

UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
COORDENADORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM MATERIAIS

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE MEMBRANAS
POLIMÉRICAS DE POLI(FLUORETO DE VINILIDENO) PARA USO EM
NANOFILTRAÇÃO

MÔNICA BEATRIZ THÜRMER

CAXIAS DO SUL
2010

MÔNICA BEATRIZ THÜRMER

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE MEMBRANAS
POLIMÉRICAS DE POLI(FLUORETO DE VINILIDENO) PARA USO EM
NANOFILTRAÇÃO

“Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Materiais da Universidade de Caxias do Sul, visando a obtenção do grau de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais”.
Orientadora: Prof^ª Dr^ª Mara Zeni Andrade.

CAXIAS DO SUL
2010

**“PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE MEMBRANAS
POLIMÉRICAS DE POLI(FLUORETO DE VINILIDENO) PARA USO EM
NANOFILTRAÇÃO”**

Mônica Beatriz Thürmer

“Dissertação de Mestrado submetida à Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Materiais da Universidade de Caxias do Sul, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais, Área de Concentração: Engenharia de Materiais.

Caxias do Sul, 05 de Agosto de 2010.

Banca Examinadora:

Prof^a. Dr^a. Mara Zeni Andrade (Orientadora)
Universidade de Caxias do Sul

Prof. Dr. Cláudio Antônio Perottoni
Universidade de Caxias do Sul

Prof. Dr. Lademir Luiz Beal
Universidade de Caxias do Sul

Prof. Dr. Sérgio Rodrigues Fontes
Escola de Engenharia de São Carlos - Universidade de São Paulo

Prof^a. Dr^a. Venina dos Santos
Universidade de Caxias do Sul

TRABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSOS

SIMPAM 2009

I Simpósio de processos de separação com membranas
Rio de Janeiro, RJ, Brasil. 20 a 24 de julho de 2009.

Título: Síntese e caracterização de membranas poliméricas de poli(fluoreto de vinilideno) suportadas preparadas por inversão de fases.

Autores: Mônica Beatriz Thürmer, Patrícia Poletto, Mara Zeni.

CBPOL 2009

10º Congresso Brasileiro de Polímeros
Foz do Iguaçu, PR, Brasil. 13 a 17 de outubro de 2009.

Título: Preparação e caracterização de membranas assimétricas de poli(fluoreto de vinilideno) suportadas em poliéster – I.

Autores: Mônica Beatriz Thürmer, Patrícia Poletto, Marcos Marcolin, Daiane Giacomel Ferreira, Mara Zeni.

CITEM 2010

VIIth Ibero-American conference on membrane science and technology
Sintra, Portugal. 11 a 14 de abril de 2010.

Título: Membranas poli(fluoreto de vinilideno) com diferentes morfologias, aplicadas ao processo de permeação de gases.

Autores: Mônica Beatriz Thürmer, Patrícia Poletto, Marcos Marcolin, Joclei Duarte, Mara Zeni.

TRABALHO ACEITO PARA PUBLICAÇÃO

REVISTA POLÍMEROS: CIÊNCIA E TECNOLOGIA, VOL 20, N° 3, 2010.

Título: Preparação e caracterização de membranas de poli(fluoreto de vinilideno) suportadas em poliéster I: Efeito do tratamento térmico nas propriedades das membranas

Autores: Mônica Beatriz Thürmer, Patrícia Poletto, Marcos Marcolin, Daiane Giacomel Ferreira, Mara Zeni.

Aos meus queridos pais Ilmo e Nelita, por todo amor, apoio e
dedicação, na minha formação e na minha vida.

AGRADECIMENTOS

A Deus por iluminar meu caminho e me dar forças.

À minha família pelo amor, apoio e compreensão nos momentos de ausência.

Ao Márcio por todo carinho, apoio, paciência, incentivo e compreensão relativo aos momentos de ausência investidos na realização deste trabalho.

À Profª Mara Zeni Andrade pela orientação durante a realização deste trabalho.

Ao Prof. Israel Baumvol pelo apoio, confiança, amizade e pelo grande incentivo para a realização deste mestrado.

A todas as pessoas que se tornaram especiais durante essa jornada de vida.

À Patrícia Poletto pela troca de experiências, pelas longas conversas sobre membranas e pela grande amizade.

Ao Marcos Marcolin pela amizade e realização dos ensaios de permeação.

À Jalma Klein pela amizade e por tantas figuras modificadas no Photoshop.

Aos meus colegas e amigos do LPQM: Tiago, Kelvin, Daiane, Luiza, Matias, Simone, Valissa, Cristina e Dionísio, pelos momentos de trabalho e descontração.

Às amigas, Marga e Joclei pelo incentivo, amizade, dedicação e por estarem sempre prontas para ajudar em tudo que estiver ao seu alcance.

Às amigas do LQUI: Rose, Sônia e Kátia.

Aos meus colegas e amigos Vinícios, Fernanda, Cíntia, Camila, Sérgio, Israel, Damiani, André e Raquel.

Aos amigos de Uberlândia, Carla e Daniel, pela troca de experiências.

Aos professores: Cláudio Perottoni, Giovanna Machado, Rosmary Brandalise, Maria Alice Pacheco, Venina dos Santos, Lademir Beal, Gabriel Soares, Rodrigo Basso, Alexandre Michels, José Calvo, Carlos Bergmann.

À CAPES pela concessão da bolsa de pesquisa.

A todos que de alguma forma contribuíram para realização deste estudo.

Muito obrigada!

“...a água é para o mundo, o mesmo que o sangue é para o nosso corpo e, sem dúvida, mais: ela circula segundo regras fixas, tanto no interior quanto no exterior da Terra, ela cai em chuva e neve, ela surge do solo, corre em rios, e depois retornam aos vastos reservatórios que são os oceanos e mares que nos cercam por todos os lados...”

Leonardo Da Vinci

ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1 Água	5
2.2 Processos de Separação com Membranas	6
2.3 Morfologia das membranas	12
2.4 Inversão de fases.....	15
2.5 Propriedades das membranas	20
2.5.1 Porosidade	20
2.5.2 Espessura	21
2.5.3 Diâmetro de poros	21
2.5.4 Permeabilidade	22
2.5.5 Hidrofobicidade	22
2.5.6 Fouling.....	23
2.6 Modos de operação dos processos de separação por membranas	24
2.7 Nanofiltração	26
2.8 Poli(fluoreto de vinilideno) – PVDF	27
2.8.1 A estrutura molecular e cristalina do PVDF.....	29
2.8.2 Fase alfa (Forma II)	30
2.8.3 Fase beta (Forma I).....	31
2.8.4 Fase gama (Forma III)	33
2.8.5 Fase delta (Forma IV).....	33
2.8.6 Obtenção das fases cristalinas	34
2.8.7 Procedimentos usados na conversão de uma fase para outra	35
2.8.8 Propriedades físicas, mecânicas e térmicas do PVDF	36
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	37
3.1 Materiais	37
3.1.1 Polímero	37
3.1.2 Solvente	37
3.1.3 Não-Solventes.....	38
3.2 Métodos	38
3.2.1 Preparo das membranas	38
3.2.2 Caracterização das Membranas	39
3.2.2.1 Análise termogravimétrica (TGA).....	39
3.2.2.2 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	40

3.2.2.3	Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	40
3.2.2.4	Técnica de difração de raios X (DRX)	40
3.2.2.5	Espectroscopia de fotoelétrons induzida por raios X (XPS)	41
3.2.2.6	Ângulo de contato com água (WCA)	42
3.2.2.7	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	42
3.2.2.8	Espessura	42
3.2.2.9	Resistência química	43
3.2.2.10	Porosimetria de deslocamento líquido-líquido (LLDP)	43
3.2.2.11	Compactação	43
3.2.2.12	Fluxo de água pura e fluxo normalizado de água	45
3.2.2.13	Permeabilidade hidráulica (Pm)	46
3.2.2.14	Eficiência de retenção	46
4.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	47
4.1	Análise termogravimétrica (TGA)	47
4.2	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	49
4.3	Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	51
4.4	Técnica de difração de raios X (DRX)	53
4.5	Espectroscopia de fotoelétrons induzida por raios X (XPS)	57
4.6	Ângulo de contato com água (WCA)	58
4.7	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	60
4.8	Porosimetria de deslocamento líquido-líquido (LLDP)	64
4.9	Espessura das membranas	66
4.10	Resistência química	66
4.11	Compactação	67
4.12	Fluxo normalizado de água	68
4.13	Permeabilidade hidráulica (Pm)	69
4.14	Testes de retenção	70
	CONCLUSÕES	73
	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	75
	BIBLIOGRAFIA	76
	ANEXOS	83
	ANEXO I - Ajuste de modelos matemáticos aos dados experimentais de DRX	84

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Processos de separação por membranas e algumas de suas aplicações	10
Tabela 2 - Influência da atmosfera utilizada na análise termogravimétrica, nas T_{onset} , T_{pico} e perda de massa.....	49
Tabela 3 - Modos de vibração característicos das fases cristalinas encontradas no PVDF e nas membranas com respectivos números de onda	51
Tabela 4 - Entalpias e temperaturas de fusão (primeira e segunda corridas) e cristalização do PVDF e das membranas	52
Tabela 5 - Cristalinidade aparente do polímero e das membranas, determinadas por análises de DSC e DRX.....	56
Tabela 6 - Composição relativa da superfície das membranas, de acordo com os dados de XPS do carbono 1s	58
Tabela 7 - Ângulo de contato com água das membranas de PVDF	59
Tabela 8 - Características da superfície das membranas de PVDF preparadas.....	65
Tabela 9 – Espessura das membranas de PVDF	66
Tabela 10 - Permeabilidade hidráulica (P_m) das membranas	70
Tabela 11 - Raio hidratado dos íons envolvidos nos testes de retenção.....	71

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação esquemática de um processo de separação por membranas	7
Figura 2 - Representação esquemática da seção transversal dos diferentes tipos de morfologia de membranas sintéticas	13
Figura 3 - Transporte em membranas porosas e densas	14
Figura 4 – Representação esquemática do método de inversão de fases e da transferência de massa entre a solução polimérica e o banho precipitante (JS: fluxo de solvente e JNS: fluxo de não-solvente).	16
Figura 5 - Modelo esquemático das diferentes formas de operação dos processos de separação por membranas: a) filtração convencional e b) filtração tangencial.....	25
Figura 6 - Representação da estrutura química do monômero.	28
Figura 7 - Diagrama esquemático de um esferulito, mostrando em detalhe a estrutura lamelar com segmento normal a lamela [42].....	30
Figura 8 - Conformação molecular da fase α do PVDF [43]	31
Figura 9 - Conformação molecular da fase β do PVDF [45]	32
Figura 10 - Conformação molecular da fase γ do PVDF [49].....	33
Figura 11 - Conformação molecular da fase δ do PVDF [51].....	34
Figura 12 – Diagrama esquemático mostrando as conversões entre as fases do PVDF: T (temperatura), P (pressão) e E (campo elétrico).....	36
Figura 13 - Fluxograma das etapas e condições utilizadas no preparo das membranas de PVDF.....	39
Figura 14 - Esquema simplificado do sistema de nanofiltração.....	44
Figura 15 - Cella utilizada nos ensaios de permeação.....	44
Figura 16 - Curvas termogravimétricas obtidas em atmosfera inerte para o PVDF e para as membranas.....	47
Figura 17 - Curvas termogravimétricas obtidas em atmosfera oxidante para o PVDF e para as membranas	48
Figura 18 - Espectros de absorção no infravermelho para o PVDF e para as membranas..	50
Figura 19 - Curvas de DSC mostrando as variações na fusão das amostras, (a) primeira corrida e (b) segunda corrida	53
Figura 20 - Difractogramas de raios X para o PVDF e para as membranas	54
Figura 21 - Espectros de XPS para as membranas em (a) região de F1s e (b) região de C1s	57
Figura 22 - Imagem da gota depositada na superfície das membranas MT1 e MT2 (a) e membrana MT3 (b).....	58

Figura 23 – Ação de forças em uma gota depositada em uma superfície sólida (a) e representação de uma gota sobre uma superfície rugosa, segundo o modelo de Cassie-Baxter (b).....	60
Figura 24 – Micrografias (MEV) da membrana MT1: (a) superfície (2000X), (b) seção transversal (1000X), (c) <i>toplayer</i> (3000X)	61
Figura 25 – Micrografias (MEV) da membrana MT2: (a) superfície (2000X), (b) seção transversal (1000X), (c) <i>toplayer</i> com <i>macrovoids</i> (3000X)	62
Figura 26 – Micrografias (MEV) da membrana MT3: (a) superfície (2000X), (b) seção transversal (1000X), (c) <i>toplayer</i> (3000X)	64
Figura 27 - Distribuição de permeabilidade para as membranas MT1 e MT2.....	65
Figura 28 – Comportamento das membranas de PVDF em testes de compactação em pressão de 21 bar	68
Figura 29 – Fluxo normalizado para as membranas MT1 e MT2 em função da pressão ...	69
Figura 30 - Eficiência de retenção, das membranas MT1 (a) e MT2 (b), a soluções de NaCl, CaCl ₂ e FeCl ₃ em função da pressão.....	70
Figura 31 - Transporte de íons em membrana, durante modo de filtração frontal e tangencial.....	72

RESUMO

A busca por tecnologias cada vez mais eficazes no tratamento de águas e efluentes fez com que o desenvolvimento de membranas desempenhasse um papel importante nos processos de separação. A nanofiltração apresenta-se como uma tecnologia promissora para remoção de sais multivalentes em soluções aquosas. O preparo de membranas poliméricas pela técnica de inversão de fases permite a obtenção de estruturas distintas. Neste estudo avaliou-se o uso de diferentes não-solventes no preparo de membranas de poli(fluoreto de vinilideno) pelo método de inversão de fases, quanto às características estruturais e propriedades funcionais. Foram utilizados como não-solventes: água destilada, solução de dodecil sulfato de sódio e etanol/água, resultando nas membranas denominadas MT1, MT2 e MT3, respectivamente. O uso de um surfactante aniônico, como o dodecil sulfato de sódio, no preparo de membranas de poli(fluoreto de vinilideno) apresenta-se como uma inovação tecnológica. O uso de diferentes não-solventes alterou a taxa de precipitação do polímero, o que ocasionou alterações na estrutura química, morfológica, cristalina e nas propriedades de transporte das membranas. Análises de microscopia eletrônica de varredura e porosimetria de deslocamento líquido-líquido mostraram a obtenção de estruturas assimétricas, com poros na ordem de 1-2 nm para as membranas MT1 e MT2, e estrutura simétrica, com alta porosidade, para a membrana MT3. A análise de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier mostrou a presença das fases cristalina α e β nas três membranas e no polímero. Análise termogravimétrica realizada em atmosfera inerte apresentou massa residual em torno de 20-30 % referente ao material carbonáceo, o qual foi eliminado com a utilização de atmosfera oxidante na análise. Os valores de cristalinidade aparente, do polímero e das membranas, apresentaram grandes variações quando determinados pela técnica de calorimetria exploratória diferencial, porém quando determinados a partir dos difratogramas obtidos pela técnica de difração de raios X, a variação foi pequena, apresentando valores em torno de 47%. A avaliação da composição química da superfície das membranas, por espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raio X, mostrou que houve variação na quantidade de ligações C-F quando diferentes não-solventes foram utilizados. Essas variações contribuíram para alterações na hidrofobicidade das membranas. As membranas MT1 e MT2 apresentaram características hidrofílicas, com ângulo de contato em torno de 70°, e a membrana MT3 apresentou característica hidrofóbica, com ângulo de contato em torno de 142°. A maior hidrofobicidade da membrana MT3 é resultante da rugosidade superficial e da maior composição relativa de ligações C-F na superfície desta membrana. Ensaio de permeação realizados até a pressão de 20 bar mostraram que a membrana MT2 sofreu maior efeito de compactação e apresentou menor fluxo de permeado. Os ensaios realizados com soluções de cloreto de sódio, de cálcio e férrico mostraram diferentes eficiências de retenção. Para as membranas MT1 e MT2 a retenção de sais mono e divalentes foi praticamente igual, em torno de 5%. Para a solução de cloreto férrico, a retenção apresentou valores médios em torno de 16% e 27% para as membranas MT1 e MT2, respectivamente. Em função do tamanho de poros apresentados e da pressão transmembrana aplicada nos ensaios de permeação, as membranas MT1 e MT2 podem ser utilizadas em processos de nanofiltração.

Palavras-chave: PVDF; SDS; surfactante; hidrofobicidade; inversão de fases.

ABSTRACT

The search for increasingly efficient technologies in water and effluent treatment made the development of membranes take on an important role in separation processes. The nanofiltration is presented as a promising technology for removal of multivalent salt in aqueous solution. The polymeric membranes preparation by phase inversion technique allows the obtaining of different structures. This study evaluated the use of different non-solvents in the poly(vinylidene fluoride) membrane preparation, by phase inversion method, on the structural characteristics and functional properties. Were used as nonsolvents: distilled water, solution of sodium dodecyl sulfate and ethanol/water, resulting in the membranes called MT1, MT2 and MT3, respectively. Use of an anionic surfactant, like as sodium dodecyl sulfate, in the preparation of poly(vinylidene fluoride) membranes is presented as a technological innovation. The use of different non-solvents changed the rate of polymer precipitation which caused changes in chemical, morphology and crystalline structures, and transport properties of the membranes. Scanning electron microscopy and liquid-liquid displacement porosimetry analysis showed asymmetric structures, with pores on the order of 1-2 nm for the MT1 and MT2 membrane, and symmetrical structure, with a high porosity for MT3 membrane. The analysis by Fourier transform infrared spectroscopy showed the presence of α and β crystalline phases in the three membranes and in the polymer. Thermogravimetric analysis carried out in an inert atmosphere showed residual mass around 20-30% from the carbonaceous material, which was eliminated with the use of an oxidizing atmosphere in the analysis. The values of apparent crystallinity of the polymer and the membranes showed large variations, by differential scanning calorimetry technique, but when determined from the diffractograms obtained by X-ray diffraction technique, the variation was small, showed values around 47%. The evaluates of the membranes chemical surface composition by X-ray photoelectron spectroscopy showed that there was variation in the amount of C-F bonds, where different non-solvents were used. These variations contributed to changes in membranes hydrophobicity. The MT1 and MT2 membranes showed hydrophilic characteristics with contact angle around 70° , and the MT3 membrane showed hydrophobicity characteristics with contact angle around 142° . The highest hydrofobicity of the MT3 membrane is result of the surface roughness and the relative composition of C-F bonds on this membrane surface. Permeation tests performed until a pressure of 20 bar, it was found that the MT2 membrane has a greater effect compression and showed a lower permeate flux. Tests conducted with solutions of sodium, calcium and ferric chloride showed different retention efficiencies. For MT1 and MT2 membranes the retention of mono and divalent salts was practically equal, around 5%. For the solution of ferric chloride, the retention showed medium values around 16% and 27% for the MT1 and MT2 membranes, respectively. Due to the pore size presented and transmembrane pressure applied on permeation tests, the MT1 and MT2 membranes may be used in nanofiltration processes.

Keywords: PVDF; SDS; surfactant; hydrophobicity; phase inversion.

1. INTRODUÇÃO

A escassez de recursos hídricos é uma realidade em muitas regiões do Brasil. O conjunto das atividades humanas, cada vez mais diversificado, associado ao crescimento demográfico, vem exigindo uma atenção maior às necessidades de uso da água para as mais diversas finalidades. Torna-se necessária, então, a adoção de estratégias relacionadas à preservação dos recursos naturais e ao controle de poluição.

Nos processos industriais é necessário utilizar tecnologias de tratamento que tornem possível reciclar, ao processo de produção, tanto a água quanto os produtos de alto valor agregado, contidos no efluente. Assim, os custos de investimento são compensados com a redução dos custos da água utilizada e do tratamento de efluentes.

No final da década de 60, junto com os processos clássicos de separação, a tecnologia de separação com membranas se consolidou como uma alternativa importante em nível industrial. Processos com membranas caracterizam-se principalmente, por sua relativa simplicidade, alta seletividade, baixo consumo de energia e por operarem sob condições moderadas [1].

A busca por tecnologias que forneçam água de qualidade por métodos viáveis é meta do mercado mundial. A nível nacional cada vez mais se busca o desenvolvimento de tecnologias auto-suficientes, visando acabar com a dependência tecnológica de meios filtrantes, membranas, por exemplo, de outros países.

Os processos de separação por membranas têm sido aplicados no fracionamento de misturas, soluções e suspensões envolvendo espécies de tamanho e natureza química diferentes. Dependendo da aplicação, as membranas podem apresentar diferenças significativas em termos funcionais e morfológicos. O conhecimento da morfologia das membranas e sua relação com as propriedades de transporte são importantes para uma melhor compreensão dos fenômenos envolvidos nos problemas de separação [2].

O desenvolvimento dos processos de separação com membranas e suas aplicações industriais podem ser considerados relativamente recentes. Estes processos têm sido utilizados nos mais diferentes setores industriais por apresentarem uma série de vantagens que os permitem competirem com as técnicas clássicas de separação. Por sua versatilidade, as membranas são amplamente utilizadas em processos de separação nas indústrias de alimentos, químicas, farmacêuticas e têxteis, dentre outras.

Uma das vantagens dos processos com membranas em relação ao tratamento convencional de águas e efluentes, é que esta tecnologia não requer grandes quantidades de produtos químicos e consumo de energia, sendo considerada então uma tecnologia limpa.

Cabe salientar que pequenas variações nas condições de síntese de uma membrana, em particular quando se utiliza a técnica da inversão de fases, pode ocasionar variações significativas em sua morfologia, alterando completamente sua eficiência [2]. Daí a importância de se avaliar membranas produzidas por cada método em particular.

Um dos aspectos mais importantes no estudo de membranas é o desenvolvimento de materiais que apresentem alta eficiência de retenção para uma dada aplicação, com alto fluxo de permeado e que resistam as pressões de trabalho. A caracterização da estrutura obtida é fundamental para que se possa definir as variáveis inerentes ao processo, que levam à obtenção do material desejado.

O desenvolvimento de membranas poliméricas a partir de poli(flúoreto de vinilideno) (PVDF), com características que permitam a sua aplicação ao processo de nanofiltração, inicia uma nova linha de desenvolvimento de membranas.

Recentemente, a nanofiltração passou a ser encarada com uma tecnologia econômica e ambientalmente viável para o tratamento de água do mar, águas salobras e efluentes com salinidade variada. Independente da finalidade, a nanofiltração, geralmente, não é vista como um processo alternativo, e sim como um coadjuvante quando se deseja

alcançar uma melhoria na qualidade do tratamento ou ainda uma diminuição de custos de produção [3].

Neste trabalho são desenvolvidas membranas poliméricas de poli(fluoreto de vinilideno) pelo processo de inversão de fases, com características que permitam sua aplicação em processos de nanofiltração. Além disso, é investigada a influência do banho de coagulação nas características e propriedades destas membranas. Sabe-se que a composição do banho de coagulação tem grande influência na formação da estrutura das membranas. Portanto três não-solventes foram testados e as membranas obtidas foram caracterizadas quanto à estrutura morfológica, estrutura cristalina e propriedades de transporte.

Com esta investigação, pretende-se contribuir com o conhecimento das características resultantes do uso de diferentes não-solventes no preparo de membranas e com o desenvolvimento de tecnologias nacionais e auto-suficientes, para o preparo de membranas de nanofiltração.

Para o desenvolvimento desta proposta, foram utilizados como não-solventes: água destilada, solução de dodecil sulfato de sódio e etanol/água. Foram utilizadas diferentes técnicas de caracterização como: microscopia eletrônica de varredura, para verificação da morfologia; análise termogravimétrica, para avaliar o comportamento térmico; espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier, para identificar a presença das fases cristalinas do polímero; calorimetria exploratória diferencial e difração de raios X, para avaliar o grau de cristalinidade; espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raio X, para obter informações sobre a composição química da superfície; ângulo de contato com água, para avaliar a hidrofília e porosimetria de deslocamento líquido-líquido, para determinar tamanho e quantidade de poros nas membranas. Foram realizados testes de resistência química, para avaliar o comportamento das membranas frente a soluções

agressivas; ensaios de compactação e permeabilidade, para verificar a deformação sofrida pela membrana sob pressão e a eficiência de produção, respectivamente; e ensaios de retenção salina, para analisar a eficiência de retenção de sais mono, di e trivalentes, como: cloreto de sódio, de cálcio e férrico.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Água

A água, essencial para o surgimento e manutenção da vida em nosso Planeta, na vida moderna, é indispensável para o desenvolvimento das diversas atividades criadas pelo ser humano. Apresenta valores econômicos, sociais e culturais, pois além de sua utilização para suporte à vida, a água poder ser utilizada para transporte de pessoas e mercadorias, geração de energia, produção e processamento de alimentos, processos industriais diversos, recreação e paisagismo, além de ser amplamente utilizada para transporte e assimilação de efluentes, sendo esta, talvez, uma das aplicações menos nobres que poderia ser dada para este recurso tão essencial [4].

Muito embora nosso planeta tenha três quartos de sua superfície coberta por água, deve-se levar em consideração que apenas uma pequena parcela, referente à água doce, pode ser utilizada para o desenvolvimento da maior parte das atividades humanas, sem a necessidade de grandes investimentos à adequação das suas características, físicas, químicas e/ou biológicas, aos padrões de qualidade exigidos para cada tipo de aplicação [4].

A depender da destinação final da água, existirão níveis de qualidade indicados para cada aplicação e, conseqüentemente, um tratamento específico, adequado a cada caso. Consideram-se como principais variáveis, as características da água residuária a ser tratada e os requisitos de qualidade requeridos pela nova aplicação da água recuperada [5].

O grau de qualidade da água, como matéria-prima, nas indústrias pode variar significativamente, podendo-se admitir a utilização de uma água com características equivalente ou superior à da água utilizada para consumo humano, tendo como principal objetivo a proteção da saúde dos consumidores finais e/ou a garantia da qualidade final do produto [6].

Os cloretos, por exemplo, geralmente estão presentes em águas em forma de cloretos de Na^+ , Ca^{+2} e Mg^{+2} . Sua concentração pode variar desde 3,0 a algumas centenas de mg.L^{-1} . Na água do mar sua concentração alcança valores de até 26000 mg.L^{-1} [5].

A presença de cloretos em águas pode ocasionar sérios problemas, por exemplo, provocar corrosão, em certas circunstâncias, quando presentes em água de caldeiras. Em indústrias alimentícias, por exemplo, o grau de qualidade da água exigido é que esta seja potável.

Segundo a portaria nº 518 do Ministério da Saúde, a água potável deve estar em conformidade com o padrão de aceitação para consumo humano e, fixa o teor máximo de cloretos em 250 mg.L^{-1} [7].

Quando se trata de avaliar a qualidade de uma água para consumo humano, deve-se levar em conta que não são ainda suficientemente conhecidos os efeitos, sobre a saúde, provocados pela presença de várias substâncias químicas, especialmente compostos orgânicos sintéticos. Ou seja, não se dispõe de padrões de potabilidade para todos os possíveis constituintes de uma água. Além disso, não se conhecem suficientemente os efeitos sinérgicos da associação de duas ou mais substâncias, nem estão definidos métodos de análise para identificação e quantificação de outras [8].

2.2 Processos de Separação com Membranas

Os processos de separação por membranas vêm se desenvolvendo desde o século XVIII, porém os avanços mais significativos na área ocorreram, principalmente, na segunda metade do século XX [9].

A observação do comportamento das membranas celulares em relação, à seletividade, especificidade e baixo consumo de energia destas serviu como indício de que um meio de separação que conseguisse reproduzir, se não todas, pelo menos algumas

características observadas nas membranas biológicas seria, sem dúvida, uma nova e eficiente ferramenta nas etapas de purificação, separação e tratamento dos processos de produção industrial [9].

Inicialmente, os processos de separação por membranas sofreram uma certa discriminação, primeiro porque qualquer tecnologia nova enfrenta problemas relacionados ao desconhecimento e segundo, porque o preço das primeiras membranas comerciais era elevado e criou-se um mito de que tratava-se de uma técnica cara e de difícil aplicação [10].

Os processos de separação por membranas, embora recentes, têm sido utilizados de maneira crescente como processos de separação, purificação, fracionamento e concentração numa ampla variedade de indústrias, tais como as químicas, farmacêuticas, têxteis, de papel e alimentícias [11]. Estes processos apresentam como principais atrativos, em relação aos processos convencionais de separação, o baixo consumo de energia, a redução do número de etapas em um processamento, maior eficiência na separação e a alta qualidade do produto final [12]. Os processos de separação por membranas vêm tendo uma evolução tecnológica substancial em função de resultados promissores com relação à eficiência e flexibilidade de aplicação [9].

De modo geral, uma membrana é definida como uma barreira que separa duas fases e que restringe, total ou parcialmente, o transporte de uma ou várias espécies químicas presentes nas fases, como representa a Figura 1 [3].

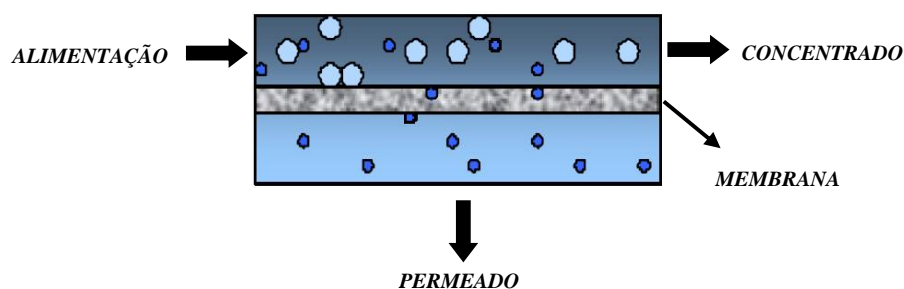


Figura 1 - Representação esquemática de um processo de separação por membranas

O processo de separação por membranas utiliza membranas sintéticas, porosas ou semipermeáveis, para separar da água partículas sólidas de pequenos diâmetros, moléculas e até mesmo compostos iônicos dissolvidos. [13].

A seletividade à passagem de solutos presentes em soluções homogêneas está relacionada com: as dimensões da molécula ou partícula; o tamanho dos poros da membrana; a difusividade do soluto no material que constitui a membrana e as cargas elétricas associadas [12].

Membranas poliméricas podem ser obtidas por vários métodos, tais como: inversão de fase, sinterização, estiramento ou gravação, para as membranas microporosas. Já as membranas densas podem ser preparadas por: evaporação do solvente, extrusão, laminação, sopro, inversão de fase (integral) ou por deposição de um filme denso em suporte microporoso (por espalhamento, polimerização “in situ” ou polimerização por plasma) [2].

Na década de 50, membranas de acetato de celulose, utilizadas no processo de osmose inversa para dessalinização da água do mar, apresentavam retenção elevada de sais, mas fluxos de permeados não muito significativos devido à espessura. Na década de 60 Loeb e Sourirajan [14] aperfeiçoaram uma técnica para preparo de membranas assimétricas, mais tarde denominada técnica de inversão de fase por imersão-coagulação, que aumentou muito a permeabilidade à água e manteve elevada a retenção de sais pela diminuição da espessura da “pele” filtrante. A partir daí os processos de separação com membranas deixaram de ser apenas uma técnica de laboratório e passaram a ser utilizados em escala industrial.

Posteriormente, descobriu-se que o principal motivo para o sucesso das membranas preparadas pela técnica desenvolvida por Loeb e Sourirajan era a sua morfologia especial e singular. Estas membranas apresentavam poros gradualmente maiores em sua seção

transversal. A região superior, chamada de “pele” filtrante, que não apresenta poros ou possui poros muito pequenos ($< 0,05 \mu\text{m}$), é a responsável pela seletividade da membrana. A região abaixo da “pele” apresenta poros progressivamente maiores e tem como função principal fornecer resistência mecânica à “pele” filtrante e pouca resistência ao fluxo de solvente. Membranas com esta morfologia são denominadas anisotrópicas ou assimétricas [2].

A técnica de inversão de fases, proposta por Loeb e Sourirajan em 1960 [14], permite uma grande variabilidade na morfologia, seletividade e nas propriedades de transporte de solutos através da membrana. Dependendo de fatores como natureza e composição do polímero, solvente e não solvente, presença ou não de aditivos e as condições nas quais se realizam a coagulação (temperatura do banho, tempo de imersão e espessura do filme), obtêm-se membranas com diferentes morfologias, propriedades funcionais e, conseqüentemente, aplicações distintas.

Em geral, o desempenho de uma membrana é caracterizado pelo fluxo permeado e pela retenção e passagem de espécies químicas. Nas operações governadas por diferenciais de pressão, tais como, a ultrafiltração e microfiltração, a passagem de espécies para o permeado dependerá de suas dimensões ou massas molares médias. Nestes casos, removem-se partículas em suspensão e macromoléculas como, por exemplo, células em processos fermentativos e proteínas. Já na nanofiltração e osmose inversa (também governadas por diferenciais de pressão), levam-se em consideração espécies iônicas que são retidas ou passam numa determinada percentagem da concentração da corrente total. Neste caso, retêm-se íons metálicos, sais em solução, e até açúcares de baixa massa molar, como a glicose, frutose e sacarose. O mecanismo de sorção-difusão passa também a ser importante. Além dos processos cuja força motriz, necessária à separação, é a diferença de pressão, existem também aqueles que são conduzidos por forças motrizes de natureza distinta, tais como diferenças de concentração, de potencial elétrico e de pressão de vapor

[15]. A Tabela 1 apresenta os principais processos de separação por membranas e suas diversas aplicações.

Tabela 1 - Processos de separação por membranas e algumas de suas aplicações

Processo	Força motriz	Material retido	Material que permeia	Aplicações
Microfiltração (MF)	Diferencial de pressão (0,5 – 2 atm)	Material em suspensão, bactérias. Massa molar > 500.000 Da.	Água e sais dissolvidos.	- Esterilização bacteriana; - Clarificação de vinhos e cervejas; - Concentração de células; - Oxigenação de sangue.
Ultrafiltração (UF)	Diferencial de pressão (1 – 7 atm)	Colóides, macromoléculas. Massa molar > 5.000 Da.	Água, sais solúveis de baixa massa molar, açúcares.	- Fracionamento e concentração de proteínas; - Clarificação de bebidas; - Recuperação de pigmentos; - Recuperação de óleos.
Nanofiltração (NF)	Diferencial de pressão (5 – 25 atm)	Moléculas de massa molar média, entre 500 e 2.000 Da.	Água, sais e moléculas de baixa massa molar.	- Purificação de enzimas; - Recuperação de corantes de efluentes da indústria têxtil; - Bioreatores; - Concentração de lactose e outros açúcares.
Osmose inversa (OI)	Diferencial de pressão (15 – 80 atm)	Todo material solúvel ou em suspensão.	Água.	- Dessalinização de águas; - Concentração de suco de frutas; - Desalcolização de bebidas.
Diálise (D)	Diferencial de concentração.	Moléculas de massa molar maior que 5.000 Da.	Íons e orgânicos de baixa massa molar.	- Hemodiálise; - Recuperação de NaOH.
Eletrodialise (ED)	Diferencial de potencial elétrico.	Macromoléculas e compostos não iônicos.	Íons.	- Concentração de soluções salinas; - Purificação de águas.
Permeação de gases (PG)	Diferencial de pressão e concentração.	Gás menos permeável.	Gás mais permeável.	- Recuperação de hidrogênio; - Separação CO ₂ /CH ₄ ; - Fracionamento do ar.
Pervaporação (PV)	Pressão de vapor.	Líquido menos permeável.	Líquido mais permeável.	- Desidratação de alcoóis; - Concentração de aromas.

Fonte: Modificado de Habert et al., 2006 [2].

Um dos problemas associados aos processos de separação por membranas, como a osmose inversa, nanofiltração, ultrafiltração e microfiltração é a formação, desde o início do processo, de uma camada na superfície da membrana, que embora delgada, oferece uma resistência ao fluxo de permeado e altera a seletividade da membrana [16]. Esta “segunda

membrana” é composta pelos solutos e outras espécies que se pretende separar ou concentrar. As moléculas ou macromoléculas rejeitadas, devido à sua baixa difusividade na solução ou em função de sua carga elétrica, acumulam-se na superfície da membrana, favorecendo a formação de uma camada de gel [11].

O uso de processos de separação por membranas em escala industrial se deu por volta de 1970, após os sistemas de fluxo tangencial serem introduzidos. Até esse período, utilizava-se a filtração convencional, na qual o fluido a ser filtrado escoava perpendicularmente à superfície filtrante. Os solutos retidos no filtro cresciam rapidamente, diminuindo a taxa de filtração, como consequência do aumento da resistência hidráulica, fazendo com que o processo fosse interrompido constantemente para a execução da limpeza ou troca do filtro. Nos processos de separação por membranas com fluxo tangencial, o fluido (solução a ser tratada) escoava paralelamente, ou seja, tangencialmente à superfície da membrana [15].

A viabilidade em escala industrial dos processos de separação por membranas depende, dentre outros fatores, da escolha adequada da membrana para o processamento de um determinado produto. É de grande interesse que a membrana tenha alto fluxo, além de apresentar retenção desejada, altas resistências química, mecânica e térmica, e vida útil relativamente longa. O elevado custo destes processos em nível industrial deve-se principalmente, ao preço das membranas e, em alguns casos, à necessidade de freqüente substituição destas [17].

O desenvolvimento e o aperfeiçoamento de membranas sintéticas surgiram como uma tentativa de reprodução das membranas naturais (por exemplo, as membranas celulares), que possuem características únicas de seletividade e permeabilidade. A morfologia da membrana e a natureza do material que a constitui são alguns dos fatores que vão definir o tipo de aplicação e a eficiência na separação [2].

Até surgirem as membranas de 2ª geração, preparadas a partir de polímeros sintéticos, existiam no mercado apenas membranas derivadas do acetato de celulose, muito utilizadas em osmose inversa, e conhecidas como de 1ª geração. Estas membranas são mais sensíveis ao pH e temperatura, além de apresentarem baixos fluxos permeados.

As membranas de 2ª geração são preparadas a partir de materiais poliméricos sintéticos como as poliamidas, polissulfonas, poli(acrilo nitrila), poli(fluoreto de vinilideno) e poli(eter sulfona). Tais polímeros proporcionam melhoras significativas nas resistências mecânica, química e térmica das membranas.

Existem também as membranas conhecidas como de 3ª geração, formadas por materiais inorgânicos. Dentre elas, destacam-se as membranas preparadas a partir de materiais cerâmicos, tais como a alumina, zircônia, sílica e hematita [18]. Estas membranas apresentam maior vida útil e permitem limpezas mais eficientes e, segundo Cheryan [19], permitem trabalhar em amplas faixas de pH e temperatura. A desvantagem destes materiais é o seu elevado custo e a pouca flexibilidade, ou seja, são materiais duros e quebradiços, com baixa resistência ao impacto.

2.3 Morfologia das membranas

A morfologia da membrana e a natureza do material que a constitui são algumas das características que definem o tipo de aplicação e eficiência na separação. Morfologicamente as membranas poliméricas são divididas em membranas densas e membranas porosas.

Nas membranas densas o transporte dos componentes envolve uma etapa de dissolução e difusão através do material que constitui a membrana, enquanto que nas membranas porosas o transporte das espécies ocorre, preferencialmente, em uma fase

fluida contínua, que preenche os poros da membrana. Tanto as membranas densas quanto as membranas porosas podem ser isotrópicas ou anisotrópicas.

Membranas isotrópicas são aquelas que apresentam as mesmas características morfológicas ao longo de sua espessura e também são chamadas simétricas, podendo ser densas ou porosas. As membranas anisotrópicas caracterizam-se por apresentar uma região superior muito fina, equivalente a cerca de $1\mu\text{m}$, mais fechada, podendo ou não apresentar poros; esta camada é chamada de pele, sendo suportada por uma estrutura porosa. Estas membranas também são chamadas de assimétricas. Quando ambas as regiões da membrana são constituídas de um único material, ela será anisotrópica integral, e quando a membrana apresenta diferentes materiais constituintes em cada região, a membrana será anisotrópica composta [2]. A Figura 2 apresenta a representação esquemática da morfologia das membranas.

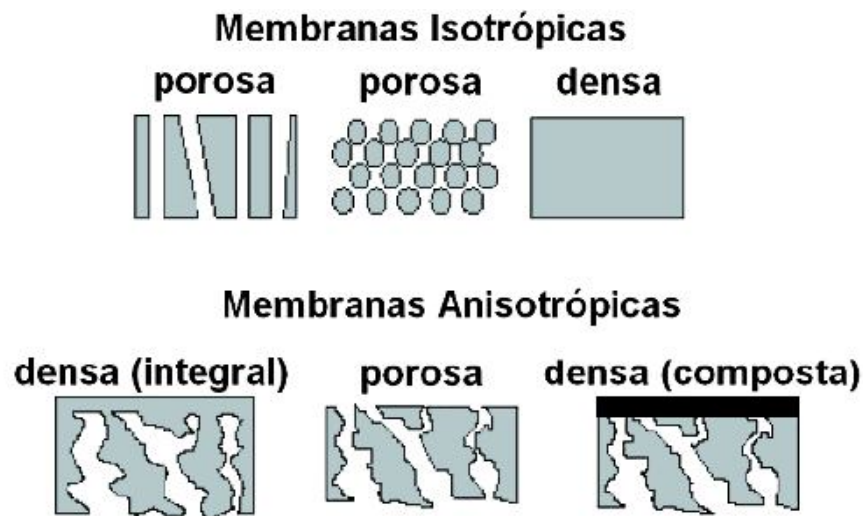


Figura 2 - Representação esquemática da seção transversal dos diferentes tipos de morfologia de membranas sintéticas

Dois tipos de parâmetros são normalmente empregados para se caracterizar membranas: os de natureza morfológica e os relativos à suas propriedades de transporte. Em membranas porosas características como a distribuição de tamanho de poros,

porosidade superficial e espessura representam parâmetros morfológicos relevantes. Para membranas densas as características físico-químicas do polímero utilizado, a espessura do filme polimérico e as características das espécies a serem separadas são parâmetros importantes, assim como as características do suporte poroso no caso de membranas compostas. Em geral, propriedades de transporte como permeabilidade a gases e líquidos, bem como a capacidade seletiva são utilizados como parâmetros característicos do processo, independente do tipo de membrana [3].

Para que ocorra o transporte de uma espécie através de uma membrana é necessária a existência de uma força motriz atuando sobre a membrana, que pode ser o gradiente de potencial químico e/ou o gradiente de potencial elétrico.

Em função da morfologia da membrana e do tipo de força motriz do sistema, o transporte das espécies através da membrana pode ocorrer tanto pelo mecanismo de difusão, quanto pelo mecanismo de convecção, conforme mostrado na Figura 3 [2].

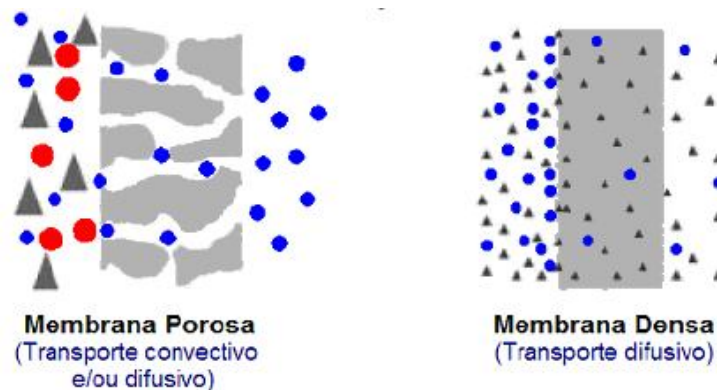


Figura 3 - Transporte em membranas porosas e densas

Em processos que utilizam membranas porosas a capacidade seletiva está diretamente associada à relação entre o tamanho das espécies presentes no meio e o tamanho dos poros da membrana, sendo este o caso dos seguintes processos: microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração e diálise. Para membranas porosas, em função do tipo de força motriz aplicada, o transporte através da membrana pode ser tanto

convectivo quanto difusivo. No caso dos processos de microfiltração, ultrafiltração e nanofiltração, nos quais a força motriz é o gradiente de pressão através da membrana, o fluxo de permeado é fundamentalmente convectivo. No caso da diálise, a força motriz é o gradiente de concentração das espécies através da membrana e o fluxo de permeado é de natureza difusiva [2].

Nos processos que utilizam membranas densas, a capacidade seletiva depende da afinidade das espécies com o material da membrana e da difusão das mesmas através do filme polimérico, como ocorre nos processos de osmose inversa, pervaporação e permeação de gases. O fluxo de permeado é sempre de natureza difusiva, independente do tipo de força motriz aplicada, pois a membrana não apresenta poros na superfície que se encontra em contato com a solução a ser processada [2].

Outro parâmetro de classificação para membranas é sua massa molar de corte, a qual é geralmente definida, como a massa molar do menor componente que será retido pela membrana com uma eficiência de 95%, sendo que a unidade comumente usada para a massa molar de corte é Dalton. Assim uma membrana de corte 50.000 Dalton deve rejeitar pelo menos 95% das moléculas com esta massa molar.

A massa molar de corte de uma membrana é normalmente determinada através de medidas de retenção utilizando-se soluções homogêneas de solutos (por exemplo, polietilenoglicol, PEG) com massa molar variada e conhecida.

2.4 Inversão de fases

As membranas poliméricas disponíveis comercialmente são fabricadas, na sua maioria, pela técnica da inversão de fases, que consiste de três etapas principais: preparo de uma solução polimérica homogênea, espalhamento da solução sobre uma superfície

formando um filme de espessura determinada e, finalmente, formação da estrutura polimérica da membrana pela separação de fases do sistema [2].

Dois importantes processos de inversão de fases são a precipitação por evaporação do solvente e a precipitação em banho de um não-solvente ao polímero. No primeiro processo, muito utilizado na fabricação de membranas densas, o filme polimérico é exposto a uma atmosfera inerte com temperatura e umidade relativa controladas e o solvente é gradativamente evaporado e o não-solvente presente no meio, por exemplo vapor d'água, penetra no filme polimérico até que ocorra a precipitação do polímero, dando origem à estrutura da membrana. Este método é utilizado para preparar membranas simétricas [2]. A técnica de precipitação em banho de não-solvente para o polímero é muito utilizada no preparo de membranas poliméricas assimétricas. O filme polimérico é imerso em um banho composto de um não-solvente para o polímero ou de uma mistura de solvente e não-solvente, que devem ser completamente miscíveis entre si. Neste banho, também conhecido como banho de coagulação, ocorre a difusão do solvente do filme polimérico para o banho de coagulação, e do não solvente do banho para o filme polimérico, conforme está representado na Figura 4, até a precipitação do polímero e formação da estrutura da membrana.

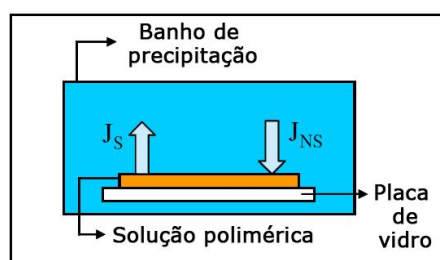


Figura 4 – Representação esquemática do método de inversão de fases e da transferência de massa entre a solução polimérica e o banho precipitante (JS: fluxo de solvente e JNS: fluxo de não-solvente).

A transferência de massa entre o banho de coagulação e a solução polimérica ocorre devido à diferença de potencial químico (força motriz promotora do movimento) dos componentes entre o banho e a solução. Deste modo, além da termodinâmica do processo, deve-se levar em consideração o mecanismo de transferência de massa na formação da membrana [3].

A separação de fases e a coagulação ocorrem primeiramente na superfície do filme em contato direto com o banho de coagulação. Assim, é formada a pele filtrante, que é a porção funcional da membrana, com espessura variando normalmente entre 0,5 a 3,0 μm . Uma vez formada a pele filtrante, ocorre a formação das outras camadas da membrana [15].

No processo de inversão de fases, as condições utilizadas exercem efeitos importantes sobre as características morfológicas e propriedades funcionais da membrana formada. Fatores importantes como temperatura e composição do banho de coagulação, tempo de imersão e espessura do filme polimérico depositado e formado, bem como a natureza do polímero e do solvente e a presença ou não de aditivos permitem a formação de membranas com diferentes características para aplicações distintas [15].

Admite-se dois tipos de separação de fases na interface solução/banho, a separação instantânea ou a separação atrasada (retardada).

Separação instantânea ocorre no momento em que a solução é colocada em contato com o não-solvente. Neste caso ocorre uma rápida separação de fases, formando-se assim uma camada interfacial fina, com concentração de polímero baixa, mas suficiente para dificultar a transferência de massa entre as camadas de solução abaixo dela e o banho de coagulação. A separação que ocorre neste caso é do tipo líquido-líquido e a porosidade superficial é função da relação entre a taxa de saída do solvente e entrada de não-solvente. Portanto quanto maior for a taxa de saída de solvente, mais a fase rica em polímero ficará

concentrada no momento da precipitação e conseqüentemente menos porosa será a pele filtrante (camada superficial da membrana) [20].

A estrutura da subcamada da membrana é afetada pelo tipo de interface formada. Quanto mais densa for esta interface, mais difícil será a transferência de massa entre a solução polimérica e o banho de coagulação, tornando assim o processo mais lento. A instabilidade termodinâmica iniciada na interface solução polimérica/banho de coagulação é transferida para as camadas inferiores, até atingir toda a seção transversal da membrana. Admite-se nesta região uma separação de fases tipo líquido-líquido com nucleação e crescimento da fase diluída, os quais poderão se expandir ao longo da seção transversal da membrana [20].

Para o caso de separação interfacial instantânea, a entrada de não-solvente é dificultada, devido à rápida precipitação da interface. A instabilidade iniciada na interface gerará núcleos na camada subsequente, os quais poderão crescer através da retirada de solvente da solução polimérica das camadas inferiores, que permanece estável por certo tempo. Esta transferência de solvente para os núcleos continuará até o momento em que a entrada de não-solvente acarrete um aumento da viscosidade da fase rica em polímero impedindo a continuidade do processo. Membranas cujos núcleos tiveram tempo para se expandir são caracterizadas por uma estrutura composta por *macrovoids* [20].

Smolders *et al.* [21] observaram que os *macrovoids* são geralmente formados quando ocorre o mecanismo de precipitação instantânea. Segundo os autores, a precipitação instantânea da superfície do filme polimérico dificulta a saída de solvente e/ou entrada de não-solvente no filme, levando a precipitação com atraso nas subcamadas e favorecendo o crescimento dos núcleos da fase pobre em polímero. A expansão dos núcleos ocorre pela difusão de solvente, contido na fase rica em polímero para dentro do núcleo formado. A expansão dos núcleos continua enquanto a solução logo abaixo dos

macrovoids permanecer estável, caso contrário, novos núcleos são formados, impedindo o crescimento dos núcleos anteriores.

A separação atrasada somente inicia após certo período de contato entre a solução e o banho de coagulação. Neste tipo de separação, tem-se tempo para que ocorram todos os tipos de difusão de solvente e não-solvente, antes da separação de fases. Assim a entrada de não-solvente do banho de coagulação para a solução polimérica ocorre mais rapidamente do que a saída de solvente, gerando um número maior de núcleos da fase diluída, antes que os efeitos viscosos impeçam a continuação da transferência. Neste caso, a membrana resultante apresenta uma estrutura tipicamente esponjosa [20].

Alguns estudos que têm sido realizados sobre as variações nos procedimentos de preparo de membranas de PVDF, serão discutidos a seguir.

Wang *et al.* [22] avaliaram o efeito da temperatura do banho de coagulação na morfologia e estrutura cristalina de membranas de PVDF, obtida pelo método de imersão-precipitação, utilizando como solvente dimetilacetamida e como não-solvente água destilada. As temperaturas utilizadas nos banho de coagulação foram 60, 25 e 15 °C. As membranas precipitadas na temperatura de 60 °C apresentaram estrutura cristalina tipicamente α enquanto que a 15 °C foi obtida uma mistura de α e β cristalitos.

No trabalho de Zhang *et al.* [23] o polimorfismo em membranas de PVDF preparadas pelo método de imersão-precipitação a partir de um sistema PVDF/dimetilsulfóxido/água, foi estudado. A temperatura de precipitação e a concentração da solução polimérica foram alteradas. Em todos os casos investigados, o PVDF cristaliza principalmente na fase α , enquanto que as α e β coexistem nas camadas superficiais. A cristalinidade das membranas e a razão das fases β/α na camada superficial aumentam simultaneamente com o aumento da concentração de PVDF na solução ou redução da temperatura de precipitação.

Gregório Jr. e Borges [24] investigaram o efeito do tipo de solvente e a temperatura na formação das fases α e β a partir de soluções de PVDF. Os estudos revelaram que o tipo de fase formada depende da taxa de cristalização do PVDF, que é determinada pela taxa de evaporação do solvente. Baixas taxas favorecem a formação da fase β , altas taxas resultam predominantemente em fase α e taxas intermediárias na mistura destas duas fases.

Já no trabalho de Buonomenna *et al.* [25] foram preparadas membranas de PVDF pelo processo de separação de fases (separação líquido-líquido e líquido-sólido). Utilizando pares de solvente/não-solvente com diferentes afinidades (DMA/água e DMA/C1-C8 alcoóis) obtiveram diferentes morfologias, diferentes tamanhos de poros e diferentes formas cristalinas (α e β). Essas variações foram atribuídas a diferenças de afinidades de solventes e não-solvente, a diferenças de volume molar dos não-solventes, ao tempo de exposição entre o espalhamento do filme e sua coagulação, à temperatura da solução e sua concentração.

2.5 Propriedades das membranas

Algumas características das membranas são importantes para se verificar se estas são convenientes para uma determinada aplicação de separação. Dentre elas: a porosidade, a espessura, o diâmetro médio de poros, a permeabilidade e a hidrofobicidade. Estas características dependem do material do qual é feita a membrana e também da técnica de fabricação utilizada.

2.5.1 Porosidade

A porosidade é uma relação entre o volume dos poros e o volume da membrana. Esta pode estar relacionada apenas à parte superficial da membrana (pele filtrante), ou ainda, estar relacionada a toda membrana. Quanto maior a porosidade da subcamada,

menor será a resistência ao fluxo de solvente através da membrana. Uma maior porosidade superficial pode estar relacionada com um maior número de poros ou com um aumento em seus diâmetros médios. Levando-se em consideração que a pele filtrante é a parte seletiva da membrana, sua porosidade é uma característica que merece atenção, a fim de que membranas com melhores desempenhos sejam desenvolvidas [15].

2.5.2 Espessura

A influência da espessura está relacionada com a resistência da subcamada, que é a região onde se formam os maiores poros. Para membranas com as mesmas características morfológicas, quanto maior a espessura da subcamada, maior a resistência ao fluxo de solvente e, portanto, menor a taxa de permeação.

As membranas utilizadas industrialmente apresentam, ainda, um suporte macroporoso para aumentar a sua resistência mecânica, preparado a partir de outro material, onde a membrana é depositada durante a sua elaboração. Esta nova resistência precisa ser considerada e sempre é inferior à da subcamada. Portanto, a pele filtrante, a subcamada e o suporte macroporoso funcionam como resistências decrescentes e em série [12].

2.5.3 Diâmetro de poros

A determinação do tamanho médio e da distribuição de tamanho de poros é de grande importância na avaliação e caracterização de membranas microporosas, em particular membranas de micro e ultrafiltração [26]. Não é adequado falar em um único tamanho de poros, uma vez que os poros não são idênticos e uniformes.

Devido a certa variedade no tamanho, é feita uma curva de distribuição de tamanho de poros (ou curva de corte) de uma determinada membrana, para a determinação do tamanho médio destes poros. As técnicas mais utilizadas são a porosimetria de mercúrio,

porosimetria de deslocamento de líquido, microscopia eletrônica de varredura e retenção de solutos polidispersos. Esta última técnica consiste na ultrafiltração de soluções contendo solutos poliméricos com uma distribuição de massa molar bastante ampla [2].

2.5.4 Permeabilidade

A permeabilidade permite quantificar o material que atravessa a membrana. O fluxo de permeado normalmente é expresso em $L \cdot h^{-1} \cdot m^{-2}$ ou $kg \cdot h^{-1} \cdot m^{-2}$, pois permite comparar a permeabilidade de membranas com áreas distintas.

A permeabilidade da membrana depende das condições de operação e das características da solução a ser filtrada. Por exemplo, o aumento da temperatura eleva o fluxo de permeado, devido à redução da viscosidade da solução, além de promover o aumento da difusão através da membrana e da camada de gel. Entretanto o aumento de temperatura deve respeitar os limites de estabilidade da membrana e do produto. Geralmente para membranas poliméricas são utilizadas temperaturas variando de 30 a 60°C [15].

2.5.5 Hidrofobicidade

Com fluxo de alimentação aquoso, a membrana ideal deve ser hidrofílica. Se o material é hidrofóbico, este adsorverá componentes que são hidrofóbicos ou anfóteros, resultando em *fouling*. Por exemplo, várias proteínas apresentam regiões hidrofóbicas na sua estrutura que podem interagir bastante com materiais hidrofóbicos. Infelizmente, várias membranas poliméricas fortes são relativamente hidrofóbicas (repelem água, mas atraem material orgânico e óleos). Uma medida da hidrofobicidade relativa das membranas é o ângulo de contato, que é uma medida da molhabilidade da superfície. Se a gota de água é colocada sobre um material completamente hidrofílico, a água se espalharia na superfície,

resultando em zero ou baixo ângulo de contato, o qual pode ser medido com um goniômetro. Um material hidrofóbico, por outro lado, repeliria a água, causando um pequeno contato com a superfície, resultando em um alto valor de ângulo de contato. Materiais hidrofóbicos tendem a atrair óleos em um fluxo de efluente com óleos, mas hidrofílicos a membrana pode-se minimizar o *fouling* ocasionado pelo óleo [27].

Este método de caracterização ou previsão da hidrofobicidade, que prevê a predisposição da membrana ao *fouling*, tem atraído considerável interesse. O conhecimento de materiais hidrofóbicos (PTFE, PP) tendem ter altos ângulos de contato ($>100^\circ$), enquanto que materiais cerâmicos e celulósicos, e vários materiais hidrofílicos apresentam baixos valores ($<30^\circ$) [27].

2.5.6 Fouling

O *fouling* refere-se à deposição de alguns componentes da alimentação na superfície da membrana ou dentro de seus poros. É caracterizado pela associação dos fenômenos da camada de gel (adsorção de partículas na superfície da membrana) e da colmatagem (bloqueamento dos poros). Pode ser entendido como o conjunto de fenômenos capazes de provocar uma queda no fluxo permeado, mantendo constante ou aumentando a rejeição das membranas [15].

Para Cheryan [19], o *fouling* é provocado pelo acúmulo de macromoléculas na superfície da membrana, e/ou cristalização e precipitação de solutos menores na superfície e nos poros da membrana.

A natureza e a extensão deste fenômeno são influenciadas consideravelmente pela composição química da membrana e pelas interações soluto-membrana [19].

2.6 Modos de operação dos processos de separação por membranas

Os modos de operação se referem à direção do fluxo em relação à membrana. Os processos de separação por membranas, considerando-se apenas solvente puro, se enquadram na definição clássica de filtração, ou seja, são processos hidrodinâmicos onde a vazão volumétrica do fluido é diretamente proporcional a um gradiente de pressão transversal ao meio filtrante, e inversamente à resistência ao escoamento imposto pela conectividade, tortuosidade, tamanho médio de poros e torta de filtração gerada no decorrer da operação [3].

Um das principais características dos processos de separação por membranas é que eles podem ser operados de forma clássica, por filtração frontal (fluxo perpendicular, ou seja, o sentido do escoamento da alimentação é perpendicular à superfície da membrana), ou por filtração tangencial (fluxo paralelo, ou seja, o sentido do escoamento da alimentação é paralelo à superfície da membrana), conforme mostrado na Figura 5. Quando se tratar do solvente puro e sem interação com o material da membrana, o fluxo de permeado, para uma dada pressão de operação do sistema, deve ser constante em relação ao tempo para os dois modos de operação [2].

Quando uma solução ou suspensão é processada em sistema convencional, fluxo da alimentação perpendicular, o permeado passa através da membrana e o soluto, ou os materiais em suspensão, são retidos, acumulando-se na superfície da membrana. Este é um modo de operação fundamentalmente transiente, onde a concentração de soluto próximo à membrana aumenta com o tempo, este acúmulo pode se traduzir na formação de depósito [2].

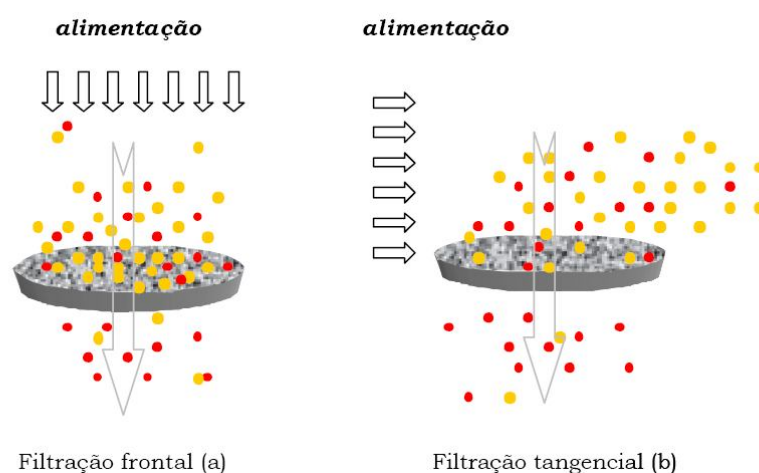


Figura 5 - Modelo esquemático das diferentes formas de operação dos processos de separação por membranas: a) filtração convencional e b) filtração tangencial.

Na filtração de escoamento tangencial a solução de alimentação ou suspensão escoam paralelamente a superfície da membrana enquanto o permeado é transportado transversalmente à mesma. O escoamento paralelo à superfície da membrana limita o acúmulo do material retido sobre a mesma, o que permite uma operação do sistema em condições de regime de transferência de massa. O fluxo de permeado pode permanecer constante com o tempo, porém em um valor menor do que o obtido com o solvente puro, nas mesmas condições de operação, temperatura e pressão, uma vez que o aumento da concentração das espécies retidas próximo à superfície da membrana provoca uma resistência adicional à transferência de massa do solvente. O aumento da concentração das espécies retidas próximo à superfície da membrana se apresenta nos dois sistemas de filtração, mas seu efeito pode ser minimizado, em particular, alterando-se a hidrodinâmica do escoamento da corrente de alimentação [2].

Tansel *et al.* [28] avaliaram o desempenho de uma membrana comercial de nanofiltração (NF 90 – Filmtec – Dow Chemical), realizando ensaios nos modos de operação de fluxo frontal (convencional) e tangencial. O desempenho da membrana foi

avaliado para o tratamento de efluentes com altas concentrações de vários sais. Os resultados mostraram que o modo de operação tangencial apresentou maior eficiência de retenção, do que o modo de operação frontal.

2.7 Nanofiltração

A nanofiltração é um processo de separação por membranas, intermediário entre a osmose inversa e a ultrafiltração, cuja principal força motriz responsável pela separação é a diferença de pressão [3]. O processo de nanofiltração apresenta vantagens tais como: facilidade de operação, confiabilidade, não requer o uso de aditivos e construção modular o que torna fácil a construção em grande escala [25].

Sistemas de nanofiltração, de modo geral, requerem pressões de operação (da ordem de 5 – 25 bar) muito menores que às solicitadas na osmose inversa. Por esta razão, processos onde se utiliza nanofiltração podem ser considerados economicamente favorecidos, se comparados à osmose inversa. O princípio básico da nanofiltração é semelhante aos demais processos com membranas, onde a solução a ser tratada circula sob pressão em contato com uma membrana microporosa.

Atualmente, a nanofiltração tem sido utilizada para o tratamento de água potável ou para processos que utilizam água em escala industrial [25].

Uma característica importante deste processo é a rejeição diferenciada frente a íons. A retenção de espécies iônicas por membranas de nanofiltração ocorre devido à porosidade, interações eletrostáticas entre íons e membrana, e diferenças na difusividade ou combinação destes [25].

As membranas de nanofiltração são consideradas porosas, com tamanho médio de poros na ordem de nanômetros. Vários mecanismos podem estar envolvidos nos processos de separação que utilizam este tipo de membranas. Estudos indicam que a separação

ocorre, principalmente: por efeito da exclusão por tamanho, interações eletrostáticas entre a membrana e espécies carregadas, diferenças de difusividade e solubilidade, diferenças de energia superficial e exclusão dielétrica [29].

Segundo Schäfer *et al.* [30] os principais fatores que distinguem a nanofiltração dos demais processos de separação por membranas são: a retenção a íons negativos (ânions) multivalentes, como SO_4^{-2} e PO_4^{-3} , é virtualmente total; a retenção a NaCl varia entre 0 – 70% em sistemas de misturas complexas; e a retenção a partículas sem carga, materiais dissolvidos e a maioria dos íons positivos está, na maioria dos casos, relacionada com o tamanho e a forma da espécie em questão.

O fluxo permeado, relativamente alto, combinado com a retenção seletiva a íons multivalentes, torna a nanofiltração atrativa para processos de separação de íons inorgânicos como é o caso dos processos de dessalinização de água do mar, abrandamento de água e tratamento de efluentes aquosos industriais [9].

Estudos indicam que na nanofiltração a retenção de solutos com massa molares semelhantes pode ser muito diferente, pois a exclusão não se dá apenas em função do tamanho das partículas. Geralmente, íons multivalentes são mais facilmente rejeitados que íons monovalentes e ainda, íons geralmente são rejeitados de maneira mais efetiva que moléculas pequenas (com baixa massa molar) que não apresentam carga [31].

2.8 Poli(fluoreto de vinilideno) – PVDF

Poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF) é um dos materiais poliméricos mais atrativos para preparação de membranas, principalmente por suas extraordinárias propriedades mecânicas, alta resistência química, boa estabilidade térmica e excelente biocompatibilidade [23]. É um material muito utilizado para o preparo de membranas de microfiltração e ultrafiltração [32]. Entre as aplicações das membranas de PVDF, pode-se

citar: células a combustível, purificação de água, tratamento de efluentes e na indústria petroquímica [22]. O PVDF é tolerante a ácidos, mas é limitado ao pH 11. Contudo, sua maior vantagem é a alta tolerância ao cloro [33].

O PVDF, representado na Figura 6, é um polímero semicristalino, hidrofóbico, atóxico e de alta resistência térmica e química [34, 35, 36].

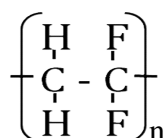


Figura 6 - Representação da estrutura química do monômero.

A disposição simétrica espacial dos átomos de hidrogênio e flúor ao longo da cadeia polimérica confere ao PVDF uma polaridade que influencia a solubilidade, as propriedades dielétricas e a morfologia. A cristalinidade do PVDF varia de 35 a 70%, dependendo da história térmica. O dipolo formado pelos grupos CH₂ e CF₂ do mero faz com que o polímero seja solúvel em solventes polares, tais como dimetilformamida, tetrahidrofurano, acetona e ésteres. O efeito de blindagem dos átomos de flúor adjacentes aos grupos CH₂ confere a alta resistência química e a alta estabilidade térmica do polímero [37].

Os principais fatores que influenciam as propriedades deste polímero são a massa molar, a distribuição da massa molar e a extensão de irregularidades ao longo da cadeia polimérica, ou seja, a proporção de ligações cabeça-cauda e cabeça-cabeça, além da forma cristalina. As formas cristalinas do PVDF envolvem formas lamelares esferulíticas. As diferenças em tamanho e na disposição dos domínios, além da cinética de crescimento cristalino, estão relacionadas ao método de polimerização [37].

O poli(fluoreto de vinilideno) tem sido também estudado devido as suas atrativas propriedades piro e piezoelétrica, bem como sua flexibilidade, excelente processabilidade, estabilidade química e resistência mecânica. Esse polímero pode cristalizar-se em pelo

menos quatro distintas fases cristalinas, conhecidas como α , β , γ e δ [38], sendo estas fases todas semicristalinas [39].

As fases polimórficas do PVDF estão presentes em diferentes proporções, dependendo da pressão, intensidade do campo elétrico, temperatura de cristalização a partir do fundido e das condições de cristalização a partir de diferentes solventes [40].

2.8.1 A estrutura molecular e cristalina do PVDF

O poli(fluoreto de vinilideno) pode ser obtido pela polimerização do radical livre de 1,1-difluoreto, um monômero sintetizado do acetileno ou cloreto de vinila via 1-cloro-1,1-difluoretano. Geralmente o PVDF é obtido em formas de grãos e posteriormente processado na forma de filmes finos de diversas espessuras (desde alguns até centenas de micrometros). Além do PVDF, vários copolímeros do vinilideno de flúor (VDF) têm sido sintetizados. Os mais comuns são os copolímeros com fluoreto de vinila, trifluoroetileno, tetrafluoroetileno, hexafluoropropileno e hexafluoroisobutileno [41].

Seu peso molecular é da ordem de 10^5 g.mol^{-1} , correspondendo a 2000 unidades de repetição. Este polímero cristaliza-se em estruturas esferulíticas, os quais consistem em pilhas de lamelas, alternando-se material amorfo e cristalino, que crescem para fora a partir de um centro comum durante a cristalização. Estas lamelas têm tipicamente 10 nm de espessura e 20 μm de comprimento, dependendo das condições de cristalização. O material amorfo tem a característica de um líquido super-resfriado, com uma temperatura de transição vítrea, T_g , de aproximadamente -50°C e, como o comprimento das cadeias é da ordem de 100 vezes a espessura das lamelas, grande parte do material amorfo está provavelmente localizado entre as lamelas cristalinas adjacentes [39].

Broadhurst et al. [42] propôs uma estrutura lamelar esferulítica semelhante a mostrada na Figura 7. Na região amorfa, a conformação molecular muda continuamente de

forma, devido a rotação através da ligação carbono-carbono. Na fase cristalina, certas conformações moleculares são energeticamente favoráveis para o empacotamento do cristal.

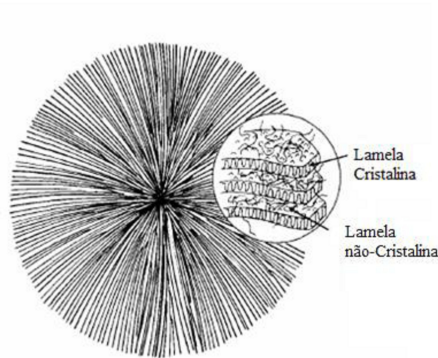


Figura 7 - Diagrama esquemático de um esferulito, mostrando em detalhe a estrutura lamelar com segmento normal a lamela [42]

O PVDF é um polímero que exibe diversas fases cristalinas, conhecidas como α ou II (não polar), fase β ou I (polar), fase γ ou III (polar) e a fase δ ou II_p (α_p = alfa polar). Neste estudo será usada a notação de α , β , γ e δ .

2.8.2 Fase alfa (Forma II)

A forma cristalina *alfa* é obtida pela cristalização do PVDF a partir do estado fundido em temperaturas abaixo de 150 °C em estruturas esferulíticas, consistindo de cristais monoclinicos. Na conformação da forma *alfa*, os átomos de flúor e hidrogênio estão localizados alternadamente em cada lado da cadeia; entretanto a célula unitária não apresenta polarização espontânea, porque a polaridade estrutural intrínseca é neutralizada devido ao empacotamento antiparalelo das cadeias [37].

A partir da fase *alfa* pode-se obter as outras três fases através de tratamentos mecânicos, térmicos e/ou elétricos adequados. Além da mudança de fase, a orientação dos dipolos pode ocorrer sob campo elétrico. A mudança induzida pelo campo na orientação

dipolar e na mudança de fase pode ocorrer pela rotação do flúor ao redor da ligação carbono-carbono ou por rotação dos segmentos moleculares ao redor do seu eixo ou ambas [39].

A conformação molecular desta fase foi determinada por Bachman & Lando [43], e é mostrada na Figura 8. Sua célula unitária é monoclínica e classificada no grupo espacial P2cm, com parâmetros de rede: $a = 4,96 \text{ \AA}$, $b = 9,64 \text{ \AA}$ e $c = 4,62 \text{ \AA}$.

A célula unitária é composta por duas cadeias cujos momentos de dipolos normais a “c” são antiparalelos, fazendo com que a fase α seja não polar. A densidade média cristalina da célula unitária é $1,92 \text{ g.cm}^{-3}$ e a temperatura de fusão é de 170°C [44].

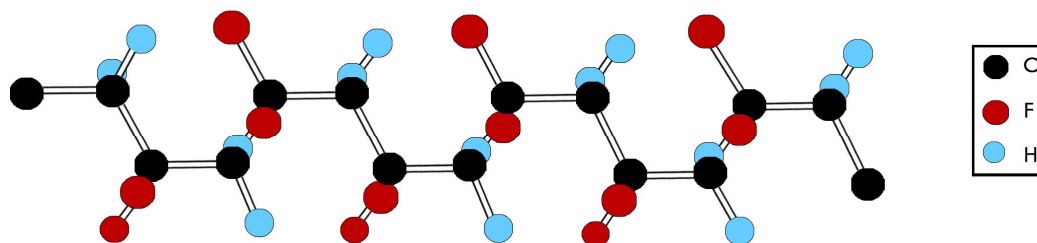


Figura 8 - Conformação molecular da fase α do PVDF [43]

2.8.3 Fase beta (Forma I)

A forma cristalina *beta* possui uma estrutura ortorrômbica com conformação planar zig-zag, com os átomos de flúor de um lado e os de hidrogênios de outro. Pode ser obtida a partir de deformação mecânica de amostras extrudadas ou moldadas por compressão, a temperaturas próximas à fusão [40]. Por meio de deformação mecânica da forma *gamma*, obtém-se a forma *beta*. A forma *beta* apresenta maior empacotamento molecular dentre as formas cristalinas do PVDF, sendo composta de pequenos cristalitos com dimensões de 10 nm organizados em grupos de lamelas, com fase intralamelar amorfa parcialmente orientada.

Esta é a fase mais importante deste polímero. Por ser altamente polar, apresenta características piezoelétricas e piroelétricas, o que a torna, exclusivamente, usada nas

aplicações comerciais. Sua estrutura é menos complicada que a da fase α e foi determinada por Gal'perin *et al.* [45]. A conformação molecular da fase β está representada na Figura 9. Esta fase contém duas cadeias em simetria ortorrômbica com parâmetros de rede: $a = 8,58 \text{ \AA}$, $b = 4,91 \text{ \AA}$ e $c = 2,56 \text{ \AA}$, e pertence ao grupo espacial $Cm2m$. Nesta fase β , a conformação planar zig-zag do polímero, resulta em momentos de dipolos com valores elevados ($7 \times 10^{-28} \text{ C.cm}$) e essencialmente normais à cadeia [44]. A densidade para a fase β é de $1,97 \text{ g.cm}^{-3}$ e a temperatura de fusão, segundo Matsushige & Takemura [46], é de 189°C para amostras não orientadas; para filmes orientados, a temperatura de fusão depende da tensão; quando a contração é permitida, o filme β funde a 166°C , uma vez que, quando a amostra é reciclada, o ponto de fusão sobe para 186°C .

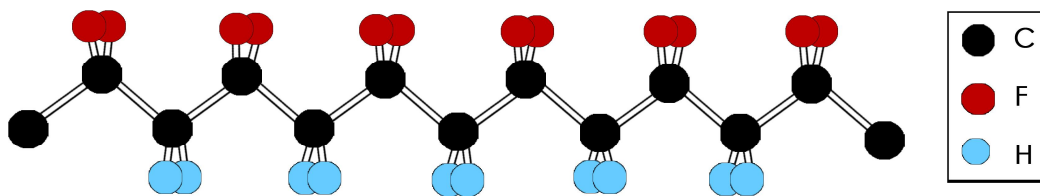


Figura 9 - Conformação molecular da fase β do PVDF [45]

Hsu & Geil (1989) [47] estudando a conversão por estiramento da fase α em β concluíram que a transformação é altamente influenciada pela temperatura. Os autores verificaram que temperaturas em torno de 80°C favorecem a obtenção da fase β , enquanto a 130°C obtêm-se somente a fase α .

Na literatura, alguns trabalhos descrevem a obtenção da fase β , diretamente da solução através do controle da temperatura de cristalização. Miller & Raison [48] obtiveram a fase β pela cristalização da solução de PVDF em ciclohexano, em temperaturas de 73 a 80°C .

2.8.4 Fase gama (Forma III)

Uma terceira forma cristalina, a forma *gama*, é obtida a partir da forma *alfa* por cristalização do polímero fundido sob alta pressão, sendo propostas estruturas de célula unitária monoclinica [37].

Esta fase do PVDF pode ser muito semelhante a uma mistura das fases α e β , o que causou de certa maneira uma confusão nos pesquisadores da área. Takahashi & Tadokoro [49] mostraram que na estrutura da fase γ as cadeias são orientadas de maneira que os momentos de dipolos se somam e a célula unitária é polar e monoclinica, com dimensões: $a = 4,96 \text{ \AA}$, $b = 9,58 \text{ \AA}$, $c = 9,23 \text{ \AA}$, $\beta = 92,9^\circ$ e pertence ao grupo espacial Cc. A Figura 10 mostra a conformação molecular da fase γ . Sua densidade cristalina é $1,95 \text{ g.cm}^{-3}$ e sua temperatura de fusão é de 190°C .

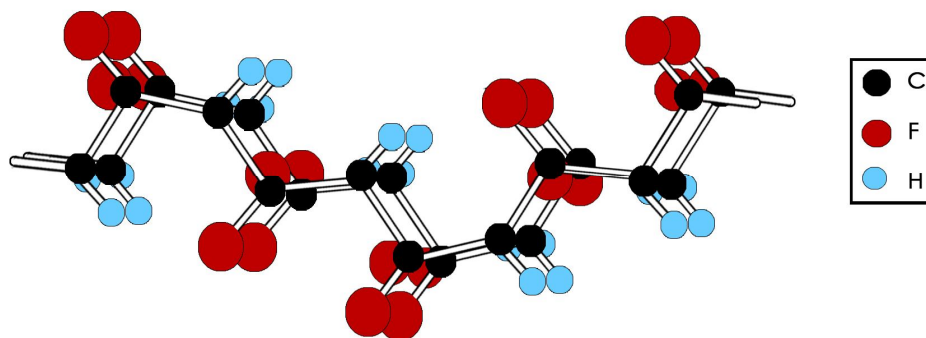


Figura 10 - Conformação molecular da fase γ do PVDF [49]

2.8.5 Fase delta (Forma IV)

Outras formas cristalinas constituem em derivações das formas principais. A forma *delta* possui dois meros e duas cadeias na conformação molecular, contidas em uma célula unitária ortorrômbica [37].

A fase δ é também conhecida como versão polar da fase α . Ela pode ser obtida após a aplicação de um alto campo elétrico, maior que 1 MV/cm , na fase α [50]. Apresenta célula unitária com as mesmas dimensões e conformações da fase α , porém as cadeias se

arranjam de maneira diferente. Dentro da célula unitária os dipolos CF_2 não são mais opostos dois a dois, ocorre uma rotação de 180° em uma cadeia. Bachmann *et al.* [51] determinou que a célula unitária da fase δ é ortorrômbica e suas dimensões são: $a = 4,96 \text{ \AA}$, $b = 9,64 \text{ \AA}$, $c = 4,62 \text{ \AA}$ e pertence ao grupo $\text{P2}_1\text{cn}$. A conformação molecular desta fase é mostrada na Figura 11.

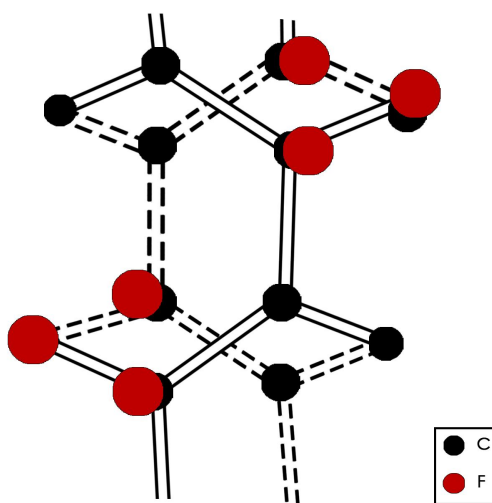


Figura 11 - Conformação molecular da fase δ do PVDF [51]

2.8.6 Obtenção das fases cristalinas

Acima de 300 MV/m , a forma *alfa* polar do PVDF é transformada em forma *beta* [37]. A forma *beta* orientada é obtida por estiramento de filmes da fase *alfa* a temperaturas entre 70 e 100°C . A forma *beta* não orientada pode ser obtida por cristalização a partir de solventes como DMF e DMA a temperaturas abaixo de 70°C [52].

A forma *gama* polar pode ser obtida a partir tanto de soluções como de cristalização a temperaturas acima de 160°C ou por recozimento da fase *alfa* entre 175 e 185°C . Dados de DSC mostraram o aparecimento de três curvas endotérmicas para amostras cristalizadas acima de 152°C , atribuídos à fusão das formas *alfa*, *beta* e *gama*, em ordem crescente de temperatura [40, 53].

Na fusão do PVDF os diversos picos registrados podem ser associados não só à presença de diferentes formas cristalinas, mas também a cristallitos de diferentes tamanhos. A fusão da forma cristalina *gama* ocorre a temperaturas acima das temperaturas de fusão dos cristallitos do tipo *alfa* e *beta*; entretanto, as temperaturas de fusão variam consideravelmente com a massa molar e com os parâmetros de processamento, tais como pressão. Em amostras de filmes de PVDF analisados por DSC, o pico de cristalização da forma *alfa* aparece entre 157 e 177°C, enquanto que o pico de cristalização *gama* aparece entre 187 e 197°C [54].

Sajkiewicz [55] mostrou que o pico exotérmico de cristalização de amostras resfriadas a várias taxas de resfriamento está situado entre 147 e 80 °C. Abaixo de 70°C um pico pequeno adicional exotérmico é registrado, que já havia sido relatado durante resfriamento e aquecimento de PVDF em trabalhos anteriores.

O PVDF apresenta três transições moleculares: *alfa* entre 60 e 80°C, *beta* em torno de -20 e -40°C e *gama* entre -70 e -80°C que são interpretadas diferentemente, por vários autores [56, 57]. Segundo Guney [54], o PVDF apresenta duas transições: a principal sendo a Tg, em torno de -37°C, associada à fase amorfa e uma segunda Tg, associada à interfase amorfo-cristalina, entre 30 e 60°C. Transições acima de 60°C são atribuídas a fenômenos pré-fusão [58].

2.8.7 Procedimentos usados na conversão de uma fase para outra

De acordo com o que foi apresentado, o PVDF pode ser obtido em várias formas cristalinas. No entanto, é possível a partir de uma dada forma obter-se outra, utilizando-se determinados processos. Por exemplo, a fase β pode ser obtida a partir da fase α por estiramento uniaxial ou biaxial dos filmes, ou também pela aplicação de campo elétrico

alto. Apresenta-se, de maneira resumida, na Figura 12 a variedade de processos para a cristalização e conversão entre as principais formas cristalinas do PVDF [50].

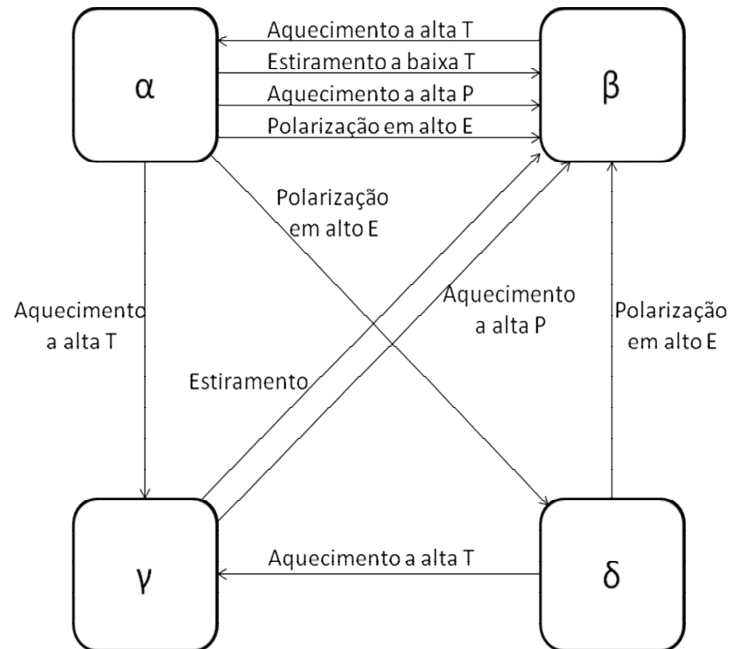


Figura 12 – Diagrama esquemático mostrando as conversões entre as fases do PVDF: T (temperatura), P (pressão) e E (campo elétrico)

2.8.8 Propriedades físicas, mecânicas e térmicas do PVDF

As propriedades físicas gerais refletem a posição do PVDF no meio do espectro definido pelo polietileno (PE) e politetrafluoroetileno (PTFE) com relação ao número de átomos de flúor por unidade monomérica; neste espectro, densidade, ponto de fusão, resistência à oxidação e ataques químicos geralmente aumentam com o conteúdo de flúor. O PVDF possui boa resistência ao ataque ultravioleta e raio- γ , e também, excelentes características de intempéries, tipificadas pela alta flexibilidade e praticamente nenhuma deterioração das propriedades após muitos anos exposto ao ar livre. Por esta razão é o revestimento mais comum para superfícies exteriores de prédios. Com respeito às propriedades mecânicas, o PVDF é excepcional: dentre os polímeros cristalinos comuns (polietileno, polipropileno, nylons, PTFE e polioximetileno), o PVDF é o segundo, atrás

apenas do polioximetileno, em relação à resistência à tração, flexão, compressão, rigidez e dureza, e tem a maior resistência ao impacto. De acordo com o índice de oxigênio, o PVDF não é considerado inflamável. Sua resistência química também é excepcional: mesmo às altas temperaturas (aproximadamente 90°C), o PVDF não é atacado por ácidos inorgânicos (a não ser pelo ácido sulfúrico fumegante), por materiais corrosivos (tais como halogênios e oxidantes), por bases fracas e sais, ou por solventes alifáticos, aromáticos, clorados. O PVDF é susceptível ao ataque (amolecimento e dissolução) de bases fortes e de compostos orgânicos polares (por exemplo, ésteres), apresenta densidade de 1,75-1,78 g.cm⁻³ e faixa de fusão 160-175 °C [39].

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

3.1.1 Polímero

O polímero utilizado para a preparação das membranas foi o poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF), SOLEF 1015/0078 fornecido pela Solvay Solexis, Inc, com massa molar de 534.000 g.mol⁻¹, temperatura de transição vítrea de -32,2°C e apresenta a seguinte estrutura: [-CH₂-CF₂-]_n

O fabricante informou a presença de um plastificante em sua composição.

Neste trabalho, será utilizada a denominação “PVDF” para se referir ao polímero na forma em que foi recebido pelo fornecedor (*pellets*).

3.1.2 Solvente

O solvente utilizado na preparação da membrana foi N’N’dimetilformamida (C₃H₇ON) (DMF), fornecido pela Labsynth, com pureza de 99,8%.

3.1.3 Não-Solventes

Os não-solventes utilizados para o preparo das membranas foram: água destilada, solução de dodecil sulfato de sódio 0,1 % (m/v) e álcool etílico por 2 s seguido de imersão em água destilada, para preparar as membranas denominadas MT1, MT2 e MT3, respectivamente.

O SDS apresenta fórmula molecular $C_{12}H_{25}SO_4Na$ e foi fornecido pela Químis. Trata-se de um surfactante aniônico.

O álcool etílico 96%, utilizado sem prévia purificação, apresenta fórmula molecular C_2H_6O e foi fornecido pela Merck Co.

3.2 Métodos

3.2.1 Preparo das membranas

As membranas foram preparadas pelo método de inversão de fases que consiste na imersão do filme de solução polimérica homogênea em um banho de coagulação contendo o não-solvente que é mantido à temperatura constante. A solução polimérica é então convertida numa estrutura polimérica porosa devido à difusão do solvente para o banho de coagulação e do não-solvente para a solução polimérica.

Foram preparadas membranas a partir de soluções com 20% (m/v) de PVDF em DMF, sob agitação magnética por 24 horas e aquecimento de 70 ± 2 °C. A solução foi espalhada sobre uma placa de vidro, com auxílio de uma faca de espalhamento de aço inox, com 0,2 mm de espessura. O sistema foi então imerso no banho de inversão de fases, com os diferentes não-solventes. O procedimento utilizado para o preparo das membranas é representado na Figura 13.

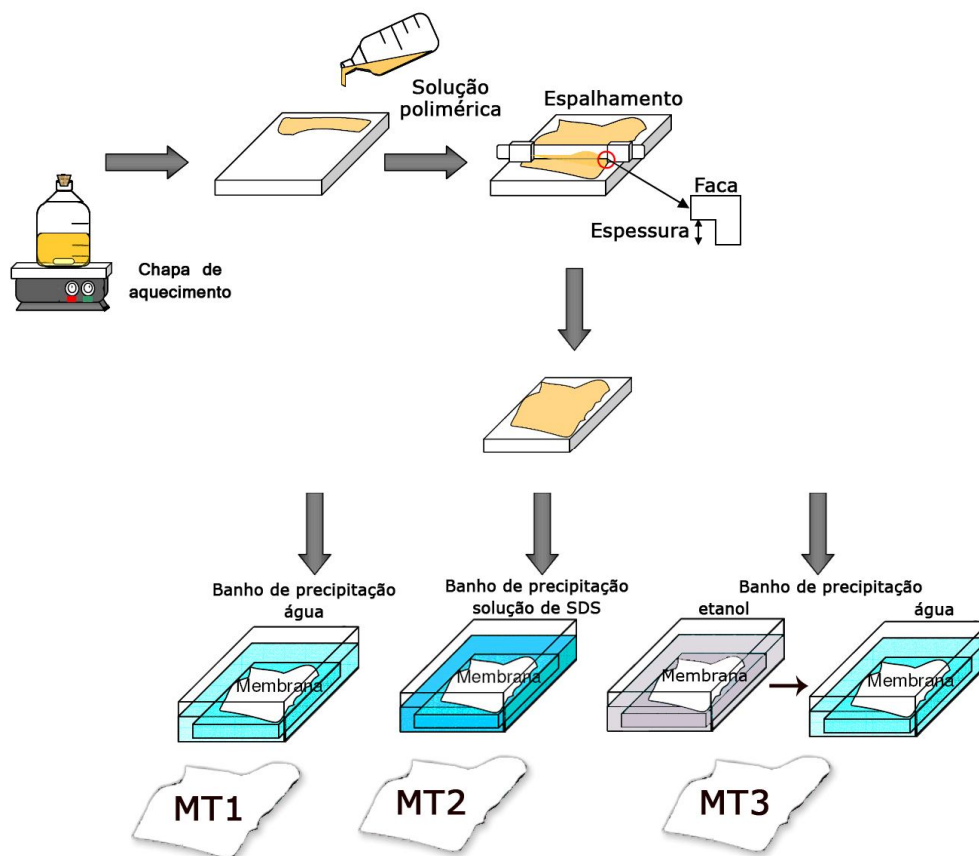


Figura 13 - Fluxograma das etapas e condições utilizadas no preparo das membranas de PVDF

As membranas permaneceram no banho de inversão por 24 horas, em temperatura de $23 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$, para garantir a completa precipitação do polímero.

3.2.2 Caracterização das Membranas

3.2.2.1 Análise termogravimétrica (TGA)

Foram realizadas análises de TGA do *pellet* de PVDF e das membranas, em equipamento da marca Shimadzu, modelo TGA-50. A taxa de aquecimento utilizada durante a análise foi de $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ partindo de temperatura ambiente até $900 \text{ }^\circ\text{C}$. As análises foram realizadas em atmosfera inerte (taxa: $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de nitrogênio) e também em atmosfera oxidativa (taxa: $63 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de ar).

3.2.2.2 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Por esta técnica buscou-se identificar as fases cristalinas do PVDF, resultantes do processo de preparo das membranas. Para análise do PVDF foi preparado pastilha de KBr com PVDF em pó (1:10) e as membranas foram analisadas na forma de filmes. As análises de FTIR foram realizadas com 32 varreduras, no intervalo de 4000 a 400 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} . O equipamento utilizado foi um Espectrômetro de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR – Nicolet IS10 – Thermo Scientific).

3.2.2.3 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Foram realizadas análises de DSC do *pellet* de PVDF e das membranas, em equipamento da marca Shimadzu, modelo DSC-50. A taxa de aquecimento e resfriamento utilizada durante a análise foi de 10 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, em atmosfera de nitrogênio a uma taxa de 50 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$. A temperatura variou de -40°C a 300°C .

Nas análises de DSC, o grau de cristalinidade (χ_c) foi calculado pela equação 1 [59].

$$\chi_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^{\circ}} \times 100 \quad (1)$$

onde: ΔH_f é a entalpia de fusão ($\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$) e ΔH_f° é a entalpia de fusão padrão do polímero 100% cristalino ($\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$).

3.2.2.4 Técnica de difração de raios X (DRX)

A técnica de difração de raios X foi utilizada com o intuito de avaliar o grau de cristalinidade das amostras.

Amostras do polímero e das membranas foram analisadas no difratômetro de raios X, marca Shimadzu, modelo XRD-6000, com radiação $\text{CuK}\alpha$, $\lambda=1,5406 \text{ \AA}$, e passo de $0,05^{\circ}$. Para a realização desta análise foi necessário a moagem criogênica das amostras,

pois as amostras em filme, quando analisadas, apresentaram pico referente à graxa de alto vácuo utilizada para fixação das amostras no porta-amostra. As amostras foram analisadas no intervalo $15 < 2\theta < 30^\circ$, em temperatura de $25 \pm 2^\circ\text{C}$.

A quantificação do grau de cristalinidade foi realizada por meio do ajuste de curvas teóricas às geradas na análise de DRX, com auxílio de programas computacionais para ajustes matemáticos. Foram utilizados modelos de Voigt, pseudo-Voigt ou Gauss segundo adequação. É possível obter-se, dos parâmetros fornecidos, as áreas sob as curvas correspondentes às frações cristalinas e amorfa, que correspondem a integração das intensidades espalhadas destas frações. Assim, a cristalinidade aparente das amostras, pode ser determinada segundo a equação 2 [60].

$$\chi_c = \frac{A_c}{A_c + A_a} \times 100 \quad (2)$$

onde: A_c corresponde ao total das áreas correspondentes à frações cristalinas e A_a , a área sob o halo amorfo.

3.2.2.5 Espectroscopia de fotoelétrons induzida por raios X (XPS)

A composição química da superfície das membranas de PVDF foi analisada por espectroscopia de fotoelétrons induzida por raios X (XPS). O objetivo de utilizar essa técnica na análise das amostras foi, principalmente, determinar a quantidade dos elementos C e F na superfície das membranas. Além disso, a proporção de sinais na região de C1s e F1s pode ser convertida em percentual dos ambientes químicos: C-F, C-C e C-H. O ambiente químico dessas espécies foi acessado por XPS realizado em um equipamento Omicron de análises de superfície, utilizando radiação Mg-K α (1253,6 eV) em ângulo de 45° com resolução de energia de 0,9 eV. As análises foram realizadas no Laboratório de

Superfícies e Interfaces Sólidas no Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS).

3.2.2.6 Ângulo de contato com água (WCA)

Para caracterizar a molhabilidade das superfícies utilizou-se o método de gota Sessile. Neste método, através de microscopia óptica, obteve-se o perfil de uma gota depositada sobre a superfície do material. A imagem da gota depositada é capturada por uma câmera digital e analisada pelo *software* SurfTens, que ajusta o perfil da gota e determina o ângulo de contato. As análises foram realizadas à temperatura de aproximadamente 25°C e umidade relativa de 45%, no Laboratório de Laser&Óptica do Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS).

3.2.2.7 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Foram realizadas análises da superfície e da seção transversal das membranas com objetivo de verificar alterações na sua estrutura, resultantes do processo de preparação das mesmas. Para a observação da seção transversal as membranas foram cuidadosamente fraturadas em nitrogênio líquido. As amostras foram metalizadas com uma fina camada de ouro por *sputtering*, com tempo de exposição de 2 min. As análises foram realizadas utilizando-se um microscópio eletrônico de varredura (MEV) marca Shimadzu, modelo SSX-550, com tensão de aceleração de 15 kV.

3.2.2.8 Espessura

A espessura final das membranas foi determinada por um micrômetro digital (0 – 25 mm), marca Mitutoyo.

3.2.2.9 Resistência química

Os ensaios de resistência química das membranas foram realizados em soluções aquosas de diferentes pH, pelo controle da perda de massa. Amostras das membranas foram previamente secas em estufa a 60 °C por 24 horas, logo após foi determinada a massa inicial das amostras e então as mesmas foram mergulhadas em soluções aquosas de diferentes pH (variando de pH 1 a 14), a temperatura constante (25°C ± 2). Após 24 h, as amostras foram novamente secas em estufa a 60 °C por 24 horas, para posterior pesagem e avaliação da perda de massa.

3.2.2.10 Porosimetria de deslocamento líquido-líquido (LLDP)

O tamanho de poros, densidade de poros e porosidade da superfície das membranas foram determinadas por porosimetria de deslocamento líquido-líquido. A densidade de poros é uma relação do número de poros e a área de membrana, e a porosidade é uma relação entre o volume dos poros e o volume da membrana. Para a realização desta análise foi utilizado mistura de água e isobutanol (1/1 v/v).

A análise foi realizada no departamento de termodinâmica e física aplicada da Universidade de Valladolid, Valladolid, Espanha. O raio dos poros abertos foi determinado pela distribuição de número de poros e pelo fluxo permeado.

3.2.2.11 Compactação

As membranas preparadas foram colocadas em uma cela com $1,59 \times 10^{-3} \text{ m}^2$ de área permeante e inicialmente pressurizadas com água destilada a 21 bar até ser atingido fluxo estável. Os ensaios foram realizados em um equipamento desenvolvido em escala de bancada, conforme mostra a Figura 14.

O fator de compactação das membranas (FC) foi determinado pela razão entre o fluxo de água pura permeado, inicial e final, ou seja, quando atingido fluxo constante [61].

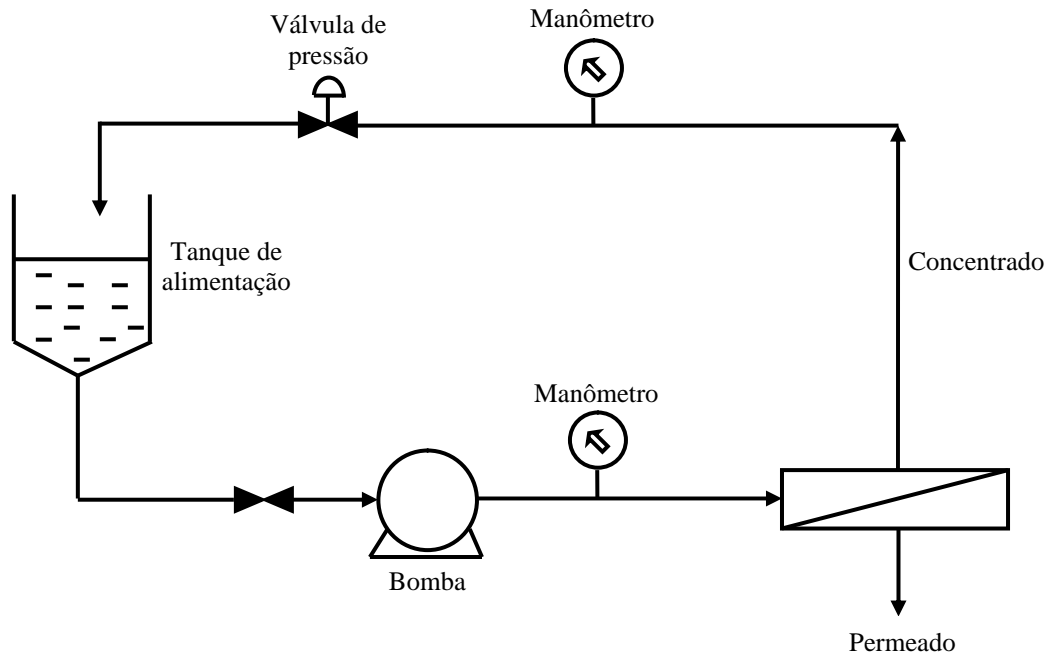


Figura 14 - Esquema simplificado do sistema de nanofiltração

Cabe salientar que nos experimentos para testes de compactação, fluxo de água pura e retenção, foi utilizada uma placa-suporte de vidro poroso, responsável pela sustentação da membrana. Todos estes testes foram realizados com fluxo frontal, conforme Figura 15, que mostra a cela utilizada em todos os ensaios de permeação.



Figura 15 - Cela utilizada nos ensaios de permeação

3.2.2.12 Fluxo de água pura e fluxo normalizado de água

O fluxo avalia a quantidade de permeado que atravessa a membrana por unidade de tempo e de área, ou seja, relaciona-se à capacidade de produção. As membranas, com área de $1,59 \times 10^{-3} \text{ m}^2$, foram testadas com água em um sistema de permeação, à temperatura de $25 \pm 2^\circ\text{C}$, nas pressões entre 0 e 20 atm, com prévia compactação das membranas. As medidas foram realizadas com intervalos de 2 bar e aguardou-se 15 min antes de cada coleta (três em cada pressão), para estabilização do sistema. O fluxo de água permeada é dado pela equação 3:

$$J_w = \frac{V}{A \cdot \Delta T} \quad (3)$$

onde: J_w é o fluxo de água permeada ($\text{L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$), V é o volume permeado (L), A é a área da membrana (m^2) e ΔT é a variação do tempo (h).

O fluxo de água pura é afetado pelo tipo de membrana utilizada, daí a importância de se avaliar o fluxo de água pura para cada tipo de membrana desenvolvida. Outro fator que influencia significativamente o fluxo permeado é a temperatura de operação. Águas com altas temperaturas requerem baixas pressões de operação para se atingir um fluxo desejado, quando comparadas a operações com água a baixas temperaturas. Para membranas de nanofiltração, um fluxo de água aproximado à temperatura de $25 \pm 2^\circ\text{C}$, pode ser obtido pela equação 4 [62]:

$$Q_p = Q_{p(25^\circ\text{C})} \cdot 1,03^{(T-25)} \quad (4)$$

onde: Q_p é o fluxo permeado a temperatura T ($\text{L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$), $Q_{p(25^\circ\text{C})}$ é o fluxo permeado a 25°C ($\text{L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$) e T é a temperatura da água ($^\circ\text{C}$).

3.2.2.13 Permeabilidade hidráulica (P_m)

A permeabilidade hidráulica foi determinada pela inclinação da reta que relaciona o fluxo de água pura (J_w) e a pressão transmembrana (ΔP), conforme equação 5.

$$P_m = \frac{J_w}{\Delta P} \quad (5)$$

onde: P_m é a permeabilidade hidráulica (L.m⁻².h⁻¹.bar⁻¹) e ΔP é a pressão transmembrana (bar) e J_w é o fluxo de água pura (L.m⁻².h⁻¹).

3.2.2.14 Eficiência de retenção

Foram realizados testes de retenção de sais para as diferentes membranas e em diferentes pressões transmembrana. Utilizou-se soluções de NaCl, CaCl₂ e FeCl₃, preparadas na concentração de 2 g.L⁻¹.

A eficiência das membranas na retenção de sais foi determinada utilizando a equação 6.

$$R(\%) = \left(1 - \frac{C_p}{C_a} \right) \times 100 \quad (6)$$

onde: C_p e C_a são as concentração de sais no permeado e na alimentação (g.L⁻¹), respectivamente.

A concentração da alimentação e do permeado foi determinada por medidas de condutividade em um condutímetro digital DM-31, marca Digimed. A condutividade foi relacionada à concentração da solução através de curvas padrão previamente determinadas.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Análise termogravimétrica (TGA)

As análises termogravimétricas foram realizadas para o PVDF e para as membranas, com o objetivo de estimar a perda de massa percentual e a temperatura em que ocorre a degradação da amostra. As Figuras 16 e 17 apresentam as curvas termogravimétricas e suas respectivas derivadas, sob atmosfera de nitrogênio (inerte) e ar (oxidante), respectivamente.

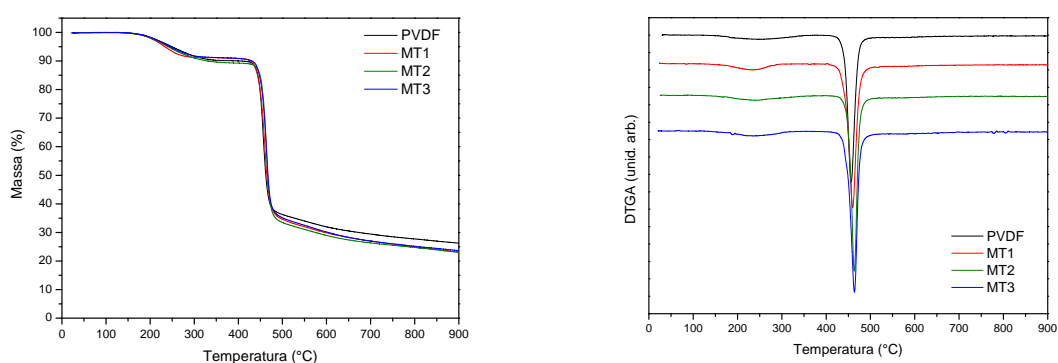


Figura 16 - Curvas termogravimétricas obtidas em atmosfera inerte para o PVDF e para as membranas

Analisando a Figura 16, pode-se notar que, pelo uso de atmosfera inerte, a massa residual é elevada, ficando entre 20 – 30 %. Porém essa massa residual não está presente quando se utiliza atmosfera oxidante (perda de massa praticamente total) durante as análises termogravimétricas (Figura 17). Sabe-se que, no caso de polímeros que não depolimerizam, o processo de decomposição térmica é muito influenciado pela atmosfera do forno [63].

Para o polímero e membranas em estudo, possivelmente não ocorre depolimerização, logo a decomposição térmica se processa por quebra aleatória da cadeia, gerando uma baixa produção de monômero e uma rápida diminuição da massa molar, com conseqüente formação de material carbonáceo. No caso de se utilizar atmosfera oxidante, esse material carbonáceo é totalmente convertido em CO_2 . Logo a elevada massa residual,

obtida sob atmosfera inerte, possivelmente corresponde ao material carbonáceo gerado, mas não decomposto [63].

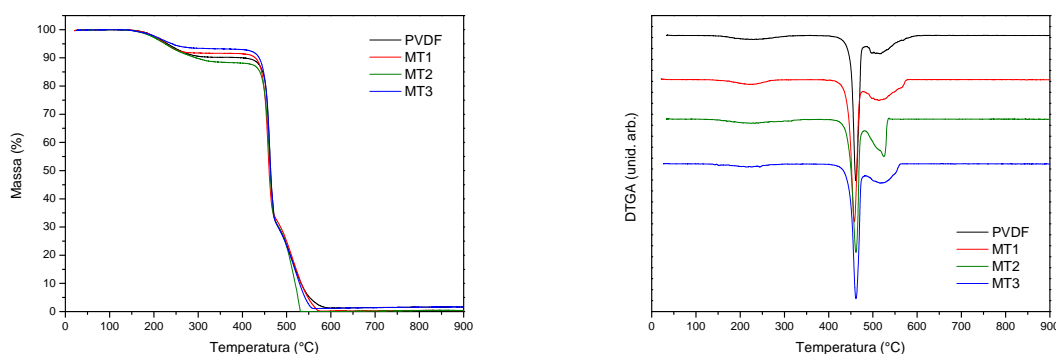


Figura 17 - Curvas termogravimétricas obtidas em atmosfera oxidante para o PVDF e para as membranas

Analisando os gráficos pode-se notar que a decomposição térmica das amostras acontece em dois eventos quando utilizada atmosfera inerte e em três eventos quando se utiliza atmosfera oxidante. O primeiro fenômeno observado pode estar relacionado a moléculas de baixo peso molecular. Segundo a literatura [64], este primeiro fenômeno geralmente é atribuído à presença de plastificantes. Fato informado pelo fabricante do polímero.

Tanto sob atmosfera inerte quanto sob atmosfera oxidante, a perda de massa do primeiro evento segue a mesma proporção, ou seja: $MT2 > PVDF > MT1 > MT3$. Esse fato pode estar relacionado com a possível presença de resíduos do solvente utilizado e/ou pela eliminação de uma porção do plastificante, ocasionada pelo método de preparo das membranas.

A Tabela 2 apresenta os valores de temperatura na qual ocorrem os eventos térmicos e o valor de massa residual das amostras, proveniente de cada processo.

Tabela 2 - Influência da atmosfera utilizada na análise termogravimétrica, nas T_{onset} , T_{pico} e perda de massa

	Atmosfera	1° Evento		2° Evento		3° Evento		ΔM total (%)
		T_{onset} (°C)	T_{pico} (°C)	T_{onset} (°C)	T_{pico} (°C)	T_{onset} (°C)	T_{pico} (°C)	
PVDF	N ₂	215	249	446	457	-	-	73,8
	Ar	196	231	452	460	495	517	99,0
MT1	N ₂	195	227	447	460	-	-	77,0
	Ar	153	220	447	456	494	520	99,8
MT2	N ₂	209	244	454	464	-	-	77,0
	Ar	188	230	450	459	503	513	99,7
MT3	N ₂	186	234	452	464	-	-	76,4
	Ar	168	220	451	460	499	516	98,4

Para as quatro amostras, a utilização de atmosfera oxidante fez com que as T_{onset} e T_{pico} sofressem uma pequena redução, no primeiro evento de decomposição. Já para o segundo evento, a decomposição inicia e apresenta pico de decomposição, praticamente na mesma temperatura, independente da atmosfera utilizada. O terceiro evento, que ocorre somente quando atmosfera oxidante é utilizada, apresenta T_{onset} e T_{pico} semelhantes para todas as amostras. Como já mencionado, a perda de massa é praticamente total quando a atmosfera oxidante é utilizada, devido à decomposição do material carbonáceo.

4.2 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Segundo Bormashenko *et al.* [65] a técnica de FTIR em filmes de PVDF pode ser uma técnica importante para a determinação das fases cristalinas presentes. Para o polímero utilizado as fases cristalinas têm modos de vibração molecular característicos por possuírem diferentes conformações moleculares e simetrias cristalinas distintas em cada fase que podem favorecer ou restringir determinados modos de vibração dos grupos de

átomos constituintes das cadeias poliméricas. Deste modo, cada fase cristalina apresenta bandas de absorção características que permitem a sua identificação.

Os espectros de absorção no infravermelho são mostrados na Figura 18. As bandas observadas estão listadas na Tabela 3 [65, 66, 67, 68].

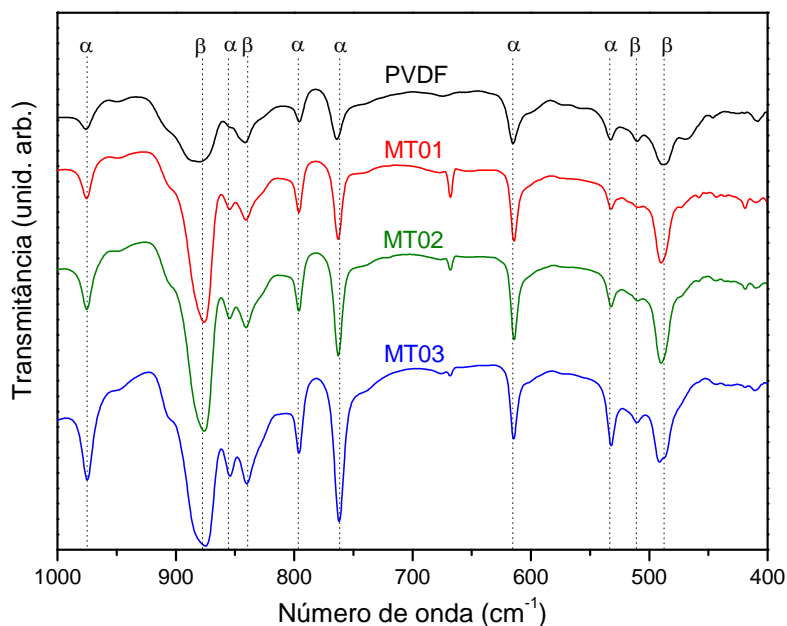


Figura 18 - Espectros de absorção no infravermelho para o PVDF e para as membranas

O PVDF e as membranas preparadas apresentaram modos de vibração similares, mostrando a presença das fases α e β . Segundo Gregório Jr. & Borges [24] a fase β não orientada pode ser obtida pela cristalização de soluções com DMF, em temperaturas abaixo de 70 °C. Altas temperaturas resultam em uma mistura das fases α e β , sendo que, com a elevação da temperatura, ocorre um aumento da fração de fase α .

Neste trabalho, as membranas foram cristalizadas por inversão de fases diretamente, ou seja, sem antes passarem pela etapa de evaporação do solvente. Por este método, ambas as fases cristalinas α e β foram obtidas. Bandas fracas podem ser

observadas em 678 cm^{-1} e são geralmente atribuídas a defeitos na cadeia polimérica, devido a ligações cabeça-cabeça e cauda-cauda [65, 23].

Tabela 3 - Modos de vibração característicos das fases cristalinas encontradas no PVDF e nas membranas com respectivos números de onda

Banda (cm^{-1})	Fase	Grupo e modo vibracional
490	β	Vibração CF_2
511	β	Deformação CF_2
530	α	Deformação CF_2
615	α	Deformação CF_2 e deformação no esqueleto
678		Defeitos na cadeia polimérica devido a ligações cabeça-cabeça ou cauda-cauda
766	α	Deformação CF_2 e deformação no esqueleto
795	α	Balanço CH_2
840	β ou γ	Balanço CH_2
855	α	Deformação CH fora do plano
877	β	Balanço CH_2
976	α	Torção CH_2

4.3 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Este método é utilizado para análise térmica dos materiais, permitindo estudar as transições térmicas, variações de entalpia envolvidas nos processos e as temperaturas associadas com tais transições.

Esta técnica permitiu investigar alterações na cristalinidade, nos valores da entalpia de fusão (ΔH_m) e de cristalização (ΔH_c), e nas temperaturas de fusão (T_m) e cristalização (T_c) do PVDF e das membranas, em função do seu método de obtenção. Os resultados estão apresentados na Tabela 4.

A temperatura de fusão é um fator importante quando se estuda a cristalização de polímeros. Quanto mais organizada a fase cristalina maior será a temperatura de fusão, pois maior é a dificuldade de transformar os cristais em polímero fundido.

PVDF semicristalino é geralmente considerado um sistema bifásico, constituído por regiões cristalinas e amorfas. Este também é o caso das membranas preparadas.

As análises térmicas de DSC realizadas apresentaram todos os termogramas com pico de fusão típico a transições de primeira ordem do PVDF cristalino puro, em torno de 172 °C [39].

A entalpia de fusão (ΔH_f) foi determinada e a cristalinidade aparente calculada, utilizando como ΔH_f^0 do PVDF perfeitamente cristalino, o valor de 104,7 J.g⁻¹ [25].

Tabela 4 - Entalpias e temperaturas de fusão (primeira e segunda corridas) e cristalização do PVDF e das membranas

	1° Corrida		2° Corrida		$\Delta(\Delta H_f) =$	Cristalização	
	T _f (°C)	ΔH_f (J.g ⁻¹)	T _f (°C)	ΔH_f (J.g ⁻¹)	$\Delta H_{f1} - \Delta H_{f2}$ (J.g ⁻¹)	T _c (°C)	ΔH_c (J.g ⁻¹)
PVDF	168,9	24,1	171,2	23,9	0,2	144,3	21,8
MT1	169,5	56,1	171,4	48,2	8,0	141,3	44,0
MT2	170,5	78,6	172,1	62,0	16,6	142,9	52,7
MT3	169,6	82,6	171,7	63,1	19,5	142,1	60,0

Os diferentes não-solventes utilizados no banho de coagulação não alteraram significativamente a temperatura de fusão das membranas, porém inibiram parcialmente o crescimento ou a formação dos cristais.

A orientação molecular da membrana obtida por inversão de fases em água (MT1) apresentou menores tensões provenientes do processo, em relação às membranas MT2 e MT3, visto que a variação das entalpias de fusão, entre a primeira e a segunda corrida, é menor.

A presença de um surfactante aniônico na água do banho de coagulação favoreceu a formação de cristais, possivelmente por tornar lenta a precipitação da subcamada, o que favorece a formação de cristais.

As membranas preparadas com inversão de fases em água (MT1) e em solução de SDS (MT2) apresentam maiores regiões amorfas em comparação à membrana preparada em etanol e após água (MT3) a qual mostrou-se mais cristalina, pela análise de DSC. A utilização de etanol como não-solvente retarda o processo de precipitação, permitindo um maior tempo para a formação dos cristais. Este fato já é bem descrito na literatura [25, 69, 70].

A Figura 19 mostra as curvas de DSC para as amostras referente a primeira e segunda corrida. Nota-se o alargamento do pico de fusão para a primeira corrida das amostras, ocasionado pela presença da história térmica resultante da coagulação em diferentes não-solventes (diferentes taxas de precipitação). A baixa definição (elevada largura) dos picos indica a presença de cristais menos homogêneos. A Tabela 5 apresenta os valores de cristalinidade aparente, os quais foram determinados a partir da primeira corrida, com o objetivo de verificar a influência do processo (uso de diferentes não-solventes) na cristalinidade das membranas.

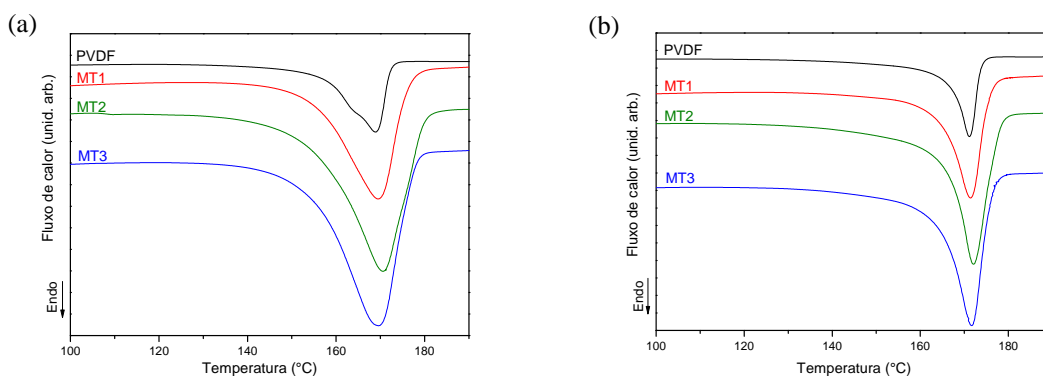


Figura 19 - Curvas de DSC mostrando as variações na fusão das amostras, (a) primeira corrida e (b) segunda corrida

4.4 Técnica de difração de raios X (DRX)

A técnica de difração de raios X foi utilizada com o intuito de avaliar o grau de cristalinidade das amostras.

A Figura 20 mostra os difratogramas obtidos para o polímero e para as membranas. As membranas apresentaram padrões de difração similares, porém diferente do polímero utilizado no preparo das mesmas. A taxa de precipitação, alterada pelo uso de diferentes não-solventes no banho de coagulação, e a temperatura utilizada no preparo da solução polimérica, influenciaram na estrutura cristalina das membranas.

Segundo Gregório Jr. & Borges [24] quando a taxa de cristalização é lenta, as cadeias podem relaxar e formar a fase β , termodinamicamente mais favorável. Ao contrário, quando a taxa de cristalização é alta, a conformação entropicamente mais favorável não tem tempo e energia térmica suficiente para se formar e prevalece a fase α , cineticamente mais favorável. Dessa forma, possivelmente a membrana MT3 apresente maior quantidade de fase β e as membranas MT1 e MT2 apresentem maior quantidade de fase α , devido a taxa de cristalização, discutida na seção 4.7.

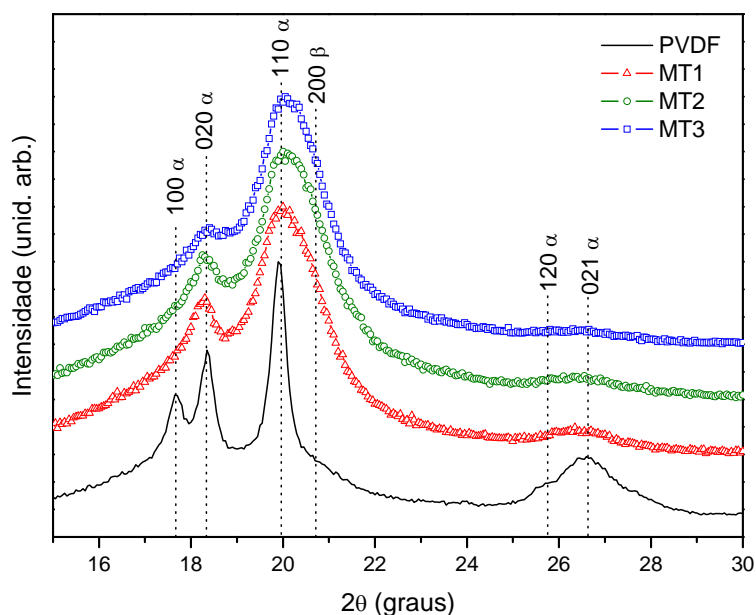


Figura 20 - Difratogramas de raios X para o PVDF e para as membranas

Comparando os dados cristalográficos [71, 72, 73, 74] com os padrões de difração obtidos, pela análise de difração de raios X, para as diferentes membranas preparadas, observou-se que as mesmas podem apresentar uma mistura das fases α e β , o que pode ser melhor observado nos anexos deste trabalho. Essa mistura das fases α e β foi comprovada pela análise de FTIR.

A presença da fase α pode ser evidenciada pela ocorrência de cinco picos distintos, em torno de $17,8^\circ$, $18,3^\circ$, $20,1^\circ$, $25,7^\circ$ e $26,7^\circ$, correspondentes aos planos de reflexão (100) (020), (110), (120) e (021), respectivamente. A presença da fase β pode ser evidenciada pela presença de pico em torno de $20,7^\circ$, e na verdade corresponde a uma sobreposição dos planos de reflexão (200) e (110).

Aparentemente as membranas apresentaram uma sobreposição dos picos das fases α e β , o que pode ter ocasionado o alargamento do pico $2\theta \approx 20,1^\circ$. Os difratogramas de raios X das membranas MT1 e MT2 representam uma estrutura típica do PVDF α cristalino, com os quatro picos característicos, porém a presença da fase β não pode ser descartada. O difratograma da membrana MT3 apresentou uma redução na intensidade do pico em torno de $18,3^\circ$. Esse decréscimo poderia indicar uma redução da quantidade de fase α , porém também pode ser efeito da orientação preferencial de outros planos.

A orientação preferencial ocorre quando os cristalitos presentes em uma amostra tendem a estar orientados mais em uma direção (ou conjunto de direções) do que em outras. O efeito da orientação preferencial é alterar as intensidades relativas das reflexões de Bragg [75].

Os difratogramas de raios X obtidos para as membranas são semelhantes aos encontrados por Buonomenna *et al.* [25]. Porém, as membranas preparadas neste trabalho apresentaram picos ligeiramente mais largos. Logo, apenas pode-se concluir que as

membranas apresentaram uma estrutura parcialmente desordenada, sem atribuir a quantidades maiores para alguma das fases.

Os valores de cristalinidade aparente obtidas pelas medidas de DRX são mostrados na Tabela 5. Esses valores foram determinados a partir do ajuste de modelos matemáticos aos dados experimentais de DRX (conforme anexos). Pode-se notar que medidas obtidas por DRX não seguem a mesma tendência das medidas realizadas pela análise de DSC.

Tabela 5 - Cristalinidade aparente do polímero e das membranas, determinadas por análises de DSC e DRX

Membrana	Cristalinidade aparente (%)	
	DSC	DRX
PVDF	23,02	47,48
MT1	53,58	49,13
MT2	75,07	45,60
MT3	78,89	47,80

Lima *et al.* [76] atribuíram a discrepância entre os valores de cristalinidade obtidos por ambos os métodos ao estado de equilíbrio do material. Segundo os autores, a análise por DRX fornece valores de cristalinidade verdadeiramente precisos para polímeros semicristalinos, para ambos os estados do material (de equilíbrio ou de não equilíbrio). A determinação de cristalinidade por análise de DSC é confiável para fornecer valores de cristalinidade precisos para materiais em estado de equilíbrio, mas não para materiais em não equilíbrio (geralmente em sistemas nas quais os processos de relaxação são ativados pela elevação da temperatura). A técnica de DSC afeta o estado de não-equilíbrio, por causa do processo de aquecimento inerente ao método, que causa o relaxamento da amostra. No entanto, a técnica de DRX não inclui qualquer interação forte com o sistema de medida, e a amostra não sofre nenhuma forte perturbação.

4.5 Espectroscopia de fotoelétrons induzida por raios X (XPS)

Com o objetivo de estudar a composição química da superfície das membranas, espectros de XPS foram obtidos em ângulo de tomada de 45° à entrada do analisador, como mostrado na Figura 21. A posição das principais ligações químicas está indicada. A partir desses espectros foi possível a identificação dos elementos presentes na superfície das amostras. Foram identificados apenas picos correspondentes ao carbono e ao flúor.

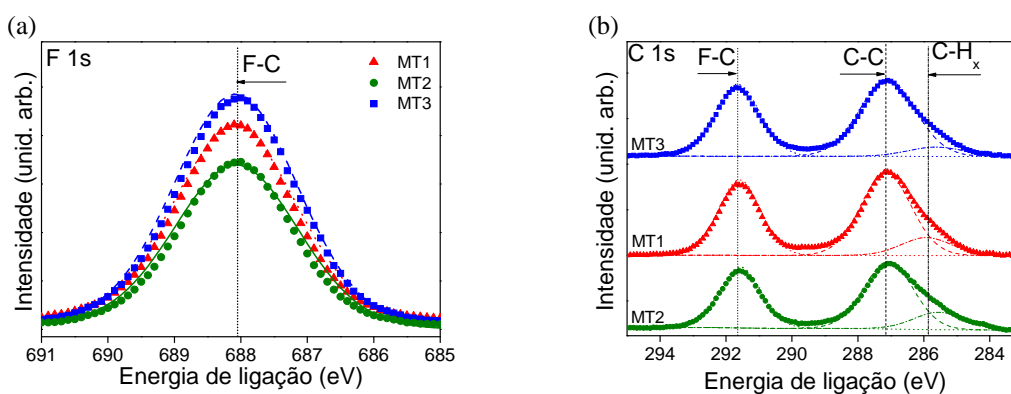


Figura 21 - Espectros de XPS para as membranas em (a) região de F1s e (b) região de C1s

A Figura 21 (a) mostra os dados dos espectros de XPS da região F1s para as membranas MT1, MT2 e MT3. É possível observar que o ambiente químico C-F está presente em todas as amostras, bem como o aumento do teor de flúor na membrana MT3, comparado com as membranas MT1 e MT2.

Deve-se ter em mente que a profundidade da análise pela técnica de XPS é entre 4-8 nm, a partir da superfície da amostra. Desta forma, esta diferença está relacionada apenas à superfície da amostra, e não a toda sua massa. A Figura 21 (b) apresenta a região de C 1s para as mesmas amostras de membranas. Podem-se identificar apenas três ambientes químicos para o carbono, ou seja, C-F (291,4 eV), C-C (287,15 eV) e C-H (285,5 eV). A Tabela 6 mostra a composição relativa das membranas, onde mais uma vez foi observado o maior teor de C-F para a membrana MT3.

Tabela 6 - Composição relativa da superfície das membranas, de acordo com os dados de XPS do carbono 1s

Membrana	C-F (%)	C-C (%)	C-H (%)
MT1	38	51	11
MT2	38	50	12
MT3	42	52	6

4.6 Ângulo de contato com água (WCA)

As imagens da gota depositada na superfície das membranas de PVDF são mostradas na Figura 22. As membranas MT1 e MT2 apresentaram o mesmo ângulo de contato, logo apenas uma imagem foi mostrada. As medidas de ângulo de contato com água, para as membranas, preparadas utilizando os diferentes não-solventes, são apresentados na Tabela 7. Os valores apresentados são uma média de 15 avaliações em regiões distintas das amostras.

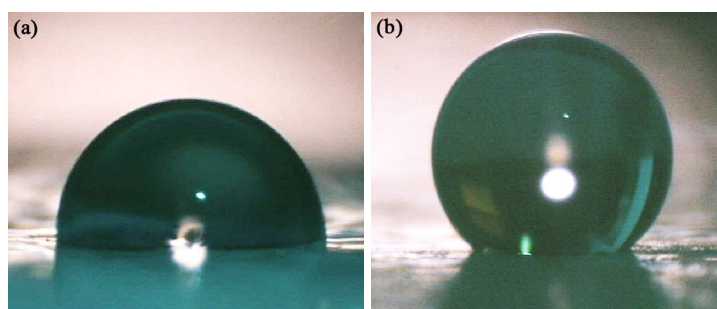


Figura 22 - Imagem da gota depositada na superfície das membranas MT1 e MT2 (a) e membrana MT3 (b)

As superfícies com $\theta < 90^\circ$ são classificadas como hidrofílicas, aquelas com ângulo de contato $90^\circ < \theta < 150^\circ$ são classificadas como hidrofóbicas e aquelas $\theta > 150^\circ$ e histerese angular menor que 5° são consideradas superhidrofóbicas [77]. Histerese angular é a diferença entre o ângulo de recesso e o ângulo de avanço da gota na iminência de rolar sobre a superfície [78].

As informações sobre a hidrofobicidade das membranas são utilizadas principalmente para previsões do comportamento da membrana frente a soluções de

alimentação, em testes de permeação, já que membranas hidrofílicas apresentam menor tendência ao *fouling* [30].

Tabela 7 - Ângulo de contato com água das membranas de PVDF

Membrana	WCA (°)
MT1	70 ± 5
MT2	68 ± 2
MT3	142 ± 3

Os ângulos de contato para as membranas MT1 e MT2 estão dentro de uma faixa estreita, 70° e 68°, respectivamente. A solução de SDS utilizada no banho de coagulação para preparo da membrana MT2, não contribuiu significativamente para alterar a hidrofobicidade da superfície. Em contraste, a membrana MT3 apresentou ângulo de contato com água de 142°, que foi significativamente maior do que as outras membranas. Isto sugere que membranas coaguladas em água são mais hidrofílicas do que as membranas coaguladas em álcool e após em água, o que já foi comprovado em trabalhos anteriores [70].

O ângulo de contato de uma superfície é influenciado por dois fatores: o primeiro é o fator químico, relacionado com a baixa energia de superfície da interface sólido-líquido; e o segundo é o fator geométrico, relacionado com a rugosidade da superfície [79, 80]. Em geral, maior teor de ligações C-F na superfície de membranas de PVDF torna esta mais hidrofóbica [81].

A maior hidrofobicidade da membrana MT3 pode ser atribuída ao pequeno aumento no teor de ligações C-F, na composição relativa da superfície desta membrana, bem como à sua porosidade e maior rugosidade superficial. O aumento do teor de ligações C-F, torna a energia superficial desta membrana menor, comparada com as membranas MT1 e MT2 [80].

Entretanto, mesmo em materiais com baixa energia de superfície, não é possível que sejam alcançados ângulos superiores a 120° se não for agregado textura ou rugosidade à sua superfície [78].

A rugosidade da superfície permite a permanência de bolhas de ar entre a gota de água e a superfície do material, resultando em ângulos de contatos maiores. As membranas MT1 e MT2 apresentam a vantagem de serem hidrofílicas e menos rugosas na superfície, resultando em membranas menos propensas ao efeito de *fouling* [70, 82].

A contribuição da rugosidade, nas medidas de ângulo de contato, leva em consideração a eventual presença de ar aprisionado nas cavidades da superfície rugosa do material. Essa condição foi abordada em termos de energia por Cassie e Baxter [78]. A Figura 23 mostra a ação de forças em uma gota depositada em uma superfície sólida e a representação de uma gota depositada em uma superfície rugosa.



Figura 23 – Ação de forças em uma gota depositada em uma superfície sólida (a) e representação de uma gota sobre uma superfície rugosa, segundo o modelo de Cassie-Baxter (b)

4.7 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As figuras 24, 25 e 26 apresentam as morfologias encontradas para as membranas de PVDF preparadas em diferentes banhos de coagulação. As ampliações da superfície e da seção transversal das membranas mostram informações detalhadas da estrutura da membrana.

As mudanças observadas na morfologia em relação às membranas MT1, MT2 e MT3, são devido a mudanças cinética (taxa de precipitação) e termodinâmica (parâmetros de interação entre polímero e não-solvente) do processo de inversão de fases [25, 70].

A membrana MT1, preparada por banho de inversão em água destilada, apresentou uma fina camada densa na superfície e uma subcamada de alta porosidade, conforme mostrado na Figura 24.

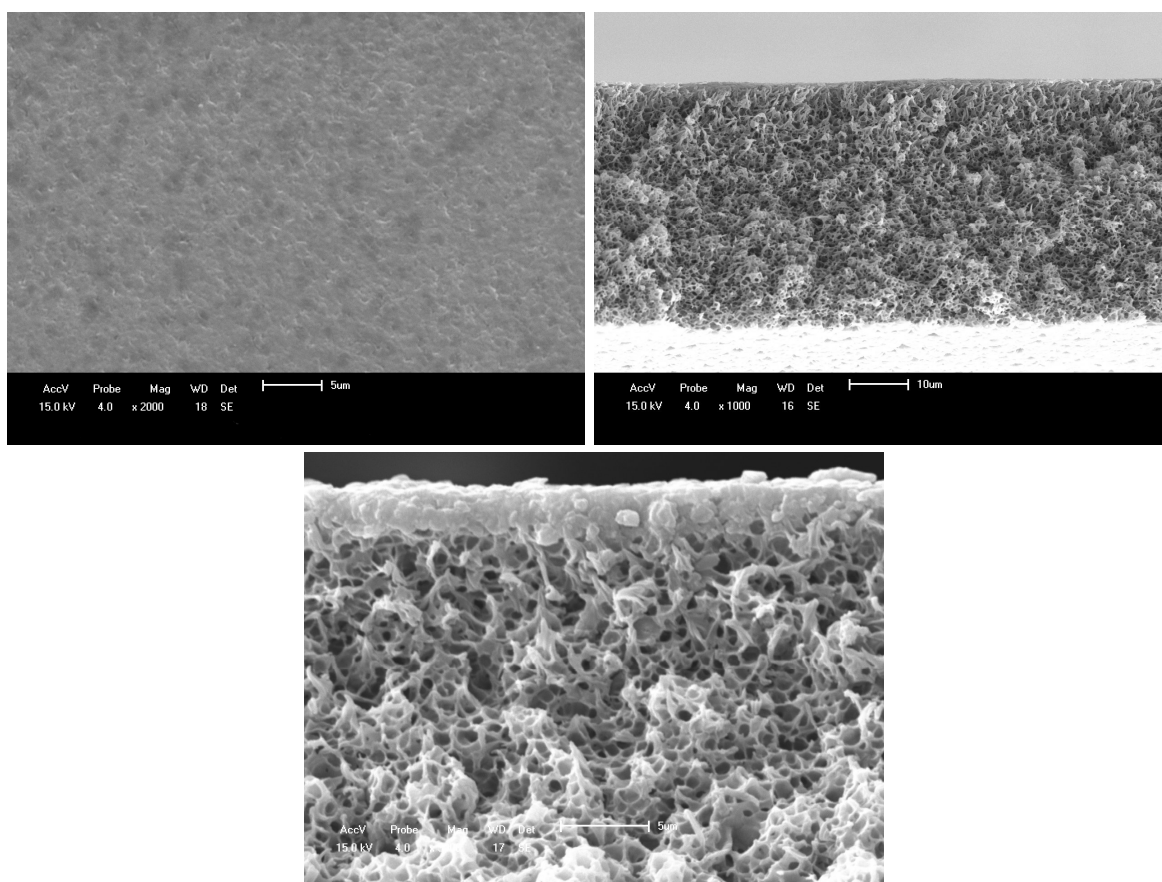


Figura 24 – Micrografias (MEV) da membrana MT1: (a) superfície (2000X), (b) seção transversal (1000X), (c) *toplayer* (3000X)

Segundo Li *et al.* [69], a taxa de precipitação da solução polimérica de PVDF em banho de coagulação de água é rápida, mostrando uma separação praticamente instantânea, o que aumenta a concentração de polímero na região de interface. Assim, ocorre a formação de uma barreira à transferência de massa entre a subcamada polimérica e o não-solvente, favorecendo a formação de uma pele filtrante (camada densa superficial) com

pequenos poros e uma subcamada com alta porosidade. Neste processo, provavelmente a taxa de saída do solvente foi maior que a taxa de entrada de não-solvente.

A membrana MT2, preparada utilizando solução de SDS como não-solvente, apresentou uma estrutura altamente heterogênea, conforme mostrado na Figura 25. A heterogeneidade dessa estrutura se deve à presença de uma fina camada densa na superfície com uma subcamada de alta porosidade, composta por grandes vazios ou cavidades (*macrovoids*) de diferentes tamanhos e formas.

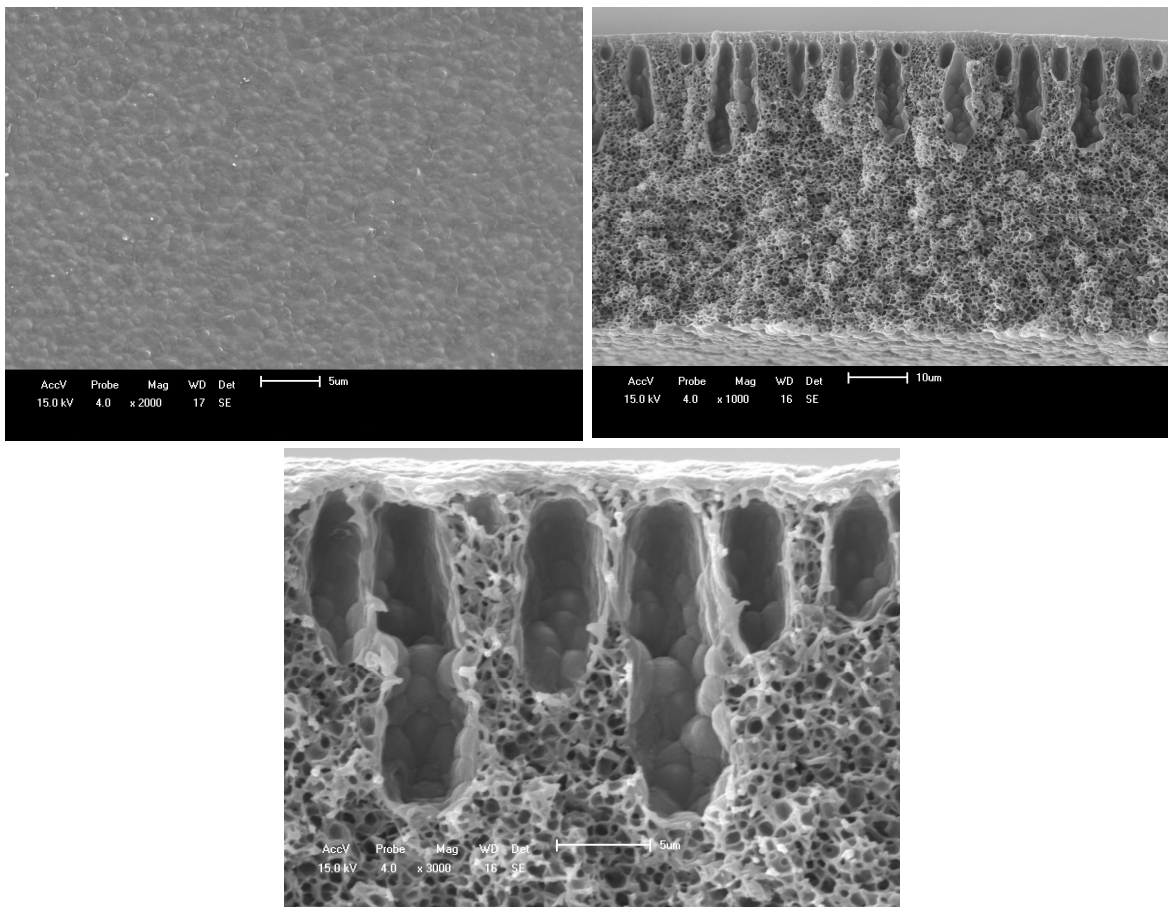


Figura 25 – Micrografias (MEV) da membrana MT2: (a) superfície (2000X), (b) seção transversal (1000X), (c) *toplayer* com *macrovoids* (3000X)

De acordo com Alsari *et al.* [83], com a presença de SDS (surfactante aniônico) no banho de coagulação, as moléculas de SDS ficam adsorvidas na interface solução

polimérica/não-solvente. Esse acúmulo de moléculas na interface forma uma camada de barreira contra a transferência de massa através da interface.

Essa barreira provavelmente faz com que a entrada de não-solvente e/ou saída de solvente, na estrutura da membrana, seja dificultada, gerando a formação de núcleos, os quais poderão crescer através da retirada de solvente da solução polimérica. Membranas cujos núcleos tiveram tempo para se expandir são caracterizadas por uma estrutura composta por *macrovoids* [20], como é o caso da membrana MT2. O mecanismo de precipitação neste caso pode ser considerado instantâneo na superfície e atrasado na subcamada, conforme descrito por Smolders *et al.* [21].

Em geral, uma estrutura porosa, com poros tipo esponja, é formada por uma coagulação lenta e *macrovoids* são formados nas membranas, por altas taxas de precipitação [69].

A membrana MT3, preparada utilizando etanol e após água destilada como não-solvente, apresentou uma estrutura simétrica porosa, composta por glóbulos poliméricos, conforme pode ser observado na Figura 26. Lage *et al.* [20] atribuíram este tipo de morfologia à uma separação de fases atrasada, na qual há tempo maior para que ocorram as difusões de solvente e não-solvente, antes da separação de fases. Neste caso a entrada de não-solvente do banho de coagulação para a solução polimérica ocorre mais rapidamente do que a saída de solvente, resultando em uma estrutura tipicamente esponjosa.

Segundo Buonomenna *et al.* [25], pelo uso de alcoóis como coagulantes em membranas de PVDF, a transferência de massa com o solvente é mais lenta do que em um banho de coagulação com água, devido à sua incompatibilidade com o PVDF, resultando na morfologia observada. Este tipo de morfologia apresenta melhores propriedades de transporte e oferece maior fluxo de permeado, porém a seletividade pode ser limitada.

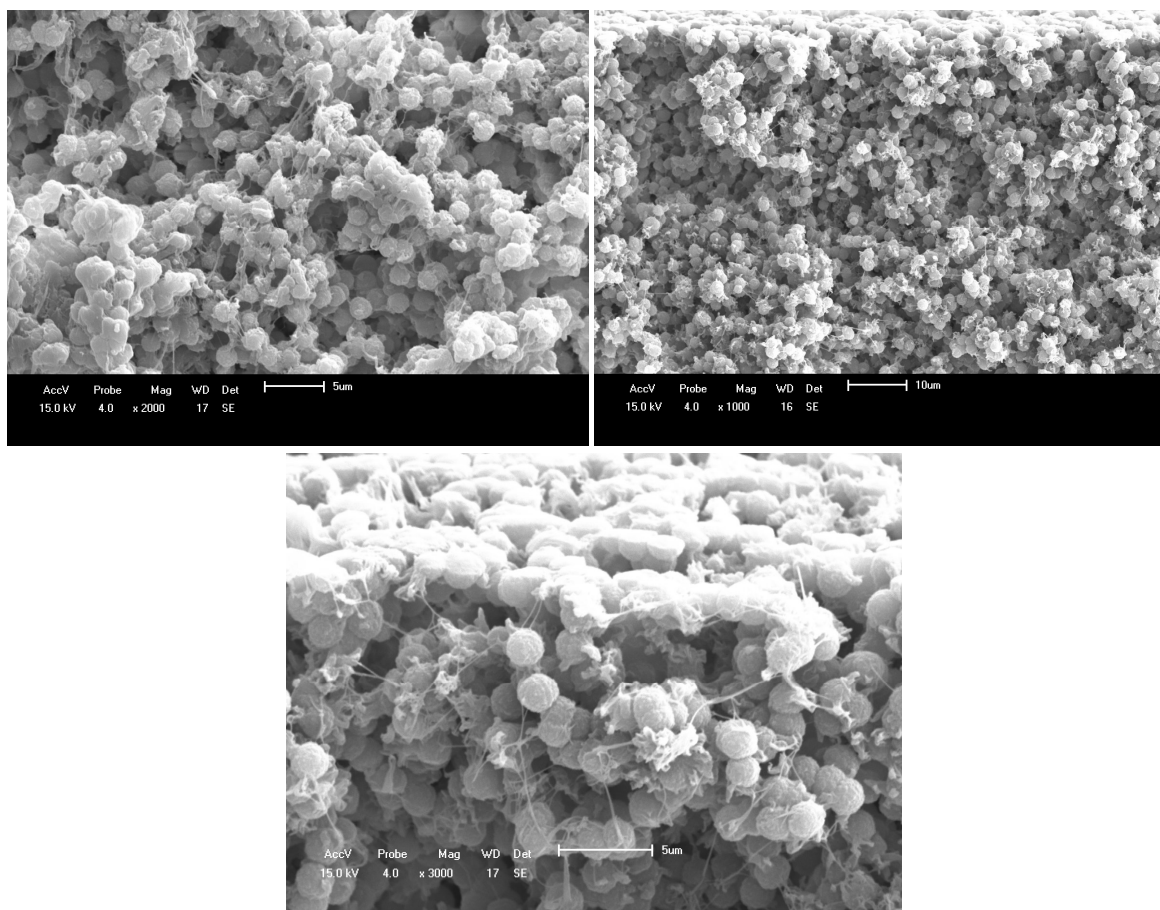


Figura 26 – Micrografias (MEV) da membrana MT3: (a) superfície (2000X), (b) seção transversal (1000X), (c) *toplayer* (3000X)

4.8 Porosimetria de deslocamento líquido-líquido (LLDP)

A porosimetria de deslocamento líquido-líquido foi utilizada para se obter informações sobre a estrutura da superfície das membranas (camada seletiva), como raio médio dos poros, densidade de poros e porosidade. Estas características estão diretamente ligadas ao fluxo de permeado e a eficiência de retenção das membranas. O procedimento experimental, descrito por Peinador *et al.* [84], permite a correlação da pressão aplicada para deslocamento de um líquido e o raio de poros abertos correspondentes a esta pressão.

A distribuição de permeabilidade realizada, para três amostras de cada membrana, é apresentada na Figura 27. Os testes não foram realizados para a membrana MT3, pois a mesma apresenta uma estrutura frágil e não resistiu à pressão utilizada para a realização

dos testes, que foi de até 24 bar. Para realização dos testes foi utilizado uma mistura binária isobutanol/água. A fase alcoólica foi utilizada como líquido umectante e a fase aquosa, como líquido de deslocamento.

Pode-se observar que a distribuição de tamanho de poro para ambas as membranas fica na faixa de 1 a 6 nm. Uma das amostras da membrana MT1 (experimento 2) apresentou poros maiores, tendo a maioria poros em torno de 6 nm. Já para as amostras da membrana MT2, o raio dos poros não atingiram o tamanho de 6 nm.

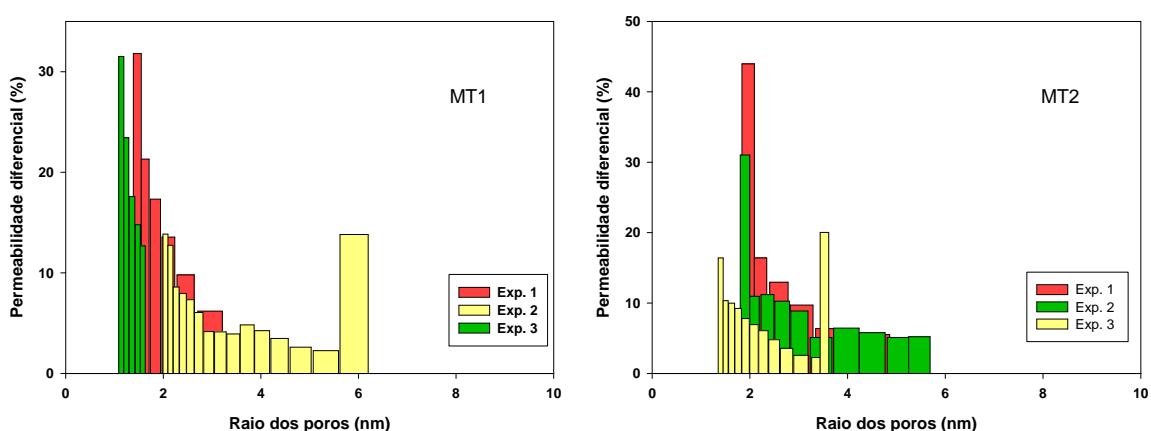


Figura 27 - Distribuição de permeabilidade para as membranas MT1 e MT2

A distribuição de permeabilidade versus o tamanho de poros mostra a contribuição (percentual) de cada tamanho de poro para a permeabilidade total. Estes dados são utilizados para obter os valores de raio médio de poro ($r_{m,f}$) que são apresentados na Tabela 8. Também são apresentados, na mesma tabela, o raio médio de poro ($r_{m,n}$), a densidade de poros e a porosidade, obtidos pela distribuição de número de poros, a partir da permeabilidade após aplicação do modelo de transporte Hagen-Poiseuille.

Tabela 8 - Características da superfície das membranas de PVDF preparadas

Membrana	$R_{m,f}$ (nm)	$R_{m,n}$ (nm)	Densidade de poros (10^{15}) (m^{-2})	Porosidade (%)
MT1	$1,72 \pm 0,36$	$1,52 \pm 0,24$	$4,05 \pm 2$	$3,67 \pm 2,85$
MT2	$2,55 \pm 0,32$	$1,94 \pm 0,28$	$1,95 \pm 2$	$2,26 \pm 1,35$

Com os resultados obtidos, as membranas MT1 e MT2 foram classificadas como sendo membranas de nanofiltração, já que o tamanho médio dos poros ficou na faixa de 1-2 nm.

4.9 Espessura das membranas

As espessuras médias das membranas de PVDF preparadas estão apresentadas na Tabela 9. Para o preparo de todas as membranas, foi utilizada a mesma espessura de filme da solução polimérica. As diferenças de espessura foram ocasionadas pelas variações na cinética e termodinâmica do processo de inversão de fases, utilizando diferentes não-solventes. As membranas MT1 e MT2 apresentaram praticamente a mesma espessura final, já as membranas MT3 apresentaram maior espessura. A diferença na espessura pode estar relacionada com o processo de inversão de fases, resultante do uso de diferentes não-solventes.

Tabela 9 – Espessura das membranas de PVDF

Membrana	Espessura (μm)
MT1	62 ± 5
MT2	66 ± 7
MT3	74 ± 4

4.10 Resistência química

Um importante fator para as condições de uso e de limpeza química das membranas é a determinação de sua resistência química. Os testes realizados com as membranas em faixa de pH de 1 a 14, mostraram que as mesmas são resistentes à ácidos, porém seu uso é limitado em ambientes alcalinos até pH 11, conforme já descrito na literatura [33]. A partir de pH 11 constatou-se uma alteração na cor das membranas. Essa alteração de cor foi mais

acentuada para a membrana MT1. A perda de massa para todas as membranas foi de no máximo 1%, nos diferentes pH.

4.11 Compactação

Os ensaios de compactação, fluxo de água pura e de retenção, foram realizados somente para as membranas MT1 e MT2, pois não foi possível realizar estes testes para a membrana MT3 devido a sua morfologia, com alta porosidade e baixa resistência a pressão. Os ensaios de compactação foram realizados na pressão de 21 bar, para as membranas MT1 e MT2.

Conforme mostrado na Figura 28, a membrana MT1 atingiu fluxo estável em apenas 1 h, já a membrana MT2 atingiu fluxo constante somente após 2,5 h, nos ensaios de compactação.

As membranas MT1 e MT2 apresentaram fator de compactação de 1,13 e 2,24, respectivamente. Logo, pode-se concluir que a membrana MT2 sofreu maior efeito de compactação, ou seja, apresentou maior deformação mecânica, durante a compactação. A maior compactação sofrida pela membrana MT2 reduz a distância entre as paredes dos poros, sendo assim a porosidade dessa membrana sofre uma pequena redução.

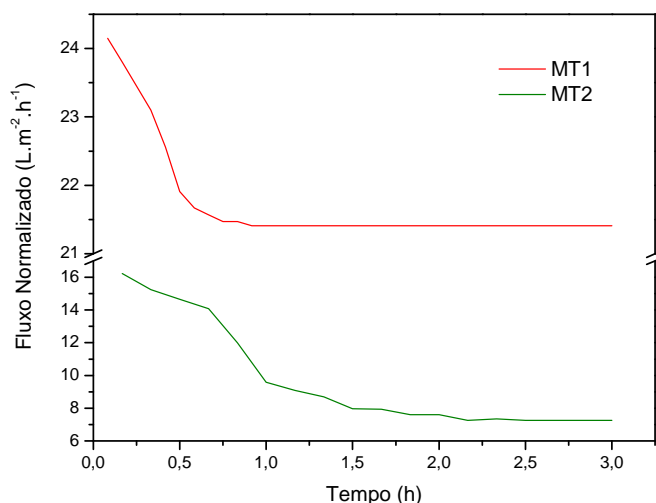


Figura 28 – Comportamento das membranas de PVDF em testes de compactação em pressão de 21 bar

4.12 Fluxo normalizado de água

Para se obter uma quantidade desejada de fluxo de permeado, controlar a temperatura da solução de alimentação é um dos parâmetros críticos que devem ser considerados. Todas as membranas poliméricas apresentam sua própria temperatura de operação máxima. Em geral, essas membranas são consideradas adequadas para a maior parte dos processos de separação que requerem temperaturas de operação não muito altas. Contudo, um bom controle da temperatura de alimentação ainda é necessário para minimizar a troca nas propriedades físicas e químicas das membranas [62]. Estudos feitos por Chen *et al.* [85] concluem que o fluxo de permeado aumenta proporcionalmente com o aumento da temperatura de operação devido a diminuição da viscosidade da água. Daí a importância de ser realizada a normalização do fluxo para uma temperatura específica.

O fluxo normalizado para a temperatura de 25 °C, para as membranas MT1 e MT2, está apresentado na Figura 29. Foi feito o ajuste linear dos resultados, obtendo coeficientes de determinação iguais a 0,996 e 0,999, para as membranas MT1 e MT2, respectivamente. Esses valores mostram que o comportamento das membranas foi linear.

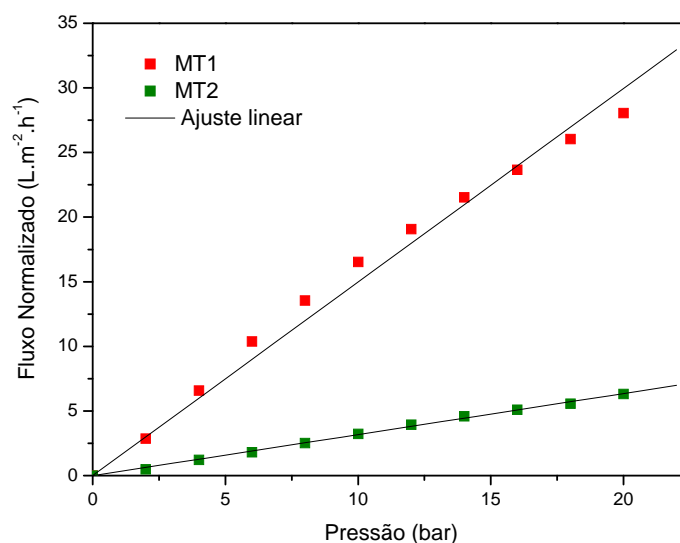


Figura 29 – Fluxo normalizado para as membranas MT1 e MT2 em função da pressão

Embora a camada densa ofereça resistência ao fluxo, uma subcamada de alta porosidade ou a presença de *macrovoids* facilita o transporte através da membrana (diminui a resistência mecânica) [3]. Logo, a morfologia da membrana MT2, com a presença de *macrovoids*, sugeria que esta membrana apresentasse maior fluxo de permeado do que a membrana MT1. Porém o fluxo de permeado foi maior para a membrana MT1 e está diretamente relacionado à maior porosidade e densidade de poros desta membrana. Outro fator que pode ter ocasionado a redução do fluxo de permeado para a membrana MT2 é o efeito da compactação que foi maior para esta membrana.

4.13 Permeabilidade hidráulica (Pm)

A permeabilidade hidráulica das membranas é importante, particularmente para membranas que utilizam gradiente de pressão para o processo de separação. A permeabilidade da membrana é determinada por ensaios de fluxo de água pura, em membrana compactada, sob diferentes pressões transmembrana.

A permeabilidade hidráulica das membranas MT1 e MT2 estão apresentadas na Tabela 10.

Membrana	P_m ($L.m^{-2}.h^{-1}.bar^{-1}$)
MT1	$1,498 \pm 0,029$
MT2	$0,317 \pm 0,003$

A membrana MT1 apresentou maior fluxo de permeado, comparada a membrana MT2. A permeabilidade hidráulica segue a mesma tendência. Com isso, pode-se determinar que a membrana MT2 ofereceu maior resistência ao transporte de água.

4.14 Testes de retenção

Os testes de retenção foram realizados para soluções de NaCl, $CaCl_2$ e $FeCl_3$, com o objetivo de avaliar a eficiência das membranas MT1 e MT2, na retenção de íons mono, di e trivalentes. Estes sais inorgânicos podem se ionizar completamente em água. Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 30.

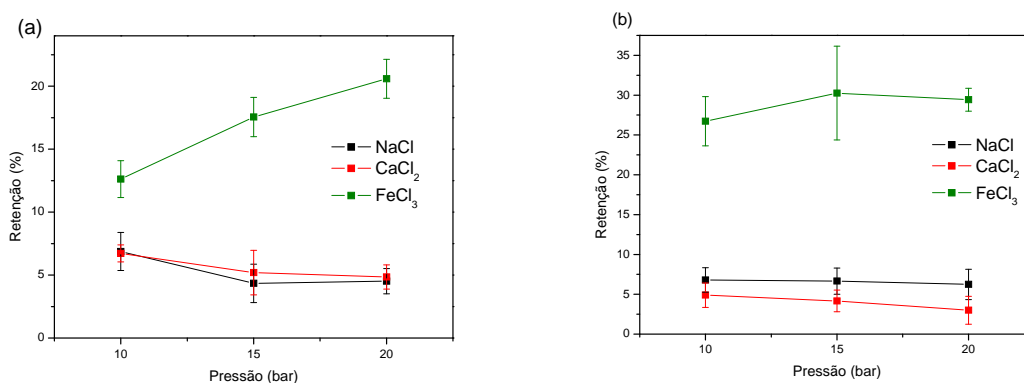


Figura 30 - Eficiência de retenção, das membranas MT1 (a) e MT2 (b), a soluções de NaCl, $CaCl_2$ e $FeCl_3$ em função da pressão

Segundo Lau *et al.* [62] as membranas de nanofiltração apresentam alta retenção de sais multivalentes e a ordem de retenção para sais mono e divalentes, é $CaCl_2 > NaCl$.

Porém, neste estudo, ambas as membranas testadas apresentaram retenção praticamente igual para estes sais, em torno de 5%.

A retenção de sais pelas membranas MT1 e MT2 foi maior para FeCl_3 comparado aos outros sais testados. A eficiência de retenção de FeCl_3 foi maior para a membrana MT2, apresentando valores em torno de 25 a 30 %.

A membrana MT1 apresentou poros ligeiramente menores do que a membrana MT2, porém com densidade de poros e porosidade maiores. A membrana MT2 sofreu maior efeito de compactação o que pode ter ocasionado a redução de sua porosidade, dificultando assim a passagem de água e também de sais por esta membrana, comparado com a membrana MT1.

A eficiência de retenção das membranas é influenciada pelo raio iônico hidratado dos íons envolvidos e também pelo modo de filtração utilizado, conforme descrito a seguir. A Tabela 11 apresenta os raios hidratados dos íons envolvidos nos testes de retenção. A dimensão máxima de uma molécula de água é 0,149 nm [86].

Tabela 11 - Raio hidratado dos íons envolvidos nos testes de retenção

Íon	Raio iônico hidratado (nm)
Cl^-	0,332
Na^+	0,358
Ca^{2+}	0,412
Fe^{3+}	0,457

Fonte: Tansel *et al.* [28]; Ostroski [87]

Tansel *et al.* [28] verificaram a influência do raio iônico hidratado na eficiência de retenção das membranas. Íons como Mg^{2+} e Ca^{2+} (menor raio cristalino) apresentam maior raio hidratado e mantêm a camada de hidratação mais fortemente ligada, portanto esses íons foram removidos por ambos os modos de filtração. Por outro lado, íons como Na^+ e K^+ (maior raio cristalino) apresentam camadas de hidratação mais fracas, logo podem se

separar de sua camada de hidratação durante a sua passagem através de membranas de nanofiltração.

A Figura 31 ilustra o mecanismo de mobilidade de íons através da membrana durante testes de filtração frontal e tangencial. No modo de operação frontal, os íons são submetidos a forças de cisalhamento relativamente maiores, para passar através da membrana, comparado ao modo de operação tangencial, onde o fluxo de íons é paralelo à superfície da membrana, logo a força de cisalhamento é reduzida. Assim, a filtração tangencial resulta em maior retenção de íons com maiores raios hidratados em comparação ao modo de filtração frontal [28].

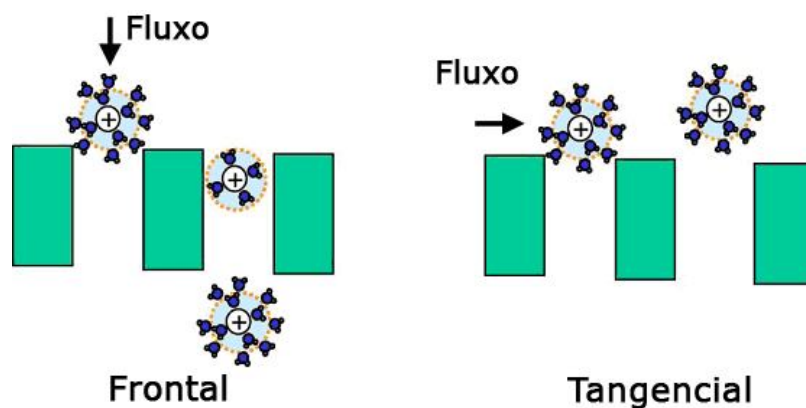


Figura 31 - Transporte de íons em membrana, durante modo de filtração frontal e tangencial

As membranas não apresentaram a eficiência de retenção esperada, dos sais testados, no modo de filtração frontal, porém a eficiência poderia ser maior em ensaios com filtração tangencial.

CONCLUSÕES

Neste trabalho foram estudados os efeitos do uso de diferentes não-solventes na preparação de membranas de PVDF. Foi dada atenção a eficiência das membranas em ensaios de permeabilidade, mas também às características das estruturas obtidas, buscando contribuir para o conhecimento do efeito do não-solvente na estrutura das membranas de PVDF.

Pelo uso de diferentes não-solventes como água destilada, solução de dodecil sulfato de sódio e etanol/água, foi possível obter membranas com morfologias assimétrica, assimétrica com a presença de *macrovoids* e simétrica, respectivamente. O objetivo de preparar membranas de nanofiltração foi alcançado, mediante o uso de água e solução de dodecil sulfato de sódio como não-solventes, já que apresentaram poros em torno de 1-2 nm. A membrana preparada com etanol/água como não-solvente não apresentou morfologia e resistência para aplicação em sistemas de nanofiltração, porém sugere-se a aplicação desta, como suporte poroso para a confecção de membranas compósitas ou como material autolimpante, desde que seja efetuado tratamento químico de superfície que eleve sua hidrofobicidade para níveis de superhidrofobicidade.

As fases cristalinas α e β estavam presentes tanto no PVDF como nas membranas preparadas. Análises termogravimétricas em atmosfera inerte apresentaram massa residual em torno de 20-30%, ocasionada possivelmente pela presença de material carbonáceo. Porém essa massa residual não esteve presente quando a análise se processou em atmosfera oxidante.

O uso dos diferentes não-solventes ocasionou alterações na cristalinidade aparente das membranas, a qual foi avaliada por análises de DSC e DRX. Pela análise de DSC a cristalinidade aparente apresentou grandes variações que ocorrem principalmente devido às diferentes taxas de precipitação do polímero, ocasionadas pelo uso dos diferentes não-

solventes. A cristalinidade aparente, avaliada por análise de DRX, apresentou pequenas variações, mostrando valores em torno de 47% para o polímero e para as membranas.

Os diferentes banhos de coagulação também ocasionaram alterações na composição química da superfície das membranas. Essas alterações, juntamente com a textura da superfície, modificaram a hidrofobicidade das membranas, sendo as membranas MT1 e MT2 hidrofílicas e a membrana MT3 hidrofóbica. As membranas hidrofílicas apresentam a vantagem de serem menos propensas ao fenômeno de *fouling*.

Os ensaios de permeação, realizados para as membranas MT1 e MT2, mostraram maior resistência à permeação da membrana MT2. A membrana MT1 apresentou maior fluxo de permeado, relacionado à sua maior porosidade e densidade de poros.

Ambas as membranas MT1 e MT2 apresentaram poros nanométricos (em torno de 1-2 nm) e foram classificadas como membranas de nanofiltração. Essas membranas apresentaram maior eficiência para a retenção de íons trivalentes, porém os valores encontrados ainda são baixos. Melhores resultados possivelmente seriam obtidos em modo de filtração tangencial.

As membranas de PVDF, desenvolvidas neste trabalho podem contribuir para a valorização de subprodutos oriundo dos processos de separação, bem como para a produção de água com menores teores de sais, apresentando vantagens no ponto de vista econômico e ambiental.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Preparar membranas por inversão de fases em banho com diferentes concentrações de SDS para posterior avaliação das modificações na morfologia e na retenção de sais.

Realizar ensaios de permeação e retenção salina em modo de filtração tangencial para comprovar a possível maior eficiência de retenção.

Realizar refinamentos de Rietveld aos resultados obtidos por DRX com a utilização de *softwares* específicos, como o *Fullproof*, para avaliação das modificações moleculares e quantificação das fases cristalinas do PVDF.

BIBLIOGRAFIA

- [1] BASSETTI, F. J. **Preparação, caracterização e aplicação de membranas poliméricas microporosas assimétricas**. 2002. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Universidade Estadual de Campinas, Campinas.
- [2] HABERT, A. C.; BORGES, C. P.; NOBREGA, R. **Processos de separação com membranas**. Rio de Janeiro: E-papers, 2006.
- [3] MULDER, M. **Basic principles of membrane technology**. 2.ed. Dordrecht, NL: Klumer Academic Publishers, 1996. ISBN: 0792342488.
- [4] MIERZWA, J. C. **O uso racional e o reúso como ferramentas para o gerenciamento de águas e efluentes na indústria** – Estudo de caso da Kodak Brasileira. 2002. Tese (Doutorado em Engenharia). Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo.
- [5] METCALF & EDDY. **Wastewater engineering: treatment and reuse**. 4.ed. New York: McGraw-Hill, 2003.
- [6] HESPANHOL, I.; GONÇALVES, O. M. (Coord.). **Conservação e reúso de água: Manual de Orientações para o Setor Industrial**. São Paulo, v. 1, 2004.
- [7] BRASIL. Portaria do Ministério da Saúde n.º 518, de 25 de março de 2004 – Controle e Vigilância da Qualidade da Água para Consumo Humano e seu Padrão de Potabilidade. **Diário Oficial [da] União**, Brasília, DF, 26 mar. 2004. Seção 1, p. 266.
- [8] MANCUSO, P. C. S.; SANTOS, H. F. (Ed.). **Reúso de água**. Barueri, SP: Manole, 2003. 576 p. ISBN 85-204-1450-8.
- [9] ALVES, T. L. **Estudo da formação de incrustações inorgânicas em membranas de nanofiltração utilizadas em processos de dessulfatação**. 2006. Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais e Metalurgia). Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.
- [10] MICHAEL, A. S. Membranes, membrane process, and their applications: Needs, Unsolved problems and Challenges of the 1990's. **Desalination**. Vol 77, p. 5-34, 1990.
- [11] HAMZA, A.; PHAM, V.A.; MATSUURA, T.; SANTERRE, J. P. Development of membranes with low surface energy to reduce the fouling in ultrafiltration applications. **Journal of Membrane Science**. Vol 131, p. 217-227, 1997.
- [12] PETRUS, J. C. C. **Preparação, modificação e caracterização de membranas assimétricas para clarificação de suco de frutas**. 1997. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos). Universidade Estadual de Campinas, Campinas.
- [13] MIERZWA, J. C.; HESPANHOL, I. **Água na indústria: uso racional e reúso**. São Paulo: Oficina de Textos, 2005. 143 p. ISBN 85-86238-41-4.
- [14] LOEB, S.; SOURIRAJAN S. Seawater demineralization by means of a semi-permeable membrane. **UCLA Department of Engineering report**. Vol 60, p. 60, 1960.

- [15] JULIANO, L. N. **Preparação, caracterização e utilização de membranas poliméricas no reuso de água da indústria têxtil**. 2004. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.
- [16] LEE, D. N.; MERSON, L. Chemical treatments of cottage cheese whey to reduce fouling of ultrafiltration membranes. **Journal of Food Science**. Vol 41, p. 778-786, 1976.
- [17] LAWRENCE, N. D.; HICKEY, M. W.; IYER, M. Storage of ultrafiltration membranes: effect of various chemicals on performance. **The Australian Journal of Dairy Technology**. Vol 52, p. 63-64, 1997.
- [18] NYSTRÖM, M.; KAIPIA, L.; LUQUE, S. Fouling and retention of nanofiltration membranes. **Journal of Membrane Science**, Vol 98, p. 249-262, 1995.
- [19] CHERYAN, M. **Ultrafiltration Handbook**. Pennsylvania: Technomic Publishing Company, 1986.
- [20] LAGE, L. E. C.; HABERT, A. C.; NOBREGA, R. **Fibras ocas de polietersulfona para ultrafiltração**. São Paulo: 2º Congresso Brasileiro de Polímeros, p. 461-466, 1993.
- [21] SMOLDERS, C. A.; REUVERS, A. J.; BOOM, R. M.; WIENK, I. M. Microstructures in phase-inversion membranes. Part 1. Formation of macrovoids. **Journal of Membrane Science**. Vol 73, p. 259-275, 1992.
- [22] WANG, X.; ZHANG, L.; SUN, D.; AN, Q.; CHEN, H. Formation mechanism and crystallization of poly(vinylidene fluoride) membrane via immersion precipitation method. **Desalination**. Vol 236, p. 170-178, 2009.
- [23] ZHANG, M.; ZHANG, A.; ZHU, B.; DU, C.; XU, Y. Polymorphism in porous poly(vinylidene fluoride) membranes formed via immersion precipitation process. **Journal of Membrane Science**. Vol 319, p. 169-175, 2008.
- [24] GREGORIO JR., R.; BORGES, D. S. Effect of crystallization rate on the formation of the polymorphs of solution cast poly(vinylidene fluoride). **Polymer**. Vol 49, p. 4009-4016, 2008.
- [25] BUONOMENNA, M. G.; LOPEZ, L. C.; FAVIA, P.; D'AGOSTINO, R.; GORDANO, A.; DRIOLI, E. New PVDF membranes: The effect of plasma surface modification on retention in nanofiltration of aqueous solution containing organic compounds. **Water Research**. Vol 41, p. 4309-4316, 2007.
- [26] BOTTINO, A.; CAPANNELLI, G.; PETIT-BON, P.; CAO, N.; PEGORARO, M.; ZOIA, G. Pore Size and Pore-Size Distribution in Microfiltration Membrane. **Separation Science and Technology**. Vol 26, p. 1315-1327, 1991.
- [27] CHERYAN, M. **Ultrafiltration and microfiltration handbook**. Second edition. New York: CRC press, 1998.
- [28] TANSEL B.; SAGER, J.; RECTOR T.; GARLAND J.; STRAYER R. F.; LEVINE L.; ROBERTS M.; HUMMERICK M.; BAUER J. Significance of hydrated radius and

hydration shells on ionic permeability during nanofiltration in dead end and cross flow modes. **Separation and purification technology**. Vol 51, p. 40-47, 2006.

[29] KOSUTIC, K. NOVAK, I.; SIPOS, L.; KUNST, B. Removal of sulfates and other inorganics from potable water by nanofiltration membranes of characterized porosity. **Separation and Purification Technology**. Vol 37, p. 177-185, 2004.

[30] SCHÄFER, A. I.; FANE, A. G.; WAITE, T. D. **Nanofiltration: principles and applications**. Oxford: Elsevier, 2005.

[31] YAROSHCHUK, A. E. Rejection of single salts versus transmembrane volume flow in RO/NF: thermodynamic properties, model constant coefficients, and its modification. **Journal of Membrane Science**. Vol 198, p. 285-297, 2002.

[32] CHANG, Y.; SHILH, Y.; RUAAN, R.; HIGUCHI, A.; CHEN, W.; LAI, J. Preparation of poly(vinylidene fluoride) microfiltration membrane with uniform surface-copolymerized poly(ethylene glycol) methacrylate and improvement of blood compatibility. **Journal of Membrane Science**. Vol 309, p. 165-174, 2008.

[33] MARK, J.E. **Polymer Data Handbook**. New York: Oxford University Press, 1999.

[34] TOMASZEWSKA, M. Preparation and properties of flat-sheet membranes from poly(vinylidene fluoride) for membrane distillation. **Desalination**. Vol 104, p. 1-11, 1996.

[35] STENGAARD, F. F. Characteristics and performance of new types of ultrafiltration membranes with chemically modified surfaces. **Desalination**. Vol 70, p. 207-224, 1988.

[36] BOTTINO, A.; CAPANNELLI, G.; MONTICELLI, O.; PIAGGIO, P. Poly(vinylidene fluoride) with improved functionalization for membrane production. **Journal of Membrane Science**. Vol 166, p. 23-29, 2000.

[37] NALWA, H. S. **Ferroelectric Polymers: Chemistry, Physics and Applications**. New York: Marcel Dekker, 1995.

[38] COSTA, L. M. M.; BRETAS, R. E. S.; FILHO, R. G. Caracterização de filmes de PVDF- β obtidos por diferentes técnicas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**. Vol 19, n.3, p. 183-189, 2009.

[39] LOVINGER, A. J. Poly(vinylidene fluoride). In: BASSET, D. C. (Ed.) **Development in Crystalline Polymers**. London: Applied Science Publishers, 1982.

[40] SILVA, R. L. **Influência do substrato e do solvente na cristalização do poli(fluoreto de vinilideno)**. 1992. Dissertação (Mestrado em Macromoléculas). Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

[41] WANG, T. T.; HERBERT, J. M.; GLASS, A. M. **The Applications of Ferroelectric Polymers**. Glasgow, New York: Blakie: Chapman and Hall, 1988.

[42] BROADHURST, M. G.; DAVIS, G. T.; MCKINNEY, J. E. Piezoelectricity and pyroelectricity in polyvinylidene fluoride – a model. **Journal of Applied Physics**. Vol 49, p. 4992-4997, 1978.

- [43] BACHMAN, M. A.; LANDO, J. B. A reexamination of the crystal structure of phase II of poly(vinylidene fluoride). **Macromolecules**. Vol 14, p. 40-46, 1981.
- [44] HASEGAWA, R.; TAKAHASHI, Y.; CHATANI, Y.; TADOKORO, H. Crystal structures of three crystalline forms of poly(vinylidene fluoride). **Polymer Journal**. Vol 3, p. 600-610, 1971.
- [45] GAL'PERIN, Y. L.; STROGALIN, Y. V.; MLENIK, M. P. Crystal structure of polyvinylidene fluoride. **Polymer Science U.S.S.R.** Vol 7, p. 1031-1039, 1965.
- [46] MATSUSHIGE, K.; TAKEMURA, T. Melting point of oriented poly(vinylidene fluoride) form-i crystal under tensile stress. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**. Vol 18, p. 1665-1669, 1980.
- [47] HSU, T. C.; GEIL, P. H. Deformation and transformation mechanisms of poly(vinylidene fluoride) (PVF₂). **Journal of Materials Science**. Vol 24, p. 1219-1232, 1989.
- [48] MILLER, R. L.; RAISONI, J. Single crystals of poly(vinylidene fluoride). **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**. Vol 14, p. 2325-2326, 1976.
- [49] TAKAHASHI, Y.; TADOKORO, H. Crystal structure of form III of poly(vinylidene fluoride). **Macromolecules**. Vol 13, p. 1317-1318, 1980.
- [50] NAEGELE, D.; YOON, D. Y.; BROADHURST, M. G. Formation of a new crystal form (α_p) of poly(vinylidene fluoride) under electric field. **Macromolecules**. Vol 11, p. 1297-1298, 1978.
- [51] BACHMANN, M.; GORDON, W. L.; WEINHOLD, S.; LANDO, J. B. The crystal structure of phase IV of poly(vinylidene fluoride). **Journal of Applied Physics**. Vol 51, p. 5095-5099, 1980.
- [52] GREGORIO JR., R.; CESTARI, M. Effect of crystallization on the crystalline phase content and morphology of poly(vinylidene fluoride). **Journal Polymer Science: Part B: Polymer Physics**. Vol 32, p. 859-870, 1994.
- [53] GREGORIO JR., R. CAPITÃO, R.C. Morphology and phase transition of high melt temperature crystallized poly(vinylidene fluoride). **Journal of Materials Science**. Vol 35, 299-306 (2000).
- [54] GUNNEY, H. Y. Elastic properties and mechanical relaxation behaviors of PVDF (poly(vinylidene fluoride)) at temperatures between -20 and 100°C and at 2 MHz ultrasonic frequency. **Journal Polymer Science: Part B: Polymer Physics**. Vol 43, p. 2862-2873, 2005.
- [55] SAKIEWICZ, P. Steady-state process and time-dependent effects in non-isothermal crystallization of poly(vinylidene fluoride). **Polymer**. Vol 40, p. 1433-1440, 1999.
- [56] HOURSTON, D. J.; HUGHES, I. D. Poly(vinylidene fluoride)-poly(methyl methacrylate) blends. **Polymer**. Vol 18, p. 1175-1178, 1977.

- [57] PAUL, D. R.; ALTAMIRANO, J. O. Properties of compatible blends of poly(vinylidene fluoride) and poly(methyl metacrylate). **Advances in Chemistry**. Vol 142, p. 371-385, 1975.
- [58] EL MOHAJIR, B-E.; HEYMANS, N. Changes in structural and mechanical behaviour of PVDF with processing and thermomechanical treatments. 1. Change in structure. **Polymer**. Vol 42, p. 5661-5667, 2001.
- [59] RAJABZADEH, S.; MARUYAMA, T.; OHMUKAI, Y.; SOTANI, T.; MATSUYAMA, H. Preparation of PVDF/PMMA blend hollow fiber membrane via thermally induced phase separation (TIPS) method. **Separation and Purification Technology**. Vol 66, p. 76-83, 2009.
- [60] MACHADO, G.; DENARDIN, E. L. G.; KINAST, E. J.; GONÇALVES, M. C.; DE LUCA, M. A.; TEIXEIRA, S. R.; SAMIOS, D. Crystalline properties and morphological changes in plastically deformed isotactic polypropylene evaluated by X-ray diffraction and transmission electron microscopy. **European Polymer Journal**. Vol 41, p. 129-138, 2005.
- [61] CHAKRABARTY, B.; GHOSHAL, A.K.; PURKAIT, M.K. Effect of molecular weight of PEG on membrane morphology and transport properties. **Journal of Membrane Science**. Vol 309, p. 209-221, 2008.
- [62] LAU, W-J.; ISMAIL, A. F. Polymeric nanofiltration membranes for textile dye wastewater treatment: preparation, performance evaluation, transport modeling, and fouling control – a review. **Desalination**. Vol 245, p. 321-348, 2009.
- [63] CANEVAROLO JR., S. V. **Técnicas de caracterização de polímeros**. São Paulo: Artliber, 2004. ISBN: 8588098199.
- [64] LUCAS, E. F.; SOARES, B. G.; MONTEIRO, E. **Caracterização de Polímeros: Determinação de Peso Molecular e Análise Térmica**. Rio de Janeiro: E-papers, 2001. ISBN 85-87922-25-4.
- [65] BORMASHENKO, Y.; POGREB, R.; STANEVSKY, O.; BORMASHENKO, E. Vibrational spectrum of PVDF and its interpretation. **Polymer Testing**. Vol 23, p. 791-796, 2004.
- [66] LEE, W. K.; HA, C. S. Miscibility and surface crystal morphology of blends containing poly(vinylidene fluoride) by atomic force microscopy. **Polymer**. Vol 39, p. 7131–7134, 1998.
- [67] ELASHMAWI, I. S.; ELSHESHTAWI, N. A.; ABDELKADER, H. I; HAKEEM, N. A. Spectroscopic and thermal investigations of poly(vinylidene fluoride) films composites with LaNi₃Co₂. **Crystalline Research Technology**. Vol 42, p. 157-163, 2007.
- [68] GREGORIO JR., R. Determination of the α , β , and γ crystalline phases of poly(vinylidene fluoride) films prepared at different conditions. **Journal of Applied Polymer Science**. Vol 100, p. 3272-3279, 2006.
- [69] LI, Q.; XU, Z-L.; LIU, M. Preparation and characterization of PVDF microporous membrane with highly hydrophobic surface. **Polymers Advanced Technologies**. 2009. DOI: 10.1002/pat.1549.

- [70] KUO, C. Y.; LIN, H. N.; TSAI, H. A.; WANG, D. M.; LAI, J. Y. Fabrication of a high hydrophobic PVDF membrane via nonsolvent induced phase separation. **Desalination**. Vol 233, p. 40-47, 2008.
- [71] JCPDS database entry No. 38-1638.
- [72] JCPDS database entry No. 42-1649.
- [73] JCPDS database entry No. 42-1650.
- [74] JCPDS database entry No. 42-1651.
- [75] FANCIO, E. **Aplicação do método de Rietveld para análise quantitativa de fases dos polimorfos da zircônia por difração de raios X**. 1999. Dissertação (Mestrado em Ciências). Instituto de pesquisas energéticas e nucleares - USP, São Paulo.
- [76] LIMA, M. F. S.; VASCONCELLOS, M. A. Z.; SAMIOS, D. Crystallinity Changes in Plastically Deformed Isotactic Polypropylene Evaluated by X-Ray Diffraction and Differential Scanning Calorimetry Methods. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**. Vol 40, p. 896–903, 2002.
- [77] FURMIDGE, C. G. L. J. The sliding of liquid drops on solid surfaces and a theory for spray retention. **Journal of Colloid Science**. Vol 17, p. 309-324, 1962.
- [78] ROACH, P.; SHIRTCLIFFE, N. J.; NEWTON, M. I. Progress in superhydrophobic surface development. **Soft Matter**. Vol 4, p. 224-240, 2008.
- [79] LI, X. M.; REINHOUDT, D.; CREGO-CALAMA, M. A review on the recent progress in the preparation of superhydrophobic surfaces. **Chemical Society Reviews**. Vol 36, p. 1350-1368, 2007.
- [80] NISHINO, T.; MEGURO, M.; NAKAMAE, K.; MATSUSHIA, M.; UEDA, Y. The Lowest Surface Free Energy Based on -CF₃ Alignment. **Langmuir**, 15, 4321-4323, 1999.
- [81] ZHU, L-P.; YU, J-Z.; XU, Y-Y.; XI, Z-Y.; ZHU, B-K. Surface modification of PVDF porous membranes via poly(DOPA) coating and heparin immobilization. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**. Vol 69, p. 152-155, 2009.
- [82] LIN, D. J.; CHANG, H. H.; CHEN, T. C.; LEE, Y. C.; CHENG, L. P. Formation of porous poly(vinylidene fluoride) membranes with symmetric or asymmetric morphology by immersion precipitation in the water/TEP/PVDF system. **European Polymer Journal**. Vol 42, p. 1581-1594, 2006.
- [83] ALSARI, A. M.; KHULBE, K. C.; MATSUURA, T. The effect of sodium dodecyl sulfate solutions as gelation media on the formation of PES membranes. **Journal of Membrane Science**. Vol 188, p. 279-293, 2001.
- [84] PEINADOR, R. I.; CALVO, J. I.; PRADANOS, P.; PALACIO, L.; HERNANDEZ, A. Characterisation of polymeric UF membranes by liquid-liquid displacement porosimetry. **Journal of Membrane Science**. Vol 348, p. 238-244, 2010.

[85] CHEN, G.; CHAI, X.; YUE, P.L.; MI, Y. Treatment of textile desizing wastewater by pilot scale nanofiltration membrane separation. **Journal of Membrane Science**. Vol 127, p. 93-99, 1997.

[86] TARLETON, E. S.; ROBINSON, J. P.; LOW, J. S. Nanofiltration: A technology for selective solute removal from fuels and solvents. **Chemical Engineering Research and Design**, 2008, doi:10.1016/j.cherd.2008.09.006.

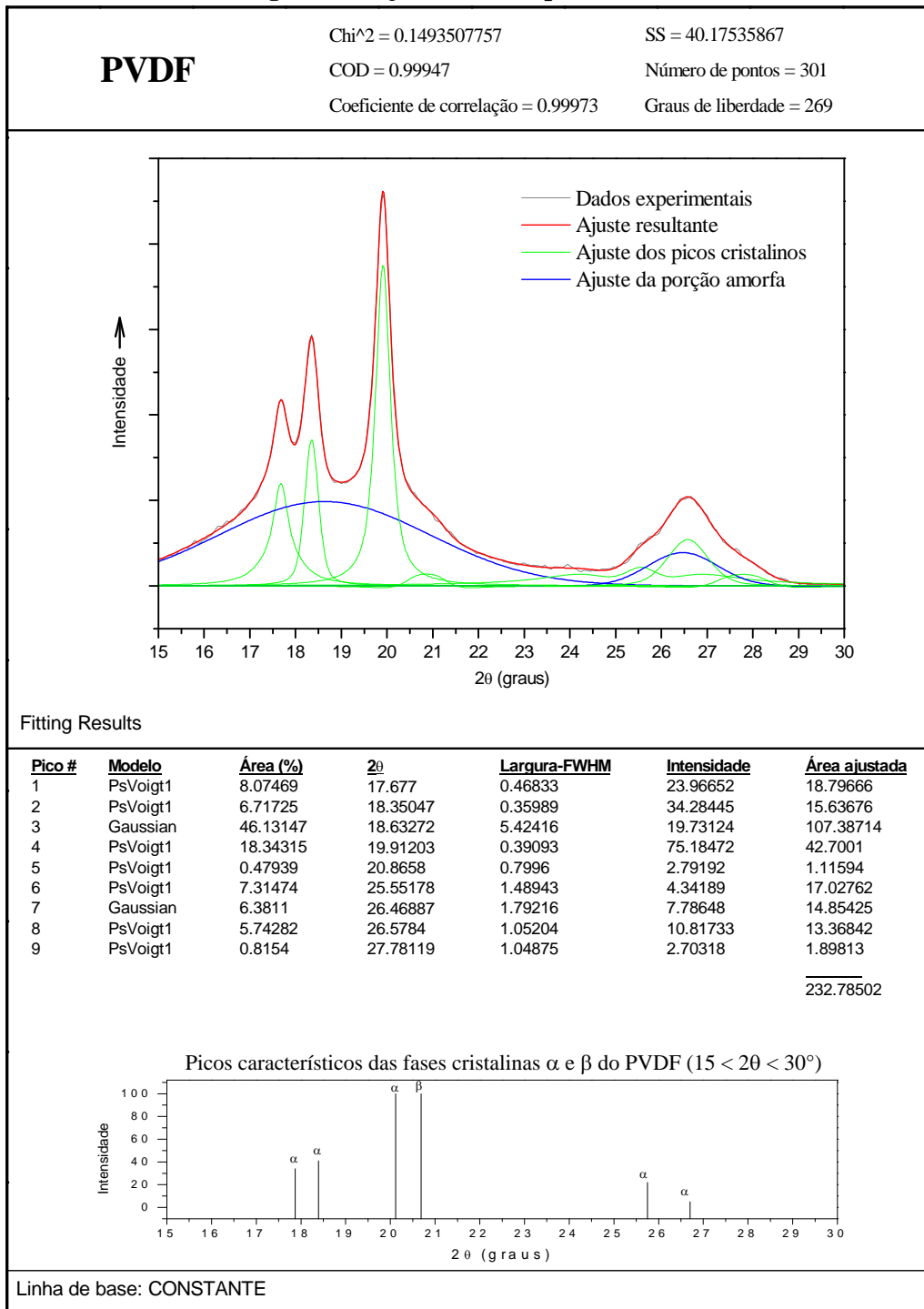
[87] OSTROSKI, I. C.; BARROS, M. A. S. D.; SILVA, E. A. ; DANTAS, J. H.; ARROYO, P. A.; LIMA, O. C. M. A comparative study for the ion exchange of Fe(III) and Zn(II) on zeolite NaY. **Journal of Hazardous Materials**. Vol. 161, p. 1404-1412, 2009.

ANEXOS

ANEXO I

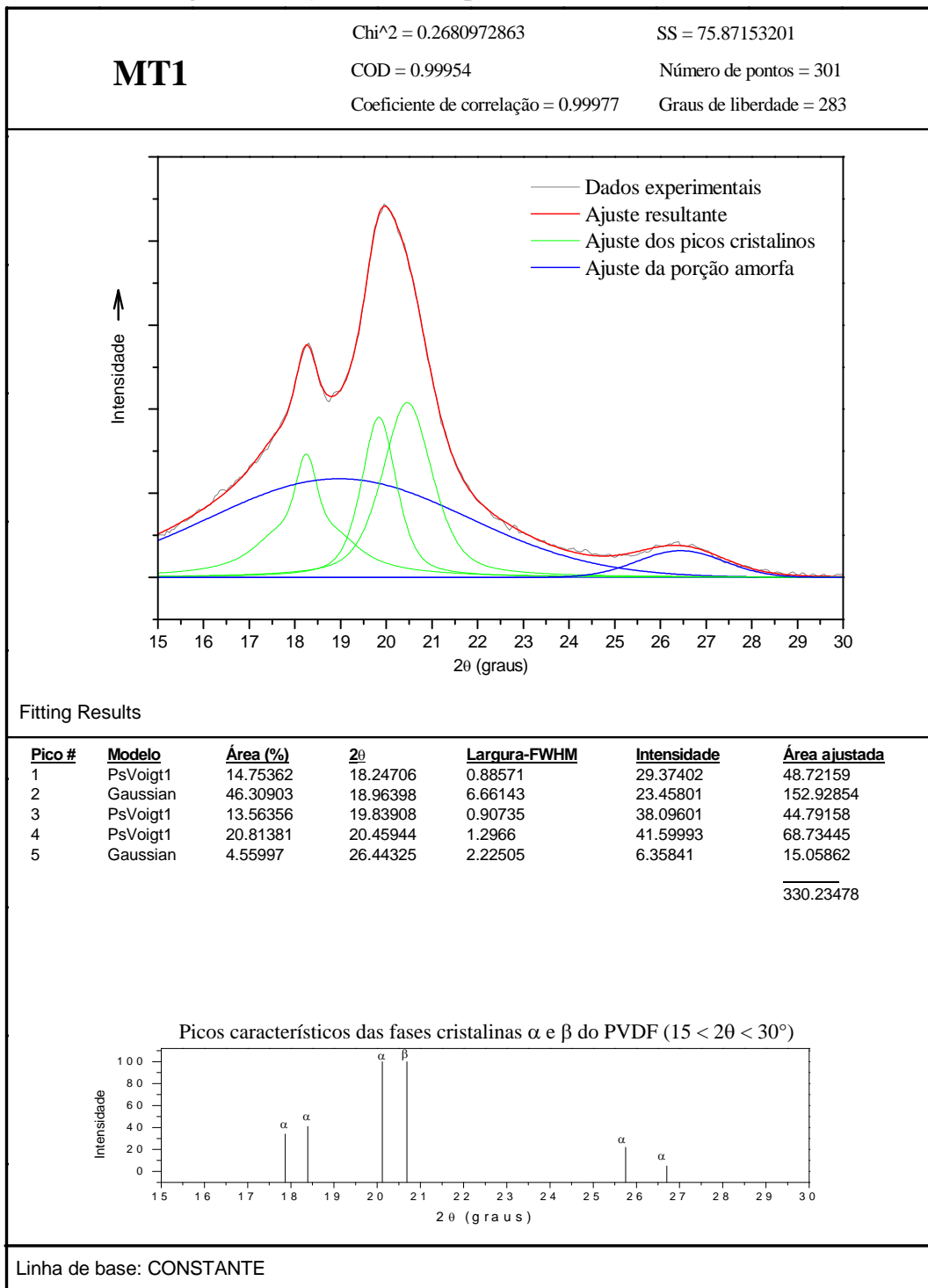
Ajuste de modelos matemáticos aos dados experimentais de DRX

Anexo Ia
Figura Ia - Ajuste de DRX para o PVDF

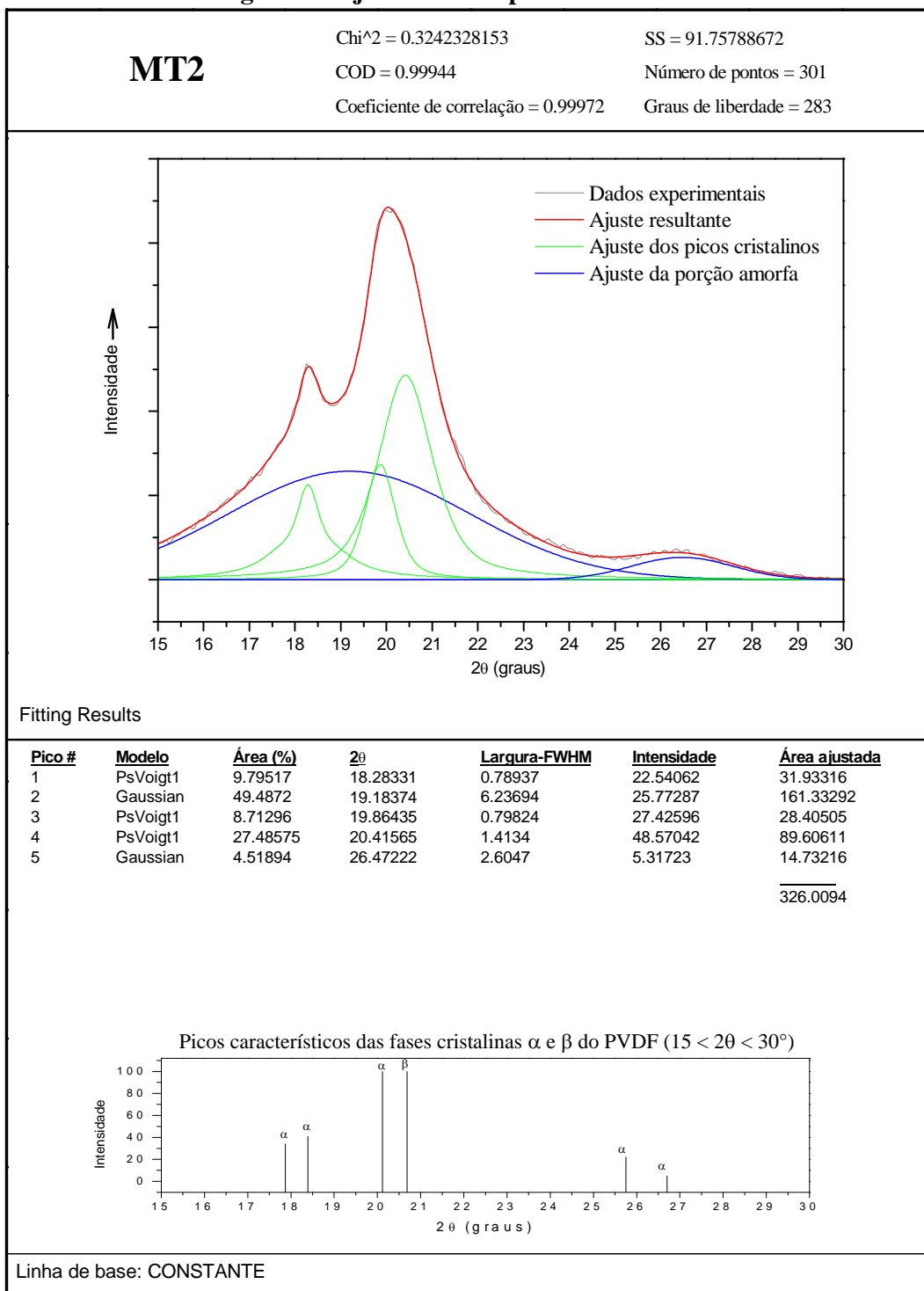


Anexo Ib

Figura Ib - Ajuste de DRX para a membrana MT1



Anexo Ic
Figura Ic- Ajuste de DRX para a membrana MT2



Anexo Id

Figura Id - Ajuste de DRX para a membrana MT3

MT3

Chi² = 0.198245999

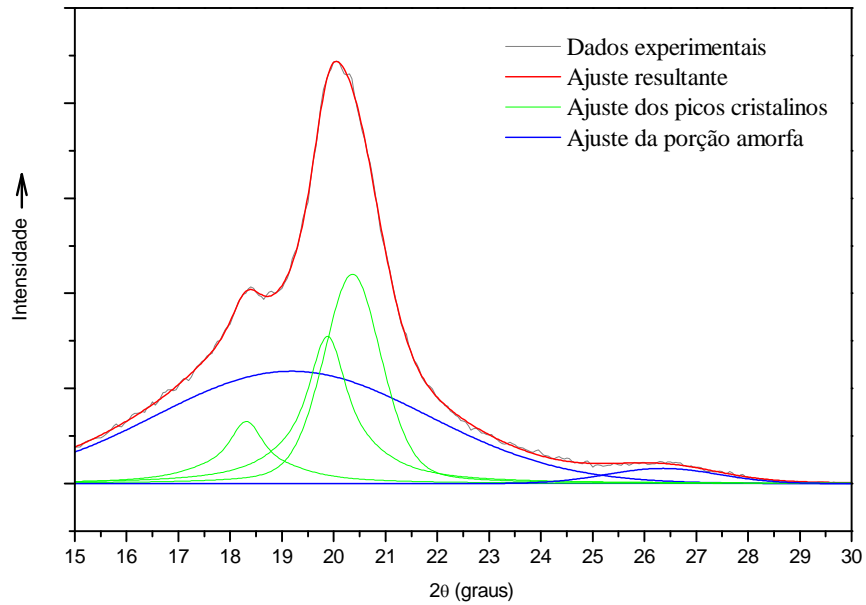
SS = 56.10361796

COD = 0.99965

Número de pontos = 301

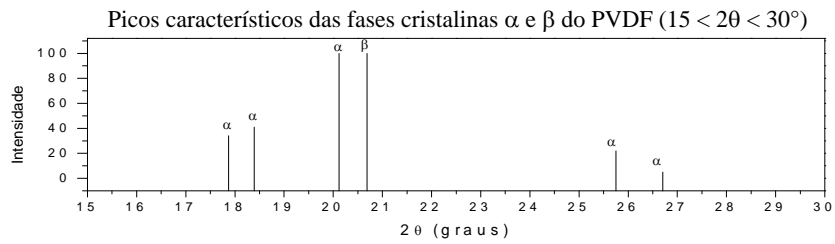
Coefficiente de correlação = 0.99982

Graus de liberdade = 283



Fitting Results

Pico #	Modelo	Área (%)	2θ	Largura-FWHM	Intensidade	Área ajustada
1	PsVoigt1	7.33518	18.31149	0.99763	13.06566	21.83972
2	Gaussian	49.31552	19.18594	6.18231	23.62151	146.83166
3	PsVoigt1	17.20923	19.87885	1.02933	30.97293	51.23864
4	PsVoigt1	23.24711	20.36158	1.32575	44.03261	69.21578
5	Gaussian	2.89296	26.35453	2.53404	3.19437	8.61347
						297.73927



Linha de base: CONSTANTE