

UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL
ÁREA DO CONHECIMENTO DE CIÊNCIAS EXATAS E ENGENHARIA
ENGENHARIA QUÍMICA

FERNANDO SILVA DAL MAGRO

**PREPARO DE MEMBRANAS DE SEPARAÇÃO COMPOSTAS POR POLI (ÁCIDO
LÁTICO) PELO MÉTODO DE INVERSÃO DE FASES PARA PERMEAÇÃO DE
GASES**

CAXIAS DO SUL
2023

FERNANDO SILVA DAL MAGRO

PREPARO DE MEMBRANAS DE SEPARAÇÃO COMPOSTAS POR POLI (ÁCIDO LÁTICO) PELO MÉTODO DE INVERSÃO DE FASES PARA PERMEAÇÃO DE GASES

Trabalho de conclusão de curso apresentado como requisito obrigatório para obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química à Universidade de Caxias do Sul, Área do Conhecimento de Ciências Exatas e Engenharias.

Orientador: Prof. M.e. Luís Rafael Bonetto

CAXIAS DO SUL

2023

FERNANDO SILVA DAL MAGRO

PREPARO DE MEMBRANAS DE SEPARAÇÃO COMPOSTAS POR POLI (ÁCIDO LÁTICO) PELO MÉTODO DE INVERSÃO DE FASES PARA PERMEAÇÃO DE GASES

Trabalho de conclusão de curso apresentado como requisito obrigatório para obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química à Universidade de Caxias do Sul, Área do Conhecimento de Ciências Exatas e Engenharias.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dra. Camila Baldasso

Prof. Dr. Wendel Paulo Silvestre

CAXIAS DO SUL

2023

À minha família que, com muito carinho e apoio, não mediu esforços para que eu chegasse até esta etapa de minha vida.

Aos meus amigos, pelas alegrias, tristezas e momentos compartilhados.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, pelo amor, incentivo e apoio incondicional;

Ao meu namorado Gabriel Zamboni, de fundamental importância em momentos de dificuldade e apoio incondicional em todos os momentos da minha trajetória acadêmica;

A instituição de ensino Universidade de Caxias do Sul (UCS), ao seu corpo docente, direção e administração que oportunizaram a janela que hoje vislumbro um horizonte superior, eivado pela acendrada confiança no mérito e ética aqui presentes;

Ao Prof. M.e. Luís Rafael Bonetto, pela orientação, apoio e confiança. Obrigado por me exigir mais do que eu acreditava que seria capaz de realizar. Declaro aqui minha eterna gratidão pelo compartilhamento de seu conhecimento e tempo, bem como sua amizade;

A Prof. Dra. Camila Baldasso e, novamente, ao Prof. M.e. Luís Rafael Bonetto, que durante o processo de graduação foram fundamentais em meu desenvolvimento como aluno, pessoa e profissional, sendo claras inspirações para o profissional que um dia almejo ser;

A Julcimara Santos Rossi e a Jocelei Duarte, fundamentais para que o objeto de estudo deste trabalho fosse produzido e analisado. Agradeço imensamente pelo apoio, tempo dedicado, momentos de descontração e confiança no processo;

Aos meus colegas Gian Lucas Pretto, Juliana Zanol Merck, Luana Fabian Menegon e Marcos Guaresi pela honra em compartilharem seus conhecimentos e confiança durante e após a disciplina de Projetos de Instalações Industriais, tenho um grande carinho por todos vocês;

Aos meus queridos amigos, quero agradecer ao apoio, força, amor e assistência inabalável, em especial ao Marcos Guaresi, amigo incrível e grande companheiro desta jornada e incansável incentivador nos momentos de dificuldade.

*“[...]Raiva nas trevas o vento
Sem se poder libertar.
Estou preso ao meu pensamento
Como o vento preso ao ar.”*

Fernando Pessoa

RESUMO

O principal objetivo da realização de um processo de separação por membranas é a separação de componentes em solução, devido à capacidade da membrana de transportar algumas substâncias presentes na fase de alimentação, assim como barrar a passagem de outras. Apesar de muitos estudos e estratégias implementadas para prolongar a vida útil, o *fouling* ainda é a causa principal para o descarte de membranas de separação, fator que gera toneladas desta tecnologia dispostas em aterros, devido à origem fóssil dos polímeros utilizados em sua fabricação. Desta forma, neste trabalho foram preparadas membranas de poli (ácido láctico) (PLA) pelo método de inversão de fases e caracterizadas para a verificação de sua possível aplicação em processos de separação de gases utilizando ar sintético. As membranas de PLA foram preparadas utilizando diclorometano (DCM) como solvente e água destilada como não solvente. As membranas produzidas, nas concentrações de 8% e de 12% em massa de polímero, foram caracterizadas por Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier. As suas especificidades referentes à permeabilidade também foram avaliadas. Os resultados mostraram que as propriedades sobre a morfologia e a estrutura química do PLA não foram alteradas pelo uso do solvente escolhido. As membranas apresentaram estrutura assimétrica, com formação de camada porosa na parte superior seguida de uma subestrutura porosa de poros esféricos. A faixa de diâmetro dos poros observados foi de 0,43 μm até 0,85 μm para a membrana de concentração 8% e 0,55 μm até 1,34 μm para a membrana de concentração 12%. A espessura da camada densa para a membrana de 8% foi de aproximadamente 17,21 μm , menor do que a de 12%, que apresentou camada densa aproximada de 25,55 μm . O fluxo de gás transmembrana foi menor para a membrana de 8%, pois esta sofreu maior compactação devido ao menor percentual de polímero (m/m) do que a membrana de 12%. O fluxo transmembrana para a membrana de 8% observado foi de 50,90 $\text{L m}^{-2} \text{h}^{-1}$ enquanto para a membrana de 12% foi observado fluxo de 312,89 $\text{L m}^{-2} \text{h}^{-1}$. Nos testes de degradabilidade, foi possível observar a biodegradação da membrana em um período relativamente curto – 12 dias – pela disposição em diferentes tipos de solo preparados de maneira semelhante, mostrando que o solvente utilizado não apresentou grande influência nas propriedades de biodegradação do polímero. Foi possível observar grande potencial de degradabilidade das amostras.

Palavras-chave: poli (ácido láctico), inversão de fases, membranas, biodegradabilidade

ABSTRACT

The main objective of carrying out a membrane separation process is the separation of components in solution, due to the ability of the membrane to transport some substances present in the feed phase, as well as blocking the passage of others. Despite many studies and implemented strategies to extend the useful life, fouling is still the main cause for the disposal of separation membranes, a factor that generates tons of this technology disposed in landfills, due to the fossil origin of the polymers used in its manufacture. Thus, in this work poly(lactic acid) (PLA) membranes were prepared by the phase inversion method and characterized to verify their possible application in gas separation processes using synthetic air. PLA membranes were prepared using dichloromethane (DCM) as solvent and distilled water as non-solvent. The produced membranes, at concentrations of 8% and 12% by mass of polymer, were characterized by Scanning Electron Microscopy and Infrared Spectroscopy by Fourier Transform. Their specificities regarding permeability were also evaluated. The results showed that the properties on the morphology and chemical structure of PLA were not altered by the use of the chosen solvent. The membranes showed an asymmetrical structure, with the formation of a porous layer at the top followed by a porous substructure of spherical pores. The observed pore diameter range was 0.43 μm to 0.85 μm for the 8% concentration membrane and 0.55 μm to 1.34 μm for the 12% concentration membrane. The thickness of the dense layer for the 8% membrane was approximately 17.21 μm , less than that of the 12%, which presented a dense layer of approximately 25.55 μm . The transmembrane gas flow was lower for the 8% membrane, as it suffered greater compaction due to the lower percentage of polymer (m/m) than the 12% membrane. The observed transmembrane flux for the 8% membrane was 50.90 $\text{L m}^{-2} \text{h}^{-1}$ while for the 12% membrane a flux of 312.89 $\text{L m}^{-2} \text{h}^{-1}$ was observed. In the degradability tests, it was possible to observe the biodegradation of the membrane in a relatively short period – 12 days – by placing it in different types of soil prepared in a similar way, showing that the solvent used did not have a great influence on the biodegradation properties of the polymer. It was possible to observe a great potential for degradability of the samples.

Keywords: poly(lactic acid), phase inversion, membranes, biodegradability

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Classificação de membranas	20
Figura 2 - Ocorrência de <i>fouling</i> e comparação de passagem de fluxo de acordo com a deposição de retidos	24
Figura 3 - Ocorrência de polarização por concentração.....	25
Figura 4 - Estrutura típica de uma membrana placa e quadro	26
Figura 5 - Estrutura típica de uma membrana espiral	26
Figura 6 - Estrutura típica de uma membrana tubular	27
Figura 7 - Estrutura típica de uma membrana de fibras ocas.....	28
Figura 8 - Escoamento transversal e escoamento tangencial.....	29
Figura 9 - Esquema simplificado da inversão de fases	31
Figura 10 - Enantiômeros L(+) e D(-) de ácido láctico.....	34
Figura 11 – Ciclo de síntese do poli (ácido láctico).....	34
Figura 12 - Método de polimerização por condensação direta.....	35
Figura 13 - Método de polimerização por abertura de anel.....	36
Figura 14 - Isômeros de polilactídeos	36
Figura 15 - Espectro infravermelho característico para polímero PLA	37
Figura 16 - Espectro infravermelho característico para DCM.....	39
Figura 17 - Hidrólise do PLA	41
Figura 18 - Biodegradação do PLA	42
Figura 19 - Fluxograma do procedimento experimental	46
Figura 20 - Esquema de rota de síntese das membranas de PLA.....	48
Figura 21 - Módulo de permeação de gases e cela de permeação, onde a) entrada de ar, b) saída de rejeito e c) fluxo permeado	50
Figura 22 - Fotografias das membranas produzidas por inversão de fases na concentração de a) 8%A, b)8%B, c) 12%A e b) 12%B (m/m).....	54
Figura 23 - Imagem de MEV superior das membranas de PLA/DCM de concentração (m/m) a) 8% e aumento de 5000 vezes, b) 8% e aumento de 2000 vezes, c) 12% e aumento de 5000 vezes e d) 12% e aumento de 2000 vezes.....	56
Figura 24 - Imagem de MEV superior das membranas de PLA/DCM de concentração (m/m) c) 12% e aumento de 5000 vezes e d) 12% e aumento de 2000 vezes	57

Figura 25 - Imagem de MEV transversal das membranas de PLA/DCM produzidas de concentração (m/m) a) 8% e aumento de 5000 vezes, b) 8% e aumento de 2000 vezes, c) 12% com aumento de 5000 vezes e d) 12% com aumento de 2000 vezes	58
Figura 26 - Medição dos poros das membranas de PLA/DCM com concentração (m/m) de a) 8%A e 5000 vezes de aumento, b) 8%B e 5000 vezes de aumento, c) 12%A com 5000 vezes de aumento e d) 12%B com 5000 vezes de aumento	60
Figura 27 - Espectro de infravermelho para membrana de PLA	61
Figura 28 - Fluxo de permeado em função da variação de pressão para membranas de PLA utilizando DCM como solvente em concentrações de a) 8% e b) 12% de polímero (m/m).....	65
Figura 29 - Evolução da degradabilidade das amostras de membrana 8% PLA pelo período de 12 dias em solo simulado – intervalo de 0 a 6 dias	69
Figura 30 - Evolução da degradabilidade das amostras de membrana 8% PLA pelo período de 12 dias em solo simulado – intervalo de 8 a 12 dias	70
Figura 31 - Evolução da degradabilidade das amostras de membrana 12% PLA pelo período de 12 dias em solo simulado – intervalo de 0 a 6 dias	71
Figura 32 - Evolução da degradabilidade das amostras de membrana 12% PLA pelo período de 12 dias em solo simulado – intervalo de 8 a 12 dias	72
Figura 33 - Evolução da degradabilidade das amostras de membrana 8% PLA pelo período de 12 dias em solo urbano – intervalo de 0 a 6 dias	75
Figura 34 - Evolução da degradabilidade das amostras de membrana 8% PLA pelo período de 12 dias em solo urbano – intervalo de 8 a 12 dias	76
Figura 35 - Evolução da degradabilidade das amostras de membrana 12% PLA pelo período de 12 dias em solo urbano – intervalo de 0 a 6 dias	77
Figura 36 - Evolução da degradabilidade das amostras de membrana 12% PLA pelo período de 12 dias em solo urbano – intervalo de 8 a 12 dias	78
Figura 37 - Evolução da degradabilidade das amostras de membrana 8% PLA pelo período de 12 dias em solo rural – intervalo de 0 a 6 dias	81
Figura 38 - Evolução da degradabilidade das amostras de membrana 8% PLA pelo período de 12 dias em solo rural – intervalo de 8 a 12 dias	82
Figura 39 - Evolução da degradabilidade das amostras de membrana 12% PLA pelo período de 12 dias em solo rural – intervalo de 0 a 6 dias	83
Figura 40 - Evolução da degradabilidade das amostras de membrana 12% PLA pelo período de 12 dias em solo rural – intervalo de 8 a 12 dias	84

Figura 41 – Evolução comparativa da degradabilidade das amostras de membrana 8% PLA pelo período de 12 dias solo simulado, solo urbano e solo rural	87
Figura 42 - Evolução comparativa da degradabilidade das amostras de membrana 12% PLA pelo período de 12 dias solo simulado, solo urbano e solo rural	88

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Classificação e propriedades de membranas	21
Quadro 2 - Solventes e não solventes ideais para isômeros de PLA.....	38

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Parâmetros de controle para teste de degradabilidade	52
Tabela 2 - Parâmetros de controle para solo urbano e rural	53
Tabela 3 - Resultados de medição da espessura das membranas	55
Tabela 4 - Principais bandas de absorção para o PLA e membrana de PLA.....	62
Tabela 5 - Determinação de fluxo máximo para membranas de PLA/DCM	63
Tabela 6 - Parâmetros de caracterização das propriedades de transporte das membranas de PLA.....	67
Tabela 7 - Parâmetros experimentais observados para teste de degradabilidade em solo simulado	68
Tabela 8 - Avaliação da perda de massa por pesagem em balança analítica para as amostras dispostas em solo simulado.....	73
Tabela 9 - Parâmetros experimentais observados para teste de degradabilidade em solo urbano.....	74
Tabela 10 - Avaliação da perda de massa por pesagem em balança analítica para as amostras dispostas em solo urbano.....	79
Tabela 11 - Parâmetros experimentais observados para teste de degradabilidade em solo rural.....	80
Tabela 12 - Avaliação da perda de massa por pesagem em balança analítica para as amostras dispostas em solo rural.....	85

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

A	Área
ASTM	American Society for Testing and Materials
D	Diálise
DCM	Diclorometano
DMF	Dimetilformamida
ED	Eletrodiálise
FC	Fator de compactação
FT-IR	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier
IF	Inversão de fases
INMET	Instituto Nacional de Meteorologia
Jw	Fluxo permeado
LAMEM	Laboratório de membranas e materiais
LCMic	Laboratório central de microscopia
Lp	Permeabilidade gasosa
LPOL	Laboratório de polímeros
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MF	Microfiltração
NF	Nanofiltração
OI	Osmose inversa
PDLA	Poli (D-ácido lático)
PDLLA	Poli (D,L-ácido lático)
PG	Permeação de gases
PLA	Poli (ácido lático)
PLDLA	Poli (L-co-D,L-ácido lático)
PLLA	Poli (L-ácido lático)

PSM	Processos de separação por membranas
PU	Poliuretano
PV	Pervaporação
UCS	Universidade de Caxias do Sul
UF	Ultrafiltração
UV	Ultravioleta
V	Volume
VOC's	Contaminantes orgânicos voláteis
ΔC	Variação de concentração
ΔE	Variação de energia
ΔP	Pressão transmembrana
ΔT	Variação de temperatura

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	17
1.1.	OBJETIVO GERAL.....	18
1.2.	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	18
2.	REFERENCIAL TEÓRICO.....	19
2.1.	PROCESSOS DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS (PSM).....	19
2.2.	PROCESSO DE PRODUÇÃO DE MEMBRANAS PELO MÉTODO DE INVERSÃO DE FASES	30
2.3.	POLI (ÁCIDO LÁTICO) – PLA.....	33
2.3.1.	ÁCIDO LÁTICO.....	33
2.3.2.	SÍNTESE DE POLI (ÁCIDO LÁTICO).....	34
2.3.3.	PROPRIEDADES INERENTES AO PLA.....	36
2.3.4.	PROPRIEDADES INERENTES AO DCM.....	39
2.3.5.	DEGRADABILIDADE DO PLA.....	40
2.3.5.1.	TESTE DE ENTERRO EM SOLO SIMULADO	42
2.4.	MEMBRANAS DE SEPARAÇÃO CONSTRUÍDAS A PARTIR DE POLI (ÁCIDO LÁTICO).....	43
3.	MATERIAIS E MÉTODOS	46
3.1.	MATERIAIS.....	47
3.2.	MÉTODOS	47
3.2.1.	PREPARO DAS SOLUÇÕES	47
3.2.2.	INVERSÃO DE FASES.....	47
3.2.3.	CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS	49
3.2.3.1.	ESPESSURA DAS MEMBRANAS PRODUZIDAS.....	49
3.2.3.2.	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	49
3.2.3.3.	ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FT-IR).....	49

3.2.4.	COMPACTAÇÃO DAS MEMBRANAS E FLUXO MÁXIMO	49
3.2.5.	PERMEABILIDADE GASOSA.....	51
3.2.6.	TESTE DE DEGRADAÇÃO POR ENTERRO EM SOLO SIMULADO	52
3.2.7.	TESTE DE DEGRADAÇÃO POR ENTERRO EM SOLO URBANO E RURAL.....	53
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	54
4.1.	SÍNTESE DAS MEMBRANAS.....	54
4.2.	CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS	55
4.2.1.	ESPESSURA DAS MEMBRANAS PRODUZIDAS.....	55
4.2.2.	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	56
4.2.3.	ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FT-IR).....	61
4.3.	COMPACTAÇÃO DAS MEMBRANAS E FLUXO MÁXIMO	63
4.4.	PERMEABILIDADE GASOSA	64
4.5.	TESTE DE BIODEGRADAÇÃO POR DISPOSIÇÃO EM SOLO SIMULADO	67
4.6.	TESTE DE BIODEGRADAÇÃO POR DISPOSIÇÃO EM SOLO URBANO	74
4.7.	TESTE DE BIODEGRADAÇÃO POR DISPOSIÇÃO EM SOLO RURAL .	80
4.8.	COMPARATIVO ENTRE AMOSTRAS POR TIPO DE SOLO	86
5.	CONCLUSÃO	89
6.	SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS.....	91
	REFERÊNCIAS.....	92

1. INTRODUÇÃO

Surgindo como uma alternativa aos processos convencionais de separação, nos últimos anos têm-se estudado a respeito dos processos de separação por membranas (PSM). Seu emprego é decorrente da sua capacidade de remover contaminantes da água e fluidos em geral, podendo ser combinados a outros processos de separação, além de gerarem menor quantidade de resíduos (FIGOLI *et al.*, 2018). Atualmente, a técnica tem se mostrado bastante útil e segura, quanto a sua real efetividade para polimento e finalização em separações simples e complexas, como o caso do tratamento de efluentes, por exemplo (NUNES, PEINEMANN, 2001).

Todavia, as membranas produzidas à base de polímeros (como é o caso da poliamida, presente em mais de 90% das plantas de dessalinização, por exemplo) têm vida útil estimada numa faixa de 5 a 8 anos (BURN *et al.*, 2015). Apesar de muitos estudos e estratégias implementadas para prolongar a vida útil, o *fouling* ainda é a causa principal para o descarte de membranas de separação, fator que gera toneladas desta tecnologia dispostas em aterros, devido à origem fóssil dos polímeros utilizados em sua produção. Infelizmente, a falta de alternativas para descarte e reutilização, combinadas ao “baixo custo” deste tipo de destino, em comparação a um processo de coprocessamento desta tecnologia, por exemplo, leva esta prática a ser comum (GARCÍA-PACHECO *et al.*, 2017).

Com a crescente preocupação com a preservação ambiental e o foco em alternativas sustentáveis, solidificação e propagação dos conceitos de Química Verde e o desejo das grandes indústrias em tornarem-se sustentáveis, a busca pelo desenvolvimento de membranas de separação sintetizadas com materiais ecologicamente corretos tem crescido exponencialmente. Seja na busca por polímeros biodegradáveis, ou na utilização de solventes menos agressivos e com menor toxicidade, alternativas de combinação têm sido testadas para respeitar os princípios da sustentabilidade ambiental, principalmente no que diz respeito a produção de produtos genuinamente verdes e sustentáveis, e diminuir a quantidade deste material descartado em aterros (GREENLEE *et al.*, 2009).

Dentro da vasta gama de polímeros biodegradáveis existentes, no que se refere aos PSM, alguns tem maior destaque na relação entre eficiência e sustentabilidade, como é o caso do acetato de celulose e o poli (ácido lático) (PLA), por exemplo

(BALUGAS, 2022). Este, tem se mostrado promissor em sínteses de membranas de separação, e é alvo de estudo deste trabalho.

De mesma forma, diversos solventes podem ser mencionados quando se discute a produção de membranas sustentáveis e com menor teor de toxicidade, como é o caso da acetonitrila, dioxano, dioxolano e diclorometano, por exemplo. Este, mesmo sendo um solvente clorado, ainda é menos tóxico do que os mencionados anteriormente e têm se mostrado promissor quando utilizado na produção de membranas de separação, sendo uma alternativa menos agressiva ao meio ambiente e tornando esta tecnologia ainda mais sustentável (ASSESSMENT, OFFICE OF ENVIRONMENTAL HEALTH HAZARD, 2008).

Portanto, o objetivo do presente trabalho é preparar e caracterizar membranas poliméricas produzidas a partir do poli (ácido láctico) pelo método da inversão de fases, utilizando diclorometano (DCM) como solvente e água como não solvente.

1.1. OBJETIVO GERAL

Preparar e caracterizar membranas poliméricas usando poli (ácido láctico), por meio da técnica de inversão de fases, utilizando diclorometano como solvente e água como não solvente.

1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos do presente trabalho são:

- a) preparar e caracterizar as membranas produzidas pelo método de IF em função de sua estrutura química e morfologia nas concentrações de 8% e 12%;
- b) avaliar o efeito do uso de diferentes concentrações de polímero na morfologia das membranas;
- c) determinar o fluxo máximo e a permeabilidade gasosa das membranas obtidas para a permeação de gases utilizando ar sintético;
- d) observar os efeitos da biodegradabilidade das membranas produzidas por meio de teste padrão de degradabilidade, e compará-los com solos de origem urbana e rural.

2. REFERENCIAL TEÓRICO

2.1. PROCESSOS DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS (PSM)

Uma membrana é, por definição, uma barreira permoseletiva entre duas fases. Isso significa que este material funciona, de fato, como uma barreira que separa duas fases e pode restringir o transporte de uma ou várias substâncias químicas presentes em solução de uma fase para outra (HABERT, BORGES, NOBREGA, 2006).

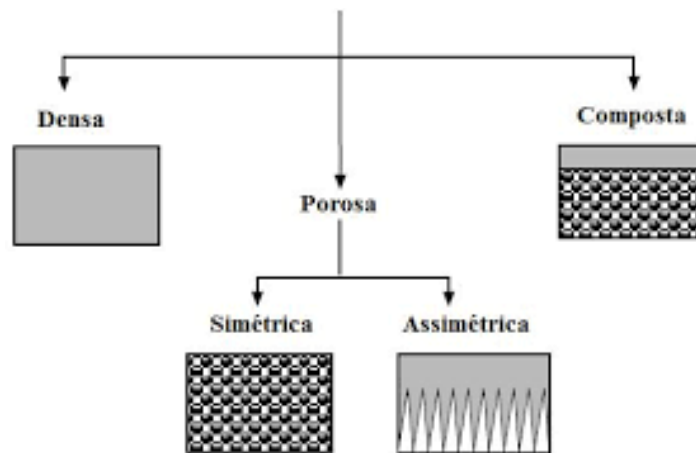
O principal objetivo da realização de um processo de separação por membranas é a separação, purificação ou concentração de componentes em solução, devido à capacidade da membrana de transportar certos componentes presentes na fase de alimentação e barrar a passagem de outros. Este fato ocorre devido às diferentes propriedades químicas e físicas da membrana e dos fluidos que a permeiam (MULDER, 1996). A corrente que atravessa a membrana pode ser denominada permeado ou filtrado, e a corrente que fica retida, tendo normalmente maior concentração de componentes, é denominada retido ou concentrado (HABERT, BORGES, NOBREGA, 2006).

Ao separar gases utilizando membranas, a força motriz do processo é o gradiente de potencial químico, visto que a membrana representa uma barreira seletiva que separa as fases gasosas. A fim de se avaliar o desempenho do processo, dois parâmetros devem ser considerados: a permeabilidade, que determina o fluxo de um componente específico através da membrana e a seletividade, que é a capacidade da membrana em permitir a passagem de um componente em detrimento dos outros (PLOEHN, H.; CHEN, X. 2013).

Os critérios de seleção de uma determinada membrana, para uma dada aplicação, são complexos e devem ser estabelecidos de acordo com objetivo da separação. De um modo geral, estão relacionados com a eficiência da separação, isto é, a seletividade e o fluxo de permeado, que por sua vez dependem das características intrínsecas da membrana (estrutura e resistências mecânica, química e térmica) e das condições de operação (PABBY; RIZVI; SASTRE, 2008).

Quanto à morfologia, as membranas podem ser definidas em quatro grupos principais, sendo densas, porosas simétricas, porosas assimétricas ou compostas, sendo esta última uma combinação das anteriores, como é mostrado na Figura 1.

Figura 1 - Classificação de membranas



Fonte: ENGEL (2011).

Na gama das membranas densas, o processo de separação ocorre devido à interação físico-química entre os componentes a serem permeados e o tipo de material constituinte da membrana, mecanismo denominado de adsorção-difusão. Esse tipo de interação é forte, e faz com que as membranas densas sejam as que possuem maior seletividade (JUDD, JEFFERSON, 2003).

Já nas membranas porosas, a separação é feita de maneira mecânica, onde a seleção do fluxo permeado é feita de acordo com o tamanho do material dissolvido ou em suspensão. Em outras palavras, materiais que tenham tamanho superior ao tamanho dos poros da membrana, ficarão na corrente de concentrado, e materiais que possuam tamanho menor que os poros da membrana, serão permeados (SANTOS, 2011). Uma membrana porosa é simétrica caso ao longo de sua seção transversal tenha seus poros uniformes. Quando seu tamanho é aumentado e a simetria de poros não existe, a membrana é classificada como porosa assimétrica (JUDD, JEFFERSON 2003).

Independentemente da morfologia apresentada pela membrana, o movimento de qualquer composto em um PSM ocorre pela aplicação de uma força motriz sobre os componentes da alimentação. De maneira geral, a força motriz utilizada é o gradiente de potencial químico - como é o caso da microfiltração, nanofiltração e osmose inversa - expresso em função do gradiente de temperatura, de pressão ou de concentração, ou o gradiente de potencial elétrico, utilizado exclusivamente para eletrodialise (MULDER, 1996).

A combinação entre a morfologia da membrana utilizada e a força motriz aplicada determina o mecanismo do transporte que será realizado pelo PSM, este podendo ser difusivo ou convectivo. Para as membranas de ultrafiltração e microfiltração, por exemplo, o fluxo é exclusivamente convectivo, visto que usam o gradiente de potencial químico em função da variação de pressão através da membrana (MULDER, 1996).

Os PSM podem, ainda, ser divididos de acordo com o tipo de difusão do fluxo de alimentação do processo: aqueles que realizam a difusão do solvente (sendo este geralmente água) e os que realizam a difusão do soluto. Os processos que envolvem a difusão do solvente são denominados como processos de osmose – microfiltração (MF), ultrafiltração (UF), nanofiltração (NF) e osmose inversa (OI) – e aqueles em que ocorre a difusão do soluto, são denominados como processos de diálise (D) e envolvem a eletrodialise (ED), a pervaporação (PV) e a permeação gasosa (PG) (MULDER, 1996).

Os diferentes PSM são classificados de acordo com o tamanho de poro das membranas, o que permite que seja possível a classificação de cada tipo de membrana para uma atividade específica, como mostra o Quadro 1.

Quadro 1 - Classificação e propriedades de membranas *(continua)*

PROCESSO	FORÇA MOTRIZ	FLUXO RETIDO	FLUXO PERMEADO	APLICAÇÃO
MF	ΔP 0,5 a 2 bar	Material em suspensão e bactérias $M > 500\ 000$	Água e sólidos dissolvidos	Esterilização do ar Concentração de células Clarificação de vinhos e cervejas
UF	ΔP 1 a 7 bar	Coloides e macromoléculas $M > 2\ 000$	Água, sais e compostos de baixa massa molar	Fracionamento ou concentração de proteínas Recuperação de pigmentos e óleos
NF	ΔP 5 a 25 bar	Moléculas com $300 < M < 2\ 000$	Água, sais e compostos de	Purificação na indústria

(conclusão)

			baixa massa molar	farmacêutica, enzimas e biorreatores
OI	ΔP 5 a 30 bar	Todo material solúvel ou em suspensão	Água/solvente	Desmineralização e dessalinização de águas Concentração de sucos de frutas
D	ΔC	Substâncias com $M > 5\ 000$	Íons e orgânicos de baixa massa molar	Hemodiálise Recuperação de NaOH
ED	ΔE	Macromoléculas e compostos não iônicos	Íons	Purificação de água Concentração de soluções salinas
PV	ΔC Pressão parcial	Líquido menos permeável	Líquido mais permeável	Desidratação de álcoois Eliminação de VOC's da água
PG	ΔC ou ΔP	Gás menos permeável	Gás mais permeável	Recuperação de hidrogênio

Fonte: adaptado de Habert, Borges e Nobrega (2006).

Onde: MF = microfiltração, UF = ultrafiltração, NF = nanofiltração, OI = osmose inversa, D = diálise, ED = eletrodiálise, PV = pervaporação, PG = permeação de gases, ΔP = variação de pressão, ΔC = variação de concentração, ΔE = variação de energia, M = massa em Dalton, VOC's = componentes orgânicos voláteis.

Judd e Jeferson (2003) destacam diversas vantagens pelas quais os PSM são utilizados sobre técnicas convencionais aplicadas com o mesmo objetivo, tais como:

- ao contrário da destilação e da evaporação, a separação entre os fluxos se dá sem a necessidade de mudança de fase, o que faz com o que o processo seja energeticamente mais eficiente. Ainda, em comparação com

- a) a evaporação, que não é capaz de separar compostos termolábeis, os PSM têm vantagem de aplicação por operarem em temperatura ambiente;
- b) diferente do observado em um processo de adsorção, o PSM opera em estado estacionário, sem necessidade de ciclos de regeneração, devido ao pouco acúmulo do processo;
- c) contrário ao observado em processos convencionais de clarificação, ao utilizar um PSM, não há a necessidade de aditivos químicos, coagulantes e/ou floculantes na solução.
- d) quando comparado com um processo de centrifugação, destaca-se pela economia de energia, tendo em vista que a operação com as membranas utiliza menor quantidade de energia do que uma centrífuga industrial para realizar a mesma tarefa.

Ademais, vale ressaltar que, membranas que possuem elevado grau de seletividade, são capazes de separar materiais que denotam certa dificuldade ao serem separadas por processos convencionais, como é o caso de isômeros, azeótropos e misturas com ponto de ebulição muito próximos. Além disso, é possível destacar outros benefícios qualitativos da utilização de membranas, como a facilidade de combinação a outros processos, a separação contínua, a operação em condições de pressão e temperaturas moderadas e a possibilidade de escalonamento, pois são sistemas modulares.

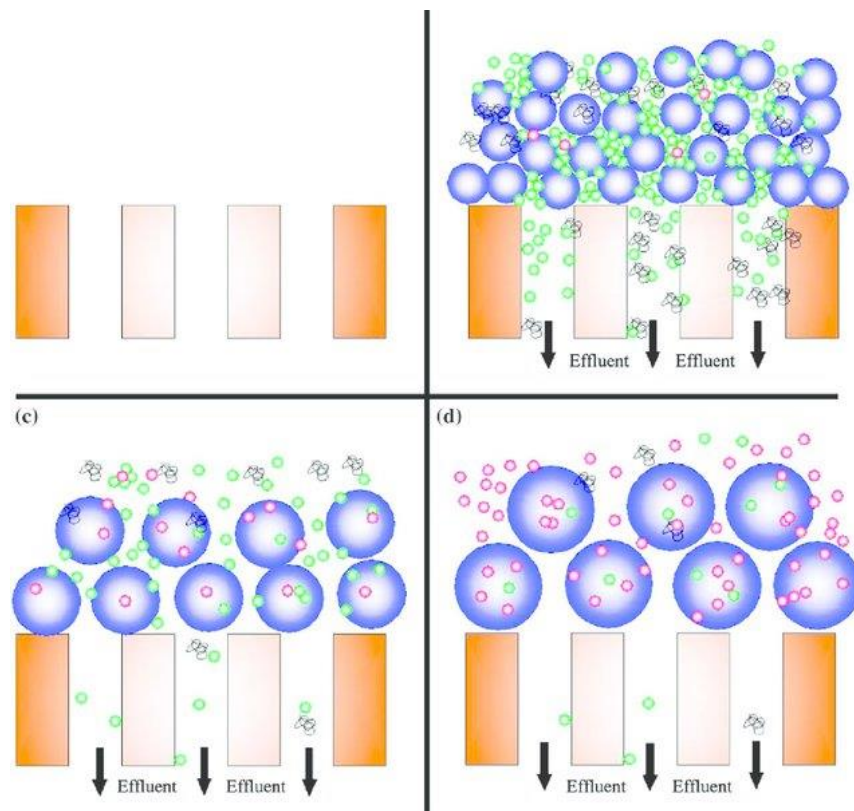
Todavia, Judd e Jeferson (2003) também apontam possíveis problemas no que diz respeito a utilização de membranas para separação de substâncias:

- a) surgimento de *fouling* e/ou ocorrência de polarização por concentração na estrutura da membrana, caracterizado pelo entupimento da estrutura da membrana;
- b) vida útil diretamente reduzida pelo acúmulo de *fouling*;
- c) baixa seletividade e/ou baixo fluxo em determinadas condições de operação.

Os pontos descritos acima são inerentes ao processo, mas que podem ser amenizados de acordo com o tipo de fluxo a ser permeado pela membrana. De todos, o *fouling* acaba por ser o problema mais comum e grande responsável pela baixa expectativa de vida de uma membrana. O *fouling*, mostrado em comparação a uma membrana saudável na Figura 2, é definido como a deposição de retidos, como coloides, suspensões, emulsões, macromoléculas e partículas em geral, sobre ou no

interior da estrutura da membrana, acarretando o bloqueio de poros, precipitação e, até mesmo, formação de torta (HABERT, BORGES, NOBREGA, 2006). Esta condição pode ser reversível, desde que seja possível a sua remoção por tratamento de limpeza química ou mecânica. Do contrário, o *fouling* é irreversível. Na Figura 2, podemos verificar também a diminuição da passagem de efluente pela membrana conforme ocorre a formação e deposição dos materiais retidos, acarretando o entupimento dos poros.

Figura 2 - Ocorrência de *fouling* e comparação de passagem de fluxo de acordo com a deposição de retidos



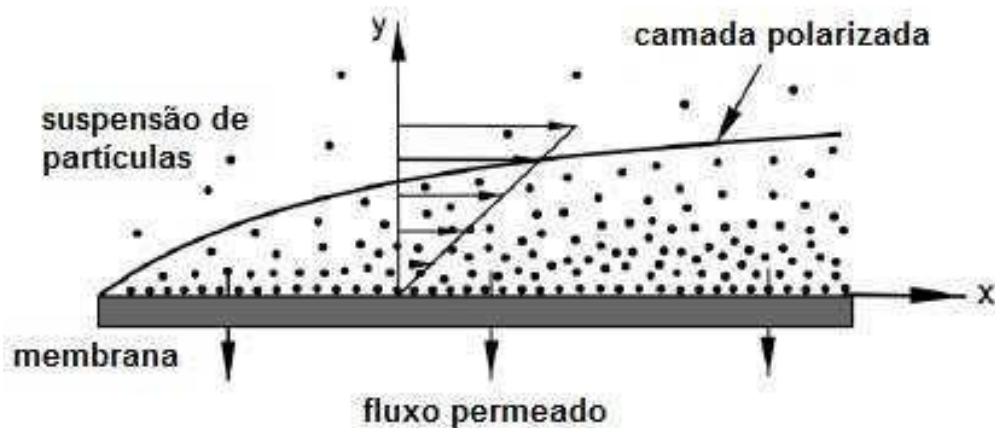
Fonte: Researchgate (s.d.).

Todavia, a ocorrência de polarização por concentração também pode acontecer, e semelhante ao *fouling*, este fenômeno ocorre pelo acúmulo de soluto próximo à superfície da membrana. Com uma concentração maior próxima à superfície, um fluxo difusivo de soluto em direção ao seio da alimentação se forma, provocando uma resistência adicional ao transporte através da membrana. A Figura 3 mostra um esquema simplificado da ocorrência da formação de polarização de

concentração, que auxilia na observação de algumas consequências do fenômeno. As consequências da ocorrência de polarização por concentração são:

- a) menor retenção, quando o soluto possuir baixa massa molar, como ocorre com sais;
- b) maior retenção, quando o soluto tiver massa molar elevada, para macromoléculas, por exemplo;
- c) diminuição do fluxo permeado devido ao aumento na resistência ao transporte através da membrana.

Figura 3 - Ocorrência de polarização por concentração

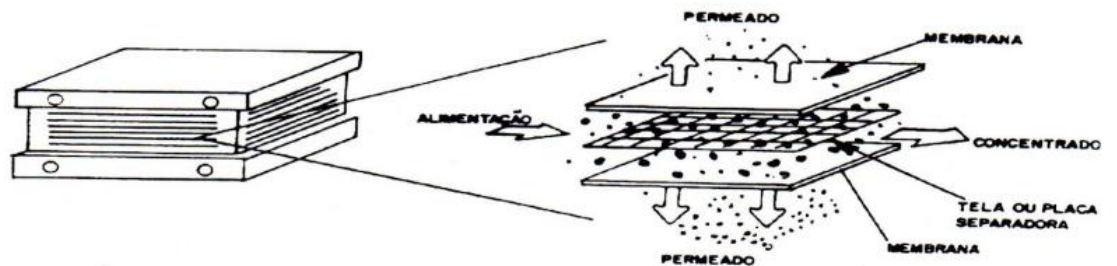


Fonte: Reserarchgate (2014).

Winston e Sirkar (1992), baseando-se nas configurações possíveis para módulo de membrana (plana ou tubular), descreve detalhadamente os arranjos possíveis dentro destas duas categorias:

- a) placa e quadro: são membranas planas de estrutura simples e dispostas paralelamente, intermediadas por espaçadores e suportes porosos, como é ilustrado pela Figura 4;

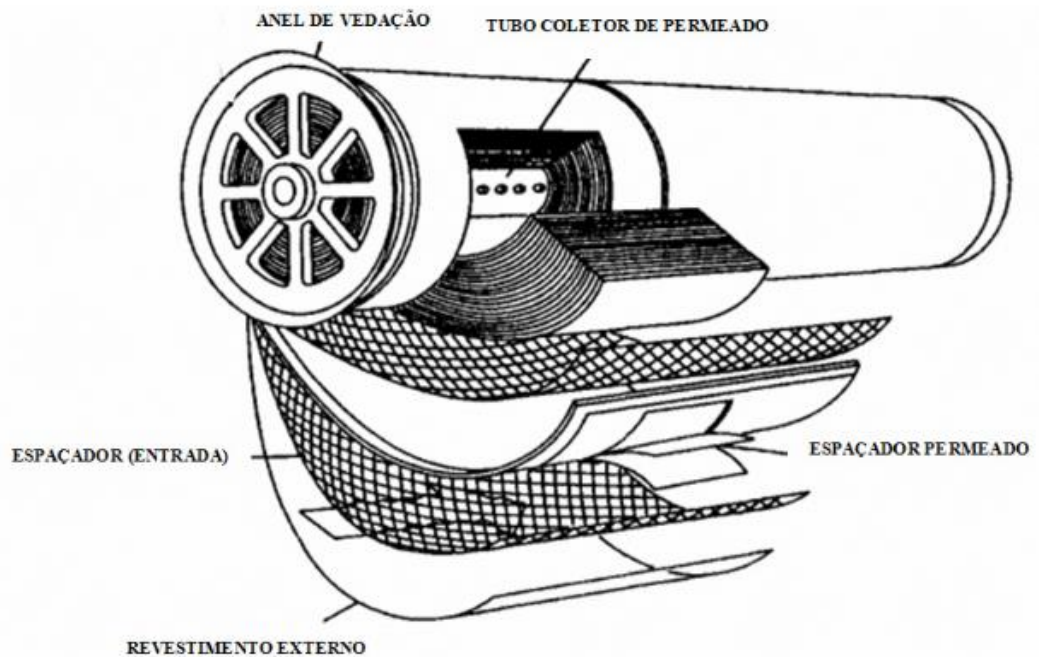
Figura 4 - Estrutura típica de uma membrana placa e quadro



Fonte: SYNDER FILTRATION (2017).

- b) espiral: são, também, membranas planas, construídas em camadas de duas folhas coladas na forma de um “envelope” em um tubo de cloreto de polivinila ou polipropileno perfurado, agrupadas em pares. Esta configuração ocupa um espaço menor do que as de placa e quadro devido a sua configuração, como mostra a Figura 5;

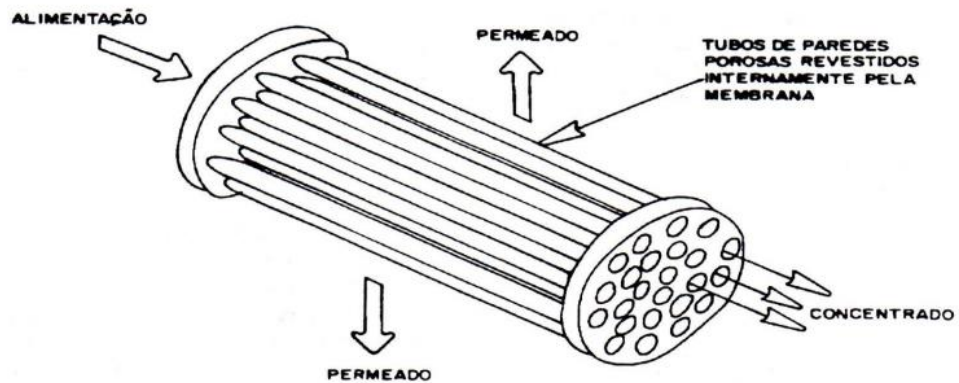
Figura 5 - Estrutura típica de uma membrana espiral



Fonte: Adaptado de LANXESS DEUTSCHLAND GMBH (2013).

- c) tubular: são membranas construídas com tubos poliméricos ou cerâmicos, acomodados dentro de módulos e sua estrutura é ilustrada na Figura 6. Este tipo tem grande aplicação na indústria, devido à sua facilidade de limpeza, menor tendência de entupimento e possibilidade de introdução de correntes de alimentação contendo sólidos suspensos;

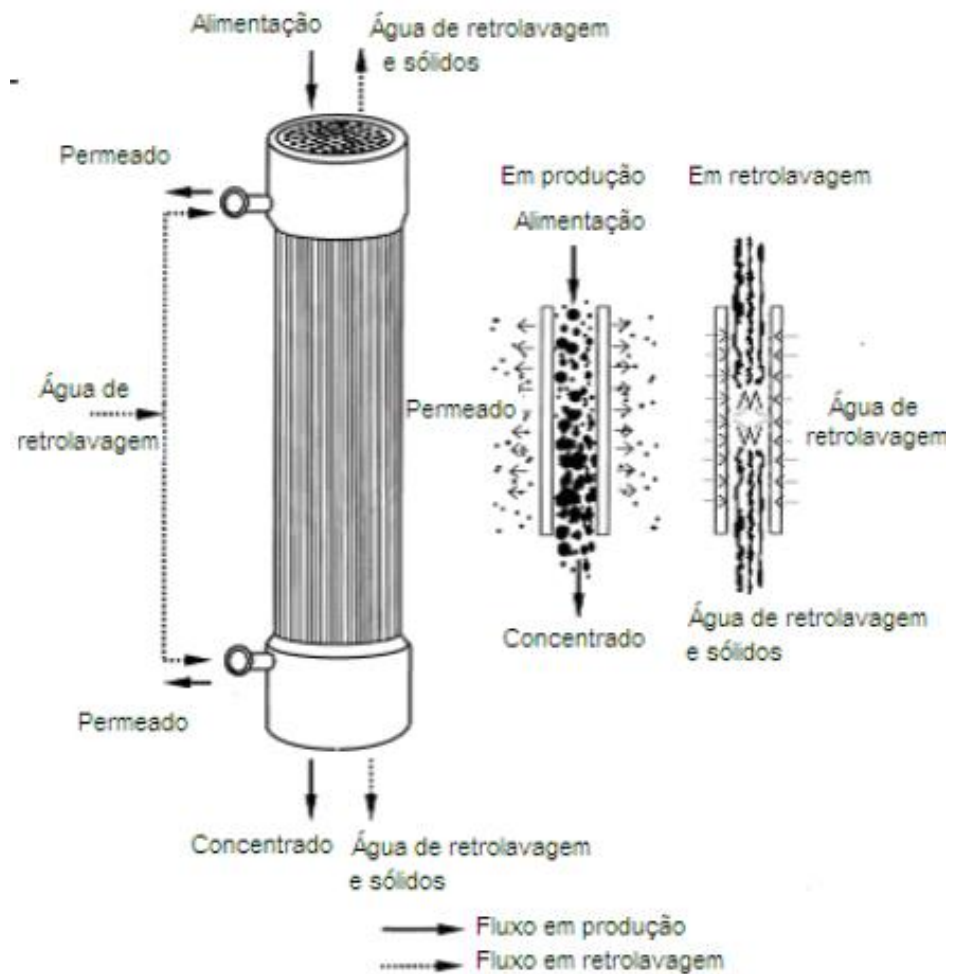
Figura 6 - Estrutura típica de uma membrana tubular



Fonte: SYNDER FILTRATION (2017).

- d) fibras ocas: semelhante a configuração tubular, sua diferença consiste, basicamente, na dimensão do tubo empregado (diâmetro superior a 10 mm no caso tubular e inferior a 0,5 para o caso de fibras ocas). Ainda, este modelo tem maior área superficial e maior facilidade de manuseio. A configuração das membranas de fibras ocas está disposta na Figura 7.

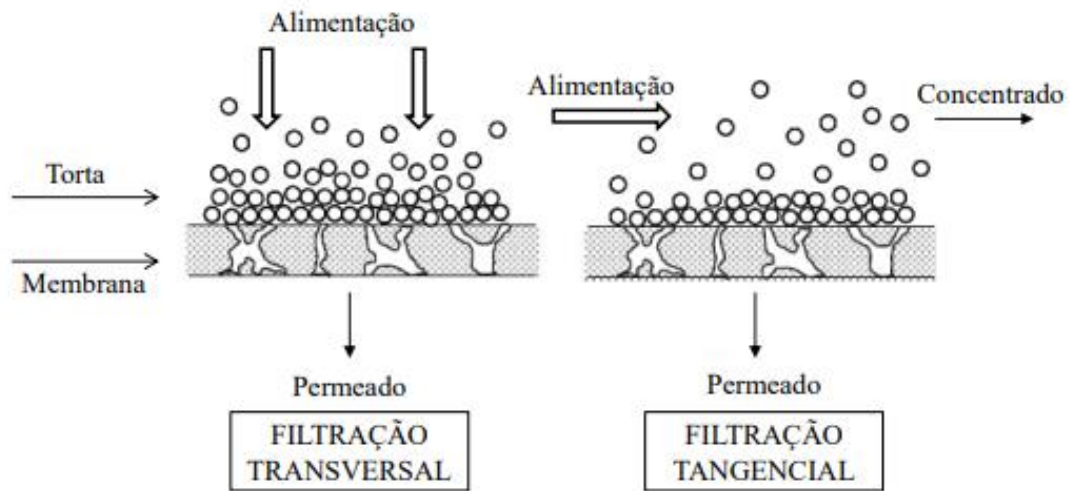
Figura 7 - Estrutura típica de uma membrana de fibras ocas



Fonte: WAN (2017).

Quanto ao escoamento, duas modalidades são utilizadas nos PSM. O modo transversal, denominado *dead-end*, e o modo tangencial, chamado de *cross flow*. Como é ilustrado pela Figura 8, no primeiro modo, a solução a ser permeada pela membrana escoava de maneira perpendicular à superfície, gerando grande acúmulo (torta) de partículas retidas. Já no segundo modo, a alimentação escoava de maneira tangencial à superfície, o que gera um acúmulo de partículas menor.

Figura 8 - Escoamento transversal e escoamento tangencial



Fonte: Wang (2011).

Atualmente, existem diversos métodos e técnicas utilizadas na produção de membranas sintéticas. Entre os disponíveis, os mais conhecidos e mais empregados na síntese das membranas poliméricas são sinterização, estiramento (comumente conhecido pelo seu nome em inglês, *stretching*), *air casting*, *electrospinning* e inversão de fases, brevemente descritos abaixo:

- a) sinterização: processo físico, termicamente ativado, que faz com que um conjunto de partículas adquiram resistência mecânica. No caso das membranas, esse fenômeno ocorre pela moldagem e/ou fusão incipiente de pós-metálicos, óxidos ou polímeros;
- b) estiramento: alongamento excessivo de filmes poliméricos semicristalinos que dão origem à microporos, pelas oscilações radiais das distâncias entre os núcleos provocadas pelo esticamento do filme;
- c) *air casting*: o polímero é dissolvido em uma mistura de solvente volátil e não-solvente menos volátil. A evaporação em ambiente controlado causa a redução gradual da proporção solvente/não solvente e a solubilidade do polímero decresce. Isso leva à separação em duas fases, concomitantemente com a saída do solvente;
- d) *electrospinning*: síntese de fibras pelo uso de forças eletrostáticas;
- e) inversão de fases: uma solução polimérica é induzida a uma separação de fases.

Todos estes métodos podem ser aplicados para a obtenção de membranas de microfiltração, ultrafiltração e nanofiltração, por exemplo, diferindo entre si no tipo de morfologia apresentada em seu produto (MULDER, 1996). O capítulo a seguir aborda, em detalhes, o processo de produção de membranas pelo método da inversão de fases.

2.2. PROCESSO DE PRODUÇÃO DE MEMBRANAS PELO MÉTODO DE INVERSÃO DE FASES

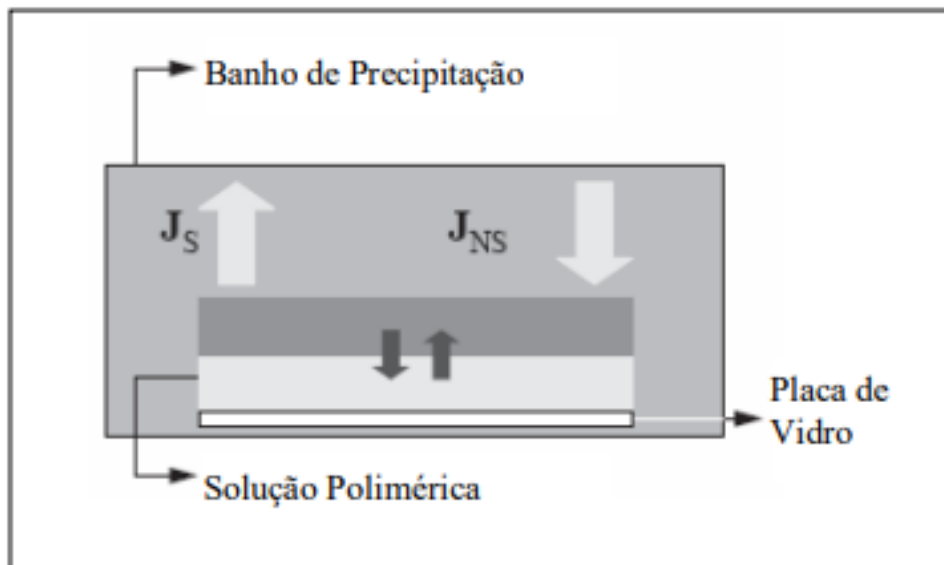
Dentre os diversos métodos conhecidos para a fabricação de membranas, o mais comum é o conhecido como método de inversão de fases (IF), onde ocorre o espalhamento de uma solução polimérica sobre um suporte adequado e este conjunto é imerso em um banho de não-solvente. Esta técnica permite a formação de membranas a partir de três componentes (solvente, polímero e não-solvente), mas as condições de preparo afetam diretamente o resultado da membrana obtida (MULDER, 1996). As variáveis de processo são:

- a) tipo de polímero e concentração utilizada;
- b) solvente escolhido;
- c) técnica de aplicação da solução polimérica;
- d) evaporação do solvente;
- e) condições do banho de inversão de fases;
- f) adição de aditivos na mistura.

As membranas obtidas pelo método de inversão de fases são preparadas através da precipitação por imersão, onde há a troca de massa entre o não solvente e o solvente. Durante este processo, a solução polimérica é separada em duas fases: a primeira, sólida, rica em polímero, é responsável por formar a matriz da membrana, enquanto a outra fase, líquida, e pobre em polímero, é responsável pela estruturação porosa da membrana (THÜRMER, 2010).

A Figura 9 apresenta uma ilustração do processo de inversão de fases. A corrente J_{NS} representa a transferência de massa do não solvente, enquanto a corrente J_S representa a difusão do solvente para o banho. A força motriz deste processo é a diferença de potencial químico existente entre o banho e o filme. Associado a este fato, a transferência de massa deste processo é fator determinante na morfologia das membranas (THÜRMER, 2010).

Figura 9 - Esquema simplificado da inversão de fases



Fonte: THÜRMER (2010).

De maneira geral, o não solvente utilizado na produção de membranas pelo método da inversão de fases é a água, visto que esta apresenta baixa massa molar e baixa viscosidade, o que acaba por facilitar a separação, devido a transferência rápida de massa entre o solvente e o não-solvente (HAN *et al.*, 2009).

Este processo pode ser subdividido em dois grupos, de acordo com a cinética de precipitação e sua influência na morfologia da membrana produzida. Nos sistemas de separação instantânea, ocorre a separação das fases no instante em que estas entram em contato. Já nos sistemas de separação com atraso, a separação das fases ocorre certo tempo após o contato entre elas (WIENK *et al.*, 1996).

Para o primeiro caso, ocorre a formação de uma camada interfacial concentrada em polímero, que serve como resistência adicional à transferência de massa entre o banho e as camadas da solução polimérica, favorecendo a formação de poros e a sua interconectividade. Neste caso, ainda, há a ocorrência de subcamada altamente porosa e *toplayer* (camada superior) fina e densa. Já para o segundo caso, há a ocorrência de subestrutura porosa que promovem resistência ao fluxo, e *toplayer* fino e denso. Para este caso, o grau de porosidade e a interconectividade entre eles é baixo (VAN DE WITTE *et al.*, 1996).

No que se refere a morfologia das membranas produzidas, é possível observar que algumas variações nas condições de preparo são capazes de alterá-las, e alterar as propriedades de transporte de fluido através delas.

- a) tempo e temperatura de evaporação do solvente: a precipitação pela evaporação pode ser baseada na evaporação do solvente presente na solução polimérica para promover a IF e, com isso, variações na temperatura e no tempo desta evaporação podem acarretar mudanças significativas da morfologia das membranas produzidas. Para que ocorra a síntese da membrana, o solvente é evaporado, aumentando a concentração de polímero até a formação de um filme fino que, quando exposto a temperatura, induz o processo da IF (YOUNG, HUANG, CHANG, 2002).
- b) composição do banho de coagulação: quando o solvente é adicionado ao banho de coagulação, ocorre redução significativa no gradiente de força da troca entre o solvente e o não solvente, isto é, a resistência à transferência de massa aumenta. Devido a isto, a composição, a ocorrência e o tamanho dos *macrovoids* (poros grandes e alongados) é afetada (MACHADO, HABERT, BORGES, 1999).
- c) uso de aditivos: a utilização de aditivos modifica significativamente a morfologia e a permeabilidade das membranas. De maneira geral, a utilização de aditivos na obtenção de membranas forma membranas esponjosas, reduzem a formação dos *macrovoids*, melhoram a formação dos poros e a sua interconectividade e, por consequência, aumentam a permeabilidade da membrana formada (MACHADO, HABERT, BORGES, 1999).
- d) concentração do polímero: com o aumento na concentração de polímero na solução, ocorre aumento da viscosidade dela, acarretando redução na troca entre solvente e não solvente no banho de separação. Este fato influencia na estrutura final de membrana e, de maneira geral, com aumento da concentração polimérica, têm-se o favorecimento do surgimento de uma estrutura esponjosa e aumento na formação de *macrovoids* (MACHADO, HABERT, BORGES, 1999).

Atualmente, os polímeros sintéticos são os mais utilizados no processo de produção das membranas mais comuns, como é o caso da poli (amida), poli (uretano) e poli (acrilonitrila). Este fato ainda se deve, em suma, ao menor valor dos polímeros

convencionais, em relação aos polímeros biodegradáveis, e a falta de conhecimento concreto sobre como esta tecnologia realmente funciona, frente à consolidação dos polímeros de origem fóssil no mercado atual.

Desta forma, atrelado ao fato da busca por processos produtivos menos agressivos ao meio ambiente, alternativas ao método convencional da produção de membranas tem ganhado evidência. Como substituição aos polímeros convencionais, a busca por polímeros biodegradáveis capazes de formar membranas igualmente funcionais às de polímeros tradicionais trouxe ao mercado diversas opções de configuração, como a utilização do acetato de celulose e do poli (ácido láctico), por exemplo.

2.3. POLI (ÁCIDO LÁCTICO) – PLA

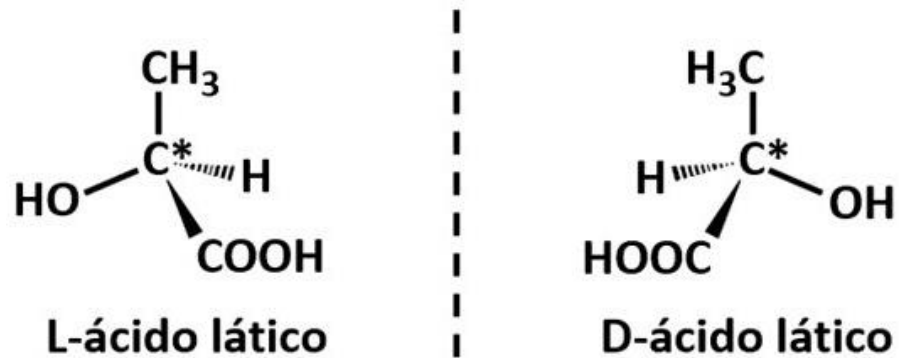
O PLA é um polímero termoplástico muito versátil, devido às suas características mecânicas e de baixa toxicidade (SAINI, ARORA, RAVI KUMAR, 2016). Além de possuir características físicas interessantes, apresenta alta biodegradabilidade e não utiliza derivados petroquímicos como matéria prima, pois é oriundo de ácido láctico, geralmente obtido de fermentação de biomassa (MURARIU, DUBOIS, 2016)

2.3.1. Ácido láctico

O ácido láctico (ácido 2-hidroxiopropanoico) ocorre naturalmente em animais e em micro-organismos, sendo também encontrado em alimentos naturais ou fermentados oriundos de derivados de leite (STEVENS, 2002). Este composto, cuja fórmula estrutural se encontra na Figura 10, foi descoberto em meados de 1780, pelo pesquisador químico Carl Wilhelm Scheele, quando este isolou o ácido láctico a partir do soro de leite (SCHEELE, 1780).

A produção comercial deste composto pode ocorrer por síntese química ou pela rota biológica, pelo meio de fermentação – sendo esta última a mais utilizada devido a sua vantagem econômica (HAMAD *et al.*, 2015). A rota fermentativa produz enantiômeros L(+) e D(-), ilustrados na Figura 10, além da mistura racêmica DL, enquanto a síntese química produz apenas uma mistura racêmica (BERNARDO, 2014). Comercialmente, o isômero L(+) é mais utilizado.

Figura 10 - Enantiômeros L(+) e D(-) de ácido láctico

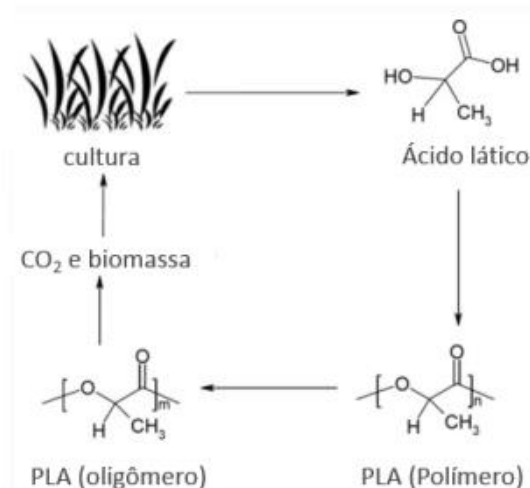


Fonte: TODA MATÉRIA (s.d).

2.3.2. SÍNTESE DE POLI (ÁCIDO LÁTICO)

O monômero de ácido láctico, conforme dito anteriormente, pode ser sintetizado quimicamente ou biologicamente, sendo o meio biológico o mais usual. Sua síntese se baseia na fermentação de amido e polissacarídeos de matérias-primas como leguminosas, cana de açúcar e de outras biomassas, tendo seu ciclo ilustrado na Figura 11. Os isômeros formados estão relacionados com a seleção dos micro-organismos selecionados adequados para a fermentação (GUPTA, KUMAR, 2007)

Figura 11 – Ciclo de síntese do poli (ácido láctico)

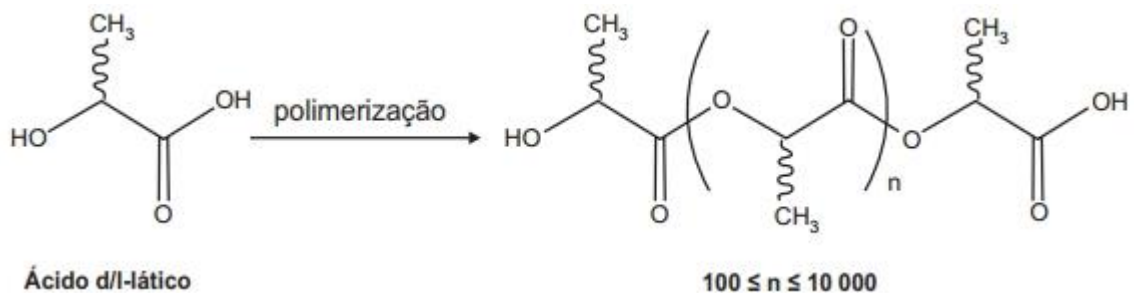


Fonte: GUPTA, KUMAR (2007).

A síntese química do PLA pode ocorrer de duas formas distintas: pela polimerização por condensação direta ou pela polimerização por abertura de anel, tendo seus produtos denominados como poli (ácido láctico) e polilactídeos, respectivamente, de acordo com a rota que o originou. Entretanto, ambos são comumente denominados PLA.

Utilizando o método da polimerização por condensação direta, têm-se um caminho reacional mais simples e baixo custo operacional, com a obtenção de um polímero de baixa massa molar. Todavia, algumas restrições, como baixas massas molares (1 000 a 5 000 Dalton), dificuldade no controle da estereoregularidade e de propriedades mecânicas podem ser observadas (KHOURI *et al.*, 2020). A Figura 12 representa o caminho reacional para obtenção de PLA pela técnica de polimerização por condensação direta.

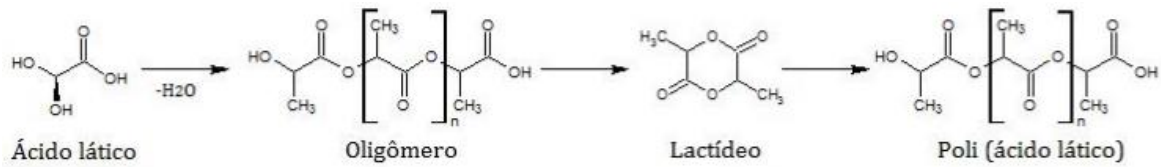
Figura 12 - Método de polimerização por condensação direta



Fonte: KHOURI *et al.* (2020).

Na utilização do método de polimerização por abertura de anel, é possibilitada a síntese de PLA com massas molares elevadas (acima de 100 000 Dalton) e alto grau de estereoregularidade, aumentando o campo de aplicação deste material. Esta técnica se classifica em quatro mecanismos possíveis, em função do tipo de iniciador utilizado, podendo ser polimerização aniônica, polimerização catiônica ou mecanismos de coordenação-iniciação (HORBAN *et al.*, 2017). A Figura 13 ilustra o caminho reacional da síntese de PLA pelo método de abertura de anel.

Figura 13 - Método de polimerização por abertura de anel

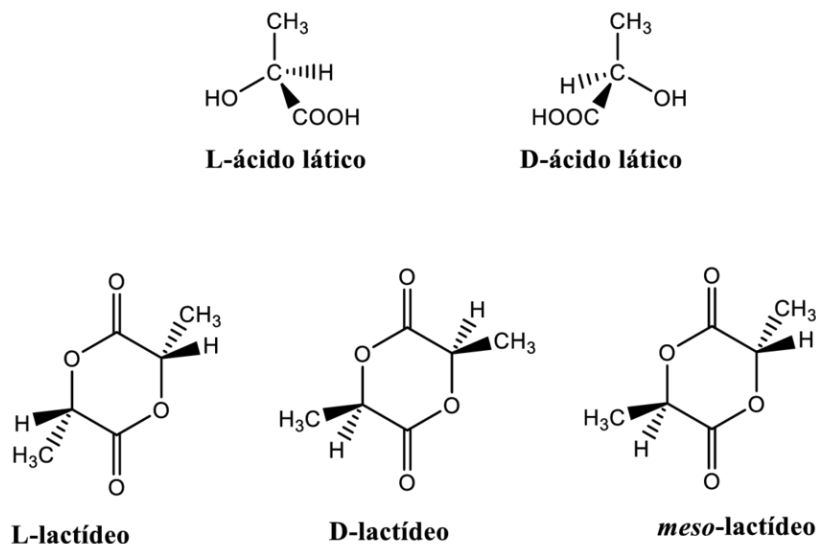


Fonte: HORBAN *et al.*(2017).

2.3.3. PROPRIEDADES INERENTES AO PLA

As propriedades dos polímeros variam significativamente de acordo com a sua estereoisomeria. Com a presença de um carbono quiral e os isômeros L e D, os PLA's disponíveis comercialmente são o poli (L-ácido láctico) (PLLA), poli (D-ácido láctico) (PDLA), copolímero poli (L-co-D,L ácido láctico) (PLDLA) e a mistura de isômeros poli (D,L-ácido láctico) (PDLLA), conforme mostra a Figura 14. As propriedades inerentes a este produto, como taxa de degradabilidade, propriedades físicas, químicas, mecânicas e térmicas, bem como densidade e solubilidade são influenciadas pela massa molar e pureza óptica destes isômeros (DOMINGUES, 2017).

Figura 14 - Isômeros de polilactídeos



Fonte: DOMINGUES (2017).

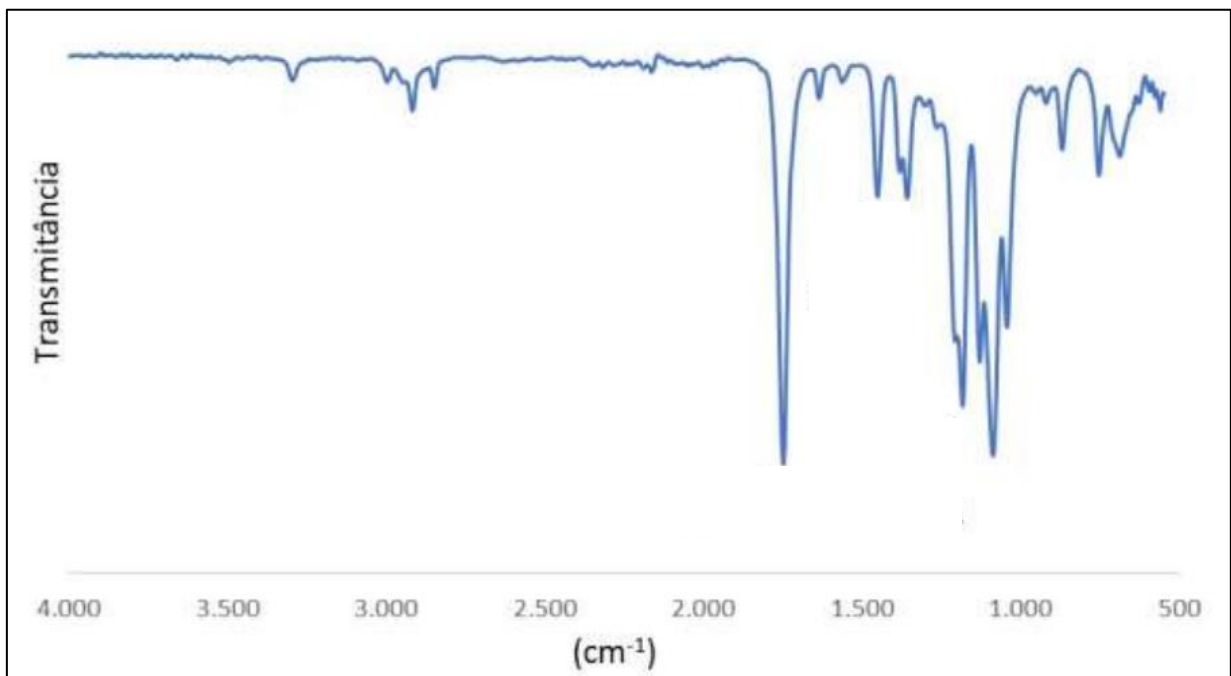
Massa específica, capacidade térmica, propriedades mecânicas e reológicas são dependentes da temperatura de transição do polímero, de modo que a temperatura de transição vítrea, por exemplo, aumenta de acordo com a pureza óptica do material, devido a maior frequência de estruturas helicoidais. Tais estruturas são

responsáveis, também, pelo aumento de cristalinidade e maior densidade do polímero (URAYAMA, MOON, KIMURA, 2003).

Dessa forma, a baixa temperatura de transição vítrea (link com a parte de cristalino) do polímero está relacionada a uma desvantagem, pois acaba limitando a aplicabilidade dele em algumas situações (URAYAMA, MOON e KIMURA, 2003). Além disso, pode ser um indicativo de que a pureza óptica do material é baixa e com menor cristalinidade e densidade de polímero.

O espectro de infravermelho para PLA está ilustrado na Figura 15, onde é possível observar as bandas características deste polímero.

Figura 15 - Espectro infravermelho característico para polímero PLA



Fonte: CORREIA (2016).

Como bandas características ao PLA, é possível observar a banda de 1750 cm^{-1} , característica da deformação axial das ligações de carbonila (C=O) de éster, que indica reação da abertura do anel do isômero LLA para a formação de um poliéster. Além disso, a banda de absorção em 1080 cm^{-1} caracteriza a deformação axial das ligações entre carbono e oxigênio (C-O). Outra característica evidente é a banda em 2900 cm^{-1} , que é evidenciada de forma sutil devido ao consumo dos grupamentos OH^- no processo de polimerização, indicando a redução na quantidade de grupamentos COOH e OH^- , acentuando a banda de 1750 cm^{-1} . Ainda, é possível identificar bandas

correspondentes às deformações angulares do grupo CH₃ presentes em 1411 cm⁻¹ (NEUMANN, 2016; CHOSKI, DESAI, 2017; RIHAYAT, *et al.*, 2020).

A cristalinidade do PLA pode ser afetada pela isomeria e massa molar do polímero. Materiais com teor de isômero L- acima de 90% tendem a ser semicristalinos (como é o caso do PLLA e PDLA), enquanto materiais com pureza óptica inferior tendem a ser amorfos (como é o caso do PDLLA) (LIM, AURAS, RUBINO, 2008).

No que diz respeito à solubilidade do PLA em solventes orgânicos é diretamente afetada pela sua massa molar, grau de cristalinidade e estereoisomeria. De maneira geral, para PLLA enantiomericamente puro, bons solventes são os orgânicos clorados e fluorados, dioxano, dióxano, furano e diclorometano. Já para o PDLA, além dos mencionados acima, acrescentasse acetona, piridina, tetraidrofurano, xileno e metil cetona, por exemplo. Como não solventes, pode-se utilizar água, metanol, etanol, propilenoglicol e hidrocarbonetos não substituídos, como hexano ou heptano (GUPTA, KUMAR, 2007). O Quadro 2 aborda solventes e não solventes ideais para cada isômero de PLA, no que diz respeito à sua solubilidade.

Quadro 2 - Solventes e não solventes ideais para isômeros de PLA

ISÔMERO	SOLVENTES ORGÂNICOS IDEAIS	NÃO SOLVENTES IDEAIS
<u>PLLA</u>	solventes clorados e fluorados, dioxano, dióxolano, furano, diclorometano	água, álcoois como metanol, etanol, propilenoglicol e hidrocarbonetos não substituídos como hexano, heptano
<u>PDLA</u>	acetona, piridina, lactato de etila, tetraidrofurano, xileno, acetato de etila, dimetilsulfóxido, metil cetona, N,N-dimetilformamida, N-metil-2-pirrolidona	
<u>PLA amorfo</u>	tetraidrofurano, solventes clorados, benzeno, acetonitrila, dioxano	
<u>PLA semicristalino</u>	solventes clorados e benzeno a temperaturas elevadas	

Fonte: Adaptado de GUPTA, KUMAR (2007) e GARLOTTA (2001).

Onde: PLLA = poli-L-ácido láctico, PDLA = poli-D-ácido láctico, PLA = poli ácido láctico

2.3.4. PROPRIEDADES INERENTES AO DCM

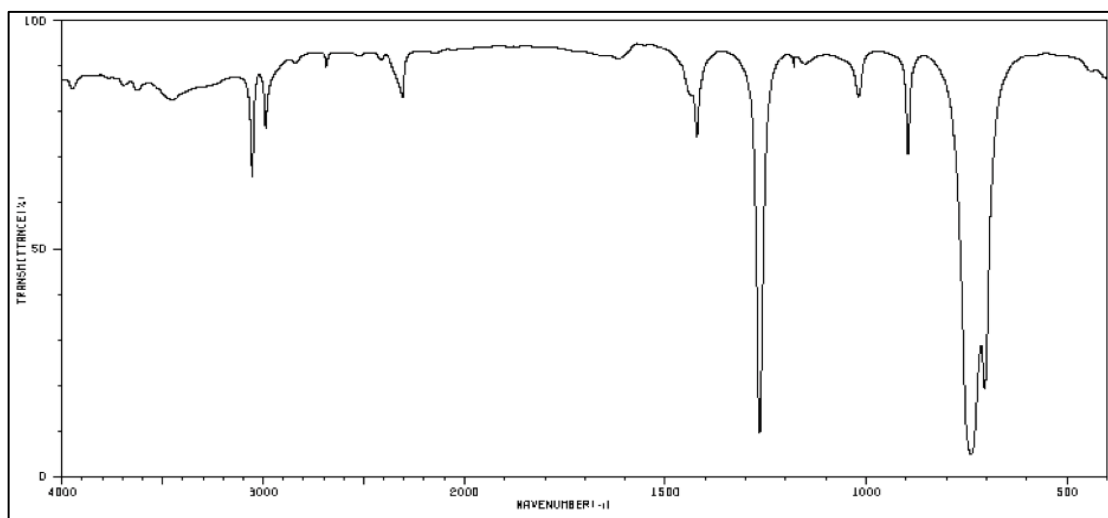
Dentre os solventes mencionados, o DCM é um dos mais amplamente utilizados, visto que é considerado um dos compostos organoclorados menos perigosos e capaz de dissolver grande parte dos compostos orgânicos existentes. A escolha deste solvente para uso no presente trabalho passa por essas características, além de ser uma alternativa ao clorofórmio, no que diz respeito à toxicidade (ASSESSMENT, OFFICE OF ENVIRONMENTAL HEALTH HAZARD, 2008).

O DCM é um solvente não inflamável, com baixa toxicidade, elevado poder de solvência, com estabilidade química elevada, em comparação a outros solventes convencionais disponíveis no mercado (QUADROS, 2022). Este solvente é amplamente utilizado na produção de fibras sintéticas, extração de óleos e gorduras, no processo de descafeinização e como propelente em aerossóis (CETESB, 2017). Além disso, apresenta rápida ação para solubilizar substâncias orgânicas, o que mostra o interesse para uso em processos de produção de membranas.

Esta substância apresenta um ponto de ebulição de 39,6 °C e estrutura apolar, sendo imiscível em água (MERCK, 2018). No quesito degradabilidade, quando puro, apresenta uma taxa de biodegradabilidade de 68% em um período de 28 dias por mecanismo aeróbio, o que o classifica como rapidamente biodegradável (MERCK, 2018).

O espectro de infravermelho para o DCM está ilustrado na Figura 16, onde é possível identificar as bandas características para este solvente.

Figura 16 - Espectro infravermelho característico para DCM



Fonte: GUTOW, HERRÁEZ (2012).

Como é apresentado pela Figura, este solvente apresenta bandas fortes em 1250 cm^{-1} inerente ao CH_2 em oscilação fora do plano, 750 cm^{-1} , característica de CH_2 e característica das ligações entre C-Cl, e bandas de média intensidade em 3000 cm^{-1} e 1450 cm^{-1} características da deformação assimétrica de CH_2 (GUTOW, HERRÁEZ, 2012).

2.3.5. DEGRADABILIDADE DO PLA

A degradação de um polímero pode ser definida como qualquer fenômeno que provoque uma mudança química na cadeia polimérica, causando redução da massa molar e, por consequência, queda nas propriedades físico-mecânicas (CANEVAROLO, 2002). Em alguns casos, a degradação dos polímeros é um fator desejável, como ocorre no caso dos biopolímeros (ou polímeros biodegradáveis), onde esta degradação é feita por meio de micro-organismos e catalisada por condições ambientais como radiação ultravioleta (UV) e umidade (RABELLO, 2000).

A biodegradação é um processo de degradação que ocorre pela ação de enzimas associadas a organismos vivos, como bactérias e fungos que, segundo Krochta *et al.* (1996), ocorre por duas etapas principais:

- a) a despolimerização das cadeias, que normalmente ocorre fora dos micro-organismos, pelas enzimas extracelulares;
- b) a mineralização, que configura a conversão do polímero em biomassa, minerais, água, dióxido de carbono e metano. Este processo é intracelular.

Para o PLA, a degradação ocorre por um mecanismo de hidrólise química seguida de biodegradação (PITT *et al.*, 1981). Quando a cadeia polimérica tem massa molar elevada, o caráter hidrofóbico do PLA impede que ocorra a biodegradação de maneira favorável. Assim, para aumentar a hidrofiliabilidade do composto, é necessário que a massa molar seja diminuída, e este processo ocorre por meio de hidrólise (OZEKI, FUJII, 1994). É importante ressaltar que a hidrólise do PLA é afetada pela temperatura, autocatálise, causada pela presença de ácidos carboxílicos no final da cadeia polimérica, e pela difusão de água na matriz polimérica.

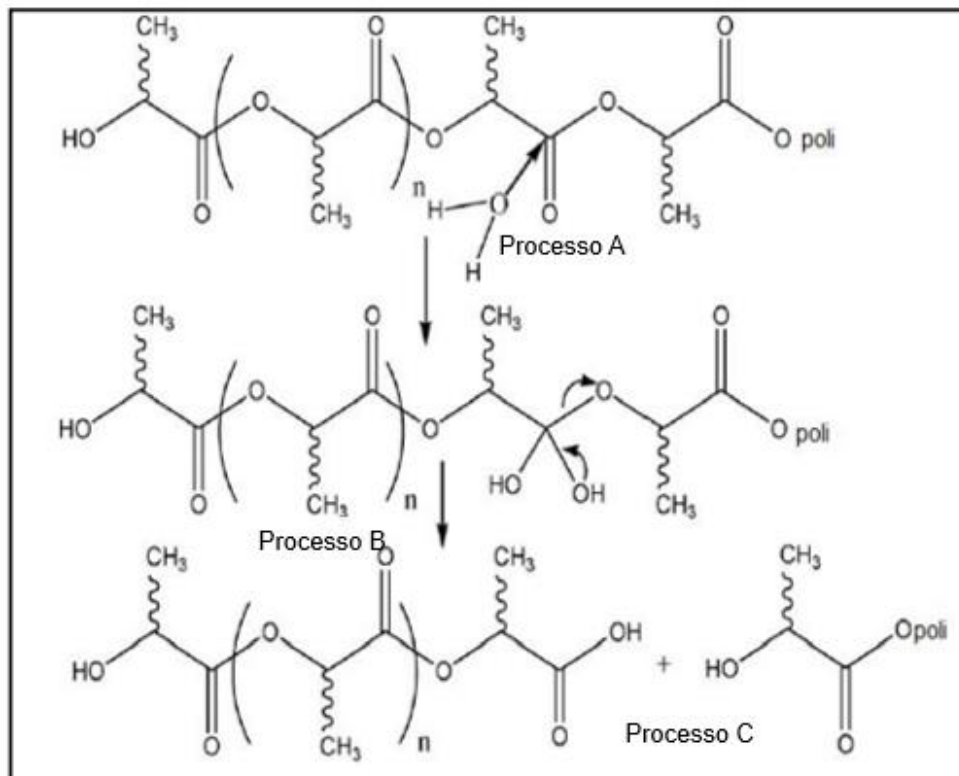
Segundo Maharana *et al.* (2009), a hidrólise química ocorre em três processos principais descritos abaixo, que são ilustradas pela Figura 17.

- a) difusão da água no interior do material (iniciando pelas regiões amorfas);

- b) fragmentação do material para PLLA;
- c) hidrólise extensiva, acompanhada de difusão e metabolismo.

De maneira geral, a ruptura da cadeia principal do polímero ocorre nas regiões com presença de ésteres, acarretando na formação de oligômeros. Portanto, o número de oligômeros após esta cisão de cadeia é relativo à quantidade de ligações éster presentes na cadeia principal (MAHARANA, MOHANTY, NEGI, 2009).

Figura 17 - Hidrólise do PLA

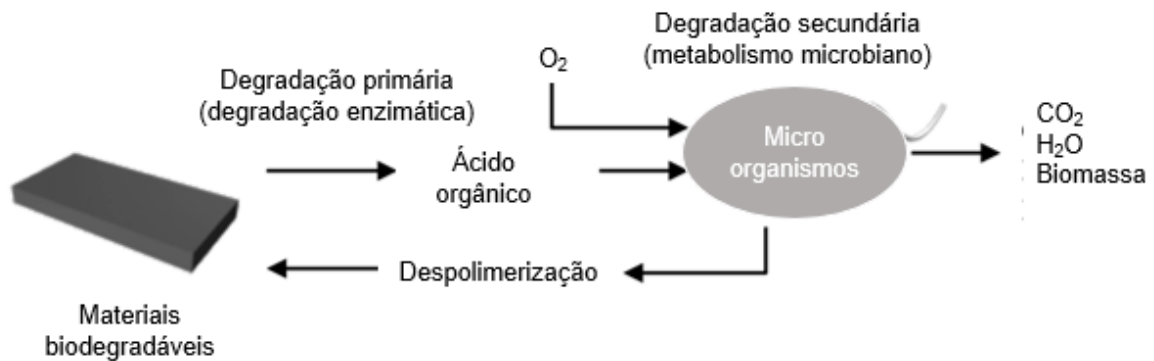


Fonte: Adaptado de LUNT (1998).

Por sua vez, a biodegradação ocorre em em três etapas principais, conforme é ilustrado pela Figura 18 (MAHARANA, MOHANTY, NEGI, 2009):

- a) o processo inicia com a despolimerização;
- b) ocorre a formação de ácido láctico;
- c) o ácido láctico formado é decomposto em CO₂ e H₂O, mediante a presença de uma enzima produzida por micro-organismos.

Figura 18 - Biodegradação do PLA



Fonte: Adaptado de GROSSMAN, NWABUNMA (2010).

É válido ressaltar que o processo de biodegradação do PLA – 24 meses - é relativamente curto, comparado ao tempo necessário para degradar outros polímeros (GROSSMAN, NWABUNMA, 2010). Entretanto, em ensaios de degradação podem ser observados resultados desde os primeiros dias de análise, através de acompanhamento visual e instrumental (CORREIA, 2016; CHOSKI, DESAI, 2017; GROSSMAN, NWABUNMA, 2010).

2.3.5.1. TESTE DE ENTERRO EM SOLO SIMULADO

A metodologia para análise da biodegradação de polímeros em laboratório pode ser realizada em solo simulado, conforme está descrito na ASTM G160-12, que aborda a avaliação de suscetibilidade microbiana de materiais não metálicos por enterro em solo de laboratório (ASTM, 2019). Para que este teste seja realizado, é necessário que o solo seja previamente preparado utilizando uma base pobre em argila, com areia grossa e esterco. A temperatura, o pH e a umidade do solo e do ar são parâmetros que devem ser analisados ao longo do tempo, pois alteram o fator de perda de massa e as características morfológicas apresentadas pelo material, que são responsáveis por determinar o processo de biodegradação do polímero (FERNANDES, 2013).

Diversos parâmetros podem ser utilizados nos métodos de avaliação de biodegradabilidade (EUBELER, BERNHARD, KNEPPER, 2010). Os métodos mais usuais e amplamente difundidos são:

- a) perda de massa: avalia a variação negativa da massa de um material polimérico quando este é submetido a um dos métodos de degradação;

- b) análise de superfície: avalia a textura e morfologia do material polimérico pelo uso de microscópios, rugosímetros e medidores de contornos;
- c) produção de gás carbônico (CO₂): realizado através do teste de Sturm, que mede a produção de gás carbônico em função do tempo de biodegradação;
- d) consumo de oxigênio: obtido por meio de comparação do consumo de oxigênio de O₂ entre dois sistemas onde um deles contém o polímero, o meio inorgânico e a bactéria, e o outro contém somente o meio inorgânico e a bactéria;
- e) alterações nas propriedades: avaliam as alterações nas propriedades mecânicas, óticas e elétricas dos polímeros submetidos ao ataque de micro-organismos.

2.4. MEMBRANAS DE SEPARAÇÃO CONSTRUÍDAS A PARTIR DE POLI (ÁCIDO LÁTICO)

No que diz respeito ao processo de produção de membranas, Xing *et al.* (2013) utilizaram o método de inversão de fases para obtenção de membranas de PLLA e PLLA/PU em solventes distintos, a fim de observar parâmetros como a cristalinidade e porosidade das membranas obtidas.

Com a utilização de etanol (solvente) e água (não solvente) e também dioxano (solvente) e água (não solvente), as membranas formadas apresentaram estrutura esponjosa uniforme e alta cristalinidade. Com o uso de etanol (solvente) e água (não solvente), foi possível verificar um aumento na difusão da reação com o aumento da concentração de água, porém com diminuição da cristalinidade conforme o teor de água aumentava.

Galiano *et al.* (2018) destacam a recente utilização deste polímero para a construção de membranas de separação, bem como denota seu potencial uso medicinal em processos de diálise e como material biocompatível. Os resultados obtidos com a fabricação das membranas apresentaram tamanhos de poro entre 0,6 e 4,4 µm e foram utilizadas para permeação de células bacterianas e uma mistura de moléculas de proteína (tripsina, pepsina, albumina de ovo e albumina de soro bovino), com a obtenção de resultado satisfatório devido a separação dos contaminantes da água. Conforme fatores como concentração em peso (m/m) e preparo da solução polimérica foram alterados, foi possível determinar condições experimentais em que

a permeação obteve resultados de 99% com a estrutura porosa obtida, sendo este um desempenho excelente para o teste realizado.

Ainda, Wang *et al.* (2019), baseado na viabilidade da construção de membranas a partir de PLA utilizando a técnica de IF e dioxano como solvente e gotículas de água quente como não solvente, estudou a influência da temperatura sobre a formação dos poros da membrana. Este estudo possibilitou a observação da diminuição do tamanho dos poros da membrana e da espessura dela com o aumento da temperatura de preparo, atingindo o ápice de uniformidade entre poros entre a faixa de 50 °C e 75 °C.

Os dados experimentais obtidos demonstraram que o uso de um sistema de gotejamento de água quente influenciou na formação de fases ricas em polímero e fases pobres em polímero devido à alta temperatura, com redução no tempo de solidificação das membranas. Consequentemente, pode-se observar uma diminuição dos tamanhos de poro das membranas com o aumento da temperatura em relação a temperatura ambiente.

Barbosa *et al.* (2020) avaliaram a produção de membranas de PLA utilizando uma mistura de DCM e dimetilformamida (DMF) por intermédio da técnica de fundição com solvente com separação de fase por indução térmica, com o objetivo de utilizá-las como membranas separadoras de baterias de íon-lítio. Os resultados apresentados pelas membranas produzidas, denotam grande desempenho dessas em comparação aos separadores comerciais, demonstrando forte potencial desta tecnologia para esta aplicação.

No que tange ao campo das tecnologias de armazenamento de energia, as membranas de PLA produzidas utilizando DCM e DMF como solventes, demonstraram alto desempenho da bateria, sendo essa uma alternativa para a transição para o uso de materiais sustentáveis e melhorar o paradigma da economia circular de energia.

Buscando a aplicação de membranas de PLA para a seletividade de gases, Oliveira, *et al.* (2013) avaliaram a permeação de CO₂, N₂ e CH₄ pelas membranas produzidas. Além disso, sintetizaram membranas de PLA reforçadas com fibras de bananeira, para verificar o efeito das fibras na seletividade dos gases permeados. Os resultados obtidos demonstraram que as membranas reforçadas com fibras de bananeira foram realmente eficazes para o aumento na seletividade, o que demonstra

a possibilidade de combinação deste polímero a outros compostos biodegradáveis, com o intuito de aprimorar as técnicas atuais de produção de membranas.

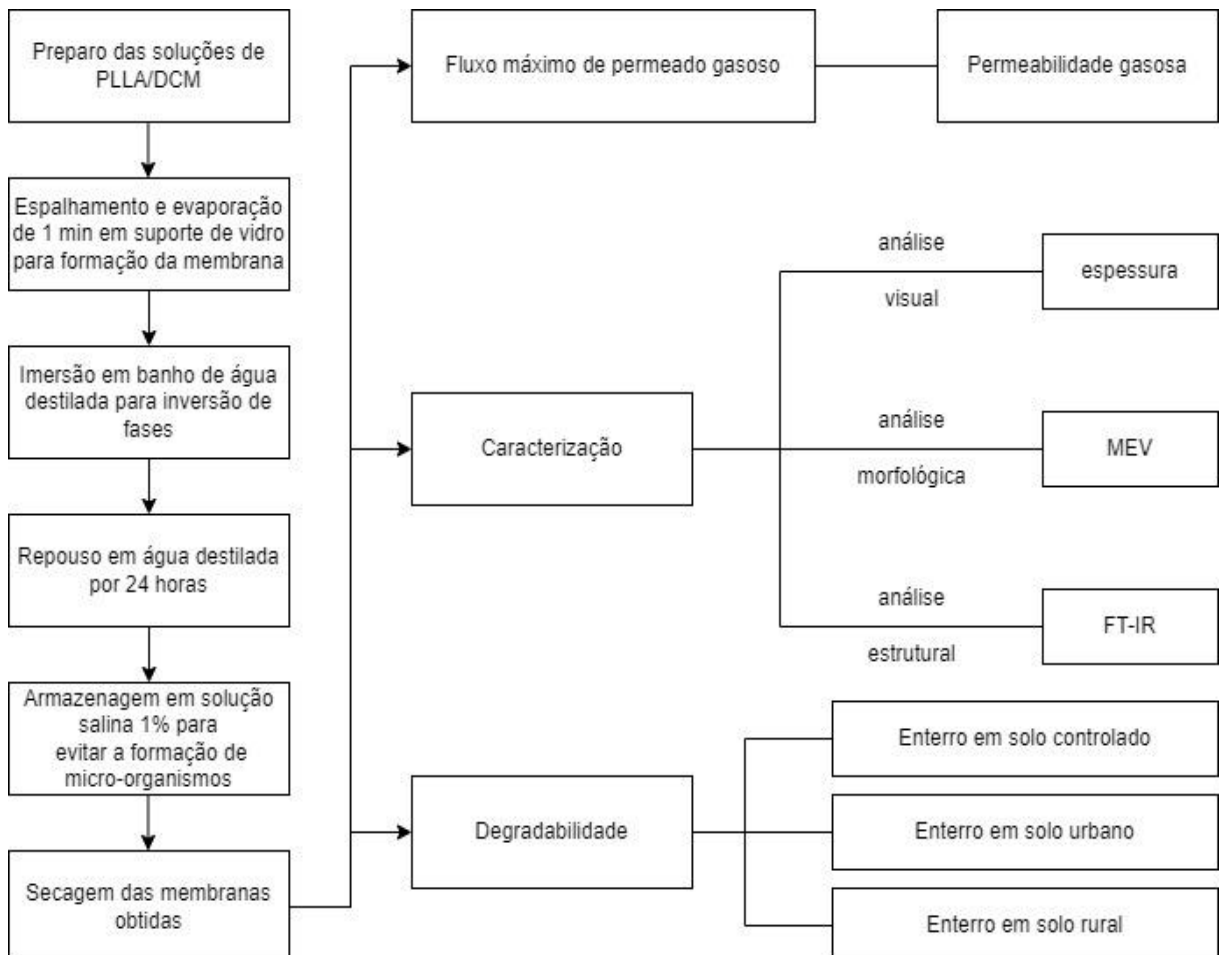
Através dos estudos citados, foi possível avaliar as diferentes metodologias utilizadas para a síntese de membranas de PLA, assim como, caracterizá-las pela sua morfologia, estrutura química, propriedades térmicas e mecânicas. Foi comum entre os autores a atenção com o preparo das soluções de PLA independente do solvente escolhido, visando uma maior uniformidade nas membranas obtidas. A grande variação de ramo de aplicação entre os estudos mencionados mostra a flexibilidade do uso das membranas de PLA frente a alternativas convencionais que utilizam materiais não biodegradáveis, o que indica grande ascensão deste polímero devido às suas características e sua possibilidade de combinação à outras tecnologias.

Atualmente, o PLA têm sido alvo de diversos estudos aprofundados, devido a sua versatilidade e possibilidade de modificação por diversas formas. Seja pela adição de plastificantes adequados, utilizados para melhorar a flexibilidade e processabilidade do polímero, ou pela sua mistura a outros polímeros biodegradáveis ou não biodegradáveis, como polietileno, polipropileno, quitosana, poliestireno, poli(etileno tereftalato) ou policarbonatos, além da combinação deste material a outros materiais biodegradáveis, este polímero já tem destaque no que se refere à substituição ou diminuição de uso de polímeros de origem fóssil. Também é válido salientar que o PLA vem sendo utilizado na elaboração de materiais compósitos, através da adição de nanotubos de carbono, nanopartículas cerâmicas, fibras naturais e celulose e até mesmo em avanços medicinais, utilizado como um material biocompatível em próteses e cirurgias com grande sucesso (OLIVEIRA *et al.*, 2013; SAINI, ARORA, RAVI KUMAR, 2016; MURARIU, DUBOIS, 2016; NEUMANN, 2016).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo abordará os equipamentos e reagentes utilizados na síntese das membranas de PLLA e na realização dos experimentos. Ainda, serão descritas a metodologia experimental para síntese destas, como o preparo das soluções de PLA em DCM, a produção das membranas pelo processo de IF, as análises de caracterização dos produtos obtidos e os testes de degradabilidade para verificação desta propriedade do polímero. A Figura 19 mostra um esquema simplificado em fluxograma de blocos da metodologia utilizada nesta etapa do trabalho.

Figura 19 - Fluxograma do procedimento experimental



Fonte: O Autor (2023).

3.1. MATERIAIS

Os reagentes químicos utilizados na construção das membranas foram empregados de acordo com as especificações dos fabricantes e seguindo a metodologia explorada por Barbosa *et al.* (2020) conforme descrito a seguir:

- a) *pellets* de PLLA com massa molecular médio de 39500 g mol^{-1} , da empresa Nature Works, LLC (BEHERA *et al.*, 2017);
- b) DCM, utilizado como solvente, da marca Vetec e com 99,5 % de pureza;
- c) água destilada utilizado como não solvente.

Os equipamentos e vidrarias necessários para a síntese das membranas foram cedidos pelos laboratórios da Universidade de Caxias do Sul (UCS).

3.2. MÉTODOS

3.2.1. PREPARO DAS SOLUÇÕES

Soluções homogêneas de PLLA com concentrações de 8% e 12% (m/m) foram preparadas pela dissolução de *pellets* da substância em DCM sob agitação à temperatura ambiente (aproximadamente $23 \text{ }^{\circ}\text{C}$) por 24 horas. Os erlenmeyeres nos quais as soluções foram preparadas ficaram acondicionados no interior de uma capela, com rolhas de borracha impedindo a evaporação do solvente, devido à proximidade da temperatura de ebulição dele ($39,6 \text{ }^{\circ}\text{C}$) com a temperatura ambiente do laboratório ($23 \text{ }^{\circ}\text{C}$).

3.2.2. INVERSÃO DE FASES

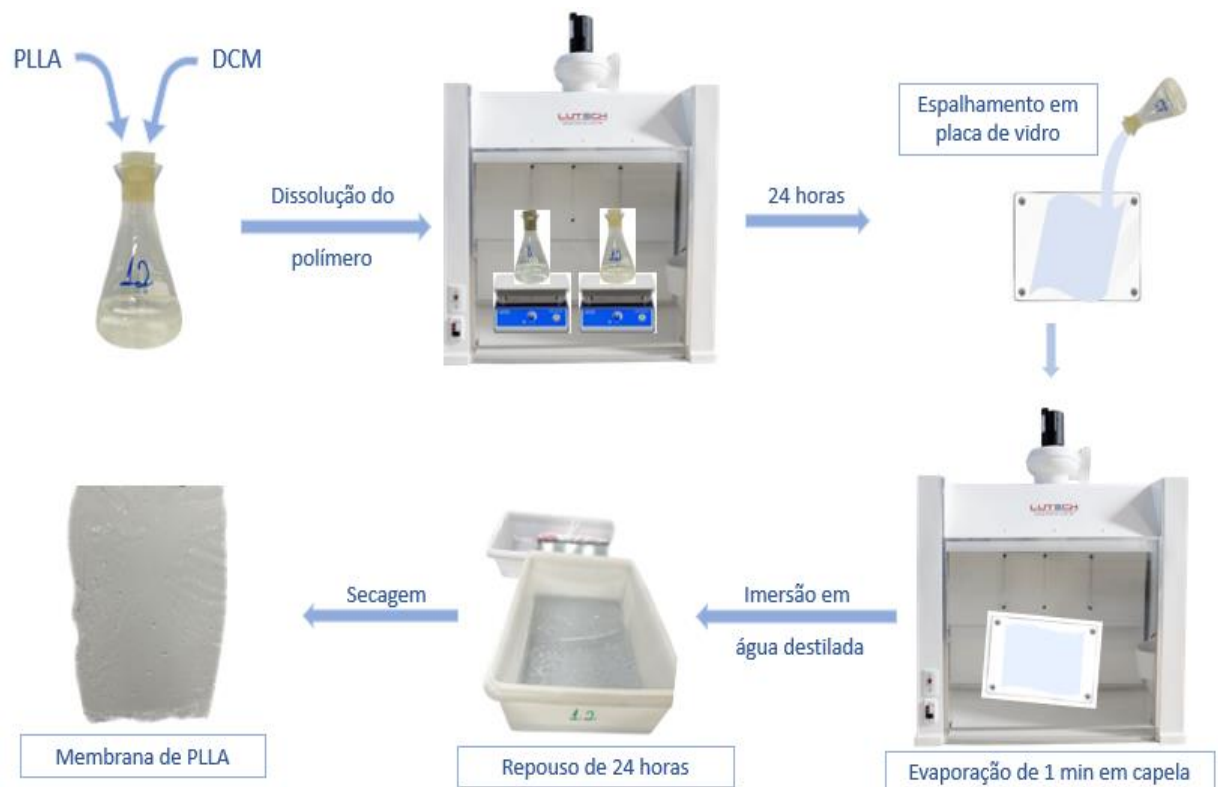
As membranas de PLLA foram preparadas utilizando a técnica de IF. O sistema utilizado para a formação das membranas foi PLLA/DCM/água.

A solução previamente preparada foi disposta em um suporte de vidro com a ajuda de uma faca de espalhamento utilizado com o objetivo de manter a espessura de 0,2 mm. A solução passou por um tempo de evaporação de aproximadamente 1 minuto, visto que foi observado que a membrana descolou mais facilmente do suporte de vidro utilizando este artifício. O filme resultante foi imerso no banho de coagulação composto por água destilada à temperatura ambiente.

Imediatamente, após o contato com a água, ocorreu uma variação na propriedade óptica de opacidade do filme, de transparente para opaco com a impressão de levemente esbranquiçado e, após o tempo de aproximadamente 5 minutos, o descolamento da membrana da superfície da placa de vidro.

As membranas preparadas foram mantidas por mais 24 horas em novo banho de água destilada, para tornarem-se aptas a serem analisadas. Para serem armazenadas, foram imersas em solução salina 1%, a fim de minimizar os efeitos da degradabilidade do polímero utilizado. É válido ressaltar que as membranas permaneceram armazenadas nesta solução salina e só foram devidamente secas ao serem utilizadas em análises. As membranas foram classificadas como 8% e 12%, de acordo com a porcentagem de PLLA presente na solução de origem. As condições de preparação são representadas pela Figura 20.

Figura 20 - Esquema de rota de síntese das membranas de PLA



Fonte: O Autor (2023).

As membranas obtidas foram submetidas a ensaios de caracterização para averiguar a sua funcionalidade e viabilidade de aplicação, como é discorrido nos itens subsequentes.

3.2.3. CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS

3.2.3.1. ESPESSURA DAS MEMBRANAS PRODUZIDAS

A espessura das membranas produzidas foi determinada utilizando um micrômetro simples, fornecido pelo Laboratório de Membranas (LAMEM) da UCS.

3.2.3.2. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A morfologia das membranas de PLA obtida foi avaliada por intermédio da técnica MEV. Antes da análise, as amostras foram recobertas com uma fina camada de ouro pelo tempo de 3 minutos. As imagens foram obtidas em um microscópio eletrônico SHIMADZU SSX-550 no Laboratório Central de Microscopia (LCMic) da UCS.

3.2.3.3. ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FT-IR)

A identificação dos principais grupos funcionais presentes na membrana de PLA obtida foi realizada por FT-IR localizado no Laboratório de Polímeros (LPOL) da UCS. O espectro selecionado foi registrado em espectrofotômetro NICOLET iS10, com resolução nominal de 4 cm^{-1} e na faixa espectral compreendida entre 4000 cm^{-1} e 400 cm^{-1} . A pastilha utilizada na análise foi preparada na proporção de 5 mg de amostra para 95 mg de KBr (grau espectroscópico).

3.2.4. COMPACTAÇÃO DAS MEMBRANAS E FLUXO MÁXIMO

Previamente ao teste de fluxo máximo, foi necessária a realização da compactação das membranas produzidas, para que a estrutura das membranas não se modifique com a pressão aplicada sobre ela durante a sua operação. Ressalta-se que nem todas as membranas necessitam passar por esta compactação, mas durante os testes de permeabilidade pode-se observar a mudança da estrutura do produto.

O tempo para compactação das membranas foi de aproximadamente 20 horas, iniciado por volta das 17 h de um dia e finalizado por volta das 13 h do dia seguinte, onde já se observava fluxo constante.

O fluxo máximo é a propriedade que avalia a quantidade de permeado que atravessa a membrana por unidade de tempo e de área. As membranas compactadas foram testadas em sistema de permeação de ar sintético em temperatura ambiente com pressões manométricas controladas, entre 0 e 6 bar, que é a medida máxima de trabalho da bomba utilizada no teste no LAMEM. As medidas foram realizadas em triplicata com intervalos de 0,5 bar com tempo entre coletas de 10 minutos, para estabilização do sistema, até que o fluxo se tornasse constante. O fluxo máximo de permeado foi determinado pela Equação (1) (MULDER, 1996).

$$Jp = \frac{V}{A * \Delta T} \quad (1)$$

onde:

Jp : fluxo de ar sintético permeado ($L \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$);

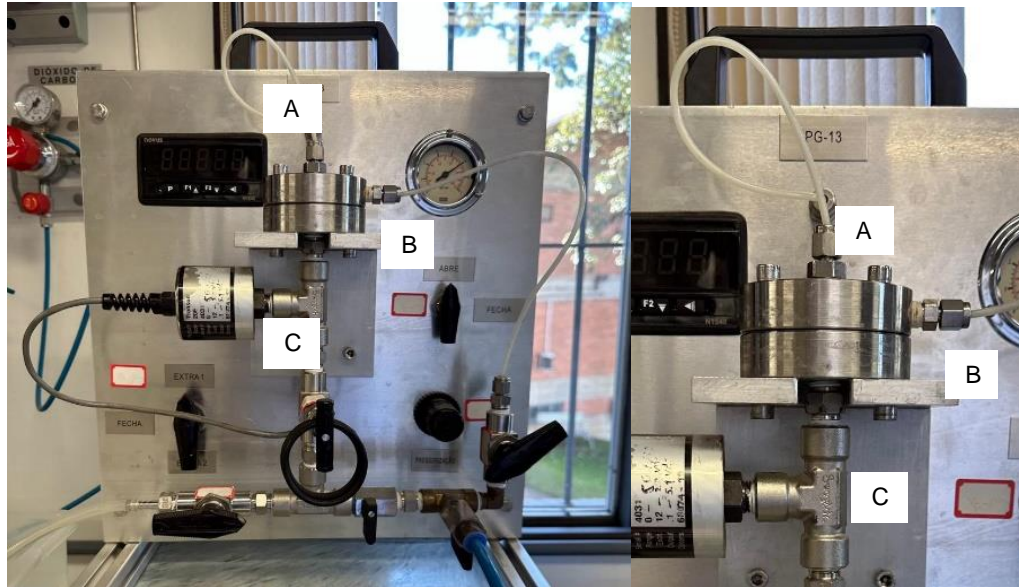
V : volume de ar sintético permeado (L);

A : área da membrana (m^2);

ΔT : variação do tempo (h).

Os testes foram realizados com fluxo frontal, conforme a Figura 21, que mostra a cela utilizada para os ensaios de compactação e permeação de gases, bem como o sistema completo de permeação de gases do LAMEM.

Figura 21 - Módulo de permeação de gases e cela de permeação, onde a) entrada de ar, b) saída de rejeito e c) fluxo permeado



Fonte: O Autor (2023).

A partir dos dados obtidos pela análise de fluxo inicial das membranas, em comparação ao fluxo após o tempo de compactação, foi possível determinar o fator de compactação (FC) das membranas de 8% e 12% de PLA sintetizadas, pelo uso da Equação (2), adaptada de Oliveira (2013).

$$FC = \frac{Jw_{inicial}}{Jw_{final}} \quad (2)$$

onde:

FC : fator de compactação (adimensional);

Jw : fluxo de ar sintético permeado ($L\ m^{-2}\ h^{-1}$).

3.2.5. PERMEABILIDADE GASOSA

A permeabilidade gasosa das membranas de PLA obtidas e previamente compactadas foi determinada através do coeficiente angular obtido com a regressão linear dos pontos do gráfico que relaciona a pressão através da membrana e o fluxo permeado do experimento realizado. Como a permeabilidade gasosa, assim como a permeabilidade hidráulica, é a constante de proporcionalidade entre fluxo de permeado e pressão transmembrana, o cálculo utilizado para a determinação da permeabilidade hidráulica está descrito na Equação (3) (DIEL, 2010).

$$Lp = \frac{Jw}{\Delta P} \quad (3)$$

onde:

Lp : permeabilidade gasosa ($L m^{-2} h^{-1} bar$);

Jw : fluxo de ar sintético permeado ($L m^{-2} h^{-1}$);

ΔP : pressão transmembrana (bar).

3.2.6. TESTE DE DEGRADAÇÃO POR ENTERRO EM SOLO SIMULADO

Os testes de degradação foram realizados segundo adaptação da norma ASTM G160-12, que determina os parâmetros necessários para a realização de ensaios laboratoriais de degradação. O solo foi preparado pela coleta de solo fértil de floricultura, envelhecido por uma semana, com pH, temperatura e umidade controlados, onde posteriormente foram enterradas amostras das membranas de PLA nas concentrações de 8% e 12%, para observar os efeitos da biodegradabilidade do polímero escolhido. A Tabela 1 aborda os valores dos parâmetros que devem ser controlados segundo a descrição da norma.

Tabela 1 – Parâmetros de controle para teste de degradabilidade

Parâmetro	Norma G160-12
Área da amostra (cm ²)	25
pH do solo	Entre 6,5 e 7,5
Temperatura (°C)	30 ± 2
Umidade do ar (%)	85 a 95
Umidade do solo (%)	30 a 40

Fonte: O Autor (2023).

O controle dos parâmetros temperatura, pH e umidade do ar foram controlados diariamente durante o período do teste. O controle fotográfico das amostras foi realizado a cada dois dias, segundo instrução da Norma ASTM G160-12 para evitar a presença de contaminantes nos resultados observados.

3.2.7. TESTE DE DEGRADAÇÃO POR ENTERRO EM SOLO URBANO E RURAL

Os testes de degradação em solo urbano e solo rural foram realizados seguindo alguns parâmetros da norma ASTM G160-12, como tamanho da amostra, pH, e umidade do solo. A amostra de solo urbano foi coletada nas proximidades do centro da cidade de Caxias do Sul, no bairro Marechal Floriano, em uma residência particular com jardim e gramado. Já a amostra de solo rural, foi coletada no interior da cidade de Farroupilha, na Linha Julieta, em uma residência particular com horta, árvores frutíferas e solo recoberto por grama.

Entretanto, as amostras não tiveram a temperatura controlada e ficaram expostas ao ambiente, para averiguar a real degradabilidade das amostras em caso de descarte, em comparação ao solo simulado, e verificar as diferenças provenientes das variáveis entre os processos. Os parâmetros utilizados para a realização dos testes estão dispostos na Tabela 2, em comparação ao disposto na norma ASTM G160-12 utilizada como referência.

Tabela 2 - Parâmetros de controle para solo urbano e rural

Parâmetro	Norma G160-12	Solo urbano	Solo rural
Área da amostra (cm ²)	25	25	25
pH do solo	Entre 6,5 e 7,5	6,5	7
Temperatura (°C)	30 ± 2	10 ± 3	10 ± 3
Umidade do ar (%)	85 a 95	50 a 70	50 a 70
Umidade do solo (%)	30 a 40	25 a 45	25 a 45

Fonte: O Autor (2023).

O controle dos parâmetros temperatura, pH e umidade do ar foram controlados diariamente durante o período do teste. O controle fotográfico das amostras foi realizado a cada dois dias.

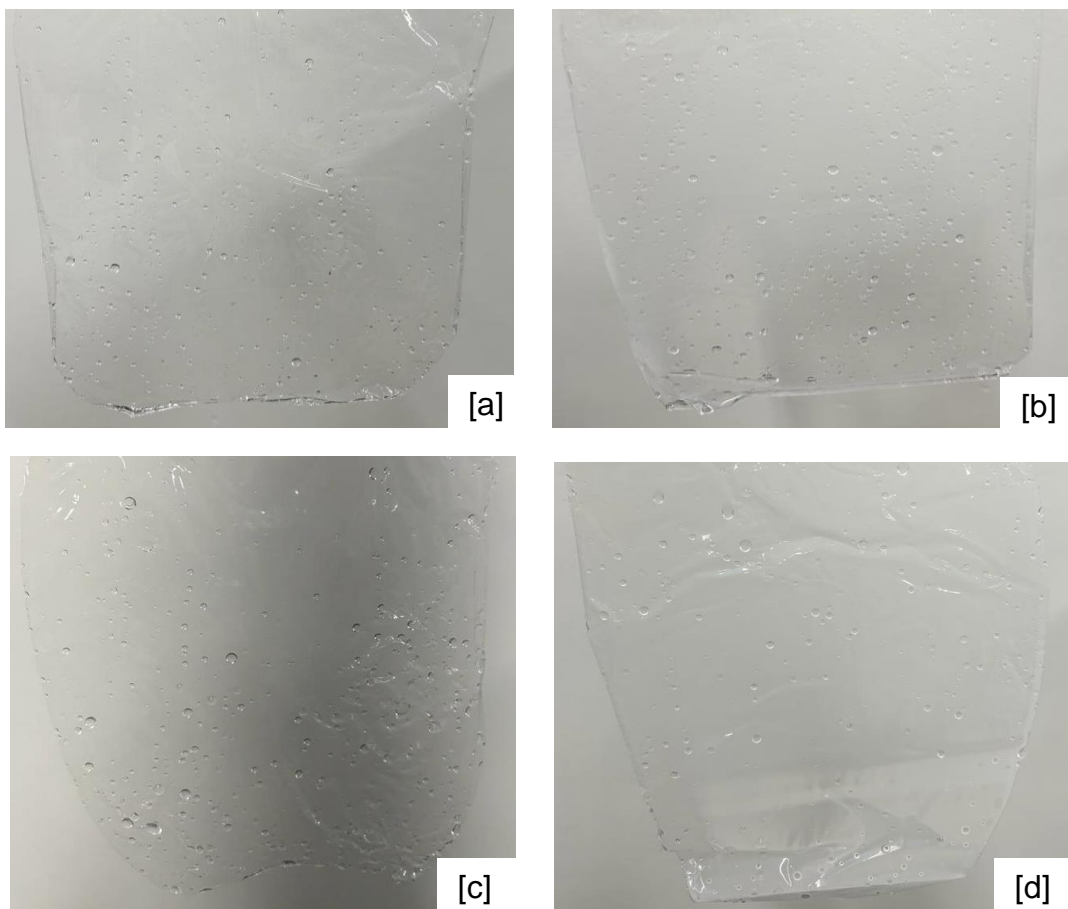
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos através da síntese das membranas de PLA/DCM pelo método de inversão de fases, bem como os resultados dos experimentos e análises realizadas, descritas anteriormente.

4.1. SÍNTESE DAS MEMBRANAS

As membranas PLA/DCM produzidas, nas concentrações de 8% e de 12% estão apresentadas na Figura 22, identificadas de acordo com a proporção de polímero/solvente utilizada na sua produção. As membranas densas obtidas apresentaram propriedade óptica transparente e superfície brilhosa, como é possível identificar nas imagens.

Figura 22 - Fotografias das membranas produzidas por inversão de fases na concentração de a) 8%A, b) 8%B, c) 12%A e b) 12%B (m/m)



Fonte: O Autor (2023).

O processo da inversão de fases foi realizado em triplicata para cada solução, mas uma amostra de cada concentração apresentou furos em sua estrutura, possivelmente provenientes da variação de algum dos fatores influentes nesta etapa e, por esta razão, apenas duas das três membranas obtidas em cada concentração foram utilizadas nos testes realizados. Pela análise da Figura 20, pode-se perceber que as membranas produzidas se mostraram homogêneas e sem defeitos aparentes.

4.2. CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS

As amostras das membranas produzidas e aprovadas pelas suas características iniciais foram, então, encaminhadas para testes específicos, a fim de averiguar a real qualidade do produto sintetizado em escala laboratorial, e seus resultados serão discutidos a seguir.

4.2.1. ESPESSURA DAS MEMBRANAS PRODUZIDAS

Os valores de espessura de cada membrana produzida estão apresentados na Tabela 3, onde a diferenciação entre A e B é apenas um indicativo de que as amostras são diferentes.

Tabela 3 - Resultados de medição da espessura das membranas

Membrana	Espessura (μm)	
	Média	Desvio padrão
8%A	189	$\pm 0,051$
8%B	196	$\pm 0,088$
12%A	205	$\pm 0,17$
12%B	199	$\pm 0,13$

Fonte: O Autor (2023).

A partir dos valores coletados, foi possível notar certa tendência ou relação direta entre a espessura das membranas e o teor de polímero utilizado na produção da solução. Os valores encontrados para a espessura das membranas apresentaram-se relativamente altos (algumas membranas comerciais atingem até 4 μm), o que

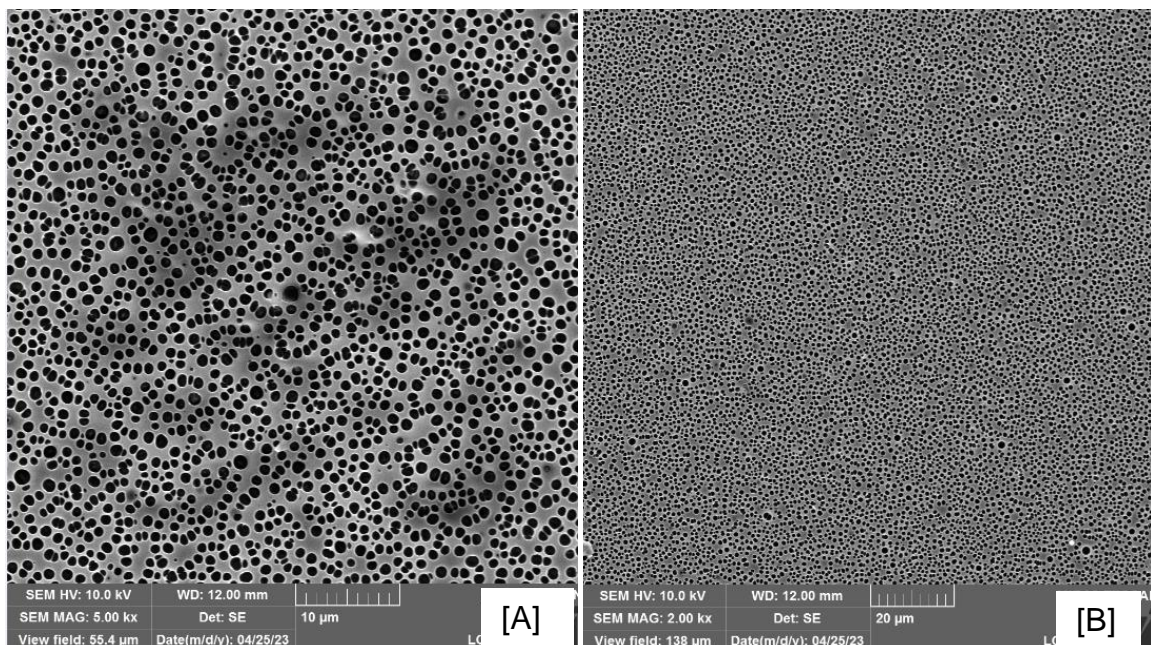
acarreta redução do fluxo (JIANG et al., 2009). Desta forma, de encontro aos resultados de espessura obtidos por Oliveira, *et al.*, (2013), Domingues (2017) e Barbosa, *et al.*, (2020), as membranas de PLA/DCM foram caracterizadas.

4.2.2. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

Nas Figuras 23, 24 e 25, encontram-se as imagens de MEV das membranas produzidas, em magnitudes de 2000 e 5000 vezes de aumento, para melhor compreender os seus aspectos morfológicos, permitindo compará-las e obter perspectivas prévias sobre seus desempenhos.

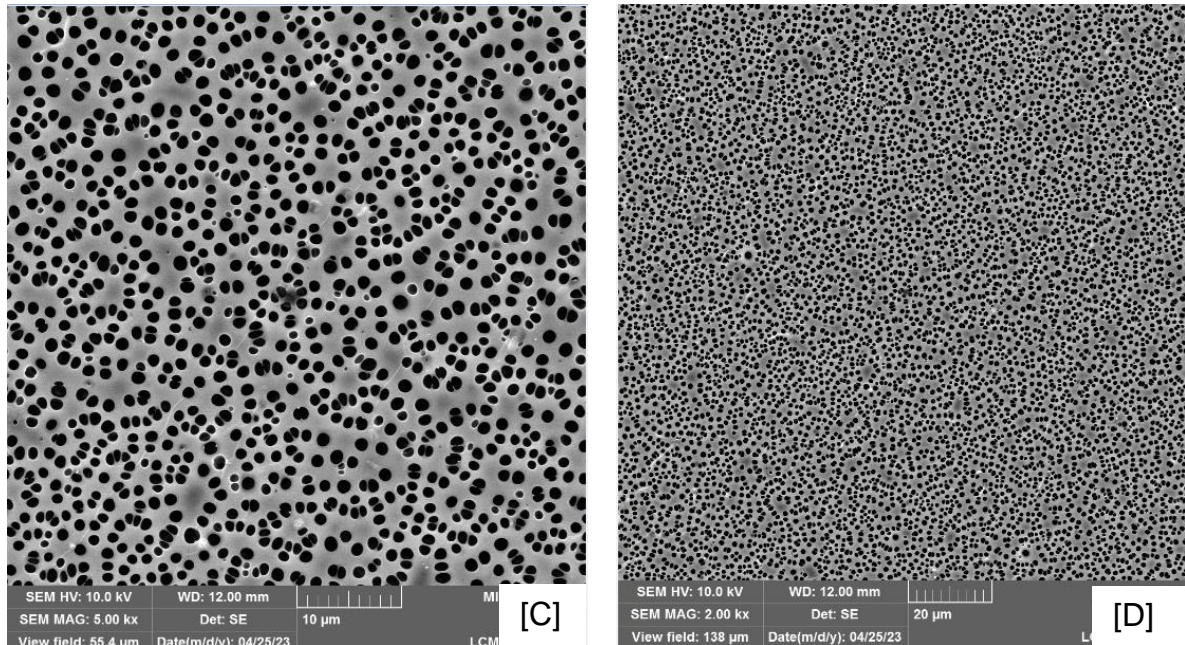
As imagens de MEV da seção superior das membranas produzidas estão apresentadas na Figura 23.

Figura 23 - Imagem de MEV superior das membranas de PLA/DCM de concentração (m/m) a) 8% e aumento de 5000 vezes, b) 8% e aumento de 2000 vezes, c) 12% e aumento de 5000 vezes e d) 12% e aumento de 2000 vezes



Fonte: O Autor (2023).

Figura 24 - Imagem de MEV superior das membranas de PLA/DCM de concentração (m/m) c) 12% e aumento de 5000 vezes e d) 12% e aumento de 2000 vezes



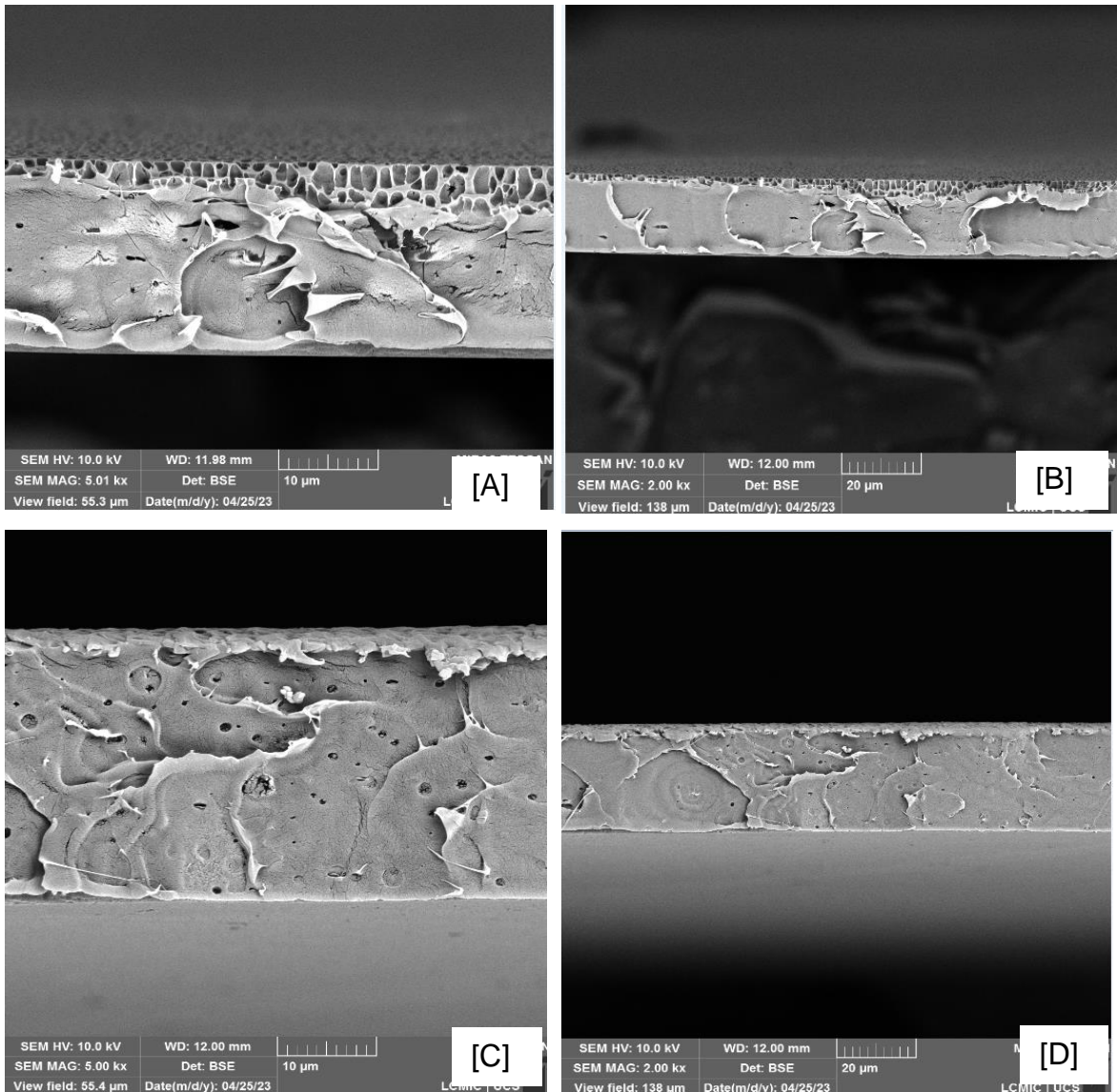
Fonte: O Autor (2023).

Pela vista frontal das imagens de microscopia obtidas em A e C, é possível verificar que as membranas obtidas apresentam alta porosidade em sua camada superior, com poros definidos e de tamanho simétrico entre si, fator que está relacionado ao tempo de evaporação de solvente que ocorre antes da inversão de fases em banho de água destilada. Apesar da superfície porosa, as membranas obtidas são membranas densas, pois os poros não atravessam a membrana. Este fato pode ser verificado em toda a extensão da membrana, como é observado em B e D. Isso pode, ainda, ser atribuído ao processo de difusão da água para a solução polimérica, no processo de formação da membrana. Como a água é o não-solvente do polímero, quando a solução de polímero/solvente é submersa no não solvente, uma separação imediata de fases ocorre. Nesse caso, uma camada interfacial fina é formada com baixa concentração de polímero, que é suficiente para dificultar a transferência de massa entre as camadas de solução que se encontram abaixo dela e o banho de coagulação. Dessa forma, como a porosidade superficial é função da relação entre a taxa de saída do solvente e a entrada de não solvente, quanto maior for a saída de solvente, mais concentrada ficará a fase rica em polímero no momento da precipitação, e menos porosa ficará a pele filtrante, que é a camada superficial da membrana (LAGE, HABERT, & NOBREGA, 1993). No caso deste trabalho, o contato

com o ar em um processo breve de evaporação de solvente iniciou a formação da membrana, porém com uma taxa baixa de saída de solvente, o que acarretou a formação de uma superfície repleta de poros e bem definidos.

Nas observações das seções transversais das membranas produzidas, é possível evidenciar propriedades inerentes a formação da camada inferior, bem como obter medidas aproximadas do tamanho dos poros formados pela análise do MEV e confirmar que a membrana obtida é densa, conforme aborda a Figura 25.

Figura 25 - Imagem de MEV transversal das membranas de PLA/DCM produzidas de concentração (m/m) a) 8% e aumento de 5000 vezes, b) 8% e aumento de 2000 vezes, c) 12% com aumento de 5000 vezes e d) 12% com aumento de 2000 vezes



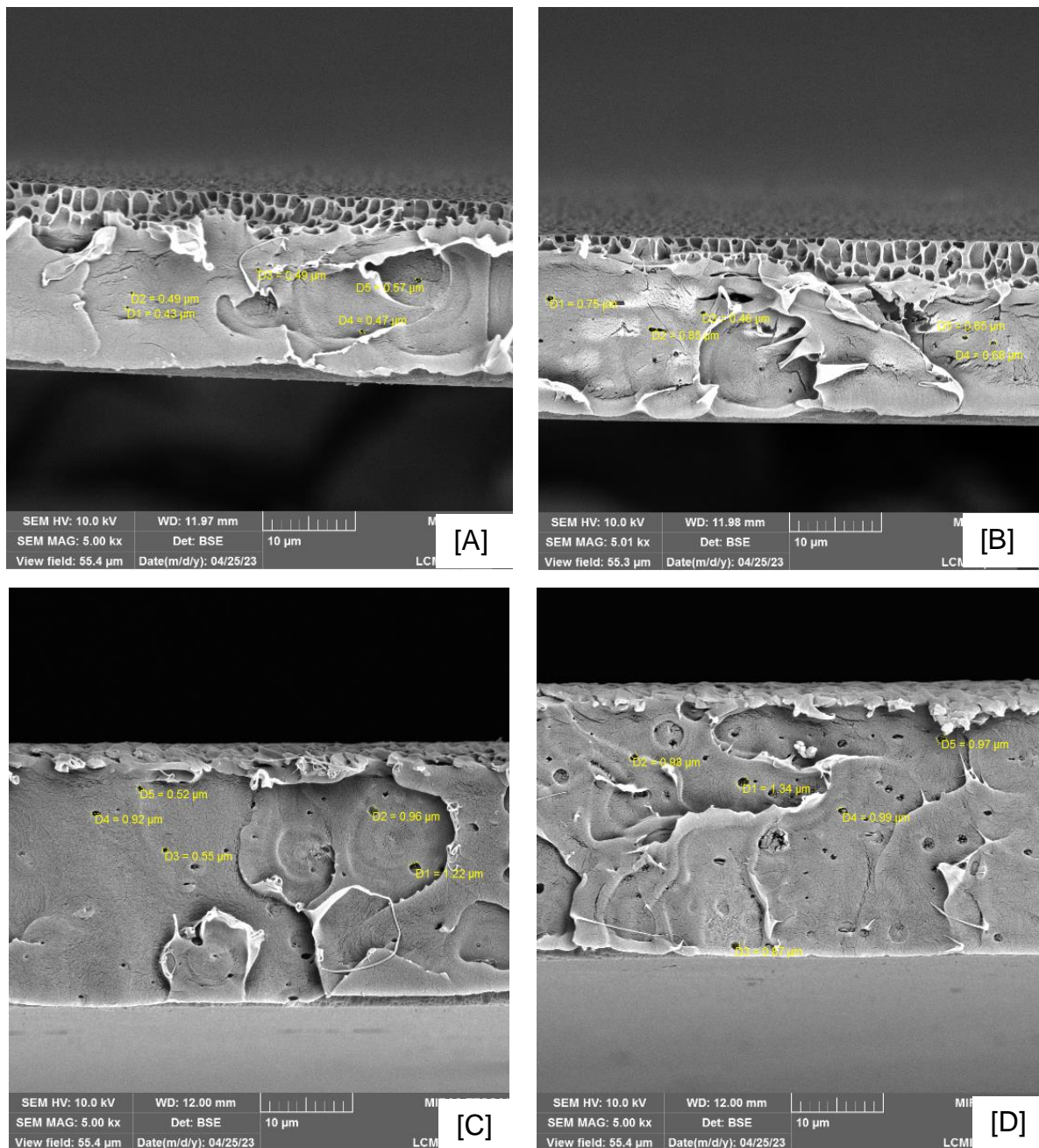
Fonte: O Autor (2023).

A estrutura da subcamada da membrana é diretamente influenciada pelo tipo de interface formada. Dessa forma, quanto mais densa for esta interface, mais difícil será a interação entre a solução polimérica e o banho de coagulação. Conseqüentemente, mais difícil se torna a transferência de massa entre o solvente e o não solvente e mais lento se torna o processo. No caso de separação interfacial instantânea, a entrada de não solvente é dificultada, devido à rápida precipitação do polímero na interface, como foi observado anteriormente. A instabilidade gerada pela precipitação na interface gera núcleos na camada subsequente, que podem crescer de acordo com a retirada de solvente da solução polimérica das camadas inferiores, que permanecem momentaneamente estáveis. Esta transferência ocorre até o momento em que a entrada de não solvente acarrete o aumento da viscosidade da fase rica em polímero, que impedirá a continuidade do processo. Membranas cujos núcleos tiveram tempo para se expandir são caracterizadas por uma estrutura com presença de macrovazios (BARZIN, SADATNIA, 2008).

Os poros formados na superfície e interior da membrana são simétricos e pequenos, como pode ser observado na imagem A da Figura 24 e, de maneira mais sutil, na imagem C da mesma Figura. A fase densa da membrana não possui grandes vazios como o encontrado nos estudos de Barzin e Sadatnia (2008). Logo após o espalhamento da solução sobre a placa de vidro, foi possível observar a formação de um filme polimérico, devido ao rápido início da evaporação do solvente DCM, devido ao seu ponto de ebulição de 39,6 °C. Essa formação de filme indica o início da precipitação do polímero somente pela evaporação de solvente, conforme discutido por (RIHAYAT, *et al.*, 2020). Este rápido processo de precipitação, que foi concluído no banho de inversão de fases tem relação direta com a presença do tipo de estrutura encontrado por Strathmann, Kock e Amar (1975) e Machado *et al.* (1999). Por conta deste fator, a transferência de massa entre o solvente e o não solvente é dificultada, o que permite que gotículas da fase pobre em polímero coalesçam e avancem no sentido descendente com a frente de precipitação formando vazios. Entretanto, devido a afinidade do solvente ao não solvente, foi possível observar uma rápida interação entre fases e rápida formação da membrana, fator que pode explicar a ausência de macrovazios e presença de poros pequenos na fase densa da membrana. Devido a estes fatores, a estrutura encontrada para as membranas do presente trabalho é diferente da discutida por Barzin e Sadatnia (2008), visto que não há formação dos macrovazios na estrutura da membrana.

Pela observação das imagens de MEV obtido, também foi possível determinar o tamanho médios dos poros de cada membrana, conforme ilustra a Figura 26, que traz o recorte transversal das membranas com aumento de 5000 vezes.

Figura 26 - Medição dos poros das membranas de PLA/DCM com concentração (m/m) de a) 8%A e 5000 vezes de aumento, b) 8%B e 5000 vezes de aumento, c) 12%A com 5000 vezes de aumento e d) 12%B com 5000 vezes de aumento



Fonte: O Autor (2023).

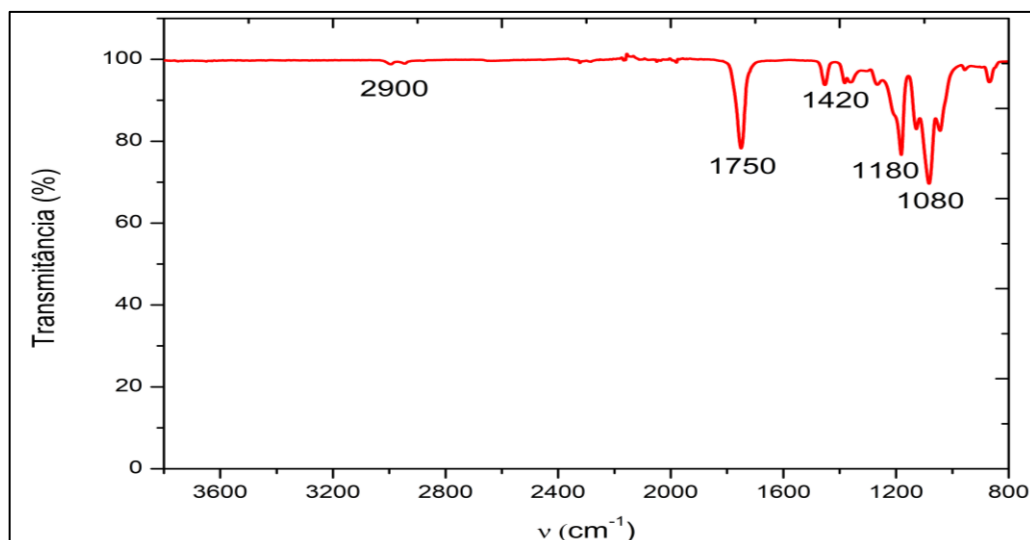
Pela análise da Figura 25, é possível evidenciar que a membrana de 8% apresenta tamanhos de poros na faixa de 0,43 μm até 0,85 μm , no recorte utilizado para realização do MEV. Já na membrana de 12%, o tamanho dos poros varia entre a faixa de 0,55 μm até 1,34 μm .

Comparativamente, a camada porosa das membranas de 8% é maior do que a camada observada na membrana de 12%. Este fator pode estar associado à quantidade de polímero presente na solução, de maneira que quanto maior a concentração, menor a camada porosa formada, por conta da precipitação instantânea da camada superficial da membrana em contato com o não solvente durante a inversão de fases, fazendo com que a camada densa seja maior. Desta forma, por aproximação das microfotografias obtidas, nota-se que a camada densa da membrana de 8% é de aproximadamente 17,21 μm , menor do que a de 12%, que apresenta camada densa aproximada de 25,55 μm , o que corresponde a um aumento de 32,64% em relação à membrana de menor concentração.

4.2.3. ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FT-IR)

Através dos espectros obtidos pelas análises de FT-IR, foi possível avaliar a composição química estrutural das amostras sintetizadas. A Figura 27 mostra o espectro de infravermelho obtidos para as membranas de PLA.

Figura 27 - Espectro de infravermelho para membrana de PLA



Fonte: O Autor (2023).

Como bandas relativas ao PLA, é possível observar a banda de 1750 cm^{-1} , característica da deformação axial das ligações de carbonila (C=O) de éster, que indica a pré-ocorrência de uma reação da abertura do anel do isômero LLA para a formação de um poliéster. Além disso, a banda de absorção em 1080 cm^{-1} caracteriza a deformação axial das ligações entre carbono e oxigênio (C-O). Outra característica evidente em comparação ao espectro de PLA é a banda em 2900 cm^{-1} , que é evidenciada de forma sutil devido ao consumo dos grupamentos hidroxila (OH^-) no processo de polimerização, indicando a redução na quantidade de grupamentos carboxila (COOH) e hidroxila (OH^-), acentuando a banda de 1750 cm^{-1} . Ademais, bandas correspondentes às deformações angulares do grupo metil (CH_3) foram observadas em 1420 cm^{-1} com bandas relativamente deslocadas em comparação com as o polímero puro, normalmente presentes em 1411 cm^{-1} (NEUMANN, 2016; CHOSKI, DESAI, 2017; RIHAYAT, *et al.*, 2020). A Tabela 4 aborda as bandas do espectro da observadas para a membrana de PLA em comparação aos dados da literatura para o polímero PLLA.

Tabela 4 - Principais bandas de absorção para o PLA e membrana de PLA

Número de onda (cm^{-1})		Ligação química	Deformação
PLLA	Membrana de PLA		
2998	2990	O-H	axial
2997	2950	C-H de interior de cadeias e CH_3	axial
2946	2900		
1749	1700	C=O (éster)	axial
1183	1180	C-O (éster)	axial
1411	1420	C-H de CH_3	angular assimétrica
1385	1380	C-H de CH_3	angular simétrica
1127	1080	C-O-C	axial
1043	1030		

Fonte: Adaptado de NEUMANN (2016) e CHOSKI, DESAI (2017).

Não foram observadas bandas características inerentes ao DCM, o que é um indicativo de que o solvente foi completamente eliminado durante a inversão de fases,

além de inferir que o processo de inversão de fases ocorreu de forma satisfatória. Caso fosse possível observar algum percentual de DCM residual nas membranas, poderiam ser observadas bandas fortes em 1250 cm^{-1} inerente ao radical metileno (CH_2) em oscilação fora do plano, 750 cm^{-1} , característica de metileno (CH_2) e característica das ligações entre carbono e cloro (C-Cl), e bandas de média intensidade em 3000 cm^{-1} e 1450 cm^{-1} características da deformação assimétrica de metileno (CH_2) (GUTOW, HERRÁEZ, 2012).

4.3. COMPACTAÇÃO DAS MEMBRANAS E FLUXO MÁXIMO

Para as análises de compactação e fluxo permeado, foram analisadas as membranas de 8% e 12%. As primeiras tentativas de compactação de membranas por gases apresentaram tempo de compactação superior a 5 horas, o que impossibilitava a compactação e determinação da permeabilidade gasosa no mesmo dia. Desta forma, foi necessário iniciar o processo de compactação no dia anterior a análise, onde o tempo de compactação foi de aproximadamente 20 h.

Em comparação ao início desse processo, foi observado que o fluxo de permeado diminuiu devido à compactação da membrana em função do tempo. Quando o estado estacionário é atingido, considera-se finalizado o período de compactação da membrana, o que possibilita a realização do teste de permeabilidade das referidas.

O fluxo máximo foi definido na pressão máxima suportada pelo módulo de membranas do LAMEM-UCS – 6,0 bar – utilizando a área da membrana utilizada ($0,001662\text{ m}^2$) e os valores de vazão observados nos testes, como mostra a Tabela 5. Vale ressaltar que a membrana suportou a pressão de 6,0 bar do sistema, sem apresentar rompimento, mostrando que para esta faixa de trabalho a membrana é funcional.

Tabela 5 - Determinação de fluxo máximo para membranas de PLA/DCM

Membrana (m/m)	Vazão média (mL s⁻¹)	Fluxo máximo (L m⁻² h⁻¹)	Fator de compactação (FC)
8%	0,02	50,90	8,51
12%	0,14	312,89	2,88

Fonte: O Autor (2023).

O fluxo máximo observado para a membrana de 8% foi de $50,90 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$, menor do que o que foi observado para a membrana de 12%, onde o fluxo máximo observado foi de $312,89 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$, fato que pode ser explicado pelo fator de compactação de cada amostra, visto que quanto maior o fator de compactação observado, menor será o fluxo de gás através da membrana, devido ao aumento na dificuldade do transporte de gás pela estrutura compactada (MULDER, 1996; ZHENG *et al.*, 2006).

Segundo Chakrabarty *et al.* (2008), o FC está relacionado à estrutura da membrana, principalmente à porosidade. Quanto maior for o FC, mais compactada foi a membrana, principalmente em função da presença de macroporos em sua estrutura. Conforme o comparativo realizado por intermédio do MEV, foi possível averiguar a presença de maior superfície porosa na membrana de 8% em comparação a membrana de 12%, além da presença de macroporos em ambas as estruturas. Dessa forma, os valores de FC encontrados nas membranas utilizadas no presente estudo sugerem que a compactação para a primeira foi maior, devido às proporções entre camada densa e camada porosa. Ademais, os FC's obtidos explicam o fluxo de permeado maior para a membrana de 12%, devido a menor compactação desta amostra. A compactação das membranas densas obtidas ocorreu pelo colapso dos poros da camada superficial, fator que acabou influenciando a transferência de massa através da membrana.

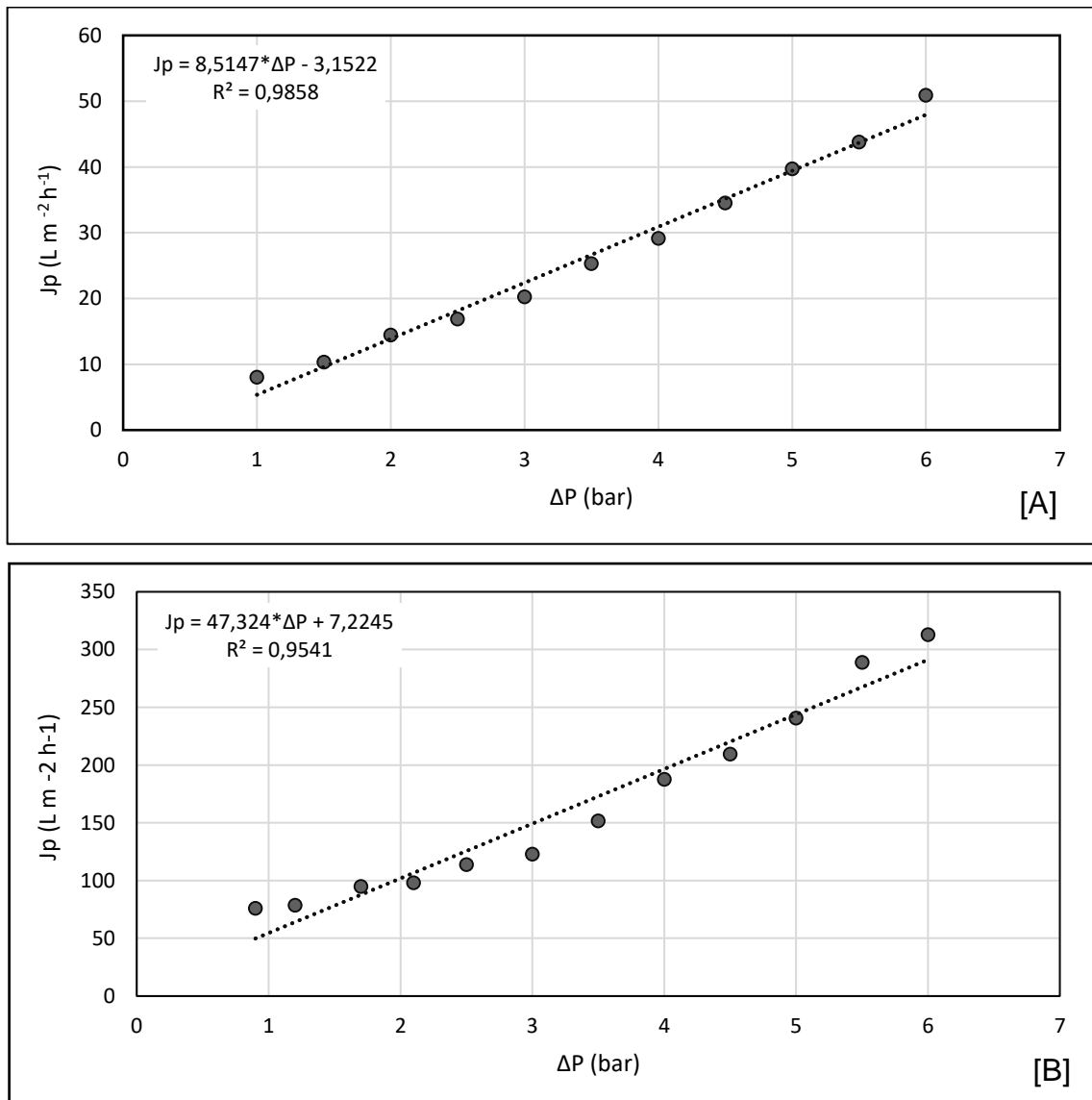
4.4. PERMEABILIDADE GASOSA

Após a compactação das membranas à pressão de 6,0 bar pelo tempo de 20 h, as membranas passaram a permear ar sintético, em função da pressão aplicada (variação de 0,5 bar na faixa de 0,5 até 6,0 bar).

Como é possível observar pela Figura 28, o fluxo tende a aumentar conforme a pressão aumenta (SCOTT, 1995). A Figura 28 mostra os gráficos de permeado em função da variação de pressão transmembrana. Os valores obtidos para o fluxo máximo das membranas podem ser considerados altos em comparação ao observado por Oliveira *et al.* (2013). Em seus estudos sobre a seletividade a gases de membranas de PLA utilizando clorofórmio como solvente reforçadas com fibras de bananeira, em concentração de 15% polímero, foram observados fluxos de gases

expressivamente menores para um intervalo de pressão semelhante, trabalhando em pressões na faixa de 0 e 3,0 bar. As fibras de bananeira utilizadas nas membranas produzidas Oliveira e seus colaboradores foram responsáveis por aumentar a barreira seletiva a gases, diminuindo expressivamente o fluxo permeado observado. Para as membranas de PLA produzidas neste trabalho, os valores de fluxo encontrados são um indicativo de que, para moléculas de tamanho pequeno, como é o caso do ar sintético, os poros observados são relativamente grandes.

Figura 28 - Fluxo de permeado em função da variação de pressão para membranas de PLA utilizando DCM como solvente em concentrações de a) 8% e b) 12% de polímero (m/m)



Fonte: O Autor (2023).

Em comparação aos resultados obtidos por Cadore (2019) em seus estudos de formação de membranas utilizando Polietileno tereftalato (PET) como polímero e o DCM como solvente, foi possível observar que a escolha deste solvente colaborou para a formação da solução, o que possibilitou a formação de uma membrana homogênea e com estrutura relativamente padronizada ao longo de sua extensão, sendo uma alternativa de menor custo para fabricação deste material. De mesma maneira, como foi observado por Barbosa (2020) ao utilizar o PLA como polímero e DCM como solvente para formação de membranas, os resultados para permeação de gases foram positivos, reforçando a possibilidade de formação de membranas com estes reagentes, conforme mostram os resultados de permeação realizados na Figura 28.

O fluxo obtido é um indicativo de que a compactação das membranas foi bem realizada, principalmente na membrana de 8%, que apresentou menor fluxo entre as amostras comparadas. Todavia, o resultado experimentado pela membrana de 12% também é satisfatório, mesmo com um FC menor do que o de 8%.

Por intermédio da regressão linear dos dados apresentados na Figura 28, obteve-se a equação de reta mostrada nos gráficos. Nota-se que há uma relação linear entre o fluxo de permeado e a variação de pressão transmembrana, corroborando em um $R^2 = 0,9858$ para a membrana de 8% e $R^2 = 0,9541$ para a membrana de 12%. A diferença entre os valores experimentais obtidos e a unidade pode ser atribuídos a erros de medição inerentes à análise ou a pequenas variações de pressão durante o experimento.

A Equação (4) foi obtida da regressão linear obtida com os dados da Figura 28 para a membrana de 8% e a Equação (5) para a membrana de 12%.

$$Jp = 8,5147 * \Delta P - 31522 \quad (4)$$

$$Jp = 47,3241 * \Delta P - 7,2245 \quad (5)$$

onde:

Jp = fluxo de ar sintético permeado ($L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$)

ΔP = pressão transmembrana (bar)

A Tabela 6 aborda os valores de fluxo de permeado e permeabilidade gasosa obtida para as membranas de avaliadas no presente estudo. A permeabilidade gasosa foi menor para as membranas com fluxos menores, o que neste caso pode estar relacionado com o maior fator de compactação.

Tabela 6 - Parâmetros de caracterização das propriedades de transporte das membranas de PLA

Membrana	Fluxo de permeado (L m⁻² h⁻¹)	Permeabilidade gasosa (barrer)
8%	50,90	2,299 * 10 ⁻⁸
12%	312,89	1,277 * 10 ⁻⁷

Fonte: O Autor (2023).

Como citado anteriormente, a estrutura da membrana, como morfologia e espessura, é fator importante a ser considerado quando se analisa o fluxo permeado da membrana. A espessura é um parâmetro importante, pois o fluxo diminui com o aumento da espessura, a qual aumenta a resistência ao transporte de massa através da membrana (JUNG *et al.*, 2004). Em comparação às membranas de diferentes espessuras preparadas com mesmo solvente, os resultados corroboram com os obtidos na literatura, onde membranas com menor espessura apresentam maior fluxo, e membranas com maior espessura apresentam menor fluxo (POLETTTO, 2010).

Considerando a porcentagem (m/m) de polímero, o comportamento esperado era de que a membrana de 8% apresentasse maior fluxo em comparação a membrana de 12%, devido ao processo de formação da membrana e maior quantidade de polímero na composição da membrana. Entretanto, foi possível observar que a membrana de 12% apresentou maior fluxo permeado, fato que pode ser explicado por uma maior compactação sofrida por esta amostra e pela maior camada densa presente nesta membrana (POLETTTO, 2010).

4.5. TESTE DE BIODEGRADAÇÃO POR DISPOSIÇÃO EM SOLO SIMULADO

O teste de biodegradação por disposição em solo simulado foi realizado em adaptação a norma ASTM G160-12, cujos parâmetros observados durante a realização do teste estão dispostos na Tabela 7. Como o teste não foi realizado em

laboratório, as amostras de solo foram preparadas pelo período de uma semana antes da inserção de amostras de membranas nos respectivos, em discordância do tempo sugerido de três meses pela norma, visto ao tempo hábil para realização do teste. Entretanto, os resultados observados experimentalmente durante esta semana se mostraram concordantes ao disposto na norma, conforme aborda a Tabela 7.

Tabela 7 - Parâmetros experimentais observados para teste de degradabilidade em solo simulado

Parâmetro	Norma G160-12	Experimental
Área da amostra (cm ²)	25	25
pH do solo	Entre 6,5 e 7,5	6,5 ± 0,3
Temperatura (°C)	30 ± 2	25 ± 2
Umidade do ar (%)	85 a 95	60 a 80
Umidade do solo (%)	30 a 40	20 a 50

Fonte: O Autor (2023).

Segundo a norma, deve-se retirar a amostra somente após um período pré-definido de amostragem, para evitar a presença de interferentes e contaminantes nos resultados obtidos. Desta forma, as fotografias para acompanhamento visual da degradabilidade das amostras foram realizadas a cada 48 horas, mas as análises de temperatura, pH do solo e umidade relativa mantiveram-se diárias, a fim de proporcionar um solo com parâmetros padronizados durante o período de teste.

Desta forma, uma amostra da membrana de concentração 8% com massa de 0,0550 g e uma amostra da membrana de concentração 12% com massa de 0,0838 g foram dispostas no solo preparado para avaliação dos efeitos da biodegradabilidade do polímero. As amostras em ambas as concentrações, a fresco, eram levemente opacas, sem trincas, com tonalidade esbranquiçada a olho nu. A Figura 29 mostra a evolução da degradabilidade da amostra de 8%, observado durante os dias. O dia 0 foi considerado como o dia em que as membranas foram dispostas na terra.

Figura 29 - Evolução da degradabilidade das amostras de membrana 8% PLA pelo período de 12 dias em solo simulado – intervalo de 0 a 6 dias

DIA 0



DIA 2



DIA 4



DIA 6



Figura 30 - Evolução da degradabilidade das amostras de membrana 8% PLA pelo período de 12 dias em solo simulado – intervalo de 8 a 12 dias

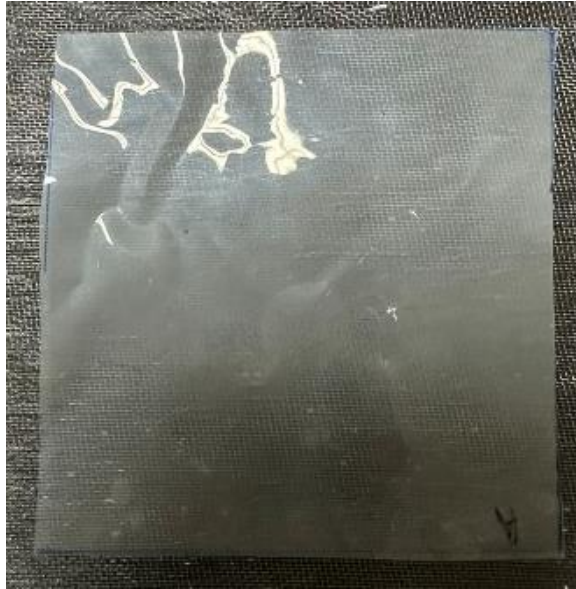


Fonte: O Autor (2023).

A Figura 31 mostra a evolução da degradabilidade da amostra de 12%, observado durante os dias. O dia 0 foi considerado como o dia em que as membranas foram dispostas na terra.

Figura 31 - Evolução da degradabilidade das amostras de membrana 12% PLA pelo período de 12 dias em solo simulado – intervalo de 0 a 6 dias

DIA 0



DIA 2



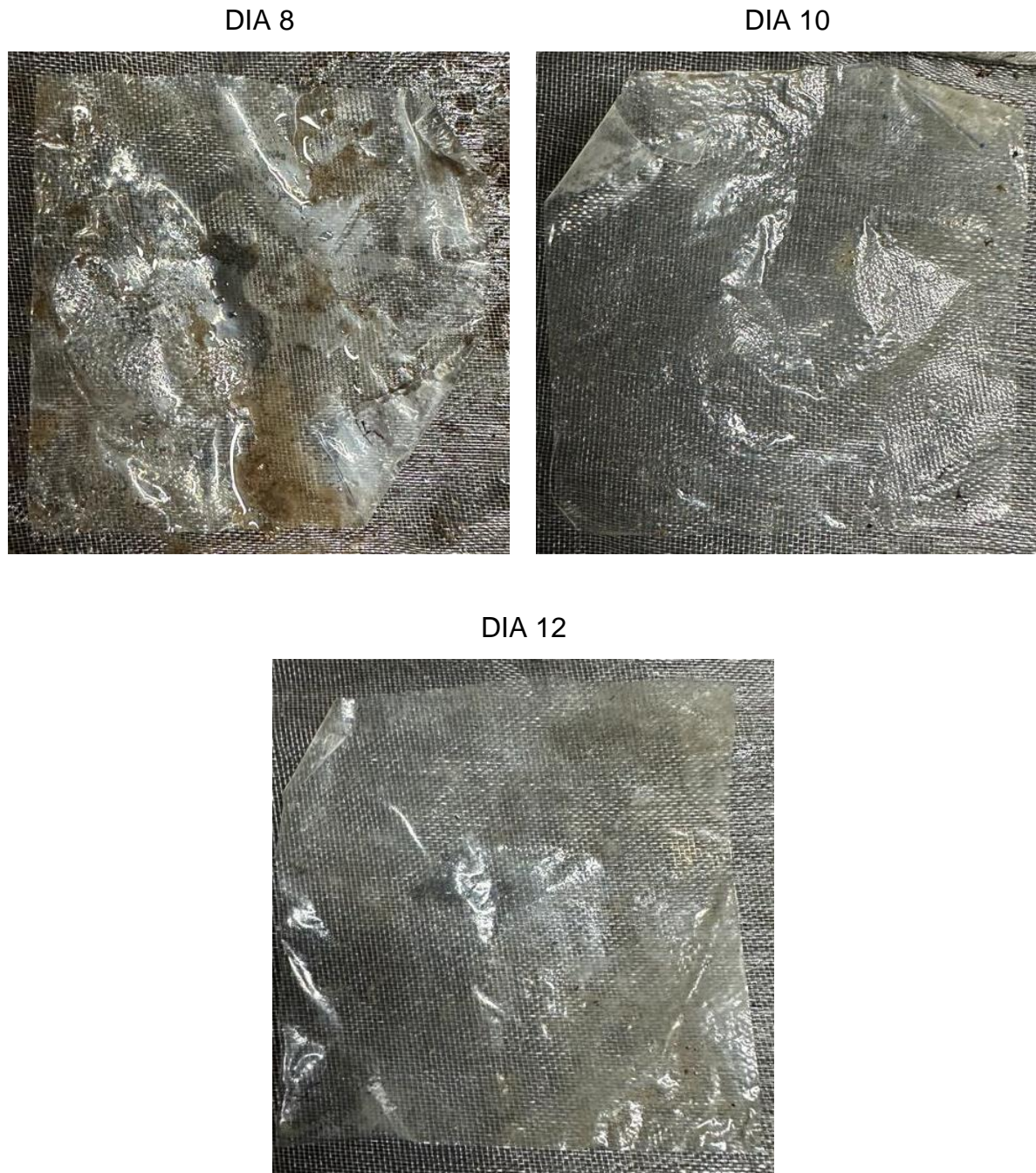
DIA 4



DIA 6



Figura 32 - Evolução da degradabilidade das amostras de membrana 12% PLA pelo período de 12 dias em solo simulado – intervalo de 8 a 12 dias



Fonte: O Autor (2023).

Nos primeiros dois dias, foi possível observar uma diferença nas membranas de concentração 8% e de 12%, que inicialmente eram maleáveis ao toque e passaram a ser levemente rígidas, visualmente parecendo um filme plástico comercial. Entretanto, entre o primeiro e terceiro dia, as membranas pareciam mais espessas, o que pode ser um indício de retenção da água presente no solo por parte das

membranas. Após o quarto dia de ensaio, foi possível verificar que as membranas começaram a perder a sua espessura, tornando-se visualmente mais finas e sensíveis, além de apresentarem uma perda de sua opacidade, tornando-se transparentes. A partir do sexto dia, as diferenças notadas na espessura continuaram a acontecer, e foi possível observar que as membranas ficaram completamente transparentes, com a continuação da redução da espessura ao longo dos dias, mostrando que a amostra estava iniciando o seu processo de biodegradação no solo simulado. Considerando o tempo médio de biodegradação do polímero PLA (24 meses), os resultados obtidos nesse período inicial do teste foram satisfatórios (GROSSMAN, NWABUNMA, 2010). Foi observado um comportamento instável da espessura visual das membranas, que pode ser analisado ou pelo teor de umidade do material, ou por diferenças na flexibilidade da membrana (CHOSKI, DESAI, 2017).

Conforme abordado anteriormente, o PLA é produzido a partir do ácido láctico. Logo, as membranas produzidas a partir desse polímero, enterrado em solo, possivelmente começaram a sofrer a degradação, desencadeada pela hidrólise, tornando-se novamente ácido láctico, servindo de fonte energética para os microorganismos presentes no solo, que, por sua vez, transformaram o ácido láctico em água e dióxido de carbono. Ressalta-se, aqui, que, embora o PLLA se apresente como um polímero biodegradável, é necessário que esses materiais ditos biodegradáveis sejam destinados a lugares próprios que favoreçam a sua biodegradação (CANTO, 2001).

Ao final do período de amostragem, uma nova pesagem das amostras foi realizada na mesma balança analítica do LAMEM em que foram pesadas no início do teste, para averiguar a perda de massa das membranas nas concentrações de 8% e 12% e evitar a ocorrência de erro sistemático, como aborda a Tabela 8.

Tabela 8 - Avaliação da perda de massa por pesagem em balança analítica para as amostras dispostas em solo simulado

Amostra	Massa inicial (g)	Massa final (g)	Perda de massa (g)	Perda de massa (%)
8%	0,0550	0,0451	0,0099	18,00
12%	0,0838	0,0652	0,0186	22,19

Fonte: O Autor (2023).

A perda de massa para a membrana de 12% foi maior do que a observada para 8%, fator que está relacionado à maior concentração de polímero e maior disponibilidade de material para ser biodegradado. Além disso, foi possível verificar um percentual maior do que observado por Rihayat *et al.* (2020), em seus estudos de biodegradabilidade do PLA com reforço de quitosana, o que é um indicativo de que as amostras de membranas de PLA que não apresentam reforços ou aditivos em sua estrutura, apresentam maior facilidade para biodegradação.

4.6. TESTE DE BIODEGRADAÇÃO POR DISPOSIÇÃO EM SOLO URBANO

O teste de biodegradação por disposição em solo urbano foi realizado em adaptação a norma ASTM G160-12, cujos parâmetros observados durante a realização do teste estão dispostos na Tabela 9. Como o teste tinha por objetivo a averiguação dos parâmetros tinha apenas caráter de acompanhamento, e as variações inerentes ao processo experimental podem ser observadas na Tabela 9. Destaca-se que o teste foi realizado durante o começo do inverno, por isso a temperatura ambiente observada é baixa, e a umidade relativa do ar é elevada, sendo este um dado retirado do Instituto Nacional de Meteorologia (INMET). O preparo do solo se deu igualmente ao preparo exposto anteriormente, para o solo simulado.

Tabela 9 - Parâmetros experimentais observados para teste de degradabilidade em solo urbano

Parâmetro	Norma G160-12	Experimental
Área da amostra (cm ²)	25	25
pH do solo	Entre 6,5 e 7,5	6,5 ± 0,5
Temperatura (°C)	30 ± 2	10 ± 6
Umidade do ar (%)	85 a 95	50 a 88
Umidade do solo (%)	30 a 40	20 a 50

Fonte: O Autor (2023).

Desta forma, uma amostra da membrana de concentração 8% com massa de 0,0594 g e uma amostra da membrana de concentração 12% com massa de 0,0862 g foram enterradas no solo urbano para avaliação dos efeitos da degradabilidade do

polímero. A Figura 33 mostra a evolução da degradabilidade da amostra de 8%, observado durante os dias. O dia 0 foi considerado como o dia em que as membranas foram dispostas no solo.

Figura 33 - Evolução da degradabilidade das amostras de membrana 8% PLA pelo período de 12 dias em solo urbano – intervalo de 0 a 6 dias

DIA 0



DIA 2



DIA 4



DIA 6



Figura 34 - Evolução da degradabilidade das amostras de membrana 8% PLA pelo período de 12 dias em solo urbano – intervalo de 8 a 12 dias



Fonte: O Autor (2023).

A Figura 35 mostra a evolução da degradabilidade da amostra de 12%, observado durante os dias. O dia 0 foi considerado como o dia em que as membranas foram dispostas no solo.

Figura 35 - Evolução da degradabilidade das amostras de membrana 12% PLA pelo período de 12 dias em solo urbano – intervalo de 0 a 6 dias

DIA 0



DIA 2



DIA 4



DIA 6



Figura 36 - Evolução da degradabilidade das amostras de membrana 12% PLA pelo período de 12 dias em solo urbano – intervalo de 8 a 12 dias



Fonte: O Autor (2023).

Nos primeiros quatro dias, foi possível observar uma diferença nas membranas de concentração 8% e de 12%, tornando-se rígidas, apresentando características de um filme plástico comercial. Entretanto, entre o primeiro e quarto dia, as membranas pareciam mais espessas, o que pode ser um indício de retenção da água presente no solo por parte das membranas. Após o sexto dia de ensaio, foi possível verificar que

as membranas começaram a perder a sua espessura, tornando-se visualmente mais finas e sensíveis, além de apresentarem uma perda de sua opacidade, tornando-se transparentes. A partir do sétimo dia, as diferenças notadas na espessura continuaram a acontecer, e foi possível observar que as membranas ficaram completamente transparentes, com a continuação da redução da espessura ao longo dos dias, mostrando que a amostra estava iniciando o seu processo de biodegradação no solo urbano. Os resultados obtidos nesse período inicial do teste foram satisfatórios.

Ao final do período de amostragem, uma nova pesagem das amostras foi realizada na mesma balança analítica do LAMEM em que foram pesadas no início do teste, para averiguar a perda de massa das membranas nas concentrações de 8% e 12% e evitar a ocorrência de erro sistemático, como aborda a Tabela 10.

Tabela 10 - Avaliação da perda de massa por pesagem em balança analítica para as amostras dispostas em solo urbano

Amostra	Massa inicial (g)	Massa final (g)	Perda de massa (g)	Perda de massa (%)
8%	0,0594	0,0529	0,0065	10,94
12%	0,0862	0,0747	0,0115	13,34

Fonte: O Autor (2023).

A perda de massa para a membrana de 12% foi maior do que a observada para 8%, fator que está relacionado à maior concentração de polímero e maior disponibilidade de material para ser biodegradado. Além disso, foi possível verificar um percentual de perda de massa menor do que o observado para o solo simulado, o que indica o controle de temperatura e umidade do solo conforme solicitado pela norma ASTM G160-12 têm influência sobre o tempo de biodegradação das amostras. Todavia, os resultados obtidos com a degradação das membranas em solo urbano foram satisfatórios.

4.7. TESTE DE BIODEGRADAÇÃO POR DISPOSIÇÃO EM SOLO RURAL

O teste de biodegradação por disposição em solo rural foi realizado em adaptação a norma ASTM G160-12, cujos parâmetros observados durante a realização do teste estão dispostos na Tabela 11. Como o teste tinha por objetivo a averiguação dos parâmetros tinha apenas caráter de acompanhamento, e as variações inerentes ao processo experimental podem ser observadas na Tabela 11. Destaca-se que o teste foi realizado durante o começo do inverno, pois isso a temperatura ambiente observada é baixa, e a umidade relativa do ar é elevada, sendo este um dado retirado do Instituto Nacional de Meteorologia (INMET). O preparo do solo se deu igualmente ao preparo exposto anteriormente, para o solo simulado.

Tabela 11 - Parâmetros experimentais observados para teste de degradabilidade em solo rural

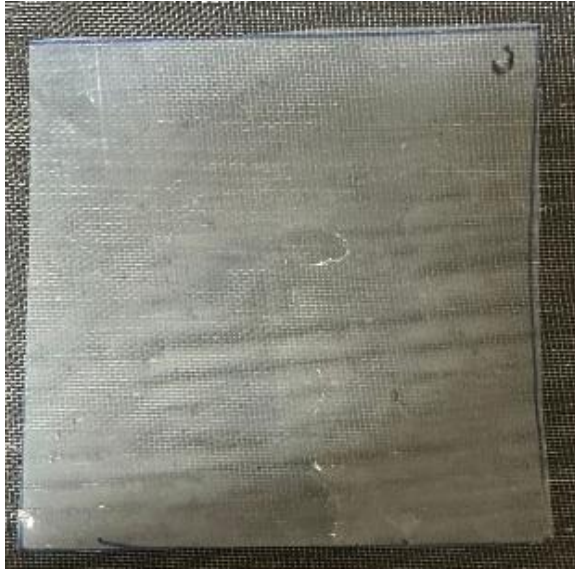
Parâmetro	Norma G160-12	Experimental
Área da amostra (cm ²)	25	25
pH do solo	Entre 6,5 e 7,5	6,5 ± 0,5
Temperatura (°C)	30 ± 2	10 ± 6
Umidade do ar (%)	85 a 95	50 a 88
Umidade do solo (%)	30 a 40	20 a 50

Fonte: O Autor (2023).

Desta forma, uma amostra da membrana de concentração 8% com massa de 0,0571 g e uma amostra da membrana de concentração 12% com massa de 0,0817 g foram enterradas no solo rural para avaliação dos efeitos da degradabilidade do polímero. A Figura 37 mostra a evolução da degradabilidade da amostra de 8%, observado durante os dias. O dia 0 foi considerado como o dia em que as membranas foram dispostas na terra.

Figura 37 - Evolução da degradabilidade das amostras de membrana 8% PLA pelo período de 12 dias em solo rural – intervalo de 0 a 6 dias

DIA 0



DIA 2



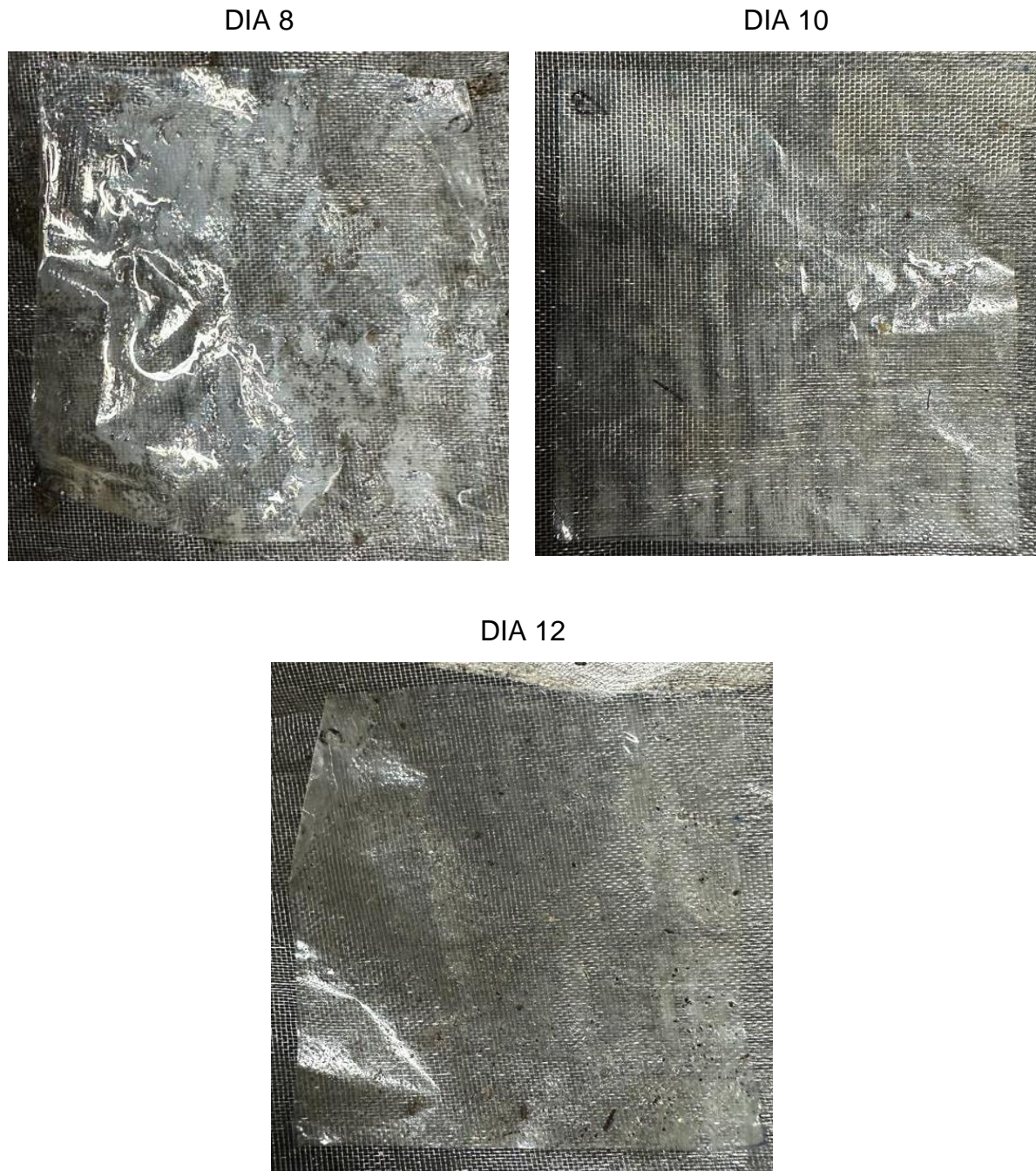
DIA 4



DIA 6



Figura 38 - Evolução da degradabilidade das amostras de membrana 8% PLA pelo período de 12 dias em solo rural – intervalo de 8 a 12 dias



Fonte: O Autor (2023).

A Figura 39 mostra a evolução da degradabilidade da amostra de 12%, observado durante os dias. O dia 0 foi considerado como o dia em que as membranas foram dispostas na terra.

Figura 39 - Evolução da degradabilidade das amostras de membrana 12% PLA pelo período de 12 dias em solo rural – intervalo de 0 a 6 dias

DIA 0



DIA 2



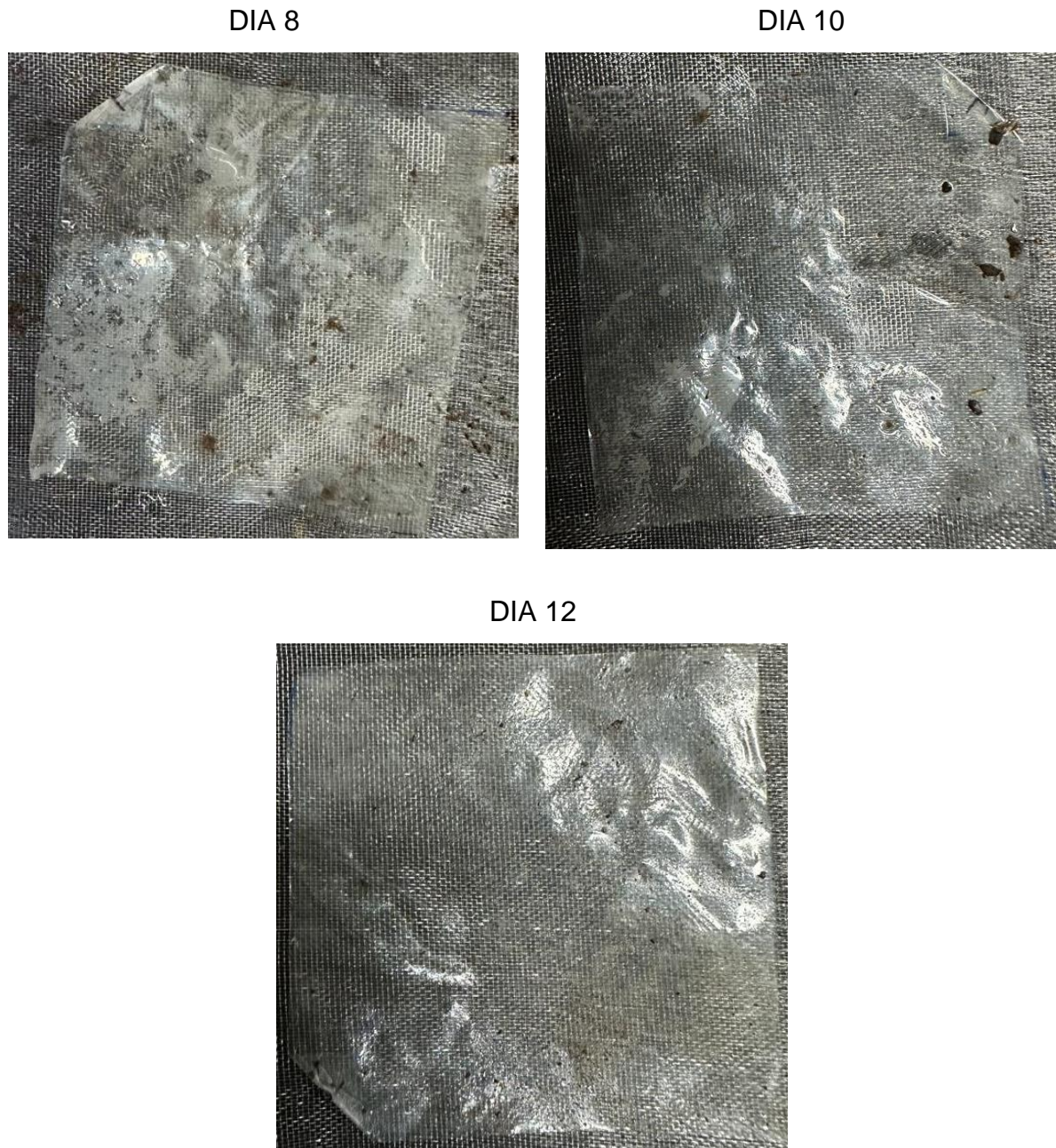
DIA 4



DIA 6



Figura 40 - Evolução da degradabilidade das amostras de membrana 12% PLA pelo período de 12 dias em solo rural – intervalo de 8 a 12 dias



Fonte: O Autor (2023).

Nos primeiros três dias, foi possível observar uma diferença nas membranas de concentração 8% e de 12%, que inicialmente eram maleáveis e passaram a ser levemente rígidas. Entretanto, entre o primeiro e terceiro dia, as membranas pareciam mais espessas, o que pode ser um indício de retenção da água presente no solo por parte das membranas. Após o quarto dia de ensaio, foi possível verificar que as

membranas começaram a perder a sua espessura, tornando-se visualmente mais finas e sensíveis, além de apresentarem uma perda de sua opacidade, tornando-se transparentes, comportamento observado anteriormente para as amostras dos outros solos. A partir do quinto dia, as diferenças notadas na espessura continuaram a acontecer, e foi possível observar que as membranas ficaram completamente transparentes, com a continuação da redução da espessura ao longo dos dias, mostrando que a amostra estava iniciando o seu processo de biodegradação no solo rural. Considerando o tempo médio de biodegradação do polímero PLA (24 meses), os resultados obtidos nesse período inicial do teste foram satisfatórios (GROSSMAN, NWABUNMA, 2010). Foi observado um comportamento instável da espessura visual das membranas, que pode ser analisado ou pelo teor de umidade do material, ou por diferenças na flexibilidade da membrana (CHOSKI, DESAI, 2017).

Ao final do período de amostragem, uma nova pesagem das amostras foi realizada na mesma balança analítica do LAMEM em que foram pesadas no início do teste, para averiguar a perda de massa das membranas nas concentrações de 8% e 12% e evitar a ocorrência de erro sistemático, como aborda a Tabela 12.

Tabela 12 - Avaliação da perda de massa por pesagem em balança analítica para as amostras dispostas em solo rural

Amostra	Massa inicial (g)	Massa final (g)	Perda de massa (g)	Perda de massa (%)
8%	0,0571	0,0492	0,0079	13,83
12%	0,0817	0,0698	0,0119	14,56

Fonte: O Autor (2023).

A perda de massa para a membrana de 12% foi maior do que a observada para 8%, fator que está relacionado à maior concentração de polímero e maior disponibilidade de material para ser biodegradado. Além disso, foi possível verificar um percentual de perda de massa menor do que o observado para o solo simulado, porém maior do que o observado no ensaio de solo urbano. Estas observações indicam o que indica o controle de temperatura e umidade do solo conforme solicitado pela norma ASTM G160-12 têm influência sobre o tempo de biodegradação das amostras, bem como apontam que a amostra de solo rural utilizada possui um

potencial de degradabilidade maior do que o apresentado pelo solo urbano. Desta forma, os resultados obtidos com a degradação das membranas em solo rural também foram satisfatórios.

4.8. COMPARATIVO ENTRE AMOSTRAS POR TIPO DE SOLO

Durante o período de 12 dias, foi possível observar diferenças visuais na degradação entre as amostras de concentração 8%, conforme ilustra a

Figura 41, e entre as amostras de concentração 12%, conforme ilustra a Fonte: O Autor (2023).

Figura 42. Todavia, o tempo decorrido para a realização do teste de degradação, em ambas as amostras de solo, não foi suficiente para acompanhar o processo completo de biodegradação das amostras pelos solos em que estavam enterradas.

Em ambos os casos, é possível verificar que as amostras que foram dispostas em solo simulado apresentaram maior fator de potencial de degradabilidade, que foi comprovado pela avaliação da perda de massa das amostras ao longo dos dias. Outro fator evidente, é a perda da opacidade das membranas pelo seu contato com a umidade do solo, visto que apresentaram propriedade óptica transparente durante os dias decorridos. Ademais, é possível observar a formação de seções rugosas ao longo da estrutura da membrana a partir do dia 8, o que é um sinal de que o processo de degradação das amostras pelo solo está efetivamente acontecendo (JAHNO, 2005). Para a determinação da degradabilidade das amostras, espera-se que as amostras se degradem no período de 45 dias.

Figura 41 – Evolução comparativa da degradabilidade das amostras de membrana 8% PLA pelo período de 12 dias solo simulado, solo urbano e solo rural

PLA 8% solo simulado

DIA 0



DIA 4



DIA 8



DIA 12



PLA 8% solo urbano

DIA 0



DIA 4



DIA 8



DIA 12



PLA 8% solo rural

DIA 0



DIA 4



DIA 8



DIA 12



Fonte: O Autor (2023).

Figura 42 - Evolução comparativa da degradabilidade das amostras de membrana 12% PLA pelo período de 12 dias solo simulado, solo urbano e solo rural

PLA 12% solo simulado

PLA 12% solo urbano

PLA 12% solo rural

DIA 0

DIA 0

DIA 0



DIA 4

DIA 4

DIA 4



DIA 8

DIA 8

DIA 8



DIA 12

DIA 12

DIA 12



Fonte: O Autor (2023).

5. CONCLUSÃO

Considerando o grande momento global com foco em processos industriais ecologicamente corretos e tecnologias sintetizadas a partir de fontes renováveis e a grande gama de polímeros biodegradáveis existentes, no que se refere aos PSM, o poli (ácido lático) têm grande destaque na relação entre eficiência e sustentabilidade. Por isso, ele se mostra promissor em sínteses de membranas de separação, o que justificou sua escolha para a produção das membranas deste trabalho.

As membranas de PLA preparadas pelo método de inversão de fases utilizando DCM como solvente apresentaram diversas semelhanças entre si quando avaliadas morfológicamente, pela sua estrutura química e degradabilidade. Entretanto, as propriedades de transporte observadas apresentaram diferenças significativas entre as membranas de concentrações diferentes (8% e 12% em polímero). As condições de síntese das membranas, desde o preparo das soluções poliméricas até o tempo de evaporação do solvente antes da inversão de fases e a inversão de fases em si, influenciaram diretamente na estrutura assimétrica obtida.

Foi possível avaliar o efeito do uso das diferentes concentrações de polímero na morfologia das membranas, constatando que uma concentração maior é responsável por influenciar parâmetros como a espessura, e ter grande influência em outras características, como fluxo e permeabilidade transmembrana, bem como influenciar na estrutura das membranas obtidas. A permeabilidade gasosa das membranas obtidas evidenciou a capacidade da membrana em permear ar sintético, gás que foi utilizado para determinação destes parâmetros e, associada a outros fatores como a espessura e o fluxo máximo foi possível verificar o porquê dos resultados averiguados.

Quanto à degradabilidade, observou-se que o solvente DCM escolhido não afetou as propriedades de biodegradação do polímero, visto que foi possível verificar visualmente a degradação das membranas de concentração 8% e de concentração 12% ao longo dos dias, em solos simulado, urbano e rural. Para o solo simulado, foi possível observar que as membranas tinham um processo de degradação mais rápido, influenciado pela temperatura do ambiente e pela umidade do solo, que se mantiveram elevadas em comparação às demais visto a necessidade da norma pela qual foram avaliadas. Todavia, os resultados obtidos para a degradação em solo

urbano e em solo rural também foram satisfatórios, onde foi possível verificar que a membrana de PLA nas concentrações de 8% e de 12% em polímero se degradam pelo simples enterro das amostras e apresentam grande potencial de degradabilidade.

Os resultados observados neste trabalho são de grande valia para a linha de pesquisa de membranas produzidas a partir de polímeros biodegradáveis, mostrando que as membranas de PLA utilizando DCM como solvente e água destilada com não solvente apresentam boa permeabilidade a gases. Seus resultados de degradabilidade vão ao encontro dos preceitos da Química Verde, que visam a redução do uso de fontes não renováveis, redução do descarte de dejetos na natureza e a redução dos riscos de poluição ao meio ambiente, pelo uso de reagentes alternativos e renováveis e pelo desenvolvimento de materiais que não poluam o meio ambiente.

Por fim, as membranas de PLA utilizando DCM como solvente e água como não solvente mostraram-se funcionais, de acordo com os ensaios de caracterização e testes de fluxo e permeabilidade realizados, o que reforça a viabilidade e capacidade de aplicação desta tecnologia frente às membranas constituídas de polímeros de convencionais, aliadas ao grande fator de potencial de degradabilidade demonstrado pelas respectivas.

6. SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

Embora tenha sido possível observar que as membranas de poli (ácido láctico) são capazes de apresentar bons resultados quanto à morfologia e à permeação de gases, existem outros fatores que podem ser avaliados, a fim de melhorar o processo como um todo e complementar os resultados obtidos neste trabalho, como:

- a) avaliar a viabilidade de formação de membranas utilizando concentrações de polímero maiores do que 12% (m/m);
- b) determinar as propriedades térmicas da membrana, para observar os efeitos da temperatura nos PSM utilizando as membranas de PLA;
- c) verificar a influência das condições de preparo da membrana nas suas características morfológicas, estruturais e em seus resultados de permeabilidade e degradabilidade
- d) determinar a seletividade das membranas de PLA pela permeação de outros gases, como O₂, CH₄, entre outros;
- e) verificar a viabilidade de obtenção de permeabilidade hidráulica das membranas em diferentes condições de preparo/ formação da membrana;
- f) permear outros gases, a fim de avaliar a permeabilidade gasosa das membranas para diferentes gases;
- g) determinar o tempo necessário para a degradação completa das amostras;
- h) verificar a aplicação do filme obtido como embalagem biodegradável;
- i) realizar o aumento de escala do processo, a fim de avaliar o seu uso em escala industrial;

REFERÊNCIAS

- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. (2019). **ASTM G160-12. Standard Practice for Evaluating Microbial Susceptibility of Nonmetallic Materials By Laboratory Soil Burial**. West Conshohocken: ASTM International. West Conshohocken., ASTM International.
- ASSESSMENT, OFFICE OF ENVIRONMENTAL HEALTH HAZARD. (2008). Public Health Goals for Chemicals in Drinking Water. **Dichloromethane**.
- BALUGAS, A. F. (2022). IPS - Instituto Politécnico de Setubal. **Purificação de biogás usando membranas líquidas suportadas e solventes verdes**, p. 47 p.
- BARBOSA, J., REIZABEL, A., CORREIA, D., FIDALGO-MARIJUAN, A., GONÇALVES, R., & SILVA, M. (2020). Materials Today Energy. **Lithium-ion battery separator membranes based on poly(L-lactic acid) biopolymer**, p. 10 p. 18 ed.
- BARZIN, J., & SADATNIA, B. (2008). **Correlation between macrovoid formation and the ternary phase diagram for polyethersulfone membranes prepared from two nearly similar solvents**. Journal of Membrane Science, pp. 92-97. v. 325.
- BEHERA, K., CHANG, Y., & CHIU, F. Y. (2017). Polymer Testing. **Characterization of poly(lactic acid)s with reduced molecular weight fabricated through an autoclave process**, pp. p. 132-139.
- BERNARDO, M. P. (2014). **Produção e purificação de L(+) ácido láctico por Lactobacillus rhamnosus utilizando processo de batelada alimentada**, p. 76 p.
- BURN, S., HOANG, M., ZARZO, D., OLEWNIK, F., CAMPOS, E., & BOLBO, B. (2015). Desalination . **Desalination Techniques - A Review of the Opportunities for Desalination in Agriculture**, pp. v. 364 p. 2-16.
- CANEVAROLO, S. (2002). **Ciência dos Polímeros**. São Paulo: Artliber.
- CETESB. (2017). **Ficha de informação toxicológica - diclorometano - Divisão de toxicologia humana e saúde ambiental**. Fonte: Diclorometano: <https://cetesb.sp.gov.br/laboratorios/wp-content/uploads/sites/24/2013/11/Diclorometano.pdf>
- CHAKRABARTY, B., GHOSHAL, A., & PURKAIT, M. (2008). **Effect of molecular weight of PEG on membrane morphology and transport properties**. Journal of Membrane Science, pp. 209-221, vol. 309.
- CHEN, Q., LIANG, S., & THOUAS, G. (2013). Progress in Polymer Science. **Progress in polymer science elastomeric biomaterials for tissue engineering**, p. vol. .
- CHIENG, B., IBRAHIM, N., YUNUS, W., & HUSSEIN, M. (2013). **Effects of Graphene Nanoplatelets on Poly(Lactic Acid)/Poly(Ethylene Glycol) Polymer Nanocomposites**. Polymers - Researchgate. Fonte: Polymers - Researchgate.
- CHINYERENWA, A. C., WANG, H., ZHANG, H., ZHUANG, Y., & MUNNA, K. H. (2018). Polymer. **Structure and thermal properties of porous polylactic acid membranes prepared via phase inversion induced by hot water droplets**, pp. p. 62-69.

CHOSKI, N., & DESAI, H. (2017). **Synthesis of Biodegradable Polylactic Acid Polymer By Using Lactic Acid Monomer**. International Journal of Applied Chemistry., pp. 377-384, v. 13, Number 2 .

CORREIA, T. (2016). **Indução da cristalinidade de poli (ácido láctico) e sua influência no processo de biodegradação em solo simulado**. Universidade do Estado do Rio de Janeiro - Dissertação de mestrado.

DIEL, J. (s.d.). **Caracterização funcional de membranas cerâmicas de microfiltração e ultrafiltração**, pp. Programa de pós-graduação em engenharia química UFRGS. Dissertação de mestrado. Porto Alegre. 2010.

DOMINGUES, R. (2017). **Desenvolvimento de membranas de poli(ácido láctico) para aplicação como condúite de guia neural.**, p. 180 p.

ECSEDI, Z., LAZAU, I., & PÂCURARIU, C. (2009). Microporous and Mesoporous Materials. **Microstructural analysis of the effects of polyvinyl alcohol content on the porosity of sol-gel derived alumina ceramics**, pp. vol. 118, p. 453-457.

ENGEL, A. B. (2011). **Síntese e caracterização de membranas compostas de triacetato de celulose através da técnica de electrospinning**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

EUBELER, J. P., BERNHARD, M., & KNEPPER, T. P. (2010). **Environmental biodegradation of synthetic polymers II. Biodegradation of different polymer groups**. TrAC - Trends in Analytical Chemistry, v.29, pp. 84-100.

FERNANDES, M. D. (2013.). **Elaboração e avaliação da biodegradabilidade de compósitos à base de poliéster e amido com palha de milho**. Dissertação (mestrado em química). Fonte: Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro.

FIGOLI, A., GALIANO, F., BRICEÑO, K., MARINO, T., MOLINO, A., & CHRISTENSEN, K. V. (2018). Journal of Membrane Science. **Advances in biopolymer-based membrane preparation and applications**, pp. p. 562-586.

GALIANO, F., BRICEÑO, K., MARINO, T., MOLINO, A., CHRISTENSEN, K., & FIGOLI, A. (2018). Journal of Membrane Science. Elsevier. . **Advances in biopolymer-based membrane preparation and applications**, pp. p. 562-586.

GARCÍA-PACHECO, R., LAWLER, W., LANDABURU-AGUIRRE, J. G.-C., & LE-CLECH, P. (2017). **Comprehensive Membrane Science and Engineering**. End of Life Membranes - Challenges and Oppotunities, pp. p. 293-310.

GARLOTTA, D. (2001). Journal of Polymers and the Environment. **A Literature Review of Poly(Acid Lactic)**., pp. v. 9, p. 63-84.

GREENLEE, L. F., LAWLER, D. F., FREEMAN, B. D., MARROT, B., & MOULIN, P. (2009). Water Reseach. **Reverse Osmosis Desalination: Water Resources Technology, and Today's Challenges**, pp. v. 43, p 2317-2348.

GROSSMAN, R., & NWABUNMA, D. (2010). **Poly(Lactic Acid) - Synthesis, Structures, Properties, Processing, and Applications** (ed.). (L.-t. L. Rafael Auras, Ed.) John Wiley & Sons.

- GUPTA, A. P., & KUMAR, V. (2007). European Polymer Journal. **Nem emerging trends in synthetic biodegradable polymers - polylactide: a critique**, pp. vol. 43, p. 4053-4074.
- GUTOW, J., & HERRÁEZ, A. (2012). **Methylene Chloride**. Fonte: UWOSH EDUCATION:
http://www.uwosh.edu/faculty_staff/gutow/Chem_371_S12/Sam_Stef/isham%20web%20site/methylene%20chloride/methylene%20chloride.html
- HABERT, A. C., BORGES, C. P., & NOBREGA, R. (2006). **Processo de separação por membranas**, pp. p. 9-23.
- HAMAD, K., KASEEM, M., YANG, H. W., DERI, F., & KO, Y. G. (2015). Express Polymer Letters Budaperte. **Properties and medical applications of polylactic acid: a review**, pp. v. 9, n. 5, p. 435-455.
- HAN, J., YANG, D., ZHANG, S., & JIAN, X. (2009). Journal of Membrane Science. **Effects of dope compositions on the structure and performance os PPES hollow fiber ultrafiltration membranes**, pp. vol 345, p. 257-266.
- HORBAN, M., SILVA, A., MAYDL, M., CASTELLA, R., & LUNELLI, C. (2017). The Journal of Engineering ans Exact Sciences. **Produção de poli(ácido láctico) a partir do soro de leite**, pp. vol.3, p 1136-1150.
- JHANO, V. (s.d.). **Síntese e caracterização do poli (L – ácido láctico) para uso como biomaterial**. Fonte: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2005. Dissertação de mestrado:
http://www.lume.ufrgs.br/handle/10183/6945?locale=pt_BR
- JUDD, S. J. (2003). **Membranes for Industrial Wastewater Recovery and Re-use**. Oxford, United Kingdom: Elsevier Science. 291 p.
- JUNG, B., YOON, J., KIM, B., & RHEE, H.-W. (2004). **Effect of molecular weight of polymeric additives on formation, permeation properties and hypochlorite treatment of asymmetric polyacrylonitrile membranes**. Journal of Membrane Science, pp. 45-57, vol. 243.
- KHOURI, N., DE SOUZA, R., BARBOSA, M., JARDINI, A., MACIEL, M., & CÁRDENAS, C. (2020). XXII Congresso Brasileiro de Engenharia Química. **Obtenção do poli(ácido láctico) via policondensação direta: estudo dos parâmtros de processo**, p. 4 p.
- KROCHTA, J., & MULDER, J. (1993). Agriculture Materials as Renewable Resources: American Chemical Society. **Biodegradable Polymers from Agriculture Products.**, pp. p. 120-140.
- LAGE, L., HABERT, A., & NOBREGA, R. (1993.). **Fibras ocas de polietersulfona para ultrafiltração**. Anais do 2º Congresso Brasileiro de Polímeros. São Paulo., pp. 461-466.
- LANDABURU-AGUIRRE, J., GARCÍA-PACHECO, R., MOLINA, S., RODRÍGUEZ-SAÉZ, L., RABADÁN, J., & GARCÍA-CALVO, E. (2016). Desalination. **Fouling Prevention, Preparing for Re-use and Membrane Recycling Towards Circular Economy in RO Desalination.**, pp. v. 393, p. 16-30.
- LANXESS DEUTSCHLAND GMBH. (2013). **Reverse osmosis: Principles od Reverse Osmosis Membrane Separation**. Koln: Lanxess Deutschland GmbH.

- LEITE, M. C., FURTADO, C. R., COUTO, L. O., OLIVEIRA, F. L., & CORREIA, T. R. (2010). **Avaliação da biodegradação de compósitos de Poli(e-caprolactona)/fibra de coco verde**. *Polímeros*, v20., pp. 339-344.
- LIM, L. T., AURAS, R., & RUBINO, M. (2008). *Progress in Polymer Science*. **Processing technologies for polu(lactic acid)**., pp. vol. 33, p. 820-852.
- LUNT, J. (1998). *Polym Degrad Stab*. **Large-scale production, properties and commercial applications of polylactic acid polymers**, pp. v. 59, p. 145-152.
- MACHADO, P., HABERT, A., & BORGES, C. (1999). *Journal of Membrane Science*. **Membrane formation mechanism based on precipitation kinetics and membrane morphology: flat an hollow fiber polysulfone membranes**, pp. vol. 155, p. 171-183.
- MAHARANA, T., MOHANTY, B., & NEGI, Y. S. (2009). *Progress in Polymer Science* 3. **Melt – solid polycondensation of lactic acid and its biodegradability**, pp. p. 99-124.
- MERCK. (2018). **Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos - FISPQ**. Fonte: Farmácia UFMG: <https://www.farmacia.ufmg.br/wp-content/uploads/2019/04/FISPQ-Diclorometano-1.pdf>
- MOTLAGH, N., KHONAKDAR, H., JAFARI, S., MAHJUB, A., KASBI, S., & ARJMAND, M. (2020). **Influence of polypropylene and nanoclay on thermal and thermo-oxidative degradation of poly(lactide acid): TG-FTIR, TG-DSC studies and kinetic analysis**. *Thermochimica Acta*.
- MULDER, M. (1996, 564 p.). **Basic Principles of Membrane Technology** (2^a ed.). Netherlands: Kluwer Academic Publishers.
- MURARIU, M., & DUBOIS, P. (2016). *Advanced Drug Delivery Reviews*. **PLA composites: from production to properties**, pp. vol. 107, p. 17-46.
- NEUMANN, I. (2016). **Obtenção de parâmetros de síntese para o poli (ácido-L-lático) (PLLA) para estruturação de blendas poliméricas biodegradáveis de PLLA e PLLA-estrela**. Fonte: Universidade Federal do Paraná.
- NUNES, S. P., & PEINEMANN, K. (2001). **Membrane Technology in the Chemical Industry** (295 p. 1^a ed.). Weinheim, Germany: Wiley-VCH.
- OLIVEIRA, G., SANTOS, T., PACHECO, K., GRISA, A., & ZENI, M. (2013). **Seletividade a gases de membranas de poli ácido lático reforçadas com fibra de bananeira**. *Revista Iberoamericana de Polímeros*, pp. 179-186, vol 14.
- OZEKI, E., & FUJII, Y. (1994). *Science* 12. **Biodegradable Plastics and Polymers Studies in Polymers**.
- PACHECO, E. V., HEMAIS, C. A., FONTOURA, G. A., & RODRIGUES, F. A. (2003). *Polímeros: Ciência e Tecnologia*. **Tratamento de resíduos gerados em laboratórios de polímeros: um caso bem sucedido de parceria universidade-empresa**, pp. vol 13, p. 14-21.
- PEREGO, G., & CELLA, G. B. (1996). *Journal of Applied Polymer*. **Effect of molecular weight and crystallinity on poly(lactic acid) mechanical properties**, pp. vol. 59, p. 37-43.
- PEREIRA, A. S., & DALBELO, T. S. (2018). **Impactos ambientais e sustentabilidade** (1^a ed.). São Paulo: SENAC.

PITT, C. G., GRATZL, M. M., KIMMEL, G. L., SURLES, J., & SCHINDLER, A. (1981). **Biomaterials**. .

POLETTI, P. (2010.). **Caracterização de membranas de poliamida 66 preparadas pelo método de inversão de fases**. Dissertação de mestrado.

QUADROS, S. D. (2022). **Equilíbrio de fases a altas pressões do sistema contendo dióxido de carbono, globalide e diclorometano**. Fonte: Universidade Federal de Santa Catarina:

<https://repositorio.ufsc.br/bitstream/handle/123456789/235116/PENQ0944-D.pdf?sequence=-1&isAllowed=y>

RABELLO, M. (2000). **Aditivação de Polímeros**. São Paulo: Artliber.

RESEARCHGATE. (s.d.). Researchgate. Acesso em 19 de setembro de 2022, disponível em **The membrane fouling cake structure - a new membrane surface and membrane surface with fouling**: https://www.researchgate.net/profile/Lijie-Zhou/publication/261601683/figure/fig4/AS:392434728095749@1470575138531/The-membrane-fouling-cake-structure-a-New-membrane-surface-b-membrane-surface-with_Q640.jpg

RESEARCHGATE. (s.d.). Researchgate. Acesso em 19 de setembro de 2022, disponível em **Esquema de formação de camada polarizada de concentração**: <https://www.researchgate.net/profile/Fernanda-Ghiggi/publication/318582591/figure/fig8/AS:518379872022528@1500602800615/Figura-28-Esquema-da-formacao-da-camada-polarizada-de-concentracao-adaptado-de-Chen-et.png>

RIHAYAT, T., HADI, A., AIDY, N., SAFITRI, A., SIREGAR, J., CIONITA, T., . . . FITRIYANA, D. (2020). **Biodegradation of Polylactic Acid-Based Bio Composites Reinforced with Chitosan and Essential Oils as Anti-Microbial Material for Food Packaging**. *Polymers - MDPI*.

RODENAS-ROCHINA, J., KELLY, D. J., RIBELLES, J. L., & LEBOURG, M. (2017). *Journal Of Biomedical Materials Research Part A*. **Influence of oxygen levels on chondrogenesis of porcine mesenchymal stem cells cultured in polycaprolactone scaffolds**, pp. v. 105, n. 6, p. 1684-1691.

SAINI, P., ARORA, M., & RAVI KUMAR, M. (2016). *Advanced Drug Delivery Reviews*. **Poly(lactic acid) blends in biomedical applications**, pp. vol. 107, p. 47-59.

SANTOS, T. D. (2011). **Preparação e Caracterização de Membranas Compósitas Polissulfona/Material Celulósico como Barreira Seletiva**. Dissertação de mestrado. Universidade de Caxias do Sul.

SCHEELE, C. W. (1780). **Academiens nya Handlingar** (Stockholm). KGL Vetenskaps, pp. p. 116-124.

SCOTT, K. (1995). **Handbook of industrial membranes**. 1.ed. Oxford: Elsevier Advanced Technology, USA, 1995.

STEVENS, E. S. (2002). **Green plastics: an introduction to the new science of biodegradable plastics**.

STRATHMANN, H., KOCK, K., & AMAR, P. (1975). **The formation mechanism of asymmetric membranes**. *Desalination*, pp. 179-203. v 16.

SYNDER FILTRATION. (s.d.). Acesso em 07 de dezembro de 2022, disponível em **Tubular membranes**: <http://synderfiltration.com/learning-center/articles/module-configurations-process/tubular-membranes/>

THÜRMER, M. B. (2010). **Preparação e caracterização de membranas poliméricas de poli(fluoreto de vinilideno) para uso em nanofiltração**. Dissertação de mestrado. Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul.

Toda matéria. (s.d.). Acesso em 19 de setembro de 2022, disponível em **O que é isomeria?**: <https://www.todamateria.com.br/o-que-e-isomeria/>

URAYAMA, H., MOON, S., & KIMURA, Y. (2003). Macromolecular Materials and Engineering. **Microstructure and thermal properties of polylactides with different L- and D- unit sequences: Importance of the helical nature of the L-sequenced segments.**, pp. vol. 288 p. 137-143.

VAN DE WITTE, P., DIJKSTRA, P., VAN DEN BERG, J., & FEIJEN, J. (1996). Journal of membrane science. **Phase separation processes in polymer solutions in relation to membrane formation**, pp. vol 117, p. 1-31.

WAN, C. (2017). Journal of Membrane Science. **Design and fabrication of hollow fiber membrane modules**, pp. v. 538; p. 96-107.

WANG, H., WANG, L., LIU, E., XU, W., & ZHUANG, Y. (2019). International journal of Biological Macromolecules. **Effect of temperature on the morphology of poly (lactic acid) porous membrane prepared via phase inversion induced by water droplets**, pp. p. 902-910.

WANG, L. K. (2011). **Membrane and Desalination Technologies**. New York: Humana Press.

WIENK, I., BOOM, R., BEERLAGE, M., BULTE, A., SMOLDERS, C., & STRATHMANN, H. (1996). Journal of Membrane Science. **Recent advances in the formation of phase inversion membranes made from amorphous or semi-crystalline polymers**, pp. vol 38, p. 361-371.

WINSTON, W. S., & SIRKAR, K. K. (1992). **Membrane Handbook**. Kluwer Academic Publishers.

XING, Q., DONG, X., LI, R., YANG, H., HAN, C., & WANG, D. (2013). Polymer. Elsevier. **Morphology and performance control of PLLA-based porous membranes by phase separation**, pp. p. 5965-5973.

YOUNG, T., HUANG, J., & CHANG, W. (2002). European Polymer Journal. **Effect of evaporation temperature on the formation of particulate membranes from crystalline polymers by dry-cast process**, pp. vol 38, p. 63-72.

ZHENG, Q.-Z., WANG, P., YANG, Y.-N., & CUI, D.-J. (2006). **The relationship between porosity and kinetics parameter of membrane formation in PSF ultrafiltration membrane**. Journal of Membrane Science, pp. 7-11, vol. 286.