas de quitosana possuem várias pontes de hidrogênio intramoleculares entre grupos hidroxilas e grupos amina. Algumas dessas ligações são quebradas quando se introduz ligações cruzadas com

o glutaraldeído e grupos hidrofílicos livres são formados, tais como hidroxila e grupos amina. Esses grupos hidrofílicos possuem uma elevada afinidade com as moléculas de água, aumentando a hidrofilicidade da membrana.

Tan *et al.* (2002) estudaram o efeito do tempo de reticulação na performance de membranas de quitosana reticuladas com glutaraldeído usadas na pervaporação de isopropanol. Nesse estudo, membranas de quitosana foram imersas em soluções contendo $1,25 \times 10^{-4}\%$ em peso de glutaraldeído. Tempos de reticulação de 1 a 5 minutos foram avaliados. Os fluxos de permeado de uma solução de isopropanol 50% em peso diminuíram do primeiro para o terceiro minuto, passando por um mínimo, e voltando a aumentar em seguida. Conforme pode ser visto na Figura II-25, o fator de separação aumentou do primeiro para o segundo minuto, passando por um valor máximo em 2 minutos, decrescendo em seguida, passando por um mínimo no terceiro minuto.

Figura II-25 – Fluxo de permeado e fator de separação em função do tempo de reticulação para membranas de quitosana reticuladas com glutaraldeído. Alimentação: isopropanol 50%. Pressão de permeado: 5 mmHg. Temperatura operacional: 30°C.

Fonte: TAN *et al.* (2002)

Segundo os pesquisadores, imediatamente após a membrana de quitosana ser imersa na solução de glutaraldeído, dois processos acontecem. Primeiro, tem-se a dissolução e a dispersão do glutaraldeído na membrana seca de quitosana e, em seguida, a reação através de ligações covalentes de dois grupamentos aldeído da molécula de glutaraldeído com dois grupos amina da quitosana, formando uma rede de ligações cruzadas. Os resultados da pesquisa indicaram que no primeiro minuto de reação ocorre uma dissolução parcial do glutaraldeído. A dissolução completa é atingida no segundo minuto de reação. Maiores tempos de exposição da membrana à solução de glutaraldeído levam a uma degradação de seu desempenho. A explicação dada por Tan *et al.* (2002) para esses resultados foi baseada na teoria de Uragami *et al.* (1994), que sugere algumas pontes de hidrogênio são quebradas quando a membrana é reticulada com glutaraldeído, levando à formação grupos hidrofílicos livres, como hidroxilas e aminas. Os autores atribuíram o aumento no fluxo de permeado e no fator de separação observados com 4 e 5 minutos de exposição da membrana à solução de glutaraldeído, à formação desses grupos hidrofílicos livres. As membranas de quitosana reticuladas com glutaraldeído avaliadas por Tan *et al.* (2002) apresentaram melhores fluxos do que as membranas sem reticulação, estando em concordância com os resultados obtidos por Uragami *et al.* (1994).

Devido aos diferentes resultados em relação à alteração na permeabilidade e na hidrofobicidade das membranas de quitosana com a introdução do glutaraldeído como agente reticulante, esses parâmetros devem ser objetos de maiores estudos.

A baixa solubilidade em água da quitosana reticulada com glutaraldeído, e a aparente baixa toxicidade dos subprodutos de sua biodegradação, levam a crer que o glutaraldeído possa ser um agente de ligação cruzada adequado para membranas de filme fino composto de polissulfona e quitosana; e que o uso do glutaraldeído como agente de reticulação pode não inviabilizar a utilização dessa membrana no tratamento de água. Entretanto, a avaliação do grau de toxicidade da membrana e da água por ela tratada é essencial.

II.6.6 O suporte das membranas comerciais (TNT)

Industrialmente, as membranas são sintetizadas sobre um suporte inerte. O uso desse suporte tem como objetivo conferir à membrana resistência mecânica, resistência ao cisalhamento e durabilidade. Entretanto, propriedades dos não-tecidos utilizados como suporte de membranas poliméricas, tais como gramatura (peso por unidade de área), densidade relativa em relação à água, resistência térmica, resistência química, porosidade e acabamento superficial, não são facilmente encontradas na literatura.

Grande parte das membranas utiliza como suporte não-tecido a base de poliéster. Entretanto, não-tecidos de polipropileno têm sido usados quando agentes de limpeza muito agressivos precisam ser utilizados. Esses tecidos são bastante inertes e possuem alta resistência química. (GREGOR, 2008)

O poliéster, embora resistente a altas temperaturas, possui uma tolerância limitada a altos valores de pH. Como resultado, membranas sintetizadas sobre esse tipo de suporte apresentam um limite máximo operacional de pH de 11,5. Ao contrário, suportes a base de polipropileno possuem excelente estabilidade em relação ao pH, mas tolerância limitada a altas temperaturas. (WAGNER, 2001).

Segundo Gregor (2008), a seleção do não-tecido deve ser feita levando-se em consideração parâmetros como espessura máxima, resistência ao fluxo de água (que deve ser a mínima possível), e o tamanho médio de seus poros. Além disso, o material do não-tecido deve apresentar resistência térmica (valores compatíveis de T_g^1 e T_m^2), química e mecânica em todas as etapas da vida da membrana, da fabricação até sua utilização. Também segundo o autor, os suportes usados na fabricação de membranas devem apresentar um alto grau de consistência e ter uma superfície livre de imperfeições, sendo esse o maior problema enfrentado pelos fabricantes de suportes para membranas. Quando a superfície do suporte apresenta fibras soltas, ou “em pé”, não é possível espalhar o polímero de maneira ininterrupta, de forma a conseguir uma membrana com superfície sem defeitos.

¹ T_g – Temperatura de transição vítrea

² T_m – Temperatura de fusão cristalina

Atualmente, suportes fabricados através do processo “wet-laying”, ou “wetlaid supports” vêm sendo preferencialmente utilizados. Nesse processo, as fibras utilizadas são de pequeno comprimento; possuem principalmente uma orientação plana horizontal; e são razoavelmente dispersas de maneira uniforme em toda a rede. (GREGOR, 2008)

A norma ABNT NBR 13370 define termos e aplicações para não-tecido.

III. MATERIAIS E MÉTODOS

III.1 Materiais

As membranas de polissulfona foram preparadas utilizando-se a polissulfona Udel 3500 (PSF), da Solvay Advanced Polymers, como polímero, a N-metil-pirrolidona (NMP), da Basf Cooperation Ltda, como solvente, e a água desmineralizada como não-solvente.

Os não-tecidos testados foram o Cranemat CU 414 e Cranemat CU 424, ambos da CRANE NONWOVENS, cujas características encontram-se listadas abaixo:

- Cranemat CU 414
 - Composição: 100% poliéster
 - Características: Termicamente estável; fibras bloqueadas
 - Aplicação: Suporte para membranas
 - Peso base: 85 gsm (TAPPI, T-1011)
 - Calibre @ 7,3 psi : 0,102 mm (TAPPI, T-411)
 - Tensão de ruptura MD/CD : 57/26 N/25mm (TAPPI, T-1009)
 - Porosidade: 30 l/m²/s @ 200 PA
- Cranemat CU 424
 - Composição: 100% poliéster
 - Características: Termicamente estável; fibras bloqueadas
 - Aplicação: Suporte para membranas
 - Peso base: 85 gsm (TAPPI, T-1011)
 - Calibre @ 7,3 psi : 0,102 mm (TAPPI, T-411)
 - Tensão de ruptura MD/CD : 151/59 N/25mm (TAPPI, T-1009)
 - Porosidade: 29 l/m²/s @ 200 PA

O PVA, com massa molecular entre 85.000 e 124.000 g/mol, mais de 99% hidrolisado, a quitosana, com grau de desacetilação superior a 75%, e o glutaraldeído foram fornecidos pela Sigma-Aldrich.

O HCl 0,01M P.A., o NaOH P.A. (pastilhas), o etanol P.A., o ácido acético P.A., e o acetato de sódio anidro P.A. foram fornecidos pela Labsynth. A acetona P.A., O HCl 0,1M P.A. e o NaOM 0,01M P.A. foram fornecidos pela BVP Chemicals.

A Tabela III-1 mostra os materiais utilizados em cada uma das etapas do trabalho.

Tabela III-1 – Materiais utilizados nas três etapas do trabalho

Etapa	Material	Fornecedor	Utilização
Síntese de membrana de PSF	Polissulfona Udel 3500	Solvay Advanced Polymers	Solução polimérica (polímero)
	N-metil-pirrolodona	Basf Cooperation Ltda	Solução polimérica (solvente)
	Água desmineralizada	-	Banho de coagulação (não-solvente)
	CU414 e CU424	Crane Nonwovens	Suporte de poliéster (não-tecido)
Aplicação da camada de PVA	Álcool polivinílico (PVA)	Sigma-Aldrich	Solução polimérica (polímero)
	Glutaraldeído	Sigma-Aldrich	Solução polimérica (agente reticulante)
	Acetona P.A.	BVP Chemicals	Solução polimérica
	HCl P.A. 0,1M	Labsynth	Solução polimérica
	Água desmineralizada	-	Solução polimérica
Aplicação da camada de Quitosana	Quitosana	Sigma-Aldrich	Solução polimérica (polímero)
	Ácido acético P.A.	Labsynth	Solução polimérica (solvente)
	Água desmineralizada	-	Solução polimérica
	Glutaraldeído	Sigma-Aldrich	Agente reticulante
	NaOH P.A.	Labsynth	Banho de coagulação (não-solvente)
	Etanol P.A.	Labsynth	Banho de coagulação (não-solvente)

III.2 Metodologia

As etapas do trabalho podem ser observadas na Tabela III-2. Nela podem ser vistas as variáveis estudadas e as análises realizadas para caracterização das membranas sintetizadas.

III.2.1 Soluções poliméricas: forma de preparo e caracterização

No preparo das soluções poliméricas, a pesagem de todos os compostos químicos foi feita utilizando-se balança semi-analítica.

Toda a vidraria utilizada, exceto os itens graduados utilizados para medição de volume, foi seca em estufa, em temperatura acima de 100°C, e em seguida armazenada em dessecador.

Tabela III-2- Membranas: condições de síntese e caracterização

	Método de Síntese	Varáveis Estudadas	Caracterização
Polissulfona	<ul style="list-style-type: none"> - Inversão de fases via imersão/precipitação - Sistema ternário: PSF/NMP/Água 	<ul style="list-style-type: none"> - Conc. PSF: 15%; 20%; e 25% - Temp.: 25°C; 37,5°C; e 50°C - Suportes: CU414 e CU424 - Umidade do ar 	<ul style="list-style-type: none"> - Viscosidade sol. Polimérica - MEV - MFA - Ângulo de contato - Ensaios de Resist. Mecânica - Ensaios de Permeabilidade
PVA	<ul style="list-style-type: none"> - Imersão da membrana de PSF em solução aquosa com 0,1% PVA (1 h) - Reticulação: imersão em solução aquosa com 80% acetona; 1,6% GLU; e 0,05% HCl (12 h) 		<ul style="list-style-type: none"> - Ensaios de Resist. Mecânica - Ensaios de Permeabilidade
Quitosana	<ul style="list-style-type: none"> - Inversão de fases via imersão/precipitação, com etapa de secagem antes da imersão no banho de coagulação (40°C por 1h) 	<ul style="list-style-type: none"> - Coagulantes: <ul style="list-style-type: none"> • NaOH: 1M; 0,5M; 0,25M e 0,125M • Etanol: 100%; 0,75%; e 50% - Conc. QUI: 0,5%; 1,0% e 1,5% - Conc. GLU: 1%; 3%; e 5% 	<ul style="list-style-type: none"> - Grau de desacetilação da QUI - Peso molecular médio da QUI - MEV - MFA - Ângulo de contato - Ensaios de Resist. Mecânica - Ensaios de Permeabilidade - Ensaios de Rejeição de íons - Ensaios de Resistência ao Cl - Ensaios de toxicidade aguda e crônica (<i>D. similis</i> e <i>C. dubia</i>)

Todas as soluções utilizadas durante o desenvolvimento do trabalho foram preparadas com água desmineralizada com condutividade < 1 μ S/cm, produzida através de um sistema de osmose reversa de duplo passe, da marca INVICT, no laboratório do CIRRA.

III.2.1.1 Soluções poliméricas a base de polissulfona e NMP

A preparação das soluções de polissulfona foi feita de acordo com a metodologia proposta por Pucca (2010).

Por recomendação do fabricante, a polissulfona foi seca por 3 horas à temperatura de 150°C antes de ser utilizada, sendo posteriormente armazenada em recipientes selados para evitar a absorção de água.

O solvente NMP, por ser um produto higroscópico (COSMOQUÍMICA, 2002), também foi submetido à secagem antes de ser utilizado. A secagem foi feita a 50°C,

sob vácuo. Deve-se ressaltar que a temperatura utilizada para secagem do solvente foi inferior ao seu ponto de fulgor (86°C).

A dissolução da polissulfona em NMP foi feita a 50°C, sob vácuo, para evitar que a solução polimérica absorvesse água durante seu preparo. Para efetuar a dissolução da solução, utilizou-se um balão de três bocas de fundo redondo, imerso em banho-maria. A adição do polímero ao solvente foi feita de forma gradativa, sob agitação contínua e elevada, para evitar a formação de agregados. A solução foi agitada por um tempo igual ou superior a 72 horas. Ao final da dissolução do polímero, a solução foi desgaseificada, sob vácuo, por 3 horas para remoção de gases dissolvidos. A Figura III-1 mostra o aparato utilizado na secagem do solvente e no preparo das soluções poliméricas.

Figura III-1– Aparato utilizado na secagem do solvente e no preparo das soluções poliméricas

As soluções prontas foram colocadas em recipientes lacrados, e armazenadas em dessecadores por no máximo 48 horas, sendo descartadas após este período.

Foram avaliadas três concentrações de polímero na solução fundente: 15%; 20%; e 25% em peso. As concentrações de polissulfona estudadas foram selecionadas com base nos estudos desenvolvidos por Kools (1998) e Pucca (2010).

III.2.1.1.1 Caracterização das soluções poliméricas de polissulfona

Curvas de viscosidade da solução polimérica para temperaturas de 25°C; 37,5°C; e 50°C foram levantadas para as concentrações de 15%; 20%; e 25% em peso. As medições de viscosidade foram feitas utilizando-se um viscosímetro rotativo microprocessado Q860M da QUIMIS.

III.2.1.2 Solução polimérica de álcool polivinílico (PVA)

A preparação da superfície da membrana de polissulfona, para recebimento da camada de quitosana, foi feita de acordo com a metodologia proposta por Huang *et al.* (1999). O glutaraldeído foi utilizado como agente de ligação cruzada entre a polissulfona e o PVA.

A solução aquosa utilizada para aplicação do PVA era constituída 0,1% em peso de polímero. A solução de reticulação era constituída de solução aquosa, com 80% em peso de acetona P.A., 1,6% em peso de glutaraldeído e 0,05% em peso de ácido clorídrico P.A..

III.2.1.3 Solução de quitosana

A camada superficial da membrana de filme fino composto foi constituída de quitosana. Foram estudadas soluções 1M de ácido acético com concentrações de 0,5%; 1,0%; e 1,5% de quitosana. As concentrações de quitosana foram selecionadas com base nos estudos realizados por Zhang *et al.* (2010); Tan *et al.* (2002); Huang *et al.* (1999); Musale *et al.*, 1999; Uragami *et al.*, (1994); Beppu *et al.*, (1999); e Tual *et al.*, (2000).

O glutaraldeído, da Sigma-Aldrich, foi utilizado como agente de ligação cruzada para as moléculas de quitosana. Foram avaliadas soluções aquosas contendo concentrações de glutaraldeído de 1%; 3%; e 5%, em peso, em relação à

concentração de quitosana. O glutaraldeído foi adicionado à solução de quitosana, durante seu preparo. As concentrações de glutaraldeído foram selecionadas com base no trabalho de Uragami *et al.* (1999).

III.2.1.3.1 Caracterização da Quitosana

III.2.1.3.1.1 Determinação do grau de desacetilação da quitosana

O grau de desacetilação da quitosana foi determinado através de titulação potenciométrica, de acordo com o procedimento descrito por Jiang *et al.* (2003) e Tan *et al.* (1998). Nesse método, a quitosana é dissolvida em excesso de ácido clorídrico e titulada potenciometricamente com hidróxido de sódio. A curva final da titulação possui dois pontos de inflexão. O primeiro ponto de inflexão ocorre em pH próximo a 3 e representa o ponto de equivalência da titulação do ácido clorídrico em excesso. O segundo ponto de inflexão ocorre em pH em torno de 8 e representa o ponto de equivalência da titulação da quitosana protonada. A quantidade de ácido gasta entre esses dois pontos é utilizada para protonação dos grupos amina da quitosana.

O grau de desacetilação (GD) da quitosana pode ser então determinado utilizando a equação 3.1.

$$GD(\%) = \frac{\phi}{\frac{M - 161\phi}{204} + \phi} \times 100 \quad (\text{eq. 3.1})$$

Onde:

- $\phi = \frac{N_A V_A - N_B V_e}{1000}$
- N_A e N_B : [HCl] e [NaOH] (mol/L), respectivamente;
- V_A e V_e : Volume de HCl e NaOH no ponto final da titulação (mL);
- M : Massa da amostra (g);
- 161: Massa molecular do monômero 2-amino-2-desoxi-D-glicose (g/mol);
- 204: Massa molecular do monômero 2-acetoamido-2-desoxi-D-glicose (g/mol)

Para se determinar o grau de desacetilação da quitosana, uma massa de 0,2 g de polímero foi dissolvida em 20 mL de solução 0,10 M de HCl e diluída com 10 mL de água desmineralizada. Em seguida titulou-se, sob agitação constante, uma solução 0,01M de NaOH, obtendo-se a curva típica de titulação potenciométrica. Os resultados obtidos foram levados na equação 3.1 (TAN *et al.*, 1998):

O NaOH, 0,01M P.A., e o HCl, 0,1M P.A., utilizados na determinação do grau de desacetilação da quitosana foram fornecidos pela BVP Química Ltda.

III.2.1.3.1.2 Determinação da massa molar da quitosana

A massa molar da quitosana foi determinada através da medida da viscosidade intrínseca $[\eta]$.

Medidas de viscosidade intrínseca são usadas para caracterização de macromoléculas. A diferença entre a viscosidade de uma solução diluída, η , e a do solvente, η_0 , é uma medida da viscosidade de moléculas individuais de soluto. A relação entre esta diferença e a viscosidade do solvente fornece a viscosidade específica (η_{sp}):

$$\eta_{sp} = \frac{\eta}{\eta_0} - 1 \quad (\text{eq. 3.2})$$

A razão entre as viscosidades da solução e do solvente (η/η_0) é denominada viscosidade relativa (η_{rel}).

$$\eta_{rel} = \frac{\eta}{\eta_0} \quad (\text{eq. 3.3})$$

A viscosidade aumenta com a concentração de soluto (C) e a relação η_{sp}/C é chamada viscosidade reduzida (η_{red}). A extrapolação de η_{red} para concentração zero fornece a viscosidade intrínseca $[\eta]$, que é uma medida do volume hidrodinâmico das macromoléculas em solução.

A relação entre viscosidade intrínseca e massa molar é dada pela equação de Staudinger- Mark- Houwink:

$$[\eta] = KM^a \quad (\text{eq. 3.4})$$

Wang *et alli* (1991) mapearam a dependência das constantes de Mark-Houwink , K e a, com o grau de desacetilação (GD) de quitosana, para GD variando entre 69 e 100%. Essas equações foram utilizadas para cálculo das constantes:

$$K = 1,64 \times 10^{-30} \times GD^{14,0} \quad (\text{eq. 3.5})$$

$$\alpha = -1,02 \times 10^{-2} \times GD + 1,82 \quad (\text{eq. 3.6})$$

A dissolução da quitosana foi feita em uma solução de solventes contendo 0,3M de ácido acético e 0,2M de acetato de sódio, a temperatura ambiente. (MUSALE *et al.*, 1999 e RINAUDO *et al.*, 1993). Foram preparadas 6 soluções diluídas de quitosana com concentrações entre 0,10 e 0,35 mg/L.

As viscosidades do solvente e das soluções de quitosana foram medidas com a ajuda de um viscosímetro de Ostwald.

A viscosidade intrínseca $[\eta]$ foi obtida através do gráfico de $\eta_{\text{red}} \times C$, onde C é a concentração de quitosana na solução polimérica. Quando as moléculas presentes na amostra avaliada possuem uma estreita faixa de pesos moleculares, os pontos traçados no gráfico podem ser linearizados. A extrapolação de η_{red} para concentração zero fornece o valor da viscosidade intrínseca. Um baixo coeficiente de correlação é obtido quando a amostra analisada possui uma ampla faixa de pesos moleculares. Nesse caso, a metodologia descrita não pode ser utilizada.

III.2.2 Síntese e armazenamento das membranas

III.2.2.1 Síntese da membrana de polissulfona

O suporte de poliéster foi preso a um anteparo de vidro para facilitar o manuseio após o espalhamento da solução polimérica. O espalhamento da solução polimérica foi feito utilizando-se uma mesa espalhadora modelo 4340 e um aplicador de filme “Baker”, modelo 3530/6, ambos da Elcometer Instruments LTDA. Embora velocidades de aplicação de filme de 3 cm/s tenham sido encontrados na literatura (BAKER, 2004; MITOPENCOURSEWARE, 2007; PORTER, 1990; SIEMANN, 2005), a velocidade de espalhamento adotada foi de 0,57 cm/s, para garantir melhor

acomodação da solução sob o aplicador. Essa velocidade de aplicação de filme também foi utilizada por Pucca (2010).

A Figura III-2 e a Figura III-3 mostram, respectivamente, a mesa de aplicação do filme, e o espalhador de filme “*Baker*”, utilizados no desenvolvimento da pesquisa.

Figura III-2 – Mesa automática de aplicação de filme da ELCOMETER

Figura III-3 – Aplicador de filme “*Baker*” 3530 da ELCOMETER

Na primeira fase foram sintetizadas 24 membranas, cujas especificações são mostradas na Tabela III-3 e na Tabela III-4. Nas membranas #1 a #15, após o espalhamento das soluções poliméricas de polissulfona, o filme polimérico foi primeiramente imerso em um banho termostático com cerca de 10L de água desmineralizada na mesma temperatura da solução polimérica utilizada: 25°C; 37,5°C e 50°C. Já para as membranas #16 a #24, as temperaturas da solução polimérica e do banho de coagulação foram variadas conforme mostrado na Tabela III-3.

O tempo decorrido desde o princípio do espalhamento até a imersão do filme polimérico no banho de coagulação foi monitorado. O filme polimérico permaneceu imerso no banho de coagulação tempo suficiente para garantir a solidificação da fase rica em polímero, algo entre 60 a 110 segundos (PUCCA, 2010). Posteriormente, a membrana já formada foi imersa em novo banho de água desmineralizada. Para este banho, utilizou-se temperatura de 60°C, por um período de cerca de 15 horas.

Tabela III-3 - Membranas produzidas na primeira etapa do trabalho e as análises utilizadas em sua caracterização

Membrana	[PSF] (%)	T (°C)	Suporte
1	15	25,0	-
2			CU 424
3			CU 414
4		37,5	-
5		50,0	-
6	20	25,0	-
7			CU 424
8			CU 414
9		37,5	-
10		50,0	-
11	25	25,0	-
12			CU 424
13			CU 414
14		37,5	-
15		50,0	-

As membranas de #1 a #24 foram caracterizadas através de MEV e ensaios de permeabilidade.

Ao término desta etapa, selecionou-se uma membrana para ser utilizada como suporte para a aplicação das camadas de PVA e quitosana. Essa membrana foi caracterizada através de microscopia eletrônica de varredura (MEV); microscopia de força atômica (MFA); ângulo de contato; ensaios de resistência mecânica; e ensaios de permeabilidade.

Tabela III-4 – Membranas de polissulfona utilizadas na avaliação do efeito da temperatura da solução polimérica e do banho de coagulação. Concentração de polissulfona: 15%; sem suporte.

Membrana	Temp. Solução polimérica (°C)	Temp. Banho Coagulação (°C)
16	25,0	25,0
17		37,5
18		50,0
19	37,5	25,0
20		37,5
21		50,0
22	50,0	25,0
23		37,5
24		50,0

Várias membranas foram então sintetizadas nas condições especificadas. Uma vez que não havia controle da umidade relativa do ar no laboratório, esse parâmetro foi monitorado para avaliação de sua influência na permeabilidade.

III.2.2.2 Aplicação da camada de PVA sobre a membrana de polissulfona

Como forma de diminuir a tensão interfacial entre a polissulfona e a quitosana, decidiu-se avaliar o efeito da aplicação da camada de PVA entre as camadas poliméricas, conforme proposto por Huang *et al.* (1999).

Para aplicar a camada de PVA sobre a membrana de polissulfona, essa foi embebida em uma solução contendo 0,1% de PVA por 1 hora e, posteriormente, imersa em solução aquosa 80% em peso de acetona, contendo 1,6% de glutaraldeído e 0,05% de HCl, por 12 horas. Após esse período, a membrana foi lavada com água desmineralizada para remoção dos reagentes não reagidos; e seca à temperatura ambiente por 24 horas.

Como, segundo informações dos fabricantes, o suporte de poliéster e a polissulfona não resistem à exposição à acetona, o efeito da aplicação da camada de PVA, reticulada com glutaraldeído, sobre a membrana de polissulfona e na resistência mecânica do suporte e das membranas de polissulfona foi avaliado.

III.2.2.3 Aplicação da camada de quitosana

O espalhamento da solução de quitosana foi feito utilizando-se a mesa espalhadora e o aplicador de filme “Baker”, descritos anteriormente. A velocidade de espalhamento foi mantida em 0,57 cm/s.

Segundo Baker (2004), a camada superficial de quitosana deve ter entre 0,5 e 2 μm . Para se ter uma fina camada seletiva com essa espessura, o pesquisador relata que o suporte microporoso deve ser recoberto com camada de solução polimérica com espessura entre 50 a 100 μm . Posteriormente a solução espalhada deve passar por um processo de evaporação.

Dessa forma, uma camada de 100 μm de solução de quitosana foi espalhada sobre a membrana de polissulfona. Em seguida, a membrana foi levada à estufa a 40 °C por 1 hora e, posteriormente, imersa em banho de coagulação previamente selecionado, por três horas.

Nessa etapa foram estudados os parâmetros:

- tipo e concentração do coagulante (etanol e NaOH): avaliação do efeito do banho de coagulação na resistência mecânica do suporte; das membranas de polissulfona; e das membranas de filme fino composto de polissulfona/quitosana.
- concentração de quitosana na permeabilidade e na seletividade da membrana;
- concentração de glutaraldeído, na solução de quitosana, na rugosidade da superfície; na hidrofiliabilidade; na permeabilidade; na seletividade; e na toxicidade das membranas de filme fino composto de polissulfona/quitosana.

Durante todo o trabalho tomou-se o cuidado de identificar a membrana de PSF utilizada com suporte na aplicação das camadas de PVA/quitosana, para tê-la como base de comparação para os ensaios de caracterização.

III.2.2.3.1 Influência do tipo e concentração do coagulante na resistência mecânica do suporte e das membranas – etanol e NaOH.

A literatura cita o uso de vários coagulantes na síntese de membranas de quitosana. Dentre eles, o NaOH, o etanol, e a combinação de ambos, são bastante utilizados por pesquisadores (MUSALE *et al*, 1999; URAGAMI *et al*, 1994; HUANG *et al.*, 1999; BEPPU *et al.*, 1999; TUAL *et al*, 2000; TAN *et al.*, 2002; NAM *et al.*, 1999, MATSUYAMA *et alli*, 1999).

No caso do NaOH, as concentrações nos banhos variam entre 0,5 e 1 molar e o tempo de imersão no banho de coagulação entre 3h e 24h. Para o etanol, soluções aquosas com concentrações variando entre 50 e 100% em peso de etanol podem ser encontradas.

Matsuyama *et alli* (1999) avaliaram o efeito dos dois agentes coagulantes separadamente e chegaram à conclusão que o uso do NaOH leva a formação de membranas densas assimétricas, com baixa permeabilidade e alta seletividade. Por sua vez, o etanol 100% leva a formação de membranas com estruturas porosas, com alta permeabilidade e baixa seletividade.

Como a dissolução da quitosana é feita em solução de ácido acético, o filme polimérico, após a secagem, apresenta uma pequena quantidade de ácido ligado aos grupos amina da quitosana, formando um sal. A remoção desse ácido é normalmente feita através da neutralização com banhos de NaOH. Vikhareva *et alli*. (2002) demonstraram que a não neutralização de filmes poliméricos de quitosana, reticulados ou não, faz com que esses se degradem mais rapidamente do que os tratados com NaOH.

Como a polissulfona e o suporte a base de poliéster não suportam exposição a pH acima de 11,5 (capítulos II.6.1 e II.6.6), ocorrendo deterioração de sua resistência mecânica, decidiu-se-se por avaliar a influência do NaOH, e de sua concentração no banho de coagulação, na resistência mecânica do suporte; da membrana de PSF e das membranas de PSF/QUI. Foram avaliadas as seguintes concentrações de NaOH: 1M; 0,5M; 0,25M; e 0,125M.

Da mesma forma, avaliou-se a influência do etanol e de sua concentração no banho de coagulação. As seguintes soluções aquosas de etanol foram estudadas: 100%; 75%; e 50% em peso.

Nesses estudos, membranas de polissulfona sintetizadas nas condições selecionadas foram recobertas com solução de quitosana 1% em peso. Com base

nesses estudos, selecionou-se um banho de coagulação para ser utilizado nas etapas posteriores.

III.2.2.3.2 Influência da concentração do agente de coagulação selecionado na permeabilidade e na seletividade das membranas

Após ter sido especificado o agente de coagulação a ser usado nas etapas posteriores do trabalho, a influência da concentração do banho de coagulação na seletividade das membranas foi avaliada. Nessa etapa, tomou-se como base a concentração de quitosana de 0,5%. Essas membranas, por serem sintetizadas a partir de soluções menos concentradas, apresentam uma camada de separação menos densa, portanto, mais permeável.

A seletividade das membranas foi avaliada através da determinação da rejeição da membrana de um sal monovalente (NaCl) e de um sal divalente (MgSO₄).

A metodologia usada nos ensaios de permeabilidade e de rejeição de íons encontra-se descrita mais adiante, nos itens III.2.3.5 e III.2.3.6, respectivamente.

III.2.2.3.3 Influência da concentração de quitosana na solução polimérica na permeabilidade das membranas de filme fino composto

Em seguida avaliou-se o efeito da concentração de quitosana nas características da membrana. Concentrações de quitosana de 0,5%; 1,0%; e 1,5% foram selecionadas com base nos trabalhos de diversos pesquisadores (MUSALE *et al*, 1999; URAGAMI *et al*, (1994); HUANG *et al*.,(1999); BEPPU *et al*., (1999); TUAL *et al*, (2000); TAN *et al*., (2002)).

As membranas foram caracterizadas através de ensaios de permeabilidade, rejeição de íons e resistência mecânica e, com base nos resultados obtidos, uma concentração de quitosana foi selecionada para ser utilizada nas etapas posteriores.

III.2.2.3.4 Influência da concentração de glutaraldeído na solução de quitosana nas características das membranas de filme fino composto

Definida a melhor concentração de quitosana, avaliou-se o efeito da reticulação da quitosana com glutaraldeído nas propriedades das membranas. Concentrações de glutaraldeído de 1,0%; 3,0% e 5% em peso, em relação à concentração de quitosana, foram selecionadas com base nos estudos desenvolvidos por Uragami *et al.* (1999). Conforme mencionado anteriormente, o agente reticulante foi adicionado à solução polimérica, mantendo-se as devidas proporções. Uma camada de 100 µm de solução de quitosana foi espalhada sobre a membrana de polissulfona. A membrana foi levada à estufa a 40 °C, por 1 hora, e em seguida imersa em banho de etanol 0,75% por três horas. Posteriormente, essas foram lavadas com água desmineralizada, para remoção do excesso de solução reticulante, e secas à temperatura ambiente por 24 horas.

A caracterização das membranas sintetizadas nessa etapa foi feita através de ensaios de permeabilidade; rejeição de íons; resistência mecânica; toxicidade; degradabilidade em meio ácido; microscopia de força atômica; e ângulo de contato.

III.2.3 Caracterização das membranas

Segundo Zhang *et al.* (1989), a caracterização das membranas é uma importante ferramenta na escolha de uma membrana adequada ao efluente que se deseja tratar, bem como no desenvolvimento de novas e melhores membranas.

Várias técnicas, cujas descrições encontram-se a seguir, foram utilizadas na caracterização das membranas.

III.2.3.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A técnica de microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para análise da morfologia das membranas.

Análises da camada de topo foram feitas com o intuito de tentar levantar informações sobre o tamanho dos poros, bem como avaliar a integridade da camada de separação. Análises da seção transversal foram utilizadas para coletar a espessura da camada de topo, a espessura total da membrana e para observar a geometria dos macroporos.

Foram coletadas ainda informações sobre a adequação do suporte de poliéster utilizado nas membranas.

Todas as análises foram realizadas no Laboratório de Caracterização Tecnológica (LCT) do Departamento de Engenharia de Minas e Petróleo da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. O equipamento utilizado foi o microscópio eletrônico de varredura (MEV) com fonte por emissão de campo (FEG - Field Emission Gun), modelo QUANTA 600 da marca FEI. A aquisição de imagens foi feita com o equipamento operando no modo de detecção de elétrons secundário e tensão de aceleração (HV) de 20 kV.

As amostras das membranas submetidas ao MEV foram retiradas aleatoriamente. Essas possuíam tamanho aproximado de 10 x 10 mm. Para obtenção das imagens de seção transversal, as membranas sintetizadas sem suporte foram imersas em álcool isopropanol e, posteriormente em nitrogênio líquido, onde ocorre a quebra criogênica. Entretanto, nas membranas sintetizadas sobre suporte inerte a quebra não ocorre espontaneamente. Neste caso as amostras foram preparadas a partir da imersão em nitrogênio líquido por um período de 10 a 15 minutos. Imediatamente após sua retirada do recipiente, parte das amostras foi preparada com a ajuda de um bisturi. O uso da tecnologia de corte das membranas através de feixe de íons também foi avaliado.

A presença de água nos poros pode causar danos à membrana quando essa é submetida ao feixe de elétrons durante o ensaio de microscopia eletrônica, devido aos fenômenos de capilaridade e expansão brusca. Tanto o etanol quanto o hexano são compatíveis com o material da membrana. Estes apresentam tensão superficial bem menor que a da água e são bastante voláteis, o que facilita sua remoção na

secagem com ar. Graças a essa característica, estes dois compostos são utilizados para deslocar a água dos poros da membrana. Desta forma, as amostras das membranas, antes de serem submetidas ao MEV, passaram por um processo de remoção de água dos poros, no qual se utiliza a imersão da membrana por 3 horas em álcool etílico P.A., seguida de mais 3 horas de imersão em hexano P.A., ambos a temperatura ambiente. Após esse processo, a membrana foi mantida em dessecador.

As amostras enviadas para análise foram cobertas com material eletricamente condutivo, com o intuito de torná-las condutivas, de protegê-las de sobrecargas superficiais e de aumentar o contraste. A maior parte das amostras foi recoberta com carbono, para análise das superfícies de topo e de fundo. Em alguns casos utilizou-se recobrimento com platina para análise de seção transversal.

III.2.3.2 Microscopia de Força Atômica (MFA)

A microscopia de força atômica foi utilizada para a análise das características da superfície das amostras, como rugosidade e tamanho dos poros. As análises foram realizadas no Centro de Microscopia da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), utilizando-se o microscópio da marca Asylum Research – MF – 3D no modo de operação intermitente. Para essa técnica não há necessidade de preparo da amostra.

III.2.3.3 Determinação da hidrofiliicidade das membranas

A hidrofiliicidade da superfície das membranas é comumente considerada como o principal fator associado à sua susceptibilidade ao fouling. A caracterização das propriedades da superfície das membranas é de extrema importância quando se tem em vista sua aplicação e o desenvolvimento de novas membranas. (ZHANG *et alli.*, 1990)

Uma das formas de se avaliar a hidrofiliicidade de uma membrana é através da determinação de seu ângulo de contato, que é uma medida da “molhabilidade” de uma superfície. Um dos métodos mais bem aceitos de determinação de ângulos de contato é o método da gota séssil. Nesse método, a medição pode ser feita de forma estática ou dinâmica. No modo estático, uma gota de líquido devidamente purificado é depositada verticalmente sobre a superfície de um sólido. A imagem da gota é capturada e o ângulo de contato é medido através de um goniômetro. Já no modo dinâmico, a gota depositada na superfície do sólido tem seu volume modificado. Nesse método, dois ângulos são medidos: o ângulo de avanço e o ângulo de recuo. Para medição do ângulo de avanço, uma gota de líquido é depositada sobre uma superfície seca. Quando uma gota desliza sobre essa superfície, existe uma resistência inicial para molhar a área seca. Como consequência, tem-se um aumento do ângulo de contato na extremidade de avanço da gota. Assim como uma área seca, uma área molhada também oferece resistência ao deslizamento da gota, mas com menor intensidade. Dessa forma, quando a gota desliza sobre a superfície molhada, o ângulo de contato gerado em sua extremidade de recuo é menor do que o gerado na extremidade de avanço. A diferença entre o ângulo de contato de avanço e o ângulo de contato é chamada de ângulo de contato de histerese. Em superfícies heterogêneas, o ângulo de avanço representa a região de baixa molhabilidade e, o ângulo de recuo, a região de alta molhabilidade. (ZHANG *et alli.*, 1999; ZHANG *et al.*, 1989; CHERYAN, 1998; POCKET GONIOMETER, 2010)

Nessa pesquisa, foi feita a determinação do ângulo de contato através do método da gota séssil estático. A leitura dos dados foi feita com goniômetro da marca Kruss, disponível no laboratório do Hall Tecnológico do Departamento de Engenharia Civil da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

Para a determinação do ângulo de contato, foram utilizadas no mínimo três amostras de cada membrana produzida.

III.2.3.4 Ensaios de resistência mecânica

Os ensaios de resistência à tração visam avaliar a resistência mecânica das membranas. Os testes foram realizados no Instituto de Tecnologia de Radiações do

IPEN, de acordo com a norma ASTM D 882-02 (Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting), utilizando-se o equipamento EMIC DL2000 30 KN.

Foram utilizados no mínimo três corpos de prova com dimensões aproximadas de 2 x 12 cm, para cada membrana. Os valores de largura e espessura foram obtidos por meio de paquímetro e micrômetro digital, respectivamente, para inserção desses dados no programa TESC- Trb0088.

Os ensaios de resistência mecânica foram feitos com o intuito de mapear a influência de diversos produtos químicos usados na síntese das membranas em cada um de seus componentes.

III.2.3.5 Ensaios de permeabilidade

Os ensaios de permeabilidade foram realizados no laboratório do Centro Internacional de Referência em Reúso de Água – CIRRA/IRCWR, utilizando a célula teste, mostrada na Figura III-4.

Amostras retangulares com dimensões aproximadas de 105 x 145 mm, espessura previamente determinada, e devidamente enxaguadas para remoção do solvente residual, foram utilizadas na célula de teste de fluxo. As amostras das membranas foram inseridas entre dois espaçadores, sendo o superior, o espaçador de alimentação, e o inferior, o espaçador de permeado. A partir do ajuste da amostra na célula de teste, e de posse das medidas corretas da membrana, procedeu-se a montagem dos equipamentos e instrumentos conforme a Figura III-5.

Os ensaios foram conduzidos utilizando-se água desmineralizada com condutividade inferior a 1 $\mu\text{S}/\text{cm}$ como corrente de alimentação. A água desmineralizada foi recalçada do reservatório por uma bomba de deslocamento positivo tipo diafragma. A bomba foi acionada com recirculação total (sem geração de permeado). Posteriormente, a pressão de alimentação da célula foi ajustada via válvula de recirculação e válvula de controle na corrente de concentrado. Após a estabilização do sistema (temperaturas constantes e vazões e pressões estáveis), os seguintes itens foram medidos:

- volume de permeado (e de concentrado, quando possível).

- pressões de alimentação, permeado e concentrado
- temperaturas de alimentação e permeado

Figura III-4 - Dimensões das partes superior e inferior da célula de teste de fluxo das membranas

Figura III-5 - Esquema simplificado do sistema de teste de fluxo de água pura (PWP).

Fonte: PUCCA, 2010

O procedimento acima foi repetido para diversas pressões de alimentação. Temperaturas diferentes conduzem a resultados de fluxo muito diferentes em função de variações na viscosidade e difusividade. A normalização da temperatura, para correção da viscosidade, foi realizada com o intuito de permitir a comparação os dados de fluxo gerados nos ensaios. A seguinte relação foi utilizada (PUCCA, 2010):

$$J_s = J_m \times (1,03)^{(T_s - T_m)} \quad (\text{eq. 3.7})$$

Onde:

J_s = fluxo a temperatura padrão (25°C)

J_m = fluxo a temperatura medida no momento do teste

T_s = temperatura padrão

T_m = temperatura lida no momento do teste

Os dados obtidos permitiram calcular as vazões de permeado nas condições de pressão e temperatura medidas (volume/tempo), o fluxo de permeado (vazão de permeado/área da membrana), bem como estimar a resistência hidráulica da membrana limpa.

III.2.3.6 Teste de rejeição de íons

Nessa etapa, foram avaliadas a rejeição de íons mono e divalentes, a partir da utilização de soluções de NaCl e MgSO₄, das membranas de filme fino composto com e sem reticulação.

Inicialmente preparou-se 500 mL de solução com 2.00 g/L de NaCl, tendo sido medida sua condutividade. Em seguida foram feitas 5 diluições a partir da solução original. A condutividade de cada uma das diluições foi medida. Traçou-se então o gráfico: Condutividade (μS/cm) x Concentração de Na⁺ (ou Cl⁻) no permeado. Os dados foram linearizados e o coeficiente de correlação, R², obtido. A curva obtida foi utilizada para determinação da concentração dos íons no permeado.

O mesmo procedimento foi utilizado para obtenção da curva de calibração para os íons divalentes Mg²⁺ e SO₄²⁻. Entretanto, para esse sal utilizou-se uma concentração inicial de 1 g/L.

Para o teste de permeabilidade foram preparados 5L de solução de 2,0 g/L de NaCl e 5L de solução 1,0 g/L de MgSO₄, cujas condutividades foram medidas. A célula de permeabilidade foi montada com cada uma das membranas de acordo com o procedimento descrito no item III.2.3.5. Durante o ensaio foram utilizadas as pressões de operação de 4; 6; e 8 bar. Para cada pressão mediu-se o tempo para produzir 50 mL de permeado e a condutividade do permeado.

Usando as curvas de calibração, determinou-se a concentração dos íons Na⁺/Cl⁻ e Mg²⁺/SO₄²⁻ no permeado para cada uma das pressões utilizadas. De posse desses dados, calculou-se, para cada pressão, a rejeição da membrana (R):

$$R = (C_a - C_p)/C_a \quad (\text{eq. 3.8})$$

Onde:

C_p: concentração dos íons Na⁺/Cl⁻ (Mg²⁺/SO₄²⁻) no permeado;

C_a: concentração dos íons Na⁺/Cl⁻ (Mg²⁺/SO₄²⁻) na alimentação.

III.2.3.7 Degradabilidade das membranas de quitosana com e sem reticulação com glutaraldeído em meio ácido

Uma vez que as membranas de quitosana são estáveis em pH alcalino, apenas a degradabilidade em meio ácido foi avaliada.

Nestes ensaios foram simuladas as condições usadas nas limpezas químicas ácidas: pH e tempo de imersão em solução ácida de HCl. Esse tipo de limpeza é normalmente utilizado para remoção de carbonatos. Nos ensaios foram utilizadas membranas de polissulfona/quitosana com e sem reticulação.

As membranas foram secas à temperatura ambiente por 24 horas e em seguida pesadas em balança semi-analítica. Posteriormente, essas foram imersas em solução aquosa de ácido clorídrico com pH 2,0 por 3 horas. Após esse período, as membranas foram cuidadosamente lavadas com água desmineralizada e colocadas para secar à temperatura ambiente por 24 horas. O peso final das membranas foi verificado e a perda de massa avaliada.

Amostras das membranas foram analisadas com MEV para verificação de possíveis danos na superfície.

A estabilidade das membranas na presença de cloro (Cl_2) e/ou hipoclorito (OCl^-), reagentes utilizados na sanitização da membrana, não foi avaliada.

III.2.3.8 Toxicidade da membrana de quitosana e das membranas de quitosana reticuladas com glutaraldeído

A avaliação da toxicidade das membranas de polissulfona/quitosana e polissulfona/quitosana/glutaraldeído foi feita através de testes de toxicidade aguda e crônica, utilizando como organismos-testes a *Daphnia similis* e a *Ceriodaphnia dubia*, respectivamente. Os testes foram realizados no Laboratório de Ensaios Biológicos Ambientais (LEBA) do Centro de Tecnologia de Radiação (CTR/IPEN).

Utilizou-se como água de cultivo, amostras de água procedentes do reservatório de Salto de Itu, cuja dureza original é de 18 ppm. Para garantir a manutenção dos

organismos aquáticos utilizados nos ensaios, a dureza da água foi ajustada 44 ± 2 ppm, através da adição de CaCO_3 .

Para avaliar se as membranas passam toxicidade para a água após entrarem em contato, essas foram imersas na água de cultivo por 24 horas. Após esse período, essa água foi utilizada nos ensaios de toxicidade com os microcrustáceos *Daphnia similis* e *Ceriodaphnia dubia*.

Os testes de toxicidade aguda com o microcrustáceo *Daphnia similis* foram realizados com indivíduos jovens, com idades entre 6 e 24 horas. Nesses ensaios, os organismos foram expostos a amostras de água que permaneceram em contato com as membranas.

Para cada uma das amostras de água avaliadas foi montado um conjunto controle, onde 20 organismos foram expostos à água de cultivo. Os organismos foram divididos em 4 tubos de ensaios calibrados de 10 mL, tendo sido colocado 5 organismos em cada um, e expostos à água de cultivo nas mesmas condições das amostras-teste. O ensaio é considerado válido quando o percentual de organismos imóveis no controle é inferior a 10%.

Adicionalmente, foram utilizadas quatro réplicas para cada amostra de água cuja toxicidade estava sendo avaliada. Assim como no conjunto controle, em cada tubo de ensaio de 10 mL foram colocados 5 organismos, totalizando 20 organismos por amostra de água cuja toxicidade estava sendo avaliada.

Os ensaios tiveram duração de 48 horas. Durante os testes, os organismos foram mantidos no escuro, envoltos em um plástico preto, sem alimentação. A temperatura foi mantida em $23,8^\circ\text{C}$. O pH foi monitorado no início e no final dos ensaios.

O efeito observado nos ensaios de avaliação da toxicidade aguda é a imobilidade ou a letalidade dos organismos. Foram considerados imóveis os organismos que não foram capazes de nadar em um intervalo de 15 segundos (CETESB, 1986).

Os ensaios de toxicidade crônica com o microcrustáceo *Ceriodaphnia dubia* foram realizados com organismos cultivados no próprio LEBA. Os métodos de cultivo e de ensaio seguiram a recomendação da Norma Técnica ABNT 2006. Os organismos foram expostos a amostras da água que permaneceram em contato com as membranas e a amostras de água de controle (água de cultivo), em recipientes plásticos atóxicos de 30 mL, por um período de 7-8 dias. Durante esse período, os organismos foram alimentados com algas do tipo *Pseudokirchneriella subcapitata*, usando RL (ração de peixe hidratada e leveduras em água) como complemento. As

algas foram trocadas a cada dois dias. Nesses mesmos dias foram realizadas a contagem e a retirada dos organismos neonatos.

Nesses ensaios são utilizados indivíduos jovens, com idades entre 6 e 24 horas. Foram utilizadas 5 réplicas e dois controles, tendo sido colocado um organismo em cada um dos recipientes. Os ensaios tiveram duração de máxima de 7 dias, tendo sido interrompidos quando 60% ou mais das fêmeas adultas sobreviventes no controle produziram 15 organismos jovens, ou mais, correspondente a 3 gerações. Durante as exposições, os organismos foram mantidos a $25^{\circ}\text{C} \pm 0,5$, em incubadora. A partir do número de organismos adultos sobreviventes e do número médio de organismos jovens produzidos por fêmea, por concentração da amostra, foi avaliada a toxicidade crônica das amostras de água que permaneceram em contato com as membranas.

A Figura III-6 mostra imagens dos organismos *Ceriodaphnia dubia* e *Daphnia Similis*.

Figura III-6 - Imagens dos organismos: (a) *Ceriodaphnia dubia*; (b) *Daphnia Similis*

IV. RESULTADOS

IV.1 Caracterização das soluções poliméricas de polissulfona

IV.2 Perda de massa no preparo da solução de polissulfona e na degaseificação

As perdas de massa durante o preparo da solução de polissulfona e na etapa de degaseificação foram monitoradas. Observou-se uma perda de massa de cerca de 1% na etapa de solubilização da polissulfona e de 1,0 a 1,5% na etapa de degaseificação. Essas perdas ocorrem em função da diminuição da temperatura de ebulição e da pressão de vapor do solvente devido ao vácuo utilizado em ambas as etapas.

IV.3 Viscosidade das soluções de polissulfona

IV.3.1 Curvas de viscosidade

Foram levantadas curvas de viscosidade para soluções poliméricas em função da concentração da solução para as temperaturas de 25; 37,5; e 50°C. As soluções foram preparadas com concentrações poliméricas de 10%, 15%, 20% e 25% em peso. Os efeitos da concentração e da temperatura da solução na viscosidade da solução polimérica podem ser vistos na Figura IV-1. Em função da aparente tendência de crescimento exponencial da viscosidade com a elevação da concentração polimérica da solução, as curvas de tendência foram adicionadas ao gráfico, juntamente com seus respectivos coeficientes de correlação.

Figura IV-1– Efeito da concentração de polímero e da temperatura na viscosidade da solução polimérica. T = temperatura da solução polimérica

Os coeficientes de correlação encontrados para as curvas de viscosidade foram maiores que 0,99 para as três temperaturas estudadas, confirmando a tendência de crescimento exponencial da viscosidade com a elevação da temperatura.

Com base nas curvas de viscosidade, obteve-se, para cada uma das temperaturas avaliadas, a relação entre a concentração da solução e sua viscosidade.

- Temperatura 25,0 °C: $C = 3,1037 \times \ln(\mu) - 4,5161$
- Temperatura 37,5 °C: $C = 3,2020 \times \ln(\mu) - 3,9337$
- Temperatura 50,0 °C: $C = 3,2981 \times \ln(\mu) - 3,3461$

Onde:

μ : viscosidade dinâmica em mPa.s;

T: temperatura em °C.

As curvas de viscosidade podem ser utilizadas para determinar a concentração final da solução polimérica a ser utilizada na síntese de membranas. Essas curvas são função não só da temperatura e da concentração polimérica, mas também do tipo de

polímero e de sua massa molar; e do solvente utilizado. Dessa forma, curvas de viscosidade devem ser levantadas para cada caso específico.

Embora neste trabalho não tenha sido realizado um levantamento estatístico dos dados de viscosidade, essa análise é extremamente importante para avaliação do grau de confiabilidade da curva a ser utilizada.

IV.4 Membranas de polissulfona

A Figura IV-2 mostra uma fotografia de uma das membranas de polissulfona sintetizadas neste estudo.

IV.4.1 Ângulo de contato das membranas de polissulfona

Para determinar o ângulo de contato das membranas de polissulfona, foram analisadas amostras de 6 membranas. O ângulo de contato médio obtido foi de $73,3^\circ \pm 7,7^\circ$. Acredita-se que o elevado desvio padrão encontrado seja devido a sombras nas imagens, causadas por imperfeições na superfície das membranas.

Cheryan (1998) mostra ângulos de contato de 11 membranas comerciais de polissulfona. Os valores apresentados variam entre 81° e 38° . Zhang *et al.* (1989) avaliou o ângulo de contato de três membranas comerciais de polissulfona, tendo encontrado ângulos de avanço variando entre 54° e 72° , e ângulos de recuo entre 16° e 40° . Uma explicação provável para a grande variação nos valores descritos por esses pesquisadores é a diferença nas características de superfície dessas membranas. O ângulo de contato depende não só da hidrofiliicidade, mas também da rugosidade, da porosidade, do tamanho dos poros e de sua distribuição. Membranas com a mesma natureza hidrofílica, mas com superfícies muito rugosas, apresentam ângulos de contato mais altos do que membranas com superfícies mais lisas. (CHERYAN, 1998; MULDER, 1996; RANA *et al.* (2010)

A Figura IV-3 mostra uma imagem bem formada obtida durante os ensaios.

Figura IV-2 – Fotografia de uma das membranas sintetizadas durante o projeto

Figura IV-3 – Imagem do ensaio de ângulo de contato.

IV.4.2 Avaliação da influência da concentração da solução polimérica e da temperatura de síntese nas propriedades das membranas

Para avaliar a influência da concentração de polissulfona e da temperatura de síntese nas propriedades das membranas, foram espalhadas 9 membranas sem suporte, conforme descrito na Tabela III-1. Essas membranas foram submetidas a ensaios de MEV para visualização de sua seção transversal. Foram estudadas três concentrações poliméricas: 15%; 20%; e 25% de polissulfona e três temperaturas: 25,0°C; 37,5°C; e 50,0°C.

IV.4.2.1 Ensaios de microscopia eletrônica de varredura

As imagens das seções transversais obtidas para as membranas sintetizadas a partir de soluções poliméricas de 15% de polissulfona, membranas #1, #4 e #5, são mostradas nas Figuras IV-4 a IV-6. As Figuras IV-7 a IV-9 mostram as imagens das seções transversais obtidas das membranas #6, #9 e #10, sintetizadas com soluções poliméricas de 20% de polissulfona.

As imagens das seções transversais obtidas para as membranas #11, #14 e #15, sintetizadas a partir de soluções poliméricas de 25% de polissulfona, são mostradas nas Figuras IV-10 a IV-12.

Em todas as micrografias, a superfície da membrana encontra-se voltada para baixo. Devido à falta de equipamento, não foi possível controlar a umidade do ar no ambiente onde as membranas foram sintetizadas. Com intuito de minimizar a influência da umidade relativa do ar, as membranas sintetizadas a partir da mesma solução polimérica, ou seja, com a mesma concentração de polissulfona, foram espalhadas no mesmo dia. Dessa forma, a comparação dos resultados obtidos para membranas sintetizadas a partir de soluções com concentrações diferentes deve ser feita com cautela, uma vez que o aumento da umidade do ar influencia a morfologia e a permeabilidade da membrana.

(a)

(b)

(c)

Figura IV-4 - Micrografias da seção transversal da membrana #1: (a) escala 50 μm ; (b) e (c) detalhes dos macroporos com escala de 5 e 3 μm , respectivamente. Concentração de polissulfona 15%; Temperatura: 25°C.

(a)

(b)

(c)

Figura IV-5 - Micrografias da seção transversal da membrana #4: (a) escala de 50 μm vezes; (b) e (c) detalhes dos macroporos com escala de 5 e 3 μm , respectivamente. Concentração de polissulfona 15%; Temperatura: 37,5°C.

(a)

(b)

(c)

Figura IV-6 - Micrografias da seção transversal da membrana #5: (a) escala de 50 μ m; (b) e (c) detalhes dos macroporos com escala de 4 e 10 μ m, respectivamente. Concentração de polissulfona 15%; Temperatura: 50°C.

(a)

(b)

(c)

Figura IV-7 - Micrografias da seção transversal da membrana #6: (a) escala de 50 μm ; (b) detalhes dos macroporos com escala de 10 μm ; e (c) detalhe da estrutura da membrana com escala de 3 μm . Concentração de polissulfona 20%; Temperatura: 25°C

(a)

(b)

(c)

Figura IV-8 - Micrografias da seção transversal da membrana #9: (a) escala de 50 μm; (b) detalhes dos macroporos com escala de 5 μm; e (c) detalhe da estrutura da membrana com escala de 3 μm. Concentração de polissulfona 20%; Temperatura: 37,5°C.

(a)

(b)

(c)

Figura IV-9 - Micrografias da seção transversal da membrana #10: (a) escala de 50 μm ; (b) detalhes dos macroporos com escala de 10 μm ; e (c) detalhe da estrutura da membrana com escala de 4 μm . Concentração de polissulfona 20%; Temperatura: 50°C.

As soluções poliméricas preparadas para a avaliação da influência da temperatura e da concentração polimérica foram espalhadas com uma espessura de 100 μ m. As membranas finais apresentaram espessuras entre 40 e 50 μ m, conforme mostrado na Tabela IV-1. Deve-se ressaltar que as medidas de espessura das membranas feitas através do MEV dependem do posicionamento da amostra no aparelho, uma vez que a inclinação da amostra pode deformar a imagem. Dessa forma, os valores mostrados na Tabela IV-1 não podem ser considerados como representativos.

Para facilitar a visualização do efeito da temperatura e da concentração polimérica, as micrografias das seções transversais das membranas foram agrupadas em uma só figura (Figura IV-13).

As imagens feitas para as membranas sintetizadas na mesma temperatura e com concentrações poliméricas diferentes (membranas #1, #6 e #11; membranas #4, #9 e #14; e membranas #5, #10 e #15) mostram o efeito da concentração da solução polimérica na morfologia da membrana. As imagens sugerem que o aumento da concentração de polissulfona leva à formação de membranas menos porosas e à diminuição do número de macroporos.

Os efeitos da temperatura da solução polimérica e do banho de coagulação podem ser vistos na Figura IV-14, onde as superfícies das membranas encontram-se voltadas para cima. As membranas, cujas seções transversais são mostradas nessa figura foram sintetizadas a partir de uma solução com 15% de polissulfona, sem suporte. As imagens das membranas sugerem que a diminuição da temperatura da solução de polimérica leva à formação de membranas menos porosas, com macroporos mais estreitos e em menor número. O mesmo efeito é observado com a diminuição da temperatura do banho de coagulação. Como o aumento da temperatura leva a um aumento na taxa de difusão do solvente para o banho de coagulação e do não-solvente para dentro da membrana, tem-se a formação de estruturas mais porosas, uma vez que o aumento do coeficiente de difusão do solvente para o banho de coagulação leva a uma aceleração do processo de solidificação da membrana. Aparentemente, os poros inicialmente formados parecem ter menos tempo para crescerem e coalescerem.

(a)

(b)

(c)

Figura IV-10 - Micrografias da seção transversal da membrana #11: (a) escala de 50 μm ; (b) detalhes dos macroporos com escala de 5 μm ; e (c) detalhe da estrutura da membrana com escala de 4 μm . Concentração de polissulfona 25%; Temperatura: 25°C.

(a)

(b)

(c)

Figura IV-11 - Micrografias da seção transversal da membrana #14: (a) escala de 50 μm; (b) detalhes dos macroporos com escala de 5 μm; e (c) detalhe da estrutura da membrana com escala de 3 μm. Concentração de polissulfona 25%; Temperatura: 37,5°C.

(a)

(b)

(c)

Figura IV-12 - Micrografias da seção transversal da membrana #15: (a) escala de 50 μm ; (b) detalhes dos macroporos com escala de 5 μm ; e (c) detalhe da estrutura da membrana com escala de 3 μm . Concentração de polissulfona 25%; Temperatura: 50°C.

Figura IV-13 – Efeito da concentração de polissulfona e da temperatura na morfologia das membranas

Tabela IV-1 – Espessura final das membranas

Membrana (#)	[PSF] (% em peso)	Temperatura (°C)	Espessura Membr. (μm)
1	15	25,0	43,29
4	15	37,5	44,78
5	15	50,0	47,65
6	20	25,0	39,64
9	20	37,5	46,20
10	20	50,0	44,57
11	25	25,0	49,98
14	25	37,5	41,10
15	25	50,0	45,32

Figura IV-14 – Efeito da temperatura da solução polimérica e da temperatura do banho de coagulação na estrutura da membrana. Concentração de polissulfona 15%; sem suporte; espalhamento: 100 μm . Micrografias com escala de 30 μm , com exceção da membrana sintetizada com temperatura da solução polimérica de 25 $^{\circ}\text{C}$ e temperatura do banho de coagulação de 50 $^{\circ}\text{C}$, que apresenta escala de 10 μm .

Com base nas imagens obtidas, não é possível afirmar qual temperatura, do banho de coagulação ou da solução polimérica, exerce maior influência na formação dos macroporos. Entretanto, as imagens sugerem haver um efeito ligeiramente superior da temperatura do banho de coagulação na estrutura das membranas. Uma vez que a membrana é imersa em um banho de coagulação com cerca de 10L de água desmineralizada, a influência da temperatura do banho tende a ser maior do que a influência da temperatura da solução polimérica.

Os resultados encontrados com relação ao efeito da temperatura na formação dos macroporos estão em concordância com os resultados obtidos por Zheng *et al.* (2006). Esses pesquisadores investigaram o efeito da temperatura do banho de coagulação na estrutura de membranas de polissulfona onde o poly(etileno glicol) era usado com aditivo. Nesse estudo, o tamanho dos macroporos aumentou com a elevação da temperatura do banho de coagulação.

A Figura IV-15 mostra detalhes da camada superior das membranas #16 a #24. As imagens indicam que a diminuição da temperatura do banho de coagulação leva a um aumento na distância entre a camada de separação e o início da formação dos macroporos.

Figura IV-15 – MEV da seção transversal das membranas #16 a #24 - Detalhe da camada de separação. Concentração de polissulfona 15%; sem suporte; espalhamento: 100 μm . Micrografias com escala de 4 μm .

Conforme descrito anteriormente, as soluções poliméricas utilizadas na síntese das membranas #1 a #15 foram deixadas sob constante agitação, a uma temperatura de 50°C, por cerca de 72 horas. Nas imagens feitas com essas membranas é possível observar a presença de grande quantidade de material particulado, cujas dimensões variaram entre 190 nm e 2,70 µm, os quais foram associados a grânulos de polímero não dissolvido. Para tentar melhorar a qualidade da solução polimérica, o tempo de preparo da solução polimérica foi aumentado para 7 dias. As imagens feitas com as membranas #16 a #24 mostraram que o aumento do tempo de preparo da solução levou a uma redução significativa do material particulado, confirmando a necessidade de tempos maiores para a completa dissolução da polissulfona.

IV.4.3 Avaliação da adequação dos suportes

Para avaliar a adequação dos suportes foram sintetizadas 6 membranas. Para cada suporte foram espalhadas 3 membranas com concentrações poliméricas de 15%, 20% e 25%, na temperatura de 25°C, conforme listado na Tabela III-1. As membranas foram analisadas através de MEV, e posteriormente submetidas a ensaios de permeabilidade. Os resultados dessas análises são mostrados a seguir.

IV.4.3.1 Análises de MEV para averiguação da adequação dos suportes

As micrografias obtidas através do microscópio eletrônico de varredura das membranas são mostradas a seguir. Para facilitar a análise dos resultados, as membranas foram agrupadas em função da concentração de polissulfona na solução polimérica:

- Concentração de polissulfona na solução polimérica: 15%
 - Membrana #2: suporte CU424
 - Membrana #3: suporte CU414
- Concentração de polissulfona na solução polimérica: 20%
 - Membrana #7: suporte CU424

- Membrana #8: suporte CU414
- Concentração de polissulfona na solução polimérica: 25%
 - Membrana #12: suporte CU424
 - Membrana #13: suporte CU414

As Figuras IV-15 e IV-16 mostram as micrografias obtidas com as membranas #2 e #3; as Figuras IV-17 e IV-18 mostram as micrografias das membranas #7 e #8; e as Figuras IV-19 IV-20, as micrografias das membranas #12 e #13. Nessas micrografias, as superfícies das membranas encontram-se voltadas para baixo.

Conforme mencionado anteriormente, a quebra criogênica, não é eficiente para membranas sintetizadas com o suporte inerte, sendo necessária a utilização de um objeto cortante para a obtenção das amostras. As imagens das seções transversais de todas as membranas analisadas (micrografias (c) e (d) das Figuras IV-15 a IV-20), mostram que a utilização do objeto cortante danifica o perfil dos poros.

As imagens de topo (micrografias (a) das Figuras IV-15 a IV-20) mostraram não haver interferência dos suportes na camada de separação, confirmando assim sua integridade.

Imagens de fundo das membranas sintetizadas com 15% de polissulfona são mostradas nas Figuras IV-16 e IV-17. A micrografia (b) da Figura IV-16 mostra detalhes do suporte CU424 em pequenas regiões da membrana. Já as micrografias (a) e (b) da Figura IV-17 mostram não haver diferença entre as micrografias de topo e de fundo para as membranas onde o suporte CU414 foi utilizado. Essa diferença entre as imagens de fundo ocorre em função da diferença de porosidade dos suportes, sendo o suporte CU414 mais poroso do que o CU424. Detalhes dos suportes também podem ser observados nas imagens de fundo das membranas sintetizadas com 20% de polissulfona (as micrografias (b) da Figura IV-18 e da Figura IV-19).

A presença de polímero solidificado do outro lado do suporte indica ter havido a percolação de quantidade excessiva de solução polimérica através do suporte, a qual pode ter sido causada pela baixa velocidade de espalhamento da solução polimérica utilizada.

(a)

(b)

(c)

(d)

Figura IV-16 - Micrografias da membrana #2: (a) vista em planta do topo com escala de 20 μ m; (b) vista em planta do fundo com escala de 500 μ m; (c) seção transversal com escala de 200 μ m; e (d) seção transversal com escala de 100 μ m. Concentração de polissulfona: 15%; Temperatura de síntese: 25°C; Suporte: CU424.

Figura IV-17 – Micrografias da membrana #3: (a) vista em planta do topo com escala de 20μm; (b) vista em planta do fundo com escala de 500μm; (c) seção transversal com aumento escala de 200 μm; e (d) seção transversal com escala de 100 μm. Concentração de polissulfona: 15%; Temperatura de síntese: 25°C; Suporte: CU414

(a)

(b)

(c)

(d)

Figura IV-18 – Micrografias da membrana #7: (a) vista em planta do topo com escala de 20 μ m; (b) vista em planta do fundo com escala de 500 μ m; (c) seção transversal com escala de 200 μ m; e (d) seção transversal com escala de 100 μ m. Concentração de polissulfona: 20%; Temperatura de síntese: 25°C; Suporte: CU424

Figura IV-19 - Micrografias da membrana #8: (a) vista em planta do topo com escala de 20 μm; (b) vista em planta do fundo com escala de 500 μm; (c) seção transversal com escala de 200 μm; e (d) seção transversal com escala de 100 μm. Concentração de polissulfona: 20%; Temperatura de síntese: 25°C; Suporte: CU414

As micrografias (c) e (d) das Figuras IV-18 e IV-19 mostram detalhes das seções transversais. Novamente é possível observar que as membranas sintetizadas com 20% de polissulfona são mais densas do que as membranas sintetizadas com concentrações poliméricas de 15%.

Outro ponto importante a ser observado nas Figuras IV-18 e IV-19 é o aparente descolamento das membranas de seus suportes. Uma possível explicação para esse descolamento é o aumento das tensões interfaciais durante processo de solidificação, quando ocorre o encolhimento da estrutura da membrana. Outra possibilidade é que o descolamento tenha ocorrido devido à utilização do objeto cortante no preparo das amostras.

Observa-se que as membranas sintetizadas com as soluções com 25% de polissulfona são bem mais densas do que as anteriores (Figura IV-20 e Figura IV-21). As imagens de fundo das membranas (micrografias (b) das Figuras IV-20 e IV-21) mostram que não houve a percolação do material polimérico até o outro lado do suporte. Novamente pode-se notar o descolamento das membranas de seus suportes. Esse descolamento foi observado também a olho nu em algumas pequenas regiões das membranas.

Para que a membrana tenha uma boa resistência mecânica, é necessário que parte da solução polimérica penetre parcialmente no suporte, ancorando a membrana. Entretanto, quando ocorre a percolação de grandes quantidades de solução polimérica pelo suporte, tem-se uma diminuição de sua porosidade, levando a um aumento da resistência ao fluxo através da membrana e uma diminuição de sua elasticidade. Outra consequência é um consumo excessivo de matéria-prima.

Rangarajan *et alli* (1991) desenvolveram um modelo matemático relacionando a espessura final da membrana com os seguintes parâmetros: a porosidade do suporte; o intervalo de tempo decorrido entre o espalhamento e a solidificação da membrana; a espessura do filme polimérico; a densidade; e a viscosidade da solução polimérica. Nesse estudo, a adequação do modelo proposto foi comprovada através da síntese de membranas com soluções poliméricas com concentrações de 12,5%; 15,0%; 17,5%; e 20,0% de polissulfona em DMF sobre suportes com porosidades entre 4,5% e 16,5%. Segundo os pesquisadores, o modelo proposto pode ser utilizado para auxiliar na seleção de suportes mais apropriados às condições de síntese utilizadas.

(a)

(b)

(c)

(d)

Figura IV-20 - Micrografias da membrana #12: (a) vista em planta do topo com escala de 20 μm ; (b) vista em planta do fundo com escala de 500 μm ; (c) seção transversal com escala de 200 μm ; e (d) seção transversal com escala de 100 μm . Concentração de polissulfona: 25%; Temperatura de síntese: 25°C; Suporte: CU424

Figura IV-21 - Micrografias da membrana #13: (a) vista em planta do topo com escala de 20 μm ; (b) vista em planta do fundo com escala de 500 μm ; (c) seção transversal com escala de 200 μm ; e (d) seção transversal com escala de 100 μm . Concentração de polissulfona: 25%; Temperatura de síntese: 25°C; Suporte: CU414

A Figura IV-22 mostra micrografias de topo e da seção transversal de uma membrana comercial chinesa de ultrafiltração. Pode-se verificar que o perfil da seção transversal desta membrana se assemelha bastante ao perfil das membranas sintetizadas com 15% de polissulfona. Na imagem da seção transversal, a superfície da membrana encontra-se voltada para baixo.

(a)

(b)

Figura IV-22 - Micrografias de uma membrana comercial chinesa de UF: (a) vista em planta do topo com escala de 20 μm e (b) seção transversal com escala de 200 μm .

IV.4.3.2 Ensaios de permeabilidade para verificar a adequação dos suportes

Conforme mencionado no item III.2.3.5, nos ensaios de permeabilidade foram utilizados espaçadores de alimentação e permeado, os quais são mostrados na Figura IV-23. A perda de carga medida entre alimentação e saída de concentrado ficou em torno de 0,5 a 1 psi, estando dentro do erro de leitura dos manômetros. A pressão medida na linha de permeado foi 0 psi. Dessa forma, a pressão de entrada foi considerada como sendo a pressão trans-membrana.

Figura IV-23 – Espaçadores: (a) espaçador de alimentação; (b) espaçador de permeado.

A Figura IV-24 mostra a influencia da pressão transmembrana, do suporte e da concentração de polissulfona no fluxo de permeado. O valor de 0,72 bar mostrado nesta figura refere-se ao critério de classificação das membranas definido por Pucca (2010), onde se toma como base o fluxo de água pura ou desmineralizada, a 25 °C, e 0,72 bar:

- Fluxo a 25°C e 0,72 bar $\leq 440\text{L/h.m}^2 \rightarrow$ membranas de UF ou mais restritivas
- $440\text{L/h.m}^2 < \text{fluxo a } 25^\circ\text{C e } 0,72 \text{ bar} < 7.000\text{L/h.m}^2 \rightarrow$ membranas de MF
- Fluxo de a 25°C e 0,72 bar $\geq 7.000\text{L/h.m}^2 \rightarrow$ filtração convencional

A classificação proposta por Pucca foi utilizada em função de uma limitação da bomba existente no laboratório, que fornecia pressões máximas de 1,2 bar. Deve-se ressaltar que a classificação final das membranas deve ser feita através do levantamento de seu peso molecular de corte. Entretanto, esses ensaios não foram realizados nesse trabalho.

Figura IV-24 – Teste de permeabilidade das membranas sintetizadas sobre os suportes inertes.

As membranas sintetizadas com 25% de polissulfona não apresentaram fluxo na faixa de pressão utilizada no ensaio (0,2 a 1,2 bar) e, por isso, não foram inseridas na Figura IV-24.

Os ensaios de permeabilidade realizados com as membranas #2, #3, #7, #8, #12 e #13 forneceram informações sobre a influência da concentração da solução polimérica, do suporte de poliéster, e da pressão de alimentação no fluxo de permeado. Segundo a Figura IV-24, membranas sintetizadas com soluções poliméricas com concentrações mais elevadas apresentam menores fluxos de permeado. Esse resultado já era esperado, uma vez que soluções poliméricas mais concentradas levam à formação de membranas mais densas.

O suporte CU424, por ser menos poroso, deu origem a membranas com menor permeabilidade.

A Figura IV-24 mostra os resultados dos testes de permeabilidade realizados com os suportes CU414 e CU424.

Figura IV-25 - Permeabilidade dos suportes inertes CU424 e CU414

Ao se comparar a Figura IV-24 e a Figura IV-25, pode-se observar que os fluxos de permeado obtidos para os dois suportes são muito maiores do que os fluxos obtidos para as membranas sintetizadas sobre os suportes.

Utilizando-se o critério de classificação utilizado por Pucca (2010), pode-se afirmar que as membranas sintetizadas devem ser classificadas como membranas de ultrafiltração ou de fluxo mais restritivo.

IV.4.4 Seleção das condições de síntese mais adequadas para preparo das membranas de polissulfona a serem recobertas por quitosana

A permeabilidade foi inicialmente utilizada como critério para seleção da membrana a ser recoberta com quitosana. A princípio selecionou-se a concentração polimérica de 15% e a temperatura de 50°C, com o intuito de obter membranas com maiores porosidades e, conseqüentemente, com maiores permeabilidades. Como a percolação de solução polimérica foi menor no suporte CU424 do que no suporte CU414 (Figuras IV-16-b e IV-17-b), esse suporte foi utilizado como base para a síntese das novas membranas. Conforme mencionado anteriormente, a percolação

da solução polimérica através do suporte leva a uma diminuição de sua porosidade devido à sua solidificação entre as fibras. Como resultado, tem-se a diminuição do fluxo de permeado através da membrana, a perda de elasticidade do suporte e um consumo desnecessário de matéria prima.

Dessa forma, membranas foram sintetizadas usando 15% de polissulfona e 50°C, sobre o suporte CU424. Duas espessuras de espalhamento foram avaliadas: 100 e 150 μm . A Figura IV-26 mostra imagens dessas membranas, onde as superfícies encontram-se voltadas para baixo. Conforme pode ser observado, a elevação da temperatura diminuiu significativamente a viscosidade da solução polimérica, levando à permeação de grande quantidade de solução polimérica, que acabou por se solidificar entre fibras e do outro lado do suporte, independentemente da espessura do filme polimérico espalhado. Como consequência, a utilização da temperatura de 50°C foi descartada.

(a)

(b)

Figura IV-26 – Micrografias da seção transversal das membranas sintetizadas sobre o suporte CU424, usando 15% de polissulfona e 50°C. (a) espessura do espalhamento: 100 μm ; (b) espessura do espalhamento: 150 μm . Escala: 100 μm . Preparo das amostras: objeto cortante.

Como a temperatura de 25°C leva a percolação de menores quantidades de solução polimérica devido ao aumento da viscosidade, essa passou a ser utilizada como base para a síntese das membranas a serem recobertas com quitosana.

Ao final dessa etapa, decidiu-se então por utilizar as seguintes condições de síntese nas etapas seguintes do trabalho: suporte CU424; solução polimérica com 15% de polissulfona; temperatura da solução polimérica e do banho de coagulação de 25°C; e espessura de espalhamento do filme polimérico de 100 µm.

IV.4.5 Avaliação da influência da umidade relativa do ar na permeabilidade das membranas e da reprodutibilidade do processo de síntese

Durante o preparo das membranas a serem utilizadas nas etapas seguintes do trabalho, a umidade relativa do ar nos dias em as membranas foram espalhadas foi monitorada. Adicionalmente, tomou-se o cuidado de não espalhar membranas nos dias em que a umidade relativa do ar era maior ou igual a 80%. Nesses dias, o processo de solidificação se inicia ainda na mesa espalhadora, por nucleação e crescimento, formando uma fina e densa camada solidificada. Amostras de membranas sintetizadas em dias com diferentes valores de umidade relativa do ar foram submetidas a ensaios de permeabilidade para verificação o efeito desse parâmetro na permeabilidade. A Figura IV-27 mostra os resultados dos ensaios de permeabilidade.

Figura IV-27 – Efeito da umidade relativa do ar na permeabilidade das membranas de polissulfona. Concentração polimérica: 15%; Temperatura: 25°C; Suporte: CU424; Espessura do espalhamento: 100 μm .

A análise da Figura IV-27 sugere ter havido uma ruptura da estrutura da membrana produzida com umidade relativa do ar de 60% quando uma pressão em torno de 1,2 bar foi aplicada. Os dados de permeabilidade obtidos para a membrana produzida com umidade relativa do ar de 78% sugerem a presença de defeito na camada de separação. Ao se desconsiderar os resultados encontrados para as duas membranas citadas acima, os dados obtidos sugerem haver uma tendência de aumento na permeabilidade da membrana com o aumento da umidade relativa do ar. Deve-se observar que, embora o processo de troca do solvente pelo não-solvente, na forma de vapor d'água, tenha começado ainda durante o espalhamento, não houve solidificação do filme polimérico na mesa espalhadora. Dessa forma, acredita-se que com o aumento da umidade do ar tenha havido uma aceleração no processo de troca, fazendo com que a concentração da solução polimérica aumentasse, ficando mais próxima da região de separação de fases, ou seja, mais próxima do ponto de precipitação, e do ponto de solidificação, dando origem a membranas mais porosas. Nesse caso, o efeito do aumento da umidade relativa do ar pode ser comparado ao efeito da adição de um não-solvente à solução polimérica. Conforme mencionado na seção II.4.2.5, a adição de um não-solvente à

solução polimérica é um método bastante utilizado para obtenção de membranas com estruturas mais abertas.

IV.4.6 Avaliação da influência da do espalhamento de solvente NMP no suporte antes do espalhamento da solução polimérica

Em membranas comerciais apenas parte da solução polimérica percola pelo suporte, não chegando a alcançar o outro lado do suporte, conforme pode ser visto na Figura IV-22. Para tentar diminuir a percolação da solução polimérica através do suporte CU424, tentou-se encharcar o suporte com o solvente NMP antes do espalhamento, tomando-se o cuidado de retirar o excesso de solvente de sua superfície. A membrana foi sintetizada utilizando-se as seguintes condições: solução polimérica com 15% de polissulfona; temperatura de síntese de 25°C; espessura do espalhamento 100 μm . Amostras da seção transversal dessa membrana foram analisadas através de microscopia eletrônica de varredura. O corte das amostras foi feito com feixe íons, numa tentativa de não danificar a membrana. A Figura IV-28 mostra imagens da seção transversal da membrana das amostras preparadas com a técnica de crte com feixe de íons.

Embora o corte com feixe de íons tenha sido eficiente no sentido de não deixar haver percolação da solução até o outro lado do suporte, o uso do NMP no suporte parece ter influenciado na formação dos poros da membrana. Pode-se observar na Figura IV-28 que se formou sobre o suporte uma membrana densa.

A Figura IV-28 (a) mostra que o uso do corte com feixe de íons parece não ter danificado as fibras do suporte. Entretanto, é necessária uma investigação mais profunda para avaliar se o uso dessa técnica de preparo não danifica a membrana.

Figura IV-28 – MEV – Seção transversal da membrana de polissulfona sintetizada sobre suporte encharcado com NMP: (a) escala de 50 μm (b) escala de 40 μm . Concentração de polissulfona: 15%. Temperatura de síntese: 25°C. Espessura do espalhamento: 100 μm . Preparo das amostras: feixe de íons.

É importante ressaltar que foi possível observar, a olho nu, o descolamento da membrana do suporte. A membrana foi então submetida ao ensaio de permeabilidade com o intuito de averiguar se o uso do NMP havia realmente influenciado a formação de poros. Nessa etapa do trabalho, a bomba utilizada nos primeiros ensaios de permeabilidade foi substituída por uma bomba com capacidade de bombeamento de até 9 bar. A Figura IV-29 o resultado do ensaio de permeabilidade realizado com essa membrana. Embora o fluxo da membrana sintetizada sobre o suporte com NMP tenha apresentado melhora no fluxo com o aumento da pressão, houve uma diminuição significativa de sua permeabilidade. Como consequência, o uso de NMP no suporte foi descartado.

Ao final dessa etapa, decidiu-se por utilizar as seguintes condições de síntese nas etapas seguintes do trabalho: suporte CU424 sem adição de NMP; solução polimérica com 15% de polissulfona; temperatura da solução polimérica e do banho de coagulação de 25°C; e espessura de espalhamento do filme polimérico de 100 μm .

Figura IV-29 – Ensaio de permeabilidade realizado com a membrana de polissulfona sintetizada sobre suporte encharcado com NMP. Concentração de polissulfona: 15%; Temperatura de síntese: 25°C; Espessura do espalhamento: 100 μm .

IV.4.7 Avaliação do efeito da utilização de pressões de até 8 bar na permeabilidade da membrana de polissulfona.

Nessa etapa procurou-se avaliar o efeito da aplicação de pressões de até 8 bar na permeabilidade da membrana de polissulfona selecionada para ser utilizada como base para as membranas de filme fino composto. Uma mesma amostra de membrana de polissulfona foi submetida a dois ensaios subsequentes de permeabilidade. Os resultados desses ensaios podem ser vistos na Figura IV-30. Pode-se observar que não houve alteração na permeabilidade da membrana com a aplicação de pressões operacionais subsequentes de até 8 bar.

Figura IV-30 – Permeabilidade da membrana de PSF submetida a dois ensaios de permeabilidade subsequentes

IV.4.8 Ensaios de MEV e MFA realizados com a membrana de polissulfona selecionada para ser usada como suporte poroso na membrana de filme fino composto

Com o intuito de obter maiores informações sobre as características superficiais da membrana de polissulfona nas condições selecionadas (concentração de polissulfona: 15%; temperatura de síntese: 25°C; espessura do espalhamento: 100 μm), foram realizados ensaios de MEV e MFA.

A Figura IV-31 mostra uma imagem de topo da membrana de polissulfona feita com aumento de 200.000 vezes. Nela podem ser observados alguns detalhes da superfície da membrana, inclusive alguns poros, cujas dimensões parecem estar em torno de 20 nm.

Segundo Strathmann (1990, *apud* DIETZ *et al.*, 1990), a microscopia eletrônica de varredura superestima em 1 nm o tamanho dos poros devido ao recobrimento metálico das amostras.

Figura IV-31 – MEV – Imagem de topo da membrana de polissulfona. Concentração de polissulfona: 15%; Temperatura de síntese: 25°C; Espessura do espalhamento: 100 μm . Escala: 400 μm

Não foi possível utilizar maiores aumentos para melhor visualização dos poros de superfície da membrana, uma vez que aproximações maiores que 200.000 vezes levaram à queima da membrana e ao aparecimento de trincas na superfície.

Imagens da superfície da membrana realizadas com microscópio de força atômica são mostradas nas Figuras IV-32 e IV-33.

Na Figura IV-32 pode-se observar detalhes dos grânulos de polissulfona e de alguns poros maiores (regiões mais escuras). Nessa figura foi traçada uma linha ao longo da imagem. O perfil topográfico da membrana ao longo dessa linha, e a medida do diâmetro de uma depressão indicado na imagem (60 nm), são mostrados na parte inferior da figura.

Figura IV-32 – MFA – Micrografia da superfície da membrana de polissulfona. Concentração de polissulfona: 15%; Temperatura de síntese: 25°C; Espessura do espalhamento: 100 μm ; Sem suporte.

Figura IV-33 – MFA – Imagens tridimensionais da membrana de polissulfona. Concentração de polissulfona: 15%; Temperatura de síntese: 25°C; Espessura do espalhamento: 100 μm , Sem suporte.

Segundo Dietz *et al.* (1992) a MFA superestima o diâmetro dos poros das membranas, uma vez que com a técnica somente é possível medir o diâmetro dos poros na superfície da membrana e os poros supostamente possuem uma forma de funil. Esses pesquisadores relatam ter encontrado aumentos nos diâmetros de poros entre 13% e 80%.

A Figura IV-33 mostra imagens tridimensionais da membrana, com dimensões de 2 μm x 2 μm . A rugosidade da amostra foi avaliada em $5,2 \pm 0,6$ nm. Deve-se ressaltar que as medições foram feitas através de varreduras de áreas muito pequenas. Dessa forma, a rugosidade encontrada pode não ser representativa.

IV.4.9 Avaliação da resistência mecânica do suporte CU424 e da membrana de polissulfona quando submetidos às condições de aplicação da camada de PVA reticulada com glutaraldeído

Durante toda essa etapa do trabalho, 19 amostras do suporte foram avaliadas. Conforme pode ser visto na Tabela IV-2, valores entre 180,40 e 628,10 bar foram obtidos para a tensão na ruptura. A grande diferença entre o valor mínimo e o valor máximo sugere que as propriedades do suporte não são uniformes quando se trabalha com amostras com as dimensões utilizadas nos ensaios.

Tabela IV-2 – Ensaio de resistência mecânica – Influência da aplicação da camada de PVA, reticulada em solução de glutaraldeído, na resistência mecânica do suporte CU424 e da membrana de polissulfona

Amostra	Tempo de Imersão (h)	Número de Corpos de Prova	Tensão @ Força Máx. (Bar)		Deform. Espec. @ Ruptura (%)		Módulo Elastic. (Bar)		Deform. Espec. @ Força Máx. (%)		Tensão @ Ruptura (Bar)	
			Média	Desvio Padrão	Média	Desvio Padrão	Média	Desvio Padrão	Média	Desvio Padrão	Média	Desvio Padrão
CU424	-	3	180,70	10,87	28,48	3,45	1917,00	*	28,48	3,43	180,40	10,50
		6	630,90	106,80	15,58	3,25	1889,00	*	15,79	3,36	628,10	105,40
		4	247,70	22,58	17,57	3,72	2195,00	826,20	17,57	3,72	247,70	22,58
CU424 + PSF	-	6	257,90	17,87	19,80	2,60	2208,00	1311,00	19,73	2,53	257,90	17,87
		4	330,40	39,39	12,45	3,35	2429,00	*	12,59	3,12	328,40	41,92
		4	549,30	23,98	18,43	1,17	5050,00	*	18,64	1,26	546,10	25,19
CU424 + PVA (solução aquosa)	1h	4	132,00	13,13	22,88	3,09	936,10	303,20	23,09	2,97	131,60	13,34
		4	147,70	24,52	20,62	6,55	1333,00	859,70	20,00	6,01	146,80	23,10
		4	201,00	9,92	13,88	3,35	2126,00	886,20	13,81	3,38	201,00	9,92
CU424 + GLU/Acetona	5h	4	136,90	35,36	17,44	8,47	1930,00	187,80	16,88	8,80	135,50	35,44
CU424 + PVA + GLU/Acetona	1h/5h	4	119,10	13,76	16,35	2,54	1442,00	226,50	16,28	2,63	119,10	13,76
CU424 + PSF + PVA + GLU/Acetona	5h	4	98,61	1,98	13,59	1,58	1030,00	527,70	13,59	1,58	98,61	1,98
		4	123,90	17,63	27,35	5,84	795,00	359,60	27,21	5,82	123,90	17,63

Esta etapa do projeto teve como objetivo estudar o efeito da introdução de uma camada de PVA, reticulada com glutaraldeído, sobre a membrana de polissulfona. Membranas sintetizadas a partir de soluções com 15% de polissulfona, a 25°C, com o suporte CU424, foram então recobertas com solução de PVA e reticuladas com glutaraldeído em solução aquosa de acetona. Ao final do processo de reticulação era possível ver uma substância branca no banho de imersão, sugerindo ter havido dissolução da polissulfona, conforme mostra a Figura IV-34. A observação visual das membranas após a reticulação sugeria uma ligeira perda de resistência mecânica. Como a solução de glutaraldeído usada para reticular a camada de PVA era composta de 80% de acetona, existia uma possibilidade muito grande de ter realmente ocorrido degradação do polímero.

O resultado dos ensaios de resistência mecânica realizados com as amostras do suporte e com 8 amostras de membrana de polissulfona recoberta com PVA após imersão por 12 horas em solução aquosa de acetona sugerem ter havido uma perda de resistência mecânica. Após a imersão na solução de reticulação, a menor tensão na ruptura das amostras de suporte foi de 135,50 bar e das amostras de polissulfona recobertas com PVA inferiores a 123,90 bar. Esses valores são aproximadamente 25% menores do que o menor valor de tensão na ruptura apresentado pelo suporte (180,40 bar).

Figura IV-34 – Imagem da solução usada para reticulação da membrana de PSF recoberta com PVA, após a retirada da membrana ao final do processo.

Os ensaios de resistência mecânica não foram conclusivos, provavelmente devido à grande variabilidade dos resultados. Como a degradação química da membrana de polissulfona, devido à exposição à acetona, pode levar a alterações não só na resistência mecânica da membrana, mas também em sua permeabilidade, levando a incertezas nas etapas posteriores, a influência da aplicação da camada de PVA reticulada com glutaraldeído em acetona na permeabilidade da membrana foi então avaliada.

IV.4.10 Influência da aplicação da camada de PVA, reticulada com glutaraldeído, na permeabilidade da membrana de polissulfona/PVA

A Figura IV-35 mostra o efeito da aplicação da camada de PVA reticulada com glutaraldeído em solução aquosa de acetona na permeabilidade da membrana. Ao se comparar a permeabilidade da membrana de polissulfona com a permeabilidade da membrana de polissulfona recoberta com PVA e reticulada com glutaraldeído, verifica-se que a introdução da camada de PVA reticulada com glutaraldeído reduziu significativamente a permeabilidade da membrana. Acredita-se que essa redução de fluxo esteja relacionada ao ataque químico da polissulfona pela acetona presente na

solução de reticulação. Esse ataque pode ter enfraquecido a estrutura da membrana levando a um colapso de seus poros.

Figura IV-35 – Efeito da introdução da camada de PVA reticulada com glutaraldeído na permeabilidade da membrana

A Figura IV-36 mostra a membrana de PSF/PVA reticulada com glutaraldeído após o teste de permeabilidade. Nessa figura, pode-se observar a presença de bolhas, indicando ter havido a deterioração da membrana durante o ensaio.

Em função da perda de resistência mecânica e da diminuição da permeabilidade da membrana após a aplicação da camada de PVA reticulada com glutaraldeído, decidiu-se pela não aplicação dessa camada entre as membranas de polissulfona e quitosana.

Figura IV-36 – Fotografia da membrana de PSF/PVA reticulada com glutaraldeído em solução aquosa de acetona após o ensaio de permeabilidade

IV.5 Caracterização da quitosana

IV.5.1 Determinação do grau de desacetilação da quitosana

A determinação do grau de desacetilação (GD) da quitosana foi feita através titulação potenciométrica. O primeiro ponto de equivalência ocorreu em pH 3,8 e o segundo ponto em pH 8,4. Com base na curva de titulação apresentada na Figura IV-37 e na equação 3.1, determinou-se o grau de desacetilação da quitosana como sendo de 81,6%. Segundo a Sigma Aldrich, a quitosana utilizada possui um grau de desacetilação superior a 75%. Dessa forma, o valor obtido para o grau de desacetilação está em concordância com a informação fornecida pelo fabricante.

Figura IV-37 – Curva de titulação potenciométrica da quitosana e sua derivada primeira. Volume de equivalência (V_e): 175,60 mL.

Jiang *et al.* (2003) relataram que devido à precipitação da quitosana na faixa neutra de pH, o segundo ponto de inflexão não coincide com o valor encontrado através da curva de titulação, sendo o valor real de NaOH adicionado maior do que o valor mostrado pela curva. Como consequência, a utilização da curva de titulação potenciométrica para determinação do volume de equivalência, V_e , subestima o grau de desacetilação. Segundo esses pesquisadores, a determinação do ponto final de equivalência pode ser feita utilizando-se a função:

$$V = V_e - ((V_0 + V)/C_B) \times ([H^+] - [OH^-]) \quad (\text{eq. 4.4})$$

Onde:

V_0 : Volume de solução de quitosana no início da titulação

V : Volume de NaOH adicionado

C_B : Concentração da solução de NaOH

V_e : Volume de equivalência

O volume de ácido adicionado até o ponto final da titulação (segundo ponto de equivalência), V_e , é encontrado plotando-se a função $f(x) = \left(\frac{V_0+V}{C_B}\right) ([H^+] - [OH^-])$ versus volume de NaOH adicionado, para valores de pH entre 2 e 6. Curva obtida é uma reta, cuja interseção com o eixo x representa o valor de V_e .

Quando essa metodologia de cálculo foi utilizada, obteve-se uma reta com um pobre coeficiente de correlação ($R^2 = 0,896$), conforme pode ser visto na Figura IV-38. A reta obtida subestima ainda mais o valor de V_e ($V_e = 145,30$ mL) e, por isso, o uso dessa metodologia foi descartado.

Figura IV-38 – Titulação potenciométrica - Estimativa do valor de NaOH adicionado no ponto final da titulação da quitosana. Volume de equivalência (V_e): 145,30 mL.

IV.5.2 Determinação da massa molar da quitosana

A Figura IV-39 mostra o gráfico de η_{red} x Concentração de quitosana. A linearização dos pontos deu origem a reta: $\eta_{red} = -0,1744xC + 0,7835$

Onde:

C: concentração de quitosana (mg/L)

η_{red} : viscosidade reduzida (L/mg).

Figura IV-39 – Determinação da viscosidade intrínseca. Gráfico de η_{red} (L/mg) x C (mg/L). Temperatura: 30 °C

O baixo coeficiente de correlação encontrado indica que os dados obtidos apresentam um grande desvio da linearidade ($R^2=0,0567$). Segundo Wang *et al.* (1991) uma baixa correlação dos pontos linearizados sugere que as moléculas presentes na amostra apresentam uma ampla faixa de pesos moleculares. Nesse caso, não é possível determinar o peso molecular médio da quitosana.

IV.6 Membranas de filme fino composto de polissulfona/quitosana

IV.6.1 Efeito dos banhos de coagulação de NaOH e etanol na resistência mecânica das membranas de polissulfona/quitosana

O efeito dos banhos de coagulação a base de NaOH e etanol na resistência mecânica das membranas de polissulfona/quitosana é mostrado na Tabela IV-3.

Tabela IV-3 – Influência do banho de coagulação (NaOH ou etanol) na resistência mecânica do suporte, da membrana de polissulfona e na membrana de filme fino composto de polissulfona/quitosana

Amostra	Tempo de Imersão (h)	Número Corpos de Prova	Tensão @ Força Máx. (Bar)		Deform. Espec. @ Ruptura (%)		Módulo Elastic. (Bar)		Deform. Espec. @ Força Máx. (%)		Tensão @ Ruptura (bar)	
			Média	Desvio Padrão	Média	Desvio Padrão	Média	Desvio Padrão	Média	Desvio Padrão	Média	Desvio Padrão
CU424	-	3	180,70	10,87	28,48	3,45	1917,00	*	28,48	3,43	180,40	10,50
		6	630,90	106,80	15,58	3,25	1889,00	*	15,79	3,36	628,10	105,40
		4	247,70	22,58	17,57	3,72	2195,00	826,20	17,57	3,72	247,70	22,58
		6	257,90	17,87	19,80	2,60	2208,00	1311,00	19,73	2,53	257,90	17,87
CU424 + NaOH (0,5)	3h	4	138,80	14,51	16,78	6,56	1834,00	5,06	16,36	5,91	138,40	14,69
		4	686,10	48,28	75,71	18,63	205,00	*	18,91	3,00	683,10	47,14
CU424 + NaOH (0,25)	3h	4	149,90	7,87	18,74	2,47	1620,00	223,40	18,19	2,56	149,70	8,21
		4	722,30	66,79	19,04	3,34	9260,00	*	19,32	3,12	718,70	69,47
CU424 + NaOH (0,125)	3h	4	162,20	6,56	20,90	2,50	1688,00	710,80	20,42	2,38	157,80	14,58
		4	690,40	27,92	18,72	1,19	8754,00	*	18,93	1,14	686,80	26,76
CU424 + Etanol (100%)	3h	4	529,50	62,31	15,36	1,60	*	*	15,22	2,19	520,40	77,04
		4	694,20	45,34	19,53	4,52	5650,00	1835,00	19,67	4,44	692,60	44,68
CU424 + Etanol (75%)	3h	4	658,30	53,71	16,08	1,89	5882,00	*	16,29	1,82	654,80	54,02
		4	164,50	35,25	11,41	3,18	2255,00	366,00	11,27	3,20	164,00	35,59
		4	243,20	16,59	18,17	0,89	2031,10	1379,00	18,10	0,75	242,50	16,34
CU424 + Etanol (50%)	3h	4	206,70	22,31	16,82	3,79	2549,00	367,60	16,75	3,81	206,70	22,31
		4	644,80	60,93	17,12	2,36	7005,00	2227,00	17,40	2,36	641,40	61,23
CU424 + PSF	-	4	330,40	39,39	12,45	3,35	2429,00	*	12,59	3,12	328,40	41,92
		4	549,30	23,98	18,43	1,17	5050,00	*	18,64	1,26	546,10	25,19
		4	132,00	13,13	22,88	3,09	936,10	303,20	23,09	2,97	131,60	13,34
CU424 + PSF + NaOH (0,5M)	3h	4	228,00	35,20	16,44	5,69	1818,00	1245,00	16,72	5,69	226,70	35,36
CU424 + PSF + NaOH (0,25M)	3h	4	134,50	13,99	21,88	2,82	1245,00	492,90	21,74	2,57	133,40	13,31
CU424 + PSF + NaOH (0,125M)	3h	4	131,10	4,40	26,77	3,90	1090,00	378,40	26,56	4,10	130,90	4,61
CU424 + PSF + Etanol (100%)	3h	3	650,40	22,52	15,21	0,72	4380,00	*	15,40	0,70	648,50	24,31
CU424 + PSF + Etanol (75%)	3h	4	159,70	24,35	26,43	3,08	758,00	807,20	26,71	3,29	159,30	24,13
CU424 + PSF + Etanol (50%)	3h	4	142,10	9,28	22,52	3,43	1056,00	529,10	22,24	3,70	141,70	9,54
CU424 + PSF + QUI (1%) + Etanol (100%)	3h	4	174,10	16,45	19,70	4,31	948,70	517,90	19,84	4,33	173,80	16,52
CU424 + PSF + QUI (1%) + Etanol (75%)	3h	4	151,50	14,79	19,57	3,94	1336,00	289,20	19,71	4,04	151,00	14,83
CU424 + PSF + QUI (1%) + Etanol (50%)	3h	4	147,10	17,19	22,89	3,94	269,50	516,60	23,02	4,10	146,80	16,98
CU424 + PSF + QUI (1%) + NaOH (1M)	24h	4	15,68	15,71	6,63	2,37	114,10	72,69	6,43	2,14	18,44	14,66
CU424 + PSF + QUI (1%) + NaOH (0,5M)	3h	4	127,80	9,77	26,23	3,59	1062,00	437,80	26,02	3,75	127,30	9,76
CU424 + PSF + QUI (1%) + NaOH (0,25M)	3h	4	126,90	13,90	20,13	5,29	1091,00	350,20	20,26	5,38	126,60	13,78
CU424 + PSF + QUI (1%) + NaOH (0,125M)	3h	4	137,20	23,55	17,14	4,25	1821,00	152,00	17,28	4,47	136,80	23,31

Para esses ensaios optou-se por utilizar uma concentração de quitosana de 1%. Os ensaios realizados com os banhos de coagulação visavam verificar se haveria ataque do suporte e da membrana de polissulfona, com perda significativa de resistência mecânica.

A análise dos dados apresentados Tabela IV-4 evidencia ter havido uma grande perda de resistência mecânica da membrana de polissulfona sintetizada sobre o suporte após o banho de coagulação da membrana de polissulfona/quitosana com NaOH 1M, por 24 horas. Após o banho de coagulação, a tensão na ruptura da membrana caiu para 18,44 bar. A membrana ficou visivelmente mais flexível, rasgando facilmente com o manuseio. Como consequência, a utilização dessa solução de NaOH como banho de coagulação para a quitosana foi descartada.

Como forma de tentar reduzir a perda de resistência mecânica, avaliou-se o efeito de soluções menos concentradas de NaOH (0,5M; 0,25M e 0,125M), juntamente com um tempo menor de imersão (3 horas). Essas soluções apresentam pH de 13,7; 13,4; e 13,1; respectivamente. Alternativamente, avaliou-se o efeito do uso de soluções aquosas de etanol (100%; 75%; e 50%), com 3 horas de imersão.

As membranas de polissulfona expostas aos banhos com soluções de NaOH e aos banhos com soluções de etanol apresentaram tensão na ruptura muito semelhantes, a exceção da amostra submetida ao banho com 0,5M de NaOH e ao banho com etanol 100%. Entretanto, esses dois resultados parecem estar mais ligados à variação nas propriedades do suporte, do que ao efeito dos banhos de coagulação. Mais uma vez uma grande variabilidade dos resultados foi encontrada, reforçando a necessidade de cautela na análise dos dados. Para a obtenção de resultados conclusivos, torna-se necessária uma investigação mais detalhada.

IV.6.2 Efeito dos banhos de coagulação de etanol na permeabilidade e na seletividade das membranas de polissulfona/quitosana

A aplicação da camada de quitosana sobre a membrana de polissulfona por si só leva ao aumento da resistência ao fluxo, diminuindo a vazão de permeado. Essa resistência ao fluxo é aumentada ainda mais com a introdução da etapa de secagem da solução polimérica antes de sua imersão no banho de não-solvente. Segundo

Mulder (1996), a secagem do solvente leva à formação de uma membrana homogênea, com uma superfície de separação livre de defeitos. Entretanto, membranas formadas a partir desse processo são altamente densas e um dos desafios associados ao uso dessa técnica é a obtenção de uma subcamada que ofereça uma baixa resistência ao fluxo.

A literatura (MATSUYAMA *et al.*, 1999) mostra que membranas assimétricas de quitosana, com uma camada de separação mais densa, são obtidas quando soluções de NaOH são utilizadas como banho de coagulação. Ao contrário, uma estrutura mais porosa é formada a partir da utilização de banhos de coagulação com etanol. A explicação para essa diferença na estrutura das membranas está na velocidade da difusão do agente coagulante para dentro do filme polimérico. Quando a difusão do não-solvente é muito rápida, como no caso do etanol, a concentração de quitosana em ambos os lados da membrana se torna bastante baixa. Nesse caso, uma estrutura porosa é formada em toda a extensão da membrana. Deve-se salientar que a taxa de difusão está relacionada com propriedades termodinâmicas como diferença de potencial químico, assim como com propriedades cinéticas, como o coeficiente de difusão.

Embora a utilização de banhos de coagulação com etanol tenda a aumentar a permeabilidade da membrana, sua utilização leva à formação de membranas menos seletivas do que os banhos de NaOH.

Como o pH das soluções de NaOH testadas ainda permanece acima dos valores estipulados pelo fabricante como seguros para a polissulfona, e como não foi encontrada na literatura nenhuma indicação de que o etanol ataque a polissulfona e os suportes a base de poliéster, optou-se por utilizar o etanol como banho de coagulação.

Conforme mencionado anteriormente, a quitosana é solúvel em soluções ligeiramente ácidas. A presença da hidroxila confere ao etanol um caráter ácido. Numa tentativa de minimizar a acidez do banho de coagulação, optou-se por utilizar uma solução aquosa com 0,75% em peso de etanol como banho de coagulação. Nesse caso, passou-se a trabalhar com um sistema quaternário composto por dois não-solventes (etanol e água), um polímero (quitosana), e um solvente (ácido clorídrico).

Kools (1998) estudou o comportamento de um sistema quaternário composto pelos não-solventes água e propanol, o solvente NMP, e o polímero polissulfona. Nesse

estudo, o efeito da introdução de um segundo não-solvente foi avaliado através de simulação matemática e MEV, mantendo-se todas as demais variáveis constantes. Para esse sistema, quando apenas água, que apresenta uma fraca interação com o polímero, foi utilizada como não-solvente, tinha-se a formação de uma membrana com uma estrutura assimétrica com uma fina e densa camada de separação. Ao contrário, quando apenas propanol, que interage fortemente com o polímero, era usado como não-solvente, obtinha-se uma estrutura altamente porosa. Quando os dois não-solventes eram utilizados, tinham-se estruturas intermediárias, com graus de porosidade que variavam em função da composição do banho de coagulação.

Embora não tenha sido encontrado na literatura nenhum trabalho onde a água tenha sido usada como banho de coagulação para a quitosana, tendo como base o trabalho desenvolvido por Kools (1998), esperava-se que com a utilização de uma mistura com 0,75% etanol e 0,25% de água, uma membrana com maior permeabilidade, mas com um menor prejuízo para a seletividade da membrana seria obtida.

Membranas de polissulfona/quitosana foram então sintetizadas usando banhos de coagulação com as seguintes composições: 100% etanol; 75% etanol e 25% água; 50% etanol e 50% água.

A membrana sintetizada usando banho de 100% de etanol apresentou uma superfície semelhante a uma “casca de laranja”. Os poros presentes na superfície da membrana puderam ser vistos a olho nu, quando a membrana foi colocada contra a luz. Devido à elevada porosidade da camada de separação da membrana, os dados de permeabilidade e seletividade não foram levantados.

As membranas sintetizadas usando banhos de coagulação com 75% e 50% de etanol apresentaram uma superfície lisa, sem poros visíveis a olho nu, indicando que a presença da água no banho de coagulação leva à formação de membranas menos porosas. A permeabilidade das membranas sintetizadas com esses dois banhos foi avaliada e os resultados encontram-se na Figura IV-40. Conforme pode ser visto nessa figura, a membrana sintetizada em banho de coagulação composto de 50% etanol apresentou melhor permeabilidade que a membrana sintetizada em banho de coagulação composto de 75% etanol. Na pressão de 7,84 bar, a alta permeabilidade da membrana sintetizada com 50% de etanol parece estar relacionada com um rompimento da camada de separação. Com base nos resultados de Kools (1998), esperava-se encontrar uma menor permeabilidade para a membrana sintetizada no

banho de etanol com menor concentração. Essa diferença encontrada pode estar relacionada com a permeabilidade das membranas de polissulfona usadas como base para recobrimento com quitosana. Uma vez que não se tinha controle da temperatura e da umidade do ambiente onde as membranas eram sintetizadas, não é possível afirmar que essas membranas possuíam a mesma permeabilidade inicial.

Figura IV-40 – Influência da concentração de etanol no banho de coagulação na permeabilidade da membrana de filme fino composto de quitosana. Concentração de quitosana: 0,5%; temperatura de síntese: 25°C.

A influência da concentração de etanol na seletividade das membranas é mostrada na Figura IV-41. Pode-se observar que concentrações de 50% de etanol levaram a rejeições em torno de 10% para MgSO_4 e de rejeições entre 10 e 12% para NaCl . Já a concentração de 75% de etanol resultou em rejeições entre 21 e 25% para MgSO_4 e entre 5 e 8% para NaCl . Caso a suposição de que a membrana sintetizada em banho de etanol 50% seja verdadeira, tanto os dados de permeabilidade, quanto de seletividade não são representativos. Dessa forma, esses resultados devem ser avaliados com cautela.

(a)

(b)

Figura IV-41 - Influência da concentração de etanol no banho de coagulação na seletividade da membrana de filme fino composto de quitosana: (a) solução salina de MgSO_4 com concentração de 1g/L; (b) solução salina de NaCl com concentração de 2g/L. Concentração de quitosana: 0,5%; temperatura de síntese: 25°C.

Xu *et al.* (2011) estudaram a rejeição de íons mono e divalentes de membranas de filme fino composto de osmose reversa de poliamida e quitosana. Nesse estudo membranas comerciais de ultrafiltração de poliamida foram recobertas com uma fina camada de quitosana. Após a deposição da camada de quitosana, as membranas foram lavadas abundantemente com água desmineralizada, não tendo sido usado banho de coagulação. Os autores observaram rejeições de 99,8% para MgCl_2 , 98,5% para Na_2SO_4 , e 95,4% para NaCl , para pressões operacionais de 0,8 MPa (8,0 bar).

As baixas seletividades encontradas para as membranas de filme fino composto de polissulfona/quitosana parecem estar intimamente ligadas ao banho de coagulação com etanol, estando em concordância com os resultados encontrados por Matsuyama *et al.* (1999); Kools (1998) e Xu *et al.* (2011).

Como as membranas sintetizadas a partir de banho de coagulação com 75% de etanol apresentaram uma melhor reprodutibilidade em termos de permeabilidade, esse banho foi selecionado para ser utilizado nas etapas posteriores. Entretanto, para se ter informações mais confiáveis a respeito da influência da concentração de etanol na permeabilidade e na seletividade das membranas de filme fino composto, são necessários ensaios adicionais, onde membranas de polissulfona, com superfícies comprovadamente livres de defeitos, devem ser usadas como base para recobrimento com quitosana.

IV.6.3 Efeito da concentração de quitosana e de glutaraldeído na resistência mecânica da membrana de quitosana

Em membranas de filme fino composto a resistência mecânica da membrana advém do suporte (não-tecido) e da membrana de ultrafiltração. Como consequência, a introdução de uma fina camada de quitosana sobre a membrana de polissulfona, e sua reticulação com glutaraldeído, não alteram a resistência mecânica das membranas de tal modo que essas alterações possam ser identificadas nos ensaios de resistência mecânica. Como o método utilizado em etapas anteriores não se mostrou apropriado para análise das membranas devido à grande variabilidade da

resistência mecânica dos suportes quando se trabalha com amostras muito pequenas, ensaios para verificação da influência da concentração de quitosana e da introdução de glutaraldeído na solução polimérica na resistência mecânica da membrana de polissulfona/quitosana não foram realizados.

IV.7 Avaliação do efeito da concentração de quitosana e da reticulação da quitosana com glutaraldeído na permeabilidade e na seletividade das membranas

A Figura IV-42 mostra o efeito da concentração de quitosana na permeabilidade da membrana de filme fino composto. Embora o aumento da concentração polimérica na solução polimérica comprovadamente leve à formação de membranas menos porosas, nos ensaios realizados o aumento na concentração de quitosana levou a um aumento da permeabilidade da membrana. Provavelmente, esse aumento se deve à variabilidade da permeabilidade da membrana de base de polissulfona. Observa-se que as curvas obtidas para as três concentrações de quitosana seguem um mesmo padrão de comportamento e que os valores de fluxo apresentados pelas três membranas são próximos.

A Figura IV-43 mostra o efeito da concentração de quitosana na seletividade das membranas de filme fino composto com e sem reticulação com glutaraldeído, sintetizadas a partir de soluções de quitosana com concentrações de 0,5% em peso. Não foi encontrada nenhuma correlação entre a concentração de quitosana e rejeição dos sais MgSO_4 e NaCl nas condições estudadas. Dessa forma, os resultados apresentados não são conclusivos, sendo necessários mais ensaios para se ter dados mais precisos e mais confiáveis.

Figura IV-42 – Efeito da concentração de quitosana na permeabilidade da membrana. Banho de coagulação: solução aquosa de etanol 75%. Temperatura de síntese: 25°C.

Uma vez que comprovadamente membranas sintetizadas a partir de solução soluções poliméricas menos concentradas levam à formação de membranas menos porosas, ou seja, mais permeáveis, as membranas sintetizadas com 0,5% de quitosana passaram a ser utilizadas como base para os demais ensaios. Para verificar a reprodutibilidade dos resultados de permeabilidade encontrados para a membrana sintetizada a partir de uma solução com 0,5% de quitosana, outras membranas foram sintetizadas nas mesmas condições. As membranas testadas apresentaram boa reprodutibilidade em termos de permeabilidade, conforme pode ser visto na Figura IV-44 (a).

(a)

(b)

Figura IV-43 - Efeito da concentração de quitosana na permeabilidade da membrana: (a) Solução aquosa de MgSO_4 (1,0 g/L); (b) Solução aquosa de NaCl (2,0 g/L). Banho de coagulação: solução aquosa de etanol 0,75%; Temperatura de síntese: 25°C.

A Figura IV-44 mostra o efeito da reticulação da camada de quitosana com glutaraldeído na permeabilidade da membrana de filme fino composto. Nessas figuras são mostradas as permeabilidades das membranas para água

desmineralizada, e soluções aquosas de MgSO_4 (1,0 g/L) e NaCl (2,0 g/L). Para facilitar a visualização desses resultados, a Figura IV-45 mostra uma comparação entre a permeabilidade dessas membranas com relação à água desmineralizada.

Pode-se observar que a membrana reticulada com 3% de glutaraldeído apresentou permeabilidade bem maior que as demais. Essa permeabilidade elevada parece estar relacionada com algum pequeno defeito de superfície. As curvas de fluxo das outras três membranas indicam que o aumento da concentração de glutaraldeído na solução de quitosana leva à diminuição da permeabilidade da membrana. Essa redução na permeabilidade com o aumento da concentração de glutaraldeído está em concordância com os resultados encontrados por Huang, *et al.* (1999); Beppu *et al.* (1999); Musalle *et al.* (1999); e Mello *et al.* (2006). Tal fato foi atribuído por Huang *et al.* (1999) a uma maior compactação da estrutura da membrana, que leva a uma diminuição da mobilidade das cadeias poliméricas e a um decréscimo do volume livre na membrana.

Segundo a classificação das membranas proposta por Mulder e apresentada na Tabela II-1, as membranas de filme fino composto apresentadas na Figura IV-45 devem ser classificadas como membranas de nanofiltração. Entretanto, para se ter uma classificação mais correta dessas membranas é necessária a avaliação de seus pesos moleculares de corte. Entretanto, estes ensaios não foram realizados neste trabalho.

A Figura IV-46 mostra o efeito da concentração de glutaraldeído na seletividade das membranas com relação aos sais MgSO_4 e NaCl . Embora a membrana reticulada com 1% de glutaraldeído não tenha apresentado grandes diferenças em relação à rejeição de MgSO_4 , em relação à membrana sem reticulação, concentrações maiores do agente reticulante parecem levar à uma diminuição na rejeição dos íons divalentes. Entretanto, nenhuma relação pôde ser observada em relação ao efeito da concentração de glutaraldeído na rejeição de NaCl .

Deve-se ressaltar que o aumento da rejeição de íons observado para pressões mais elevadas pode estar associado à compactação dos poros das membranas.

(a)

(b)

(c)

(d)

Figura IV-44 – Efeito da concentração de glutaraldeído na permeabilidade das membranas: (a) Membrana PSF (15%)/QUI (0,5%); (b) Membrana PSF (15%)/QUI (0,5%)/GLU (1%); (c) Membrana PSF (15%)/QUI (0,5%)/GLU (3%); (d) Membrana PSF (15%)/QUI (0,5%)/GLU (5%). Banho de coagulação: solução aquosa de etanol 0,75%; Temperatura de síntese: 25°C.

Figura IV-45 – Efeito da reticulação com glutaraldeído na permeabilidade da membrana de polissulfona/quitosana. Concentração de quitosana: 0,5%; Banho de coagulação: solução aquosa de etanol 0,75%; Temperatura de síntese: 25°C.

Para todas as membranas avaliadas, a rejeição das membranas não ultrapassa 25% para a solução de MgSO_4 e 12% para a solução de NaCl . Mulder (1996) relata que membranas comerciais de nanofiltração apresentam rejeições superiores a 90% para íons divalentes como Mg^{2+} e SO_4^{2-} , e inferiores a 50% para íons monovalentes com o Na^+ e Cl^- . Dessa forma, pode-se afirmar que as membranas avaliadas apresentam seletividade muito baixa se comparadas com as membranas comerciais de nanofiltração.

Nenhuma informação foi obtida na literatura com relação ao efeito da concentração de glutaraldeído na seletividade da membrana de quitosana.

IV.8 Avaliação do efeito da concentração de glutaraldeído no grau de hidrofiliicidade da membrana - Análise de ângulo de contato

A Tabela IV-4 mostra os resultados dos ângulos de contato obtidos para as membranas de polissulfona, e de polissulfona/quitosana, com e sem reticulação.

(a)

(b)

Figura IV-46 - Efeito da reticulação com glutaraldeído na seletividade da membrana de polissulfona/quitosana: (a) Solução aquosa de $MgSO_4$ (1,0 g/L); (b) Solução aquosa de $NaCl$ (2,0 g/L). Concentração de quitosana: 0,5%; Banho de coagulação: solução aquosa de etanol 0,75%; Temperatura de síntese: 25°C.

O valor encontrado para o ângulo de contato da membrana de polissulfona/quitosana sem reticulação foi de 76,9°. Como a quitosana é hidrofílica e a polissulfona hidrofóbica, esperava-se encontrar um ângulo de contato para a

quitosana bem inferior ao da polissulfona, o que não ocorreu. Entretanto, o valor encontrado para a quitosana é bastante semelhante ao valor encontrado por Padaki *et al.* (2011). Esses pesquisadores avaliaram o ângulo de contato da membrana de filme fino composto de nanofiltração de polipropileno e quitosana, tendo sido encontrado um valor de 77,7°.

Tabela IV-4 – Ângulos de contato para as membranas de polissulfona e polissulfona/quitosana, com e sem reticulação.

Amostra	PSF/QUI (0,5%)	PSF/QUI (0,5%)/ GLU (1%)	PSF/QUI (0,5%)/ GLU (3%)	PSF/QUI (0,5%)/ GLU (5%)	PSF
1	83,4	71,3	73,5	78,0	76,0
2	71,9	60,1	87,0	71,0	76,6
3	75,1	66,3	80,5	75,6	62,2
4	69,3	82,5	67,6	67,3	70,3
5	77,0	73,1	61,9	61,7	84,9
6	78,5	63,4	64,3	67,2	-
7	83,4	58,0	72,8	62,1	-
8	-	-	80,7	59,7	-
Média	76,9	67,8	73,5	67,8	74,0
Desvio Padrão	5,4	8,5	8,8	6,7	8,4

Para verificar se as médias obtidas para os ângulos de contato das membranas com e sem reticulação eram diferentes, a membrana de polissulfona/quitosana (0,5%), sem reticulação, foi tomada como referência para a análise estatística. As variâncias foram analisadas através do Teste F ao nível de 2,5%, tendo sido verificado que essas não divergiam significativamente. Aplicou-se então o teste t de Student, considerando o teste bicaudal. Com 95% de certeza ($\alpha = 0,025$), pode-se afirmar que apenas a membrana de polissulfona/quitosana, reticulada com 5% de glutaraldeído, apresentou ângulo de contato diferente. Para essa membrana, a introdução do glutaraldeído levou à diminuição do ângulo de contato em relação à membrana de polissulfona/quitosana.

A avaliação em microscópio ótico das amostras mostrou que a superfície das membranas era altamente irregular, embora essas tenham sido sintetizadas sobre o suporte inerte. A presença de irregularidades na superfície das membranas e a

presença de sombras tornam as medições do ângulo de contato imprecisas. Dessa forma, os valores de ângulo de contato obtidos devem ser olhados com cautela.

IV.9 Análises de microscopia eletrônica de varredura das membranas de filme fino composto de polissulfona/quitosana

A Figura IV-47 mostra a camada de quitosana aplicada sobre a membrana de polissulfona. A imagem foi obtida através de MEV com aproximação de 200.000 vezes. Não foi possível usar aproximações superiores devido aos danos causados à membrana.

A solução de quitosana, com 0,5% de polímero, foi espalhada com 100 μm de espessura. Na imagem é possível observar uma fina e densa camada de quitosana, com uma espessura da ordem de 0,11 μm , sobre a membrana de polissulfona.

Deve-se ressaltar que o valor da espessura da camada de quitosana é apenas indicativo, uma vez que não é possível distinguir com precisão o início da camada de quitosana e a superfície da membrana de polissulfona. Adicionalmente, a medição foi feita em apenas um ponto de uma membrana.

Figura IV-47 – Micrografia da seção transversal da membrana de filme fino composto de polissulfona/quitosana. Detalhe da camada de quitosana. Membrana de polissulfona: Concentração de polissulfona 15%; Temperatura de síntese 25°C; Espessura do espalhamento 100 μm . Membrana de quitosana: Concentração de quitosana 0,5%; Secagem: 40°C por 1 hora; Banho de coagulação: Solução aquosa de etanol 75% por 3 horas. Escala 400 nm.

IV.10 Avaliação das características de superfície das membranas de filme fino composto de polissulfona/quitosana através da microscopia de força atômica

As características da superfície da camada de quitosana aplicada sobre a membrana de polissulfona foram avaliadas através de microscopia de força atômica.

Imagens da superfície da membrana são mostradas na Figura IV-48 e na Figura IV-49.

Na Figura IV-48 pode-se observar as partículas de quitosana depositadas sobre a superfície da membrana de polissulfona. O perfil topográfico da superfície da camada de quitosana na linha traçada ao longo da imagem, e a medida do diâmetro de uma depressão indicada na imagem (135 nm), são mostrados na parte inferior da figura. Como as bordas dos poros não são facilmente identificáveis, as medições de diâmetro de poros realizadas são bastante imprecisas.

A Figura IV-49 mostra imagens tridimensionais da superfície de duas amostras da membrana de polissulfona/quitosana. A rugosidade da superfície da membrana foi avaliada em 4,4 nm utilizando uma amostra com dimensões de 2 μm x 2 μm . Mais uma vez ressalta-se que o valor obtido é apenas indicativo, uma vez que a área avaliada é muito pequena para obtenção de valores representativos.

As membranas utilizadas nesse estudo foram sintetizadas sem o suporte de poliéster. Após a aplicação da camada de quitosana observou-se um enrugamento da membrana, conforme pode ser visto na Figura IV-50. Embora as amostras analisadas por MFA tenham sido cuidadosamente selecionadas, tendo sido utilizadas amostras de regiões planas da membrana, esse enrugamento pode ter influenciado nos valores de rugosidade encontrados.

Figura IV-48 – MFA - Micrografia da superfície da camada de quitosana espalhada sobre a membrana de polissulfona. Camada de quitosana: Concentração de quitosana 0,5%; Secagem: 40°C por 1 hora; Banho de coagulação: Solução aquosa de etanol 75% por 3 horas.

Figura IV-49 - Imagens tridimensionais da superfície da membrana de polissulfona/quitosana. Camada de quitosana: Concentração de quitosana 0,5%; Secagem: 40°C por 1 hora; Banho de coagulação: Solução aquosa de etanol 75% por 3 horas.

Figura IV-50 – Fotografia da membrana de polissulfona/quitosana – Detalhes do enrugamento da membrana após a aplicação da camada de quitosana

IV.11 Avaliação da influência da reticulação da camada de quitosana com glutaraldeído nas características da superfície das membranas de filme fino composto de polissulfona/quitosana.

As características da superfície da camada de quitosana reticulada com 1%; 3%; e 5% foram avaliadas através de microscopia eletrônica de varredura e de microscopia de força atômica.

IV.11.1 Avaliação da estrutura das membranas de polissulfona/quitosana reticuladas com glutaraldeído através de MEV

A Figura IV-51 mostra imagens de topo das membranas de polissulfona/quitosana com e sem reticulação. As imagens sugerem que a introdução do glutaraldeído como agente de reticulação na solução de quitosana levou à formação de membranas com superfícies mais lisas e mais compactas.

IV.11.2 Avaliação da estrutura das membranas de polissulfona/quitosana reticuladas com glutaraldeído através de MFA

Imagens da superfície da membrana são mostradas nas Figuras IV-52 a IV-54, respectivamente. Imagens tridimensionais dessas membranas são mostradas na Figuras IV-55.

Figura IV-51 – MEV – Imagens de topo das membranas de polissulfona/quitosana com e sem reticulação: (a) PSF/QUI; (b) PSF/QUI/GLU (1%); (c) PSF/QUI/GLU (3%); (d) PSF/QUI/GLU (5%). Camada de quitosana: concentração de polimérica 0,5% em peso; secagem: 40°C por 1 hora. Banho de coagulação: solução aquosa de etanol 75%, em peso, por 3 horas. Escala: 500 nm.

IV.11.3 Avaliação da estrutura das membranas de polissulfona/quitosana reticuladas com glutaraldeído através de MFA

Imagens da superfície da membrana são mostradas nas Figuras IV-52 a IV-54, respectivamente. Imagens tridimensionais dessas membranas são mostradas na Figuras IV-55.

As imagens sugerem que o aumento da concentração de glutaraldeído levou à diminuição da rugosidade da membrana, estando concordância com os resultados obtidos através do MEV. Os valores de rugosidade das membranas de polissulfona/quitosana obtidos através de análises de amostras com dimensões de $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$ foram de 22,6 nm; 8,8 nm; e 5,5 nm para as membranas reticuladas com 1%; 3% e 5% de glutaraldeído, respectivamente. Superfícies mais lisas tendem a “molhar” com mais facilidade, sendo, portanto, mais hidrofílicas e, como consequência, menos propensas ao “fouling”. As rugosidades encontradas para essas membranas são maiores do que a encontrada para a quitosana (4,4 nm). Entretanto a Figura IV-51 mostra a superfície da membrana de quitosana bem mais rugosa do que a superfície das demais membranas. Essa discrepância nos resultados pode estar relacionada com o pequeno tamanho das amostras analisadas nas análises de MFA. Para se ter dados mais representativos, essa avaliação deve ser feita com base em maiores áreas.

Figura IV-52 - MFA – Micrografia da superfície da camada de quitosana reticulada com glutaraldeído 1% espalhada sobre a membrana de polissulfona. Camada de quitosana: concentração de polimérica 0,5% em peso; secagem: 40°C por 1 hora. Banho de coagulação: solução aquosa de etanol 75%, em peso, por 3 horas.

Figura IV-53 - MFA – Micrografia da superfície da camada de quitosana reticulada com glutaraldeído 3% espalhada sobre a membrana de polissulfona. Camada de quitosana: concentração de polimérica 0,5% em peso; secagem: 40°C por 1 hora. Banho de coagulação: solução aquosa de etanol 75%, em peso, por 3 horas.

Figura IV-54- Micrografia da superfície da camada de quitosana reticulada com glutaraldeído 5% espalhada sobre a membrana de polissulfona. Camada de quitosana: concentração de polimérica 0,5% em peso; secagem: 40°C por 1 hora. Banho de coagulação: solução aquosa de etanol 75%, em peso, por 3 horas.

(a)

(b)

(c)

Figura IV-55 – Imagens tridimensionais da superfície da camada de quitosana reticulada com glutaraldeído: (a) Glutaraldeído 1%; (b) Glutaraldeído 3%; e (c) Glutaraldeído (5%). Camada de quitosana: concentração polimérica 0,5% em peso; secagem: 40°C por 1 hora. Banho de coagulação: solução aquosa de etanol 75%, em peso, por 3 horas.

IV.12 Avaliação da degradabilidade das membranas de polissulfona/quitosana, com e sem reticulação, em meio ácido

A Figura IV-56 mostra imagens da superfície das membranas de polissulfona/quitosana, com e sem reticulação, após a imersão por 3 horas em solução de HCl com pH 2.

Embora nenhuma modificação tenha sido verificada através da observação a olho nu e através da medição de perda de massa, comparando-se as imagens mostradas nas Figuras IV-51 e IV-56, observa-se um aumento no tamanho dos poros da membrana de polissulfona/quitosana, indicando que houve a dissolução da membrana de polissulfona/quitosana, sem reticulação, após a imersão no meio ácido. Como a quitosana é solúvel em ácido clorídrico, essa dissolução já era esperada.

Após a introdução do glutaraldeído, parece ter havido um aumento da estabilidade química, tornando a membrana menos susceptível ao ataque ácido. A superfície da membrana reticulada com 3% de glutaraldeído aparentemente não foi afetada pelo HCl. A membrana reticulada com 1% apresentou aumento dos poros após o ataque ácido, em relação à membrana antes da imersão em HCl. Já na membrana reticulada com 5% de glutaraldeído, os poros na superfície aumentaram mais que na membrana com 1% de glutaraldeído, sugerindo uma maior susceptibilidade da membrana ao ataque ácido.

Embora não tenham sido realizados ensaios de permeabilidade com as membranas após a imersão em ácido clorídrico, essa informação é de extrema importância para se ter uma confirmação dos resultados obtidos através do MEV.

Figura IV-56 - MEV – Imagens de topo das membranas de polissulfona/quitosana com e sem reticulação após imersão em solução de HCl com pH 2: (a) PSF/QUI; (b) PSF/QUI/GLU (1%); (c) PSF/QUI/GLU (3%); (d) PSF/QUI/GLU (5%). Camada de quitosana: concentração de polimérica 0,5% em peso; secagem: 40°C por 1 hora. Banho de coagulação: solução aquosa de etanol 75%, em peso, por 3 horas. Escala: 400nm.

IV.13 Ensaios de toxicidade

IV.13.1 Avaliação da toxicidade aguda das membranas de polissulfona/quitosana

A Tabela IV-5 mostra os resultados dos ensaios de toxicidade aguda realizados com as membranas de polissulfona/quitosana com e sem reticulação com glutaraldeído. O pH do ensaio foi monitorado tendo permanecido em 7,85.

Pode-se observar que nas condições utilizadas nos ensaios, todas as amostras testadas apresentaram taxa de imobilidade menor ou igual a 10%, não apresentando, dessa forma, toxicidade aguda. Pode-se concluir a partir dos resultados obtidos que a utilização do glutaraldeído não aumenta a toxicidade da membrana. Ao contrário, os resultados sugerem que o aumento da concentração de glutaraldeído leva à diminuição da taxa de imobilidade dos organismos. Essa diminuição parece estar relacionada com estabilização química da quitosana após a introdução do glutaraldeído.

Tabela IV-5 – Avaliação da toxicidade aguda das membranas de polissulfona/quitosana reticuladas com glutaraldeído com a *Daphnia similis*

Amostra	Tempo de Exposição	Réplicas				Total	Imóveis
		1	2	3	4		
Controle	24 h	0	0	0	0	20	0
	48 h	0	0	0	0		
QUI 1%	24 h	1	0	0	0	20	2
	48 h	0	0	1	0		
QUI 1% GLU 1%	24 h	1	0	0	0	20	1
	48 h	0	0	0	0		
Controle	24 h	0	0	0	0	20	0
	48 h	0	0	0	0		
QUI 1% GLU 3%	24 h	0	0	0	0	20	1
	48 h	0	0	0	1		
QUI 1% GLU 5%	24 h	0	0	0	0	21	0
	48 h	0	0	0	0		

IV.13.2 Avaliação da toxicidade crônica das membranas de polissulfona/quitosana

Os resultados dos ensaios realizados com o microcrustáceo *Ceriodaphnia dubia*, para avaliação da toxicidade crônica da água que permaneceu em contato com as membranas, encontram-se listados nas Tabelas IV-6 e IV-7. Nessas tabelas é mostrado o número de filhotes por organismo para cada uma das réplicas. Devido a um problema ocorrido com o conjunto controle durante o ensaio com a membrana de polissulfona/quitosana reticulada com 1% de glutaraldeído, os resultados do segundo conjunto controle foram utilizados para avaliação dos dados.

A análise estatística dos dados foi feita em duas etapas: teste F para análises das variâncias, seguido de teste T de Student para análise da igualdade das médias.

Para todas as amostras avaliadas, o teste F, ao nível de 2,5%, mostrou que as variâncias da taxa de natalidade do conjunto controle e do conjunto de réplicas realizadas com a amostra não divergiam significativamente. Considerando-se o teste como bicaudal; variâncias iguais; e 95% de confiança, utilizou-se o teste T para verificar se houve influência das amostras de água na reprodução do organismo. Para todos os casos, o teste T mostrou, com 95% de certeza ($\alpha = 0,025$), que não houve influência das amostras de água testadas na taxa de natalidade da *C. dubia*. Esse resultado indica que nas condições estudadas, as amostras de água que permaneceram em contato com a membrana de polissulfona/quitosana, com e sem reticulação, não possuem toxicidade crônica em relação ao microcrustáceo *C. dubia*. Entretanto, parece haver uma tendência de diminuição no número de neonatos com o aumento da concentração de glutaraldeído na membrana.

Tabela IV-6 – Avaliação da toxicidade crônica da membrana de polissulfona/quitosana com a *Ceriodaphnia dubia*

Amostra	Dia da leitura	Réplicas										Total de jovens	Total de adultas vivas	Total de Jovens/Adulta
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10			
Controle	1ª 3/out	0	0	1	0	0	0	0	5	7	0	200	10	20
	2ª 5/out	6	12	11	16	10	10	10	8	7	9			
	3ª 7/out	12	2	9	9	6	10	8	10	12	10			
QUI 1%	1ª 3/out	4	0	4	5	3	0	4	2	3	5	229	10	22,9
	2ª 5/out	5	14	5	6	7	14	8	3	8	9			
	3ª 7/out	12	12	8	11	18	9	18	4	17	11			

Tabela IV-7 - Avaliação da toxicidade crônica das membranas de polissulfona/quitosana reticuladas com glutaraldeído com a *Ceriodaphnia dubia*

Amostra	Dia da leitura	Réplicas										Total de jovens	Total de adultas vivas	Total de Jovens/Adulta
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10			
Controle	1ª 19/set	0	0	0	0	0	5	1	3	0	0	196	9	21,8
	2ª 21/set	7	6	7	10	7	10	12	5	0	11			
	3ª 23/set	12	12	11	9	8	21	9	21	0	9			
QUI 1% GLU 1%	1ª 12/set	5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	212	10	21,2
	2ª 14/set	6	6	5	8	8	12	5	6	3	8			
	3ª 16/set	20	18	18	12	16	6	14	15	14	7			
QUI 1% GLU 3%	1ª 19/set	0	0	0	1	0	2	1	1	0	0	166	9	18,4
	2ª 21/set	7	4	7	6	3	10	5	14	0	11			
	3ª 23/set	7	15	5	14	3	10	19	8	0	13			
QUI 1% GLU 5%	1ª 19/set	0	0	0	0	0	4	0	0	0	0	140	9	15,6
	2ª 21/set	9	5	6	4	4	14	3	10	0	5			
	3ª 23/set	0	9	10	5	9	0	16	10	0	17			

V. CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS

A análise dos resultados obtidos levou às conclusões e considerações listadas a seguir:

- o aumento da concentração de polissulfona leva à formação de membranas de ultrafiltração menos porosas e com menos macroporos nas condições avaliadas (15%; 20% e 25% de polissulfona em peso).
- o efeito da temperatura na morfologia das membranas de polissulfona parece não ser tão marcante quanto o efeito da concentração da solução polimérica. As imagens da microscopia eletrônica de varredura sugerem que, para as temperaturas avaliadas (25°C; 37,5°C; e 50°C) a elevação da temperatura leva à formação de membranas mais porosas e com macroporos maiores, mas em menor número. A temperatura do banho de coagulação parece ter um efeito ligeiramente maior sobre a formação de macroporos do que a temperatura da solução polimérica.
- as baixas resistências hidráulicas oferecidas pelos suportes CU414 e CU424, se comparadas às resistências oferecidas pelas membranas, juntamente com a não interferência desses suportes na camada de separação, confirmam sua adequação para utilização como suporte inerte na fabricação de membranas. Entretanto, para síntese de membranas nas condições especificadas nesse estudo recomenda-se a utilização de suportes menos porosos.
- o controle da umidade do ar é de extrema importância para ser uma maior reprodutibilidade das características das membranas. O aumento da umidade do ar levou ao aumento da permeabilidade das membranas de polissulfona. A troca do solvente pelo não-solvente presente no ar, na fase vapor, leva ao aumento da concentração de polissulfona no filme polimérico, fazendo com que a membrana se solidifique mais rapidamente quando imersa no banho de coagulação. Como consequência, tem-se a formação de membranas com estruturas mais abertas.
- a aplicação da camada de PVA reticulada com solução de glutaraldeído em acetona, conforme sugerido por Huang *et al.* (1999), levou a uma redução significativa da permeabilidade da membrana. Essa perda ficou em torno de 77% para pressão de operação de 4 bar, tendo aumentado para 94% para a pressão

de 6 bar e 97% para pressão de 8 bar. Essa perda ocorreu devido à reação da acetona com a polissulfona e com o suporte de poliéster. Sugere-se a avaliação de outras técnicas, como a polimerização por plasma, para a reticulação dos polímeros polissulfona e quitosana.

- o uso de NMP no suporte embora tenha evitado a percolação excessiva de solução polimérica, altera a estrutura da membrana, levando à formação de membranas densas. As membranas formadas se descolaram do suporte, sugerindo não ter havido a ancoragem adequada da membrana no suporte.
- o banho de coagulação para a membrana de quitosana com solução de NaOH 1M, por 24 horas, atacou o suporte de poliéster e a membrana de polissulfona, levando à uma perda significativa de resistência mecânica.
- os banhos de coagulação compostos de soluções aquosas de etanol (concentrações de 100%; 75% e 50% em peso), e de soluções aquosas de NaOH (concentrações de 0,5M; 0,25M; e 0,125M) parecem afetar a resistência final das membranas de forma semelhante.
- banhos de coagulação compostos de 100% de etanol levaram à formação de uma camada de quitosana altamente porosa. A introdução da água como segundo não-solvente, diminuindo a concentração de etanol nos banhos de coagulação, levou à formação de superfícies menos porosas. Entretanto, não foi observada uma melhora significativa na permeabilidade da membrana.
- não foi possível avaliar o efeito da concentração de quitosana na permeabilidade e na seletividade da membrana de filme fino composto.
- o aumento da concentração de glutaraldeído na solução de quitosana levou à diminuição da permeabilidade das membranas. Essa diminuição foi atribuída à compactação da estrutura da membrana, que leva a uma diminuição da mobilidade das cadeias poliméricas e a um decréscimo do volume livre na membrana.
- concentrações maiores do agente reticulante parecem levar à uma diminuição na rejeição dos íons divalentes (Mg^{2+} e SO_4^{2-}). Nenhuma relação pôde ser observada em relação ao efeito da concentração de glutaraldeído na rejeição de íons monovalentes (Na^+ e Cl^-).
- a introdução do glutaraldeído na solução de quitosana, como agente de reticulação, não levou a uma melhora significativa na seletividade das

membranas. Para todas as membranas avaliadas, a rejeição das membranas não ultrapassou 25% para a solução de MgSO_4 e 12% para a solução de NaCl . Essas rejeições são muito inferiores às relatadas por Mulder (1996) para membranas comerciais de nanofiltração ($> 90\%$ para íons divalentes como Mg^{2+} e SO_4^{2-} , e $< 50\%$ para íons monovalentes com o Na^+ e Cl^-).

- Não foi possível avaliar o efeito da concentração de glutaraldeído no ângulo de contato das membranas. Entretanto, as análises sugerem ter havido uma redução no ângulo de contato das membranas com a introdução de 5% em peso de glutaraldeído na solução de quitosana.
- a análise da superfície das membranas através de MFA sugere que o aumento da concentração de glutaraldeído na solução de quitosana leva à formação de membranas menos rugosas.
- Análises de MEV mostraram que houve aumento do tamanho dos poros da camada de quitosana após a imersão da membrana de polissulfona/quitosana em solução de HCl , pH 2. A introdução do glutaraldeído parece ter estabilizado a membrana, tornando-a menos susceptível ao ataque ácido. A superfície da membrana reticulada com 3% de glutaraldeído parece não ter sido afetada pelo HCl . As membranas reticuladas com 1% e 5% apresentaram aumento do tamanho de seus poros após o ataque ácido, sugerindo uma maior susceptibilidade ao ataque ácido. Sugere-se a execução de ensaios de permeabilidade para avaliar com mais clareza o efeito do pH membranas. Igualmente necessária é a avaliação do efeito das condições usadas em etapas de sanitização (Cl_2 e/ou do OCl^-) na membrana.
- os ensaios de toxicidade aguda, com *Daphnia similis*, e de toxicidade crônica, com *Ceriodaphnia dubia*, com as amostras de água que permaneceram em contato com as membranas de polissulfona/quitosana, com e sem reticulação, mostraram que nas condições testadas, nenhuma das membranas testadas introduziu toxicidade aguda e/ou crônica na água com que esteve em contato.
- um dos maiores desafios encontrados durante a execução dos trabalhos foi a obtenção de membranas de polissulfona com superfícies livres de defeitos, que pudessem ser recobertas com quitosana. É necessário se ter condições muito controladas durante a síntese de membranas de polissulfona. Pequenas variações na temperatura, na umidade do ar, e no tempo gasto entre o

espalhamento e a imersão da membrana no banho de coagulação podem levar a variações na estrutura da membrana e conseqüentemente em sua permeabilidade.

- embora a polissulfona e a quitosana sejam dois materiais com boas propriedades para formação de filmes poliméricos, sua utilização conjunta na síntese de membranas de filme fino composto, nas condições estudadas, não se mostrou adequada. Para que esses dois materiais possam ser usados, pesquisas devem ser realizadas no sentido de melhorar a fixação da camada de quitosana na membrana de polissulfona, bem como encontrar um banho de coagulação que melhore a seletividade da membrana, sem afetar o suporte inerte e a membrana de polissulfona. Testes de “fouling” são necessários para avaliar se existe realmente um ganho com a introdução da camada de quitosana sobre membrana de polissulfona. Adicionalmente, é necessário verificar o efeito do cloro na estabilidade da camada de quitosana.

VI. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANA – AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS (2009). “Conjuntura dos Recursos Hídricos no Brasil”. <http://conjuntura.ana.gov.br/>. Acesso em 14-10-2010.
- ANADÃO, P. (2006). “Síntese e caracterização de membranas de polissulfona de micro e ultrafiltração para produção de água potável”. *Escola Politécnica da Universidade de São Paulo*.
- ASATEKIN, A.; KANG, S.; ELIMELECH, M.; MAYES, A.M. (2007). “Anti-fouling ultrafiltration membranes containing polyacrylonitrile-graft-poly(ethylene oxide) comb copolymer additives”. *Journal of Membrane Science*, nº 298, p. 136-146.
- AWWARR - AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION RESEARCH FOUNDATION; LdE - LYONNAISE DES EAUX & WRC - WATER RESEARCH COMMISSION OF SOUTH AFRICA (1996). “Water Treatment – Membrane Processes”. *McGraw Hill*. Estados Unidos da América.

- BAKER, J.S.; DUDLEY, L.Y. (1998). "Biofouling in membrane systems". *Desalination*. Vol. 118, p. 81-90.
- BAKER, R.W. (2004). "Membrane Thechnology and Applications". 2nd ed. New York, *J. Willey & Sons*, p. 538.
- BASF (2002). "Ficha de Informação de Segurança de Produto Químico – Dimetilformamida (DMF)". [http://www.brenntagla.com/pt/downloads/brochures/FISPQ - MSDS - HOJA DE SEGURIDAD/D/Dimetilformamida.pdf](http://www.brenntagla.com/pt/downloads/brochures/FISPQ_-_MSDS_-_HOJA_DE_SEGURIDAD/D/Dimetilformamida.pdf). Acesso em Novembro de 2011.
- BASF COORPORATION (1998). "BASF Diols – Product N-Methylpyrrolidone". <http://www2.basf.us/diols/bcdiolsnmp.html>. Copyright ©1998-2007 Basf Cooperation.
- BASF COORPORATION (1999). "N-Methil-2-Pyrrolidone Ultra Pure Grade – Technical Data Sheet". <http://www2.basf.us/diols/pdfs/n-meth-2.pdf>. New Jersey, USA.
- BEPPU, M.M.; ARRUDA, E.J.; SANTANA, C.C. (1999). " Síntese e caracterização de estruturas densas e porosas de quitosana". *Polímeros: Ciência e Tecnologia*. Out/Dez, p. 163-169.
- BORIBUTH, S.; CHANACHAI, A.; JIRARATANON, R. (2009). "Modification of PVDF membrane by chitosan solutions for reducing protein fouling". *Journal of Membrane Science*. Vol. 342, p. 97-104.
- BROENS, L.; ALTENA, F.W.; SMOLDERS, C.A.; KOEHEN, D.M. (1980). "Asymetric membrane structure as a result of phase separation phenomena". *Desalination*, vol. 32, pp. 33-45.
- CHERYAN, M. (1998). "Ultrafiltration and Microfiltration Handbook". Technomic Publishing CO., Inc, Estados Unidos da América
- COSMOQUÍMICA (2002). "Ficha de informações de segurança de produto – N-metil pirrolidona". Cosmoquímica Indústria e Comércio Ltda. <http://www.cosmoquímica.com.br/joomla/templates/portugues/fisq/fisq190.pdf>. Acesso em 19/11/2009.

- COSTA JÚNIOR, E.S. (2008). “Desenvolvimento de matriz de quitosana/PVA quimicamente reticulado para aplicação potencial em engenharia de tecido epithelial”. Tese de doutorado – UFMG.
- DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA DA UFRGS – DEQUI (sem data). “Capítulo III – Caracterização de membranas”.
www.engq.ufrgs.br/cursos/index.php?der=grad/topengamb/caracterização%20membr.pdf. Acesso em outubro de 2008.
- DIETZ, P.; HANSMA, P.K.; INACKER, O.; LEHMANN, H.D.; HEINZ, K. (1992). “Surface pore structures of micro- and ultrafiltration membranes imaged with the atomic force microscope”. *Journal of Membrane Science*. Vol. 65, p. 101-111.
- DOW CHEMICAL COMPANY (2011). “FILMTEC Membranes – FilmTec’s Technical Manual”. *The Dow Chemical Company*. https://dow-answer.custhelp.com/app/answers/detail/a_id/3428/~/filmtec-membranes---filmtec's-technical-manual. Acesso: Novembro de 2011.
- ELIMELECH, M.; ZHU, X.; CHILDRESS, A.E.; HONG, S. (1997). “Role of membrane surface morphology in colloidal fouling of cellulose acetate and composite aromatic polyamide reverse osmosis membranes”. *Journal of Membrane Science*. Vol. 127, p. 101-109.
- FILHO, R.B.; MATTOSO, L.H.C. (2003). “Estudo de polímeros por microscopia de força atômica”. *Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento*. Comunicado Técnico 53.
- FLEMMING, H.C. (2002). “Biofouling in water systems – cases, causes and countermeasures”. *Appl. Microbiol Biotechnology*. Vol. 59, p. 629-640.
- FROMMER, M.A.; MESSALEM, R.M. (1973). “Mechanism of membrane formation. VI. Convective flows and large void formation during membrane precipitation”. *Ind. Chem. Prod. Res. Develop.*, vol.12, pp. 328-333.
- GEISE, G.M.; LEE, H.S.; MILLER, D.J.; FREEMAN, B.D.; MCGRATH, J.E.; PAUL, D.R. (2010). “Water purification by membranes: The role of polymer science”. *Journal of Polymer Science*. Vol. 48, p. 1685 – 1718.
- GORMAN, S.P.; SCOTT, E.M. (1980). “Antimicrobial activity, uses and mechanism of action of glutaraldehyde”. *Journal of Applied Bacteriology*, no 48, p. 161-190

- GREGOR, E. (2008). "Membrane support fabrics: Issues and un-met needs". *Water conditioning purification*. Fevereiro, Vol. 50, nº. 2
- GULLIEN, G.R.; PAN, Y.; LI, P.; HOEK, E.M.V. (2011). "Preparation and characterization of membranes formed by nonsolvent induced phase separation: A review". *Industrial & Engineering Chemistry Reserch*. Vol. 50, p. 3798-3817.
- HABERT, A.C.; BORGES, C.P.; NOBREGA, R. (2006). "Processos de Separação por Membranas". *E-papers Serviços Editoriais Ltda*. Rio de Janeiro, pp. 180.
- HESPAÑHOL, I. (2006). "Fabricação de membranas de polissulfona e de membranas de polissulfonas nanocompósitas para micro e ultrafiltração na produção de água potável". Projeto de pesquisa apresentado à FAPESP – Projeto PIPE 06/51800-3
- HODGKINSON N.; TAYLOR, M. (2000). "Thermoplastic Poly(Vinyl Alcohol) (PVOH)". *Materials World*. Vol. 8, p. 24-25.
- HUANG, R.Y.M.; PAL, R.; MOON, G.Y. (1999). "Crosslinked chitosan composite membrane for the pervaporation dehydration of alcohol mixtures and enhancement of structural stability of chitosan/polysulfone composite membranes". *Journal of Membrane Science*, nº 160, p. 17-30.
- JAMEELA, S.R.; JAYAKRISHNAN, A. (1995). "Glutaraldehyde cross-linked chitosan microspheres as a long acting biodegradable drug delivery vehicle: Studies on the *in vitro* release of mitoxantrone and *in vivo* degradation of microspheres in rat muscle". *Biomaterials*. Vol. 16, p. 769-775.
- JIANG, X.; CHEN, L.; ZHONG, W. (2003). "A new linear potentiometric titration method for the determination of deacetylation degree of chitosan". *Carbohydrate Polymers*. Vol. 54, p. 457-463.
- KATSOUFIDOU, K.; YANTSIOS, S.G.; KARABELAS, A.J. (2007). "Experimental study of ultrafiltration membrane fouling by sodium alginate and flux recovery by backwashing". *Journal of Membrane Science*, no 300, p. 137-146.
- KATSOUFIDOU, K.; YANTSIOS, S.G.; KARABELAS, A.J. (2008). "An experimental study of UF membrane fouling by humic acid and sodium alginate solutions: the effect of backwashing on flux recovery". *Desalination*, no 200, p. 214-227.

- KIM, J.Y.; KIM, Y.D.; KANAMORI, T.; LEE, H.K.; BAIK, K.; KIM, S.C. (1999). "Vitrification phenomena in Polysulfone/NMP/Water system". *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 71, p. 431-438.
- KIM, J.Y.; LEE, K.H.; BAIK, K.J.; KIM, S.C. (1998). "Liquid-liquid phase separation in polysulfone/solvent/water systems". *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 65, p. 2643-2653.
- KOLLS, W.F.C. (1998). "Membrane formation by phase inversion in multicomponent polymer systems. Mechanisms and morphologies". Tese de doutorado. Hoogstraten, Bélgica.
- LAW, W.W.Y.; GUIVER, M.D. & MATSUURA, T. (1991). "Phase separation in polysulfone/solvent/water and polyethersulfone/solvent/water systems". *Journal of Membrane Science*, vol. 59, p. 219-227.
- LEUNG, H.W. (2001). "Ecotoxicology of glutaraldehyde: review of environmental fate and effects studies". *Ecotoxicology and Environmental Safety*. Vol. 49, p. 26-39.
- LI, T.; BAY, R.; LIU, J. (2008). "Distribution and composition of extracellular polymeric substances in membrane-aerated biofilm". *Journal of Biotechnology*. Vol. 135, p. 52-57.
- LIU, C.X.; ZHANG, D.R.; HE, Y.; ZHAO, X.S.; BAI, R. (2010). "Modification of membrane surface for anti-biofouling performance: Effect of anti-adhesion and anti-bacteria approaches". *Journal of Membrane Science*. Vol. 346, p. 121-130.
- MAGALHÃES, D.P.; FILHO, A.S.F. (2008). "A ecotoxicologia como ferramenta no biomonitoramento de ecossistemas aquáticos". *Oecologia Brasiliensis*. Vol. 12, p. 355-381.
- MATSUYAMA, H.; SHIRAISHI, H.; KITAMURA, Y. (1999). "Effect of membrane preparation conditions on solute permeability in chitosan membrane". *Journal of Applied Polymer Science*. Vol. 73, p. 2715-2725.
- MATSUYAMA, H.; SHIRAISHI, H.; KITAMURA, Y. (1999). "Effect of membrane preparation conditions on solute permeability in chitosan membrane". *Journal of Applied Polymer Science*. Vol. 73, p. 2715-2725.

- MATZ, R. (1972). "The structure of cellulose acetate membranes II. The physical and transport characteristics of the porous layer of anisotropic membranes". *Desalination*, vol. 11, p. 207-215.
- McKELVEY, S.A.; KOROS, W.J. (1996). "Phase separation, vitrification, and the manifestation of macrovoids in polymeric asymmetric membranes". *Journal of Membrane Science*, vol. 112, p. 29-39.
- MEE – Materials Evaluation and Engineering, INC. (2010). "Handbook of Analytical Methods for Materials". www.mee-inc.com.
- MELLO, R.S., BEDENDO, G.C.; NOME, F.; FIEDLER, H.; LARANJEIRA, M.C.M. (2006). "Preparation of chitosan membranes for filtration and concentration of compounds under high pressure process". *Polymer Bulletin*. Vol. 56, p. 447-454.
- MERCK CHEMICALS (2006). "Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos (FISQP) – N,N-Dimetilacetamida". http://www.merck-chemicals.com/brazil/n-n-dimetilacetamida/MDA_CHEM-803235/p_Xkyb.s1LSXUAAAEW8OefVhTI.
- MIERZWA, J. C.; HESPANHOL, I. (2005). "Água na Indústria – uso racional e reúso". *Oficina de Textos*, 1st ed. São Paulo, 144p.
- MIERZWA, J.C. (2007). "Processos de separação por membranas para tratamento de água e efluentes". Notas de aula.
- MITOPENCOURSEWARE (2005). http://owc.mit.edu/nr/rdonlyres/chemical-engineering/10-467fall-2005/028c91cc-17ef-4929-adce-b00af40f3759/0/experiment_14.pdf. Acesso em 11/08/2007.
- MULDER, M. (1996). "Basic principles of membrane technology." *Kluwer Academic Publishers*, United States, second edition, pp. 564.
- MUSALE, D.A.; KUMAR, A.; PLEIZIER, G. (1999). "Formation and characterization of poly(acrylonitrile)/chitosan composite ultrafiltration membranes". *Journal of Membrane Science*. Vol. 154, p. 163-173.
- MUSALE, D.A.; KUMMAR, A. (1999). "Solvent and pH resistance of surface crosslinked chitosan/poly(acrylonitrile) composite nanofiltration membranes". *Journal of Applied Polymer Science*. Vol. 77, p. 1782-1793.

- NAM, S.Y.; LEE, Y.M. (1999). "Pervaporation of ethylene glycol-water mixtures I. Pervaporation performance of surface crosslinked chitosan membranes". *Journal of Membrane Science*. Vol. 153, p. 155-162.
- PADAKI, M.; ISLOOR, A.M.; FERNANDES, J.; NARAYAN, K.; PRABHU, N. (2011). "New polypropylene supported chitosan NF-membrane for deacetalation applications". *Desalination*, vol. 280, PP. 419-423.
- PAULSEN, F.G.; SHOJAIE, S.S.; KRANTZ, W.B. (1994). "Effect of evaporation step on macrovoid formation in wet-cast polymeric membranes". *Journal of Membrane Science*, vol. 91, pp. 265-282.
- PEREIRA, C.C.; POLLO, L. (2009). "Síntese e caracterização de membranas". SIMPAM – Simpósio de Processos de Separação com Membranas. Material didático.
- PILLAI, C.K.S.; PAUL, W.; SHARMA, C.P. (2009). "Chitin and chitosan polymers: chemistry, solubility and fiber formation". *Progress in Polymer Science*, nº 34, p. 641-678.
- PORTER, M.C. (1990). "Handbook of Industrial Membrane Technology". 1st ed. [S.I.]: Noyes Publications, p.604.
- PUCCA, P.T.P. (2010). "Produção e caracterização de membranas de microfiltração e ultrafiltração pelo método de inversão de fases, utilizando polissulfona como matéria-prima". Dissertação de mestrado apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.
- QUIN, C.; LI, H.; XIAO, Q.; ZHU, J.; DU Y. (2006). "Water-solubility of chitosan and its antimicrobial activity". *Carbohydrate Polymers*, nº. 63, p. 367-374.
- RANA, D.; MATSUURA, T. (2010). "Surface modifications for antifouling membranes". *American Chemical Society*. Vol. 110, p. 2448-2471.
- RANGARAJAN, R.; DESAI, N.V.; MODY, R.C.; MOHAN, D.; RAO, A.V. (1991). "Development of fabric reinforced polysulfone membranes". *Desalination*. Vol. 85, p. 81-92.

- RATAJSKA, M.; STROBIN, G.; WRONA, M.W.; CIECHANSKA, D.; STRUSZCZYK, H.; BORYNIEC, S.; BINIAS, D.; BINIAS, W. (2003). "Studies on the biodegradation of chitosan in an aqueous medium". *Fibers and Textiles in Eastern Europe*. Vol. 11, p. 75-79.
- RAY, R.J.; KRANTZ, W.B.; SANI, R.L. (1985). "Linear stability theory model for finger formation in asymmetric membranes". *Journal of Membrane Science*, vol. 23, pp. 155-182.
- RIEDL, K.; GIRARD, B.; LENCKI, R.W. (1998). "Influence of membrane structure on fouling layer morphology during Apple juice clarification". *Journal of membrane Science*. Vol. 139, p. 155-166.
- RINAUDO, M. (2006). "Chitin and chitosan: properties and applications". *Progress in Polymer Science*. Vol.31, p. 603-632.
- RINAUDO, M.; MILAS, M.; DUNG, P.L. (1993). "Characterization of chitosan. Influence of ionic strength and degree of acetylation on chain expansion". *Int. J. Biol. Macromol.* Vol. 15, p. 281 a 285.
- SANTOS, D.E.S.; NETO, C.G.T.; FONSECA, J.L.C.; PEREIRA, M.R. (2008). "Chitosan macroporous asymmetric membranes – preparation, characterization, and transport of drugs". *Journal of Membrane Science*. Vol. 235, p. 362-370.
- SIEMANN, U. (2005). "Solvent cast technology – a versatile tool for thin film production". *Progress in Colloid and Polymer Science*. Vol. 130, p. 1-14.
- SMOLDERS, C.A., REUVERS, A.J., BOOM, R.M., WIENK, I.M. (1992). "Microstructures in phase inversion membranes. Part 1. Formation of macrovoids". *Journal of Membrane Science*, vol. 73, pp. 259-275.
- SOLVAY ADVANCED POLYMERS (2005). "Product Data UDEL polysulfone P-3500 NT LCD". Boletim técnico U-50377. Alpharetta.
- SOLVAY ADVANCED POLYMERS (2008). "Solution Processing Guide for Polymer Membranes". Boletim técnico G-50650. Alpharetta.
- SOLVAY ADVANCED POLYMERS UDEL (2002). "Polysulfone Design Guide". Boletim técnico U-50244. Alpharetta.

SPERLING, L.H. (2006). "Introduction to physical polymer science". 4th ed. New Jersey: J. Wiley & Sons, pp. 845.

STRATHMANN, H. AND KOCK, K. (1977). "The formation mechanism of phase inversion membranes". *Desalination*, vol. 21, p. 241-255.

SUTHERSAN, S.S. (1999). Remediation Engineering Systems: Design Concepts - Pump and Treat Systems. Ed. Suthan S. Suthersan. Boca Raton. CRC Press LLC.
www.bren.ucsb.edu/~keller/courses/esm223/SuthersanCh11Pump&Treat.pdf.

TAN, S.C.; KHOR, E.; TAN, T.K.; WONG, S.M. (1998). "The degree of deacetylation of chitosan: advocating the first derivative UV-spectrophotometry method of determination". *Talanta*. Vol. 45, p. 713-719.

TAN, S.H.; AHMAD, A.L.; NAWAWI, M.G.M.; HASSAN, H. (2002). "Performance of chitosan membranes crosslinked with glutaraldehyde in pervaporation separation". *AJSTD*. Vol. 19, p. 69-83.

TERBOJEVICH, M. & MUZZARELLI, R.A.A. (2000). "Chitosan". In: Handbook of Hydrocolloids. Chap.21, pp. 367-378. Ed. Woodhead Publishing Limited. Florida, USA.

THE FREEDONIA GROUP (2009). "Introduction – World Membrane Separation Technologies to 2012". Disponível em:
<http://www.freedoniagroup.com/DocumentDetails.aspx?DocumentId=450084>.
 Acesso em: 30 jul. 2009.

THE POCKET GONIOMETER (2010). "Aplications – What is the contact angle?".
<http://www.pocketgoniometer.com/main.php?cont=contactangle&lang=en>.
 Acesso em Setembro de 2011.

TSAI, H.S.; WANG, Y.Z. (2008). "Properties of hydrophilic chitosan network membranes by introducing binary crosslinking agents". *Polymer Bulletin*. Vol. 60, p. 103-113

TUAL, C.; ESPUCHE, E.; ESCOUBES, A.; DOMARD, A. (2000). "transport properties of chitosan membranes: Influence of crosslinking". *Journal of Polymer Science*. Vol. 38, p. 1521-1529.

- U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (2005). "Wastewater Treatment Fundamentals for Removal Actions". Phoenix, AZ. p.: 54 a 57. www.epanarpm.org/narpm2005/pdf/WastewaterTreatment.pdf
- URAGAMI, T.; MATSUDA, T.; OKUNO, H.; MIYATA, T. (1994). "Structure of chemically modified chitosan membranes and their characteristics of permeation and separation of aqueous ethanol solutions". *Journal of Membrane Science*, no 88, p. 243-251.
- VAN DE WITTE, P.; DIJKSTRA P.J.; VAN DEN BERG, J.W.A.; FEIJEN, J. (1996). "Phase separation processes in polymer solutions in relation to membrane formation". *Journal of Membrane Science*, vol. 117, p. 1-31.
- VRIJENHOEK, E.M.; HONG, S.; ELIMELECH, M. (2001). "Influence of membrane surface properties on initial rate of colloidal fouling of reverse osmosis and nanofiltration membranes". *Journal os membrane Science*. Vol. 188, p. 115-128.
- XU, J.; FENG, X.; GAO, C. (2011). "Surface modification of thin-film-composite polyamide membranes for improved reverse osmosis performance". *Journal of Membrane Science*, vol. 370, pp. 116-123.
- VIKHOREVA, G.A.; KIL'DEEVA, N.R.; USTINOV, M.Y.; NOCHEVKINA, Y.N. (2002). "Fabrication and study of the degradability of chitosan films". *Fibre Chemistry*. Vol. 34, p. 407-411.
- YAMAMOTO, H.; AMAIKE, M. (1997). "Biodegradation of cross-linked chitosan gels by microorganism". *Macromolecules*. Vol. 30, p. 3936 – 3937.
- WAGNER, J. (2001). "Membrane Filtration Handbook – Practical tips and hints". *Osmonics, Inc.*, 2nd Edition.
- WANG, W.; BO, S.; LI, S.; QUIN, W. (1991). "Determination of the Mark-Houwink equation for chitosan with different degrees of deacetylation". *Int. J. Biol. Macromol.* Vol. 13, p. 281-285.
- WATER SUPPLY AND SANITATION COLLABORATIVE COUNCIL (2000). "VISION 21: A shared vision for hygiene, sanitation and water supply and framework for action". Relatório segundo fórum mundial de água. Genebra, p. 62.
- WICKRAMASINGHE, S.R.; BOWER, S.E.; CHEN, Z.; MUKHERJEE, A.; HUSSON, S.M. (2009). "Relating the pore size distribution of ultrafiltration membranes to dextran rejection". *Journal of Membrane Science*. Vol. 340, p. 1-8.

- WORLD HEALTH ORGANIZATION (2004). "The world health report 2004 – Changing history". www.who.int/whr/2004/en/report04_en.pdf. Acesso em: junho de 2008.
- ZHANG, W.; HALLASTROM, B. (1990). "Membrane characterization using the contact angle technique. I. Methodology of the captive bubble technique". *Desalination*. Vol. 79, p. 1-12.
- ZHANG, W.; WAHLGREEN, M.; SIVIK, B. (1989). "Membrane characterization by contact angle technique. II. Characterization of UF-membranes and comparison between the captive bubble and sessile drop as methods to obtain water contact angles". *Desalination*. Vol. 72, p. 263-273.
- ZHANG, W.; YU, Z.; QIAN, Q.; ZHANG, Z.; WANG X. (2010). "Improving the pervaporation performance of the glutaraldehyde crosslinked chitosan membrane by simultaneously changing its surface and bulk structure". *Journal of Membrane Science*. Vol. 348, p. 213-223.
- ZHENG, Q.Z.; WANG, P.; YANG, Y.N.; CUI, D.J. (2006). "The relation between porosity and kinetics parameter of membrane formation in PSF ultrafiltration membrane". *Journal of Membrane Science*. Vol. 286, p. 7-