



UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL

PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA

COORDENADORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM MATERIAIS

**CARACTERIZAÇÃO DE MEMBRANAS DE
POLIAMIDA 66 PREPARADAS PELO MÉTODO
DE INVERSÃO DE FASES**

PATRÍCIA POLETTO

Caxias do Sul

2010

PATRÍCIA POLETTO

**CARACTERIZAÇÃO DE MEMBRANAS DE POLIAMIDA 66
PREPARADAS PELO MÉTODO DE INVERSÃO DE FASES**

**Dissertação apresentada ao Programa de
Mestrado em Materiais da Universidade de
Caxias do Sul, visando à obtenção do grau de
Mestre em Ciência e Engenharia de
Materiais.**

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Mára Zeni Andrade

**Co-orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Venina dos
Santos**

Caxias do Sul

2010

“CARACTERIZAÇÃO DE MEMBRANAS DE POLIAMIDA 66 PREPARADAS PELO MÉTODO DE INVERSÃO DE FASES”

Patrícia Poletto

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 Ciência e Engenharia de Materiais, Área de Concentração: Membranas Poliméricas.

Caxias do Sul, 29 de Abril de 2010.

Banca Examinadora:

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

Prof^a. Dr^a. Venina dos Santos (Co-orientadora)
Universidade de Caxias do Sul

Prof^a Dr^a. Rosana Nascimento Assunção
Universidade Federal de Uberlândia

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

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

Prof^a. Dr^a. Ana Coulon Grisa
Universidade de Caxias do Sul

TRABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSOS

CBECIMAT 2008

18º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência de Materiais
Porto de Galinhas, PE, Brasil. 24 a 28 de Novembro de 2008.

Título: Síntese e caracterização de membranas de poliamida 66 com adição de polivinilpirrolidona

Autores: Joicelei Duarte, Tatiana Pacheco Soares, Patrícia Poletto, Mára Zeni

SIMPAM 2009

I Simpósio de Processo de Separação com Membranas
Rio de Janeiro, RJ, Brasil. 20 a 24 de Julho de 2009.

Título: Caracterização de membranas de poliamida 66 suportadas em poliéster obtidas pelo método de inversão de fases

Autores: Patrícia Poletto, Mônica Thürmer, Joicelei Duarte, Mára Zeni.

EUROMEMBRANE 2009

Montpellier, França. 6 a 10 de Setembro de 2009.

Título: Structural analysis of polyamide 66 membranes prepared by phase inversion in a water/chloridric acid/polyamide 66 ternary system

Autores: Mara Zeni, Joicelei Duarte, Patrícia Poletto.

TRABALHO ACEITO PARA PUBLICAÇÃO

REVISTA: DESALINATION AND WATER TREATMENT

Título: Polyamide 66 membranes with PVP addition prepared by phase inversion

Autores: Patrícia Poletto, Joicelei Duarte, Mônica B. Thürmer, Mára Zeni

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela vida.

Aos meus pais, por toda dedicação na minha formação, à minha irmã pelo incentivo e ao meu esposo Paulo André, pelo apoio incondicional.

À minha orientadora Prof^a Mára Zeni Andrade pela oportunidade e confiança para a realização deste trabalho e por toda a contribuição na sua construção.

À minha co-orientadora Prof^a Venina dos Santos, por todo o apoio durante o desenvolvimento e conclusão do trabalho.

À HidroFiltros do Brasil pelo apoio técnico e pela bolsa concedida.

À colega e amiga Jocelei Duarte por todo o apoio e divisão de conhecimentos durante a realização do trabalho.

À colega Mônica Beatriz Thürmer pelas horas de estudo e discussão de artigos, e claro, pela amizade que construímos.

Aos colegas e amigos Jalma Klein e Tiago dos Santos que mudaram e alegraram o ritmo do laboratório.

Ao bolsista Matias S. Lunkes pelo auxílio na realização dos experimentos para conclusão do trabalho.

À Carla Meireles (Universidade Federal de Uberlândia), pelas análises realizadas e pela cooperação no trabalho.

A todos os bolsistas do Laboratório de Pesquisa em Química de Materiais, as técnicas do Laboratório de Química e ao Programa de Pós Graduação em Materiais da UCS.

Agradeço a todos que ajudaram, incentivaram e torceram pela conclusão deste trabalho.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	viii
LISTA DE TABELAS.....	x
LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS.....	xi
RESUMO	xiii
ABSTRACT	xiv
INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVOS	3
2.1 Objetivo Geral	3
2.1 Objetivos Específicos	3
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1 Processos de separação por membranas.....	4
3.2 Membranas de Separação.....	7
3.3 Técnicas de Preparação de Membranas	9
3.3.1 Processo de separação de fases ou inversão de fases	10
3.3.1.1 Mecanismos de formação das estruturas das membranas.....	14
3.4 Morfologia das Membranas	15
3.4.1 Tipos de poros	16
3.4.2 Parâmetros que afetam a morfologia e propriedades de transporte das membranas...	17
3.5 Poliamida 66.....	19
3.5.1 Membranas de Poliamida 66	20
3.5.2 Membrana Comercial de Poliamida.....	21
3.6 Técnicas para caracterização de membranas.....	22
3.6.1 Microscopia eletrônica de varredura	22
3.6.2 Permeabilidade	22
3.6.2.1 Compactação	23
3.6.2.2 Retenção.....	23
3.6.3 Tamanho de poro e porosidade.....	24
3.7 Caracterização de membranas densas	26
3.8 Processo de Ultrafiltração	26
3.9 Processo de Osmose Inversa	28

4. MATERIAIS E MÉTODOS	31
4.1 Materiais	31
4.1.1 Materiais utilizados na preparação da membrana	31
4.2 Métodos.....	32
4.2.1 Preparação das membranas.....	32
4.2.1.1 Preparação das membranas não-suportadas (filmes)	32
4.2.1.2 Preparação das membranas suportadas	34
4.2.2 Métodos de caracterização das membranas.....	34
4.2.2.1 Análise de espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR).....	34
4.2.2.2 Análise Térmica	35
4.2.2.3 Quantidade de água absorvida e porosidade total da membrana	35
4.2.2.4 Medidas de tamanho de poro.....	36
4.2.2.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	37
4.2.2.6 Medidas de Fluxo de vapor de água	37
4.2.2.7 Compactação das membranas	38
4.2.2.8 Fluxo e retenção de solução salina	39
4.2.2.9 Retenção de proteínas	40
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	42
5.1 Efeito do ácido fórmico e do ácido clorídrico como solvente para a PA 66	42
5.1.2 Análise térmica - DSC	43
5.1.3 Escolha do suporte em função do solvente utilizado	45
5.2 Morfologia das membranas.....	46
5.2.1 Análise morfológica da superfície dos filmes.....	46
5.2.1.2 Influência da temperatura do banho de coagulação na morfologia	47
5.2.1.3 Efeito dos solventes utilizados para a PA 66 na morfologia dos filmes	49
5.2.2 Morfologia das membranas suportadas	50
5.3 Porosidade e medidas de tamanho de poro	52
5.3.1 Absorção de água e Porosidade Total	52
5.3.2 Distribuição de poros por adsorção de nitrogênio (BET e BJH)	53

5.4 Fluxo de Vapor de Água	55
5.5 Ensaio de Permeabilidade.....	58
5.5.1 Compactação das Membranas	58
5.5.2 Fluxo de permeado.....	60
5.5.3 Rejeição de NaCl	62
5.5.4 Ponto de corte nominal (MWCO – Molecular Weight Cut-Off).....	63
6. CONCLUSÃO.....	66
7. SUGESTÕES PARA CONTINUIDADE DO TRABALHO	66
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	68

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Quadro comparativo entre os processos de separação com membranas	6
Figura 2: Medidas de seletividade em processos de separação com membranas [2].....	7
Figura 3: Esquema do processo de inversão de fases.....	12
Figura 4: Membranas simétricas (a) e membranas assimétricas (b)	15
Figura 5: Seção transversal de membranas com diferentes tipos de poros: (a) poros do tipo células [22] (b) <i>macrovoids</i> e região esponjosa [14]	17
Figura 6: Estrutura da membrana comercial FILMTEC (a) desenho esquemático e (b) Micrografia (MEV) da seção transversal.....	21
Figura 7: Princípio do processo de osmose inversa	28
Figura 8: Fluxograma esquemático da preparação e caracterização das membranas de PA 66	33
Figura 9: Esquema do copo de Payne	37
Figura 10: Sistema de filtração utilizado nas medidas de fluxo e retenção de proteínas	41
Figura 11: Espectro de FT-IR do filme de poliamida 66 usando HCl como solvente	43
Figura 12: Termogramas (DSC) dos filmes de PA 66 preparadas em (a) ácido fórmico e (b) ácido clorídrico	44
Figura 13: Micrografia (MEV) do suporte de poliéster tecido (100X)	45
Figura 14: Micrografia (MEV) da superfície superior das membranas na forma de filmes.....	46
Figura 15: Micrografia (MEV) da superfície inferior das membranas na forma de filmes.....	47
Figura 16: Micrografia (MEV) da seção transversal do filme AF-1 (a) e AF-2 (1000X).....	48
Figura 17: Micrografias (MEV) da seção transversal da membrana HCl-1 (a) e HCl-2 (1000X)....	48
Figura 18: Micrografia (MEV) de seção transversal do filme preparado em AF com etapa de evaporação (1500X).....	50
Figura 19: Micrografia (MEV) da superfície das membranas suportadas de PA 66 preparadas em AF	50
Figura 20: Micrografia (MEV) da superfície das membranas suportadas de PA 66 preparadas em HCl (a) escala 1µm e (b) escala 300 nm	51
Figura 21: Micrografia (MEV) da seção transversal da membrana suportada preparada com AF...51	
Figura 22: Micrografia (MEV) da seção transversal da membrana suportada preparada com HCl .52	

Figura 23: Distribuição de tamanho de poro das membranas de PA 66 suportadas	55
Figura 24: Perfil do fluxo de transporte de vapor de H ₂ O para os filmes de PA 66 em função do tempo	56
Figura 25: Perfil do fluxo de transporte de vapor de H ₂ O para as membranas de PA 66 suportadas em função do tempo (a) membranas preparadas em AF e (b) membranas preparadas em HCl	56
Figura 26: Comportamento do fluxo de permeado durante a compactação das membranas de PA 66 suportadas usando (a) AF como solvente e (b) HCl como solvente	58
Figura 27: Fluxo de permeado em função da pressão no ensaio de OI para as membranas de PA 66 suportadas preparadas usando (a) AF como solvente e (b) HCl como solvente.....	61
Figura 28: Rejeição das membranas de PA 66 suportadas ao NaCl em função da pressão aplicada	63
Figura 29: Ensaio de ultrafiltração das membranas de PA 66 suportadas com água e diferentes solutos	64

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Classificação dos PSM quanto à força motriz	5
Tabela 2: Dimensões aproximadas das membranas tubulares	9
Tabela 3: Parâmetros das proteínas utilizadas em ensaios de ultrafiltração	24
Tabela 4: Classificação dos poros segundo seu diâmetro	26
Tabela 5: Características dos suportes	31
Tabela 6: Condições de preparação dos filmes de PA 66	33
Tabela 7: Características térmicas e de cristalinidade dos filmes de PA 66.....	43
Tabela 8: Parâmetros de caracterização dos filmes de PA 66	53
Tabela 9: Parâmetros de caracterização das membranas de PA 66 suportadas	53
Tabela 10: Parâmetros avaliados por isotermas de adsorção.....	54
Tabela 11: Propriedades de transporte de vapor de água dos filmes de PA 66	57
Tabela 12: Propriedades de transporte de vapor de água das membranas de PA 66 suportadas	58
Tabela 13: Valores de fluxo de permeado e fator de compactação das membranas de PA 66 suportadas.....	59
Tabela 14: Parâmetros de caracterização das propriedades de transporte das membranas de PA 66 suportadas.....	62
Tabela 15: Parâmetros calculados através do processo de ultrafiltração.....	65

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

A	área da membrana
AF	ácido fórmico
AF-1	filme preparado em AF com temperatura do banho de coagulação em 20°C
AF-2	filme preparado em AF com temperatura do banho de coagulação em 5°C
AF-3	membrana suportada preparada em AF
AF-4	membrana suportada preparada em AF
BET	método de determinação de área superficial (Brunauer, Emmet e Teller)
BJH	método de determinação de distribuição de tamanho de poros (Barret, Joyner e Halenda)
BSA	albumina sérica bovina
C_p	concentração do permeado
C_f	concentração da alimentação
DSC	calorimetria diferencial exploratória
ED	Eletrodialise
FC	fator de compactação
h	espessura da membrana
HCl	ácido clorídrico
HCl-1	filme preparado em HCl com temperatura do banho de coagulação em 20°C
HCl-2	filme preparado em HCl com temperatura do banho de coagulação em 5°C
HCl-3	membrana suportada preparada em HCl
HCl-4	membrana suportada preparada em HCl
FT-IR	espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier
IF -	inversão de fases
ΔH_f^0	entalpia de fusão teórica
ΔH_f	entalpia de fusão
J	fluxo de vapor de água
J_{NS}	fluxo de não-solvente no processo de IF
J_S	fluxo de solvente no processo de IF
J_w	Fluxo de permeado
Δm	variação de massa
MEV	microscopia eletrônica de varredura

MET	microscopia eletrônica de transmissão
MF	Microfiltração
MWCO	molecular weight cut-off
NF	Nanofiltração
OI	osmose inversa
P_m	permeabilidade hidráulica
PA 66	poliamida 66
PSM	processos de separação por membranas
PG	permeação de gases
PV	Pervaporação
ΔP	diferença de pressão
%R	rejeição
\bar{R}	raio médio do poro
%RP	percentual de rejeição da proteína
Δt	variação do tempo
T_f	temperatura de fusão
UF	Ultrafiltração
X_c	grau de cristalinidade
W_m	peso da membrana molhada
W_s	peso da membrana seca
V	volume permeado
α	raio médio do soluto
ε	porosidade da superfície
η	densidade dos poros (número de poros/cm ²)
μ	viscosidade da água permeada
ρ_w	densidade da água pura à temperatura ambiente

RESUMO

Neste trabalho foram preparadas membranas de poliamida 66 (PA 66) pelo método de inversão de fases (IF) e caracterizadas com o objetivo de verificar sua possível aplicação em processos de separação. As membranas de PA 66 foram preparadas utilizando dois solventes diferentes, ácido fórmico (AF) e ácido clorídrico (HCl) e água como não-solvente. As membranas preparadas na forma de filmes (não suportadas) foram caracterizadas por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR) e calorimetria exploratória diferencial (DSC), onde os resultados mostraram que a estrutura química e o comportamento térmico da PA 66 não foram alterados como o uso de ácidos como solventes. Os filmes apresentaram estrutura assimétrica, com formação de camada densa na parte superior seguida de subestrutura de poros esféricos observada por microscopia eletrônica de varredura (MEV). A espessura de camada densa variou de 10 à 25 μm , para o filme preparado em AF e HCl, respectivamente. O aumento da espessura da camada densa, ou seja, a redução de espaços vazios influenciou diretamente os resultados de percentual de água absorvida e porosidade total. A porosidade foi de 15 contra 50% para os filmes preparados em AF e HCl, respectivamente. O fluxo de vapor de água foi menor para os filmes com maior espessura de camada densa, devido ao aumento da resistência ao transporte de massa. Com o objetivo de aumentar a resistência mecânica dos filmes de poliamida, foram preparadas membranas suportadas em tecido de poliéster para posterior aplicação em processos de separação que utilizam altas pressões. As membranas suportadas foram caracterizadas pelas técnicas de BET para determinação de tamanho médio de poros, ensaios de osmose inversa (OI) e ultrafiltração (UF). Ambas as membranas preparadas em AF e HCl apresentaram valores de tamanho de poro muito próximos quando analisado por BET. O ensaio de compactação com água pura realizado a 40 bar de pressão revelou que as membranas preparadas em AF sofrem maior compactação na sua estrutura apresentando fluxo de permeado em torno de $22 \text{ Lm}^{-2}\text{h}^{-1}$ enquanto a membrana preparada em HCl apresentou fluxo de $312 \text{ Lm}^{-2}\text{h}^{-1}$. No ensaio de OI, a rejeição máxima ao cloreto de sódio foi de 7% e 4% para a membrana AF-3 e HCl-3, respectivamente. Nos ensaios de ultrafiltração (UF), realizados a 15 bar, ambas as membranas apresentaram valores de rejeição próximos a 70% para albumina de ovo e 80% para albumina bovina. Com esse resultado, podemos concluir que ambas as membranas apresentaram características de tamanho de poro e rejeição para aplicações em processos de UF.

ABSTRACT

In the present study, polyamide 66 (PA 66) membranes were prepared by phase inversion (PI) and characterized in order to verify their potential application in separation processes. PA 66 membranes were prepared using two different solvents, formic acid (FA) and chloridric acid (HCl), and water as a non-solvent. Membranes prepared in film form (not supported) were characterized by Fourier-transform infrared spectroscopy (FT-IR) and differential scanning calorimetry (DSC) and the results showed that the chemical structure and thermal behavior of the PA 66 were not altered by the use of acids as solvents. The films revealed an asymmetric structure with a dense top layer and a porous sublayer featuring spherical pores observed by scanning electron microscopy (SEM). The thickness of the dense layer varied from 10 to 25 μm in films prepared with FA and HCl, respectively. The increase in thickness of the dense layer, i.e., the reduction of empty spaces, directly influenced the results regarding water absorption percentage and total porosity. The porosity found was 15% and 50% for films prepared with FA and HCl, respectively. Water vapor flux was lower in films with a thicker dense layer as a result of a greater resistance to mass transfer. In order to increase mechanical resistance in polyamide films, supported membranes with polyester fabric were prepared for latter application in separation processes through high pressure. Supported membranes were characterized by BET techniques for the determination of pore size, reverse osmosis and ultrafiltration assays. Both membranes prepared with FA and HCl showed very similar pore sizes when analyzed by/with BET. A compression assay with pure water performed at a pressure of 40 bar revealed that membranes prepared with FA undergo greater compaction of its structure and had a permeate flux value of approximately 22 $\text{Lm}^{-2}\text{h}^{-1}$ whereas the membrane prepared with HCl had a permeate flux value of 312 $\text{Lm}^{-2}\text{h}^{-1}$. On reverse osmosis assays, the maximum rejection to sodium chloride was 7% and 4% for FA-3 and HCl-3 membranes, respectively. On ultrafiltration assays, performed at 15 bar, both membranes had rejection values close to 70% for egg albumin and 80% for bovine albumin. Based on this result, it is possible to conclude that both membranes revealed pore size and rejection characteristics for application in ultrafiltration processes.

INTRODUÇÃO

Atualmente, a tecnologia de membranas é aplicada em muitos processos industriais como na área de alimentos, bebidas, metalúrgica, têxtil, farmacêutica, automotiva, biotecnológica, química, tratamento de água e efluentes. É considerada uma tecnologia emergente que apresenta inúmeras vantagens, entre elas, o processo de separação ser realizado de forma contínua com baixo consumo de energia e facilmente combinado com outros processos de separação.

As membranas são barreiras seletivas que atuam como uma espécie de filtro, capazes de promover separações onde os filtros comuns não são eficientes [1]. O estudo de diferentes materiais aplicados ao desenvolvimento de membranas e o uso de novas técnicas na sua preparação é o foco de muitos trabalhos que vem sendo desenvolvidos no mundo. Pois, apesar dos processos de separação por membranas (PSM) serem empregados em escala industrial, uma das limitações a ser superada é o custo elevado da membrana filtrante.

Cada PSM é caracterizado pelo uso de uma membrana de separação particular. As características mais importantes para a seleção apropriada da membrana em um dado processo ou meio a ser separado são os parâmetros de natureza morfológica e os relacionados às suas propriedades de transporte [2].

Na preparação de membranas são utilizados diferentes materiais, entre os quais estão os orgânicos (polímeros, elastômeros e celulósicos) e os inorgânicos (cerâmicos e metais), onde as características de cada material determinam as propriedades das membranas [3]. A técnica e as condições de preparação das membranas pode resultar em grandes variações na morfologia e na seletividade das membranas [4].

A PAM Membranas Seletivas Ltda. foi a primeira empresa nacional que deu início à produção de membranas de microfiltração, criada a partir de pesquisas em um laboratório

universitário. No Brasil, a maioria das membranas utilizadas são importadas, elevando o custo do processo. Assim, é importante e relevante estudar materiais e metodologias para o desenvolvimento de membranas que minimizem os custos das operações de separação favorecendo os setores que as utilizam.

A motivação para a realização deste trabalho é a constante valorização da tecnologia de membranas. Na área biotecnológica, por exemplo, a separação, concentração, purificação e fracionamento de biomoléculas e compostos voláteis são realizados por processos de separação com membranas de tamanho de poros micro a nanométricos. Outra vantagem da utilização de membranas de separação, seja em processos de osmose inversa, ultrafiltração ou microfiltração, é devido à possibilidade de reuso da água no processo industrial. Isto é especialmente interessante quando consideradas as perspectivas futuras de escassez e elevação dos custos para captação de água e legislação cada vez mais restritiva para emissão de efluentes.

A tecnologia de membranas vem sendo estudada no Laboratório de Pesquisa em Química dos Materiais (LPQM) da Universidade de Caxias do Sul- UCS, onde se buscam avanços no desenvolvimento e caracterização de membranas para aplicações industriais. Este trabalho dá continuidade à essas pesquisas, onde membranas de poliamida 66 (PA 66) foram preparadas pelo método de inversão de fases. Ácido fórmico e ácido clorídrico foram utilizados como solvente para a PA 66. As membranas foram caracterizadas quanto a sua estrutura morfológica e propriedades de transporte sendo aplicadas em processos de osmose inversa e ultrafiltração.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Em convênio com a empresa HidroFiltros do Brasil, este trabalho tem como objetivo, desenvolver membranas de poliamida 66 (PA 66), obtidas pelo método de IF, visando sua aplicação em processos de separação.

2.1 Objetivos Específicos

- Preparar e caracterizar membranas de PA 66, obtidas pelo método de inversão de fases (IF);
- avaliar o efeito do uso de diferentes solventes tais como o ácido fórmico e o ácido clorídrico na morfologia das membranas preparadas na forma de filmes (não suportadas);
- adequar o suporte às membranas a fim de aumentar sua resistência mecânica;
- preparar membranas suportadas para aplicação em processos de separação que utilizam elevadas pressões (15 - 40 bar).

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Processos de separação por membranas

No final da década de 60, os processos de separação por membranas (PSM) tais como, a microfiltração (MF), ultrafiltração (UF), e osmose inversa (OI), consolidaram-se como uma alternativa importante em nível industrial. Tornaram-se, técnicas de separação viáveis e seguras quando comparadas aos processos de separação tradicionais, como a destilação e evaporação. A principal característica que distingue estes processos de outras técnicas de separação é o uso de membranas seletivas em módulos compactos e em condições de baixo consumo de energia [2].

Os PSM apresentam como principais atrativos, comparados aos processos convencionais de separação, o baixo consumo de energia, a redução do número de etapas em um processamento, maior eficiência na separação e alta qualidade do produto final. Estes processos têm sido utilizados nos mais diferentes setores de atividades da indústria e suas principais aplicações são:

- a) na filtração de partículas de tamanho micrométrico a partir de líquidos e gases (MF);
- b) na remoção de macromoléculas e colóides a partir de líquidos (UF);
- c) na separação de misturas de líquidos miscíveis (pervaporação – PV);
- d) na separação de misturas de gases (permeação de gases – PG);
- e) no transporte seletivo de espécies iônicas (eletrodialise – ED);
- f) na remoção completa de todo material suspenso e dissolvido a partir da água ou outros solventes (OI).

Os PSM são caracterizados por decomporem a alimentação em duas correntes: a do permeado, caracterizada pelo componente ou composto que permeia à membrana e do não-

permeado, caracterizada pelo componente ou composto que fica retido pela membrana [5]. Dependendo do processo, tanto o permeado ou o rejeito ou o concentrado podem ser o produto que se deseja. Na obtenção de água pura usando a OI, por exemplo, os sais dissolvidos ficam retidos, enquanto a água pura, que é o produto, permea. No caso da concentração de sucos e leite, usando a OI, o concentrado é o produto desejado, o qual é retido pela membrana [3].

Para que ocorra o transporte de uma espécie química através de uma membrana é necessário que uma força motriz atue sobre a mesma, a qual pode ser um gradiente de concentração, de pressão ou elétrico como apresentado na Tabela 1.

Além dos processos cuja força motriz necessária à separação é a diferença de pressão, existe também aqueles que são conduzidos por forças motrizes de natureza distinta, tais como diferenças de concentração, potencial elétrico e pressão de vapor.

Tabela 1: Classificação dos PSM quanto à força motriz

Processos	Força Motriz	Tamanho de poro	Aplicações
Microfiltração	Pressão (0,1 - 2 bar)	0,1–10 μm	Esterilização, clarificação
Ultrafiltração	Pressão (1 - 7 bar)	1–100 nm	Concentração de macromoléculas
Nanofiltração	Pressão (5 - 20 bar)	2 nm	Separação de compostos orgânicos e sais
Osmose Inversa	Pressão (10 - 100 bar)	< 2 nm	Dessalinização de águas
Pervaporação	Pressão de vapor	Não porosa	Separação de misturas de líquidos voláteis
Permeação de gases	Pressão ou gradiente de concentração	<1 μm	Separação de misturas de gases
Eletrodialise	Potencial elétrico	Não porosa	Separação de íons

Adaptado de Scott [3]

Conforme os dados da Tabela 1, para os processos que utilizam gradiente de pressão como força motriz (MF, UF, NF e OI), observa-se um aumento desse gradiente à medida que o tamanho de poro diminui, ou seja, o tamanho de partícula a ser retida também diminui. De acordo com Coutinho *et al.* [6], a MF separa moléculas com massa molar entre 0,025 e 10 μm , a UF entre 1 e 300 kDa, a NF entre 350 e 1000 Da, enquanto a OI separa partículas com massa molar abaixo de 350 Da. A Figura 1, mostra a representação esquemática desses processos em função do tamanho do material a ser retido. O tamanho de poro é geralmente indicado pelo ponto de corte da membrana, o qual corresponde à menor massa molar retida com eficiência de no mínimo 90% pela membrana. Outra diferença entre os PSM está no fato do transporte ocorrer de forma convectiva para MF, UF e NF e de forma difusiva para OI [3,5].

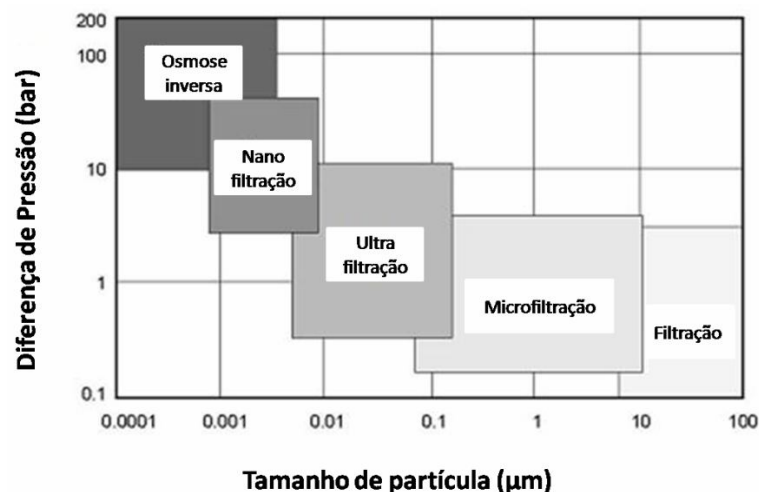


Figura 1: Quadro comparativo entre os processos de separação com membranas

A eficiência de uma membrana é determinada por sua seletividade e fluxo de permeado [5]. O fluxo é o volume de permeado por unidade de tempo e área de membrana. No caso de misturas aquosas diluídas contendo um solvente e um soluto, a seletividade diz respeito à retenção (R) (Fig. 2). No caso de misturas gasosas e líquidas, a seletividade diz respeito ao fator de separação ($\alpha_{A,B}$), que é o quociente entre a relação da composição dos

componentes no permeado e sua relação na corrente de alimentação. O fator de enriquecimento (\hat{a}) é definido pela relação entre a concentração da espécie mais permeável no permeado e na alimentação. 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.

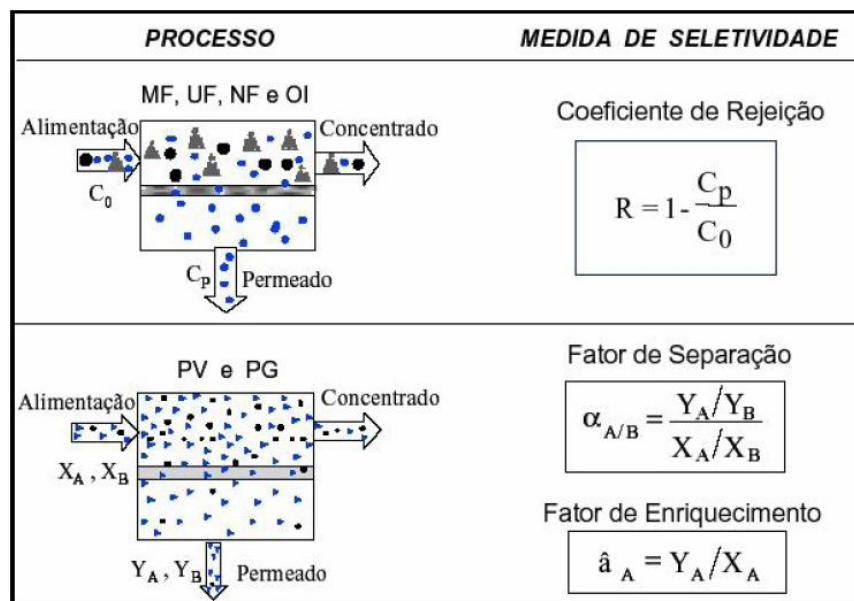


Figura 2: Medidas de seletividade em processos de separação com membranas [2]

3.2 Membranas de Separação

As membranas poliméricas começaram a ser empregadas em processos de separação a partir do relato de Reid e Breton em 1953, onde mostraram que membranas homogêneas de acetato de celulose apresentavam boa retenção salina quando utilizadas em sistemas de osmose inversa [2]. Já na década de 60, Loeb e Sourirajan [7] desenvolveram membranas, também de acetato de celulose pelo método de IF, porém com morfologia assimétrica. A partir daí os processos de separação através de membranas poliméricas

tiveram grandes avanços. Estas membranas, consideradas de segunda geração, se caracterizavam por apresentarem na superfície uma camada fina e densa, responsável pela seletividade, a qual era sustentada por uma estrutura porosa, que garantia resistência mecânica. Tal morfologia resultou em membranas com características excelentes de separação como, alto fluxo de permeado e alta seletividade [2]. Desde então, membranas compósitas e na forma de filmes finos têm sido desenvolvidas visando alcançar alta seletividade, permeabilidade, resistência química, estabilidade térmica e mecânica. A morfologia da membrana e a natureza do material que a constitui são algumas das características que irão definir o tipo de aplicação e a eficiência na separação [3].

Atualmente, as membranas mais utilizadas para os processos de separação são produzidas a partir de polímeros sintéticos tais como: poli(amida), poli(uretano), poli(acrilonitrila), poli(sulfona), entre outros [5].

Dentre as membranas inorgânicas, conhecidas como de terceira geração, destacam-se as membranas cerâmicas que possuem alta resistência química e térmica, facilidade de limpeza e maior tempo de vida útil. Porém apresentam custo elevado e pouca flexibilidade em relação às membranas poliméricas [8].

Os PSM empregam membranas em diferentes tipos de módulos baseados em duas configurações: planas e tubulares. Os módulos de placa-e-quadro e espiral envolvem membranas planas enquanto os módulos tubular, capilar e de fibras ocas são baseados na configuração de membranas tubulares. As membranas inorgânicas são usadas geralmente na forma tubular.

Winston *et al.* [9] descrevem as configurações para os módulos de membranas:

- a) placa-e-quadro: são membranas planas e apresentam estrutura simples, sendo dispostas paralelamente, intermediadas por espaçadores e suportes porosos;

- b) espiral: é construído de duas folhas de membranas que são coladas nas bordas para formar um grande envelope aberto. Um espaçador é colocado dentro do envelope para promover uma abertura entre as duas folhas de membranas. A abertura do envelope é então selada em um tubo coletor perfurado;
- c) tubular: são tubos poliméricos ou cerâmicos inseridos dentro de módulos. O número de tubos (membranas) inseridos pode variar. São geralmente aplicadas nas indústrias de alimentos por apresentar maior facilidade de limpeza;
- d) fibras ocas: são utilizadas na forma de um cartucho com um número grande de fibras empacotadas dentro do módulo. A diferença entre as membranas capilares e fibras oca está na dimensão do tubo empregado [5], como mostra a Tabela 2.

Tabela 2: Dimensões aproximadas das membranas tubulares

Configuração	Diâmetro (mm)
Tubular	> 10
Capilar	0,5 - 10
Fibra oca	< 0,5

3.3 Técnicas de Preparação de Membranas

Diferentes tipos de materiais podem ser utilizados na preparação de membranas, desde materiais inorgânicos como as cerâmicas, metais e vidros, bem como os materiais orgânicos que incluem vários tipos de polímeros.

Diferentes técnicas são utilizadas na preparação das membranas sintéticas. Entre as técnicas mais importantes temos:

- a) sinterização: moldagem e/ou fusão incipiente de pós metálicos, óxidos ou polímeros;
- b) estiramento de filmes: estiramentos de filmes poliméricos semi-cristalinos dando origem a microporos;
- c) inversão de fases (IF): a solução polimérica é induzida a separação de fases. A principal vantagem é assimetria na seção transversal da membrana e a variedade na morfologia que pode ser obtida;
- d) coating: polimerização a plasma, interfacial ou *in-situ*.

3.3.1 Processo de separação de fases ou inversão de fases

Embora se conheçam alguns métodos para a preparação de membranas, o espalhamento da solução polimérica sobre um suporte adequado e a imersão em um banho de não-solvente é o mais comum para preparação de membranas poliméricas conhecido como inversão de fases (IF) [5].

O processo de formação de membranas pela técnica de IF pode ser realizado a partir de três componentes: solvente e polímero são usados para preparar a solução e um não solvente é usado no banho de coagulação. Alguns parâmetros específicos de preparo podem influenciar diretamente as propriedades de separação das membranas [10,11], como por exemplo:

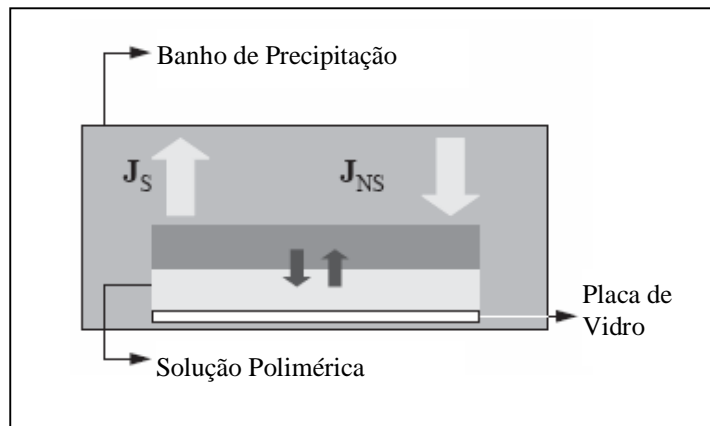
- a) tipo de polímero e sua concentração;
- b) solvente utilizado;
- c) técnica de aplicação da solução polimérica;
- d) condições de evaporação do solvente;
- e) condições do banho de IF e

f) adição de componentes extras tais como, aditivos à solução polimérica ou ao banho de coagulação.

Através da escolha destes parâmetros são formadas membranas simétricas ou assimétricas com diversas estruturas de poros [12].

O processo de IF pode ser realizado a partir de diferentes técnicas, tais como, a evaporação do solvente, precipitação em atmosfera de vapor e precipitação por imersão. Devido a troca de solvente e não-solvente presente no banho de coagulação ou na atmosfera, a composição no filme polimérico varia e a separação de fases é induzida [13].

A maioria das membranas obtidas por IF são preparadas através da precipitação por imersão, onde ocorre a troca de massa entre o banho de precipitação e a solução polimérica [2]. Neste processo, a solução polimérica homogênea é separada em duas fases: uma fase sólida rica em polímero, a qual forma a matriz da membrana e uma fase líquida pobre em polímero a qual forma a estrutura porosa [14]. Após a imersão do filme polimérico no banho de coagulação contendo o não-solvente, este irá difundir para a solução polimérica, indicado pelo fluxo de não-solvente J_{NS} , enquanto o solvente irá difundir para o banho, indicado pelo fluxo de solvente J_s , como ilustrado na Figura 3. A força motriz para este processo é a diferença de potencial químico existente entre o filme e o banho. A transferência de massa entre o solvente e o não solvente é um fator determinante na morfologia das membranas e na compreensão dos fenômenos envolvidos na síntese das mesmas [15].



Modificado de Carvalho *et al.* [15]

Figura 3: Esquema do processo de inversão de fases

Durante a IF, a separação da solução polimérica pode ser induzida através da sorção de não-solvente da atmosfera, evaporação do solvente a partir do filme, troca de solvente e não-solvente com o banho de coagulação, ou a combinação destes.

Geralmente, o não solvente utilizado para o polímero no processo de IF é a água, pois apresenta baixa massa molar e baixa viscosidade o que facilita o processo de separação, devido à rápida transferência de massa entre solvente e não solvente [16].

O processo de formação de membranas é dividido em dois grupos: sistemas de separação instantânea e sistemas de separação com atraso [17]. As diferentes cinéticas de precipitação têm como consequência alterações na morfologia das membranas.

A precipitação instantânea é um processo onde a separação de fases ocorre imediatamente após o contato da solução polimérica com o banho de não solvente. Devido à rápida separação de fases, forma-se uma camada interfacial de alta concentração de polímero, que atua como uma resistência adicional à transferência de massa entre o banho e as subcamadas da solução polimérica favorecendo a formação de poros e sua interconectividade [18]. Na precipitação com atraso, é necessário um determinado tempo de contato entre a solução e o não-solvente para ocorrer a separação de fases.

Membranas formadas pelo mecanismo de separação instantânea apresentam subcamada altamente porosa e camada superior (*toplayer*) fina e densa, com algum grau de porosidade ou não. Membranas formadas pelo mecanismo de separação atrasada apresentam subestrutura porosa, freqüentemente de células fechadas, o que promove resistência ao fluxo, e “*toplayer*” fina e densa. O grau de porosidade e a interconectividade dos poros nestas membranas é, geralmente, baixo [17, 19].

Smolders *et al.* [20] citam alguns exemplos de estruturas simétricas e assimétricas que são formadas em função das características da troca entre solvente e não-solvente:

- camada superior densa, suportada por uma subcamada contendo poros celulares fechados ou abertos e interconectados. Essas membranas são usadas na separação de componentes de baixa massa molar em processos de OI, PV e PG;

- fina camada superior (*toplayer*), com uma estrutura de esferas poliméricas empacotadas, chamadas de nódulos (20 -100 nm), suportadas por uma estrutura de poros abertos, geralmente com poros grandes e alongados, chamados de “*macrovoids*”. Este tipo de membrana pode ser utilizada na separação de moléculas de tamanho coloidal de baixa massa molar por UF ou como suporte para membranas compósitas;

- superfície porosa e subestrutura de poros interconectados com tamanho de poros variando entre 0,1 e 1 μm . Este tipo de membranas pode ser usado na microfiltração na separação de materiais suspensos como bactérias a partir de fluidos.

3.3.1.1 Mecanismos de formação das estruturas das membranas

Para entender o mecanismo de formação das membranas de estrutura assimétrica, é conveniente analisar a membrana como duas estruturas diferentes: a camada superior densa e a subcamada porosa. A camada densa superior e a camada porosa são formadas por diferentes mecanismos, gerando diferentes morfologias. Assim que a solução polimérica é imersa no banho de coagulação, a *toplayer* é a primeira a ser formada na interface entre o banho de coagulação e a solução polimérica, devido à alta concentração de polímero na interface.

Segundo Chuang *et al.* [21], na formação da subcamada, a precipitação da *toplayer* cria uma barreira adicional à transferência de massa entre as subcamadas e o banho de coagulação. Após a formação da camada densa, a taxa de saída de solvente para o banho de coagulação reduz. Neste momento, o coagulante difunde pela *toplayer* até as subcamadas para a formação dos núcleos que correspondem à fase pobre em polímero. Os núcleos crescem dando origem aos poros e suas paredes são formadas a partir da fase rica em polímero. Dessa forma, a morfologia celular encontrada ocorre nas subcamadas da membrana suportando a camada densa superior durante o processo de sua formação.

A taxa de entrada e saída de solvente e não solvente é um dos parâmetros mais importantes na formação das membranas por IF. A camada densa é formada quando o solvente difunde para o banho de coagulação antes que o coagulante difunda para a solução polimérica. A camada densa pára de crescer quando coagulante suficiente difunde para as subcamadas ocorrendo a formação dos poros. Quando o coagulante difunde para a solução antes que o solvente difunda para o banho de coagulação, a membrana formada apresentará poros em sua superfície [21].

3.4 Morfologia das Membranas

A estrutura morfológica das membranas tem um grande efeito no seu comportamento e na sua resistência mecânica. As membranas podem ser classificadas em simétricas ou assimétricas dependendo da sua estrutura como mostra a Figura 4. Membranas simétricas apresentam as mesmas características morfológicas ao longo de sua espessura. Membranas assimétricas que se caracterizam por uma região superior muito fina, de aproximadamente 1 μm , chamada pele ou *toplayer*, suportada por uma estrutura porosa, a qual oferece menor resistência a passagem do permeado. Quando ambas as estruturas são constituídas do mesmo material são chamadas de integrais, e caso sejam formadas por materiais diferentes são chamadas de compósitas.

Ainda do ponto de vista morfológico, as membranas podem ser divididas em duas categorias distintas: densas e porosas. São consideradas densas quando o transporte dos componentes envolve um estágio de dissolução e difusão através do material que a constitui, e porosa quando o transporte ocorre de forma contínua através de seus poros [5].

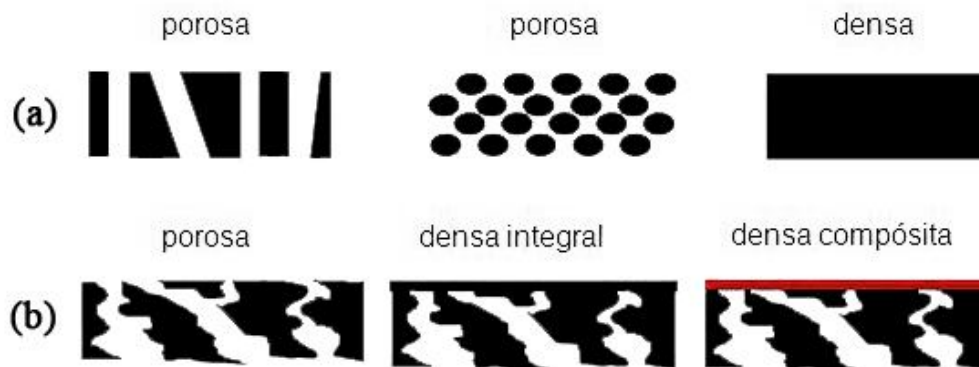


Figura 4: Membranas simétricas (a) e membranas assimétricas (b)

3.4.1 Tipos de poros

Vários autores [14,18, 22] investigaram diferentes sistemas polímero/solvente/não-solvente com o propósito de verificar o efeito dos parâmetros do processo de preparação na morfologia das membranas. Dependendo dos parâmetros utilizados no processo de formação de membranas, como as condições da solução polimérica e do banho de coagulação, diferentes estruturas podem ser obtidas ao longo da sua seção transversal. As diferentes estruturas porosas que caracterizam muitas membranas assimétricas poliméricas variam na forma e no tamanho dos poros, vão de estruturas mais fechadas tipo esponja até estruturas mais abertas como os *macrovoids* [23].

A Figura 5 mostra diferentes tipos de morfologia obtidos pelo método de IF. Na Fig. 5(a) Shi *et al.* [22], prepararam membranas de poliamida 6 e observaram uma morfologia de estrutura celular com poros mais ou menos esféricos e com baixo nível de interconectividade entre eles (células fechadas), o que reduz significativamente a permeabilidade hidráulica da membrana. A Fig. 5(b) mostra uma estrutura de regiões esponjosas e a predominância de *macrovoids*. Porém, a presença deste tipo de poro não é favorável na estrutura da membrana, pois diminui sua resistência mecânica, especialmente quando altas pressões são aplicadas [5,19]. Já a membrana com estrutura de poros tipo esponja favorece a rejeição salina e apresenta baixo fluxo, ao contrário das membranas com estrutura de *macrovoids*, que apresentam baixa rejeição salina e alto fluxo [24].

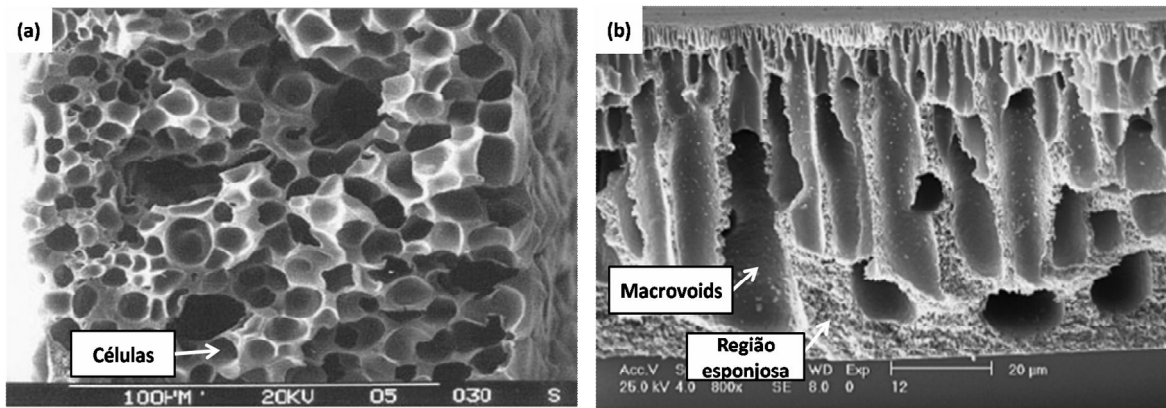


Figura 5: Seção transversal de membranas com diferentes tipos de poros: (a) poros do tipo células [22] (b) *macrovoids* e região esponjosa [14]

3.4.2 Parâmetros que afetam a morfologia e propriedades de transporte das membranas

Modificações na morfologia e nas propriedades de transporte das membranas podem ser realizadas por meio de variações nas suas condições de preparo.

a) Tempo e temperatura de evaporação do solvente: A técnica de precipitação por evaporação pode ser baseada na evaporação do solvente presente na solução polimérica para promover a IF. Modificações significativas na morfologia da membrana podem ser realizadas a partir de variações na temperatura e tempo de evaporação. Para a formação da membrana, o solvente é evaporado a partir da solução polimérica, aumentando a concentração do polímero até a obtenção da membrana na forma de um filme fino. A exposição do filme à temperatura induz o sistema ao processo de IF. Young *et al.* [25], estudaram o efeito do tempo de evaporação do solvente na morfologia de membranas preparadas a partir de poli(etileno-co-vinilálcool) e verificaram que a variação do tempo de evaporação entre 0 e 60 minutos resultava em morfologias com características distintas. Em um trabalho posterior, Young *et al.* [18], avaliaram o efeito da temperatura na morfologia de membranas a partir de diferentes tipos de materiais poliméricos e verificaram que pequenas alterações na

temperatura de evaporação do solvente também afetavam a morfologia e estrutura cristalina da membrana.

b) Composição do banho de coagulação: Quando solvente é adicionado ao banho de coagulação, o gradiente de força para ocorrer a troca entre solvente e não-solvente é reduzido, ou seja, aumenta a resistência a transferência de massa. Machado *et al.* [26] observaram que fatores como, a ocorrência, a localização e o tamanho dos *macrovoids* em membranas de polisulfona, dependiam da composição do banho de coagulação. O mesmo foi observado por Kim *et al.* [27], quando foi adicionado solvente ao banho de coagulação para membranas de poliuretano, onde a formação dos *macrovoids* foi desfavorecida.

c) Uso de aditivos: O uso de aditivos na solução polimérica ocasiona modificações significativas na morfologia e na permeabilidade das membranas. Geralmente, os aditivos formam membranas de estruturas esponjosas, reduzem a formação de *macrovoids* e melhoraram a formação dos poros e sua interconectividade, com conseqüente aumento de sua permeabilidade. Esses aditivos, tais como, o poli(vinil pirrolidona) (PVP) e o poli(etileno glicol) (PEG), são utilizados como agentes precipitantes e agentes formadores de poros [28-32]. Rahimpour *et al.* [32], adicionaram poli(sulfoxide-amida) à solução de poli(eter sulfona) a fim de melhorar as propriedades das membranas. Os resultados relatados indicaram maior hidrofília, diminuição da porosidade superficial, aumento de fluxo de permeado e retenção de proteína.

d) Concentração do polímero: Aumentando a concentração de polímero na solução, a viscosidade também aumenta, ocorrendo redução na taxa de troca entre solvente/não-solvente no banho de separação, o que influencia fortemente a estrutura final da membrana [34,18]. Barzin *et al.* [34] observaram que aumentando a concentração da solução polimérica de polietersulfona, a formação de estrutura tipo esponja e a redução na formação dos poros tipo *macrovoids* era favorecida.

3.5 Poliamida 66

A poliamida 6.6 (PA 66), produzida sinteticamente a partir de 1,6-hexametileno diamina e ácido adípico, é considerada um importante termoplástico de engenharia. É um material semicristalino de baixo custo, o qual possui boa estabilidade térmica e resistência mecânica [4], características que influenciam diretamente na escolha do polímero como material para preparação de membranas.

A poliamida é um material de característica hidrofílica. A PA 66 pura pode absorver até 8,5% do seu peso quando imerso em água e 2,5% em um ambiente com 50% de umidade relativa [35]. Além disso, apresenta propriedades de barreira moderadas ao oxigênio e ao dióxido de carbono, sendo um material adequado para extrusão de embalagens para alimentos. A aplicação da PA 66 na forma de filmes apresenta alta resistência a temperatura e boas propriedades de barreira, sendo que a taxa de permeação dos filmes, por exemplo, depende da espessura, grau de cristalinidade, temperatura e pressão [35].

3.5.1 Membranas de Poliamida 66

Membranas de poliamida possuem excelente estabilidade química, são resistentes ao ataque biológico e tem elevada retenção salina podendo operar numa faixa de temperatura entre 0 e 35°C e pH entre 4 e 11 [36]. Podem ser aplicadas em processos que operam a altas pressões, como a osmose inversa (OI), por exemplo. As membranas comerciais de poliamida aplicadas em processos de OI à pressões entre 10 e 100 bar, produzem de 0,05 a 1,4 Lm⁻²h⁻¹bar⁻¹ de água ultra pura (99,9%) [5].

A preparação de membranas de poliamida obtidas pelo método de IF foi relatada na literatura por muitos autores [3, 15, 37-41]. Yao *et al.* [37] prepararam membranas de poliamida 6 usando ácido clorídrico como solvente e observaram que com a variação do não-solvente diferentes estruturas morfológicas foram obtidas resultando em variações no fluxo de permeado de água. Usando soluções mais básicas que a água, como piridina e hidróxido de amônio, a estrutura formada era de poros alongados usando soluções alcoólicas e água, a estrutura tipo esponja era obtida.

A miscibilidade, cristalinidade e morfologia de membranas a partir de blendas de poliamida 6/ poli(álcool vinílico) (PVA) foram estudadas por Al-Rawajfeh *et al.* [38,39]. A adição de PVA apresentou efeito positivo na hidrofília e na morfologia da membrana, para aplicação em escala de nanofiltração e osmose inversa.

Lin *et al.* [4] obtiveram membranas com morfologia cristalina de escala nanométrica variando a composição da solução polimérica (não-solvente/solvente/poliamida 66) e do banho de coagulação (não solvente/solvente).

Membranas de poliamida aromática foram aplicadas em sistemas de separação de gases e avaliadas a partir de modificações em sua estrutura química, o que favoreceu as propriedades mecânicas, térmicas e de transporte para uso nestes sistemas [42].

3.5.2 Membrana Comercial de Poliamida

As membranas comerciais de nanofiltração e osmose inversa, geralmente são produzidas a partir de poliamida aromática, como por exemplo, as membranas FILMTEC produzidas pela GE Osmonics. Essa linha de elementos filtrantes, comercializadas internacionalmente, possuem um filme fino de poliamida aromática que é preparado via polimerização interfacial [43]. São membranas compósitas que consistem de três camadas (Fig. 6): uma camada ultra fina de poliamida que atua como barreira seletiva, uma camada intermediária microporosa de polisulfona e um suporte não tecido de poliéster.

A camada de poliamida promove alto fluxo de água, alta rejeição salina e apresenta elevada resistência química. A espessura do suporte microporoso de polisulfona promove porosidade e força necessária para resistir a compactação sofrida pela alta pressão de operação. A membrana FILMTEC, FT-30, por exemplo, é produzida no módulo espiral e apresenta 99,3% de rejeição salina com vazão média de 3Lh^{-1} na dessalinização de água do mar à pressão de 55 bar [44].

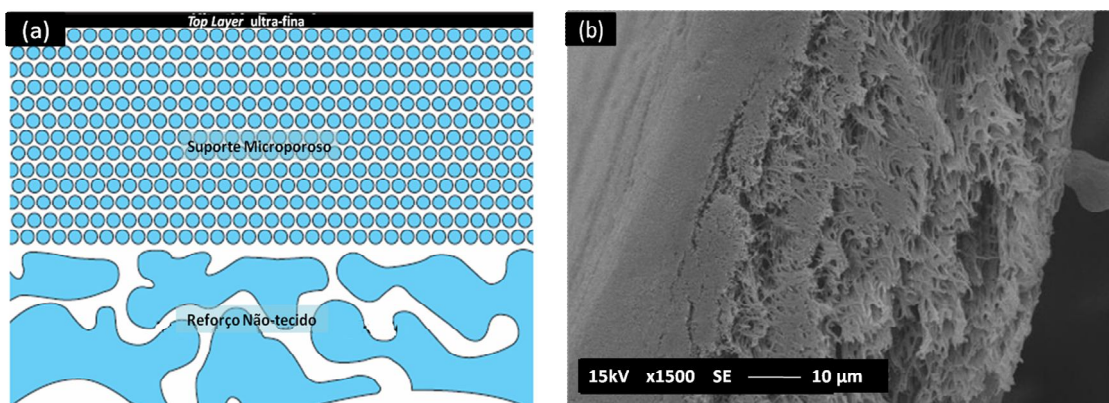


Figura 6: Estrutura da membrana comercial FILMTEC (a) desenho esquemático e (b) Micrografia (MEV) da seção transversal

3.6 Técnicas para caracterização de membranas

Diferentes métodos podem ser utilizados para caracterização de membranas, os quais são classificados de acordo com os parâmetros estruturais e de permeação que determinarão o processo de separação em que a membrana será aplicada. Existem várias técnicas estabelecidas e bem conhecidas para caracterização de membranas [2,3,5], tais como, a análise morfológica realizada por microscopia, análises de permeabilidade realizada por medidas de fluxo de permeado e retenção, distribuição e tamanho de poros onde diferentes técnicas podem ser empregadas dependendo do tamanho do poro.

3.6.1 Microscopia eletrônica de varredura

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma ferramenta comumente usada para avaliar a morfologia da seção transversal e da superfície de membranas, principalmente, quando ocorrem mudanças na estrutura em função de variações nas condições de preparo. Uma pequena variação nos parâmetros de preparação das membranas pode ocasionar alterações em sua estrutura, tais como, modificações na *toplayer*, o que compromete a eficiência do processo de separação [5].

A MEV e a microscopia eletrônica de transmissão (MET), aliadas a um programa de processamento de imagem é bastante utilizada para medir a porosidade e a distribuição de tamanho de poros de membranas [45, 46]. O microscópio de força atômica pode ser utilizado para avaliar a superfície da membrana (tamanho de poro) e sua rugosidade [33].

3.6.2 Permeabilidade

As membranas podem ser caracterizadas em função de sua permeabilidade quando aplicadas em diferentes condições de operação, tais como, em diferentes pressões e

temperaturas da corrente de alimentação [47]. A medida de fluxo de permeado também pode ser utilizada para caracterizar membranas obtidas a partir de diferentes condições do processo de preparação [29-31].

A permeabilidade quantifica a massa ou o volume que passa através da membrana. Quando uma membrana polimérica é mantida sob pressão, ela sofre deformação mecânica, conhecida como compactação. Porém admitindo-se que a membrana seja inerte em relação ao permeante e que não se deforme pela ação da pressão (compactação), o fluxo de permeado apresentará uma dependência linear com a pressão, independente do processo em questão [2].

3.6.2.1 Compactação

A compactação é uma deformação mecânica na matriz da membrana polimérica que ocorre em operações utilizando pressão como força motriz. Nessa condição, a estrutura da membrana torna-se mais densa, resultando em menor porosidade e conseqüentemente em uma redução no fluxo de permeado, o qual depende da pressão aplicada e das características estruturais da membrana [48].

A compactação ocorre especialmente em membranas de OI, onde são aplicadas pressões relativamente altas, entre 10 e 100 bar.

3.6.2.2 Retenção

A caracterização de membranas pelo ponto de corte nominal (MWCO – *Molecular Weight Cut-Off*) expressa a massa molar rejeitada pela membrana em daltons ou gmol^{-1} [3]. O MWCO da membrana é definido como a massa molar em que a membrana apresenta retenção maior que 90%. O método consiste na medida de permeabilidade de diferentes

pesos moleculares de um determinado soluto sob condições controladas. O perfil do MWCO ou a curva de retenção é construída através das medidas dos coeficientes de retenção dos diferentes pesos molares do soluto. Assim, o perfil pode ser caracterizado por uma média do MWCO. Geralmente, os solutos utilizados são o PEG de diferentes pesos moleculares ou proteínas de alto massa molar, como a tripsina, pepsina, albumina de ovo e albumina sérica bovina (BSA). A Tabela 3 apresenta o massa molar e raio médio dessas proteínas [49].

Arthanareeswaran *et al.* [50] observaram variações nos valores de fluxo de permeado e retenção para diferentes proteínas quando as condições de preparação das membranas de acetato de celulose foram alteradas.

Tabela 3: Parâmetros das proteínas utilizadas em ensaios de ultrafiltração

Proteína	Massa molar (kDa)	Raio médio do soluto (Å)
Trypsina	20	21,5
Pepsina	35	28,5
Albumina de ovo	45	33,0
*BSA	69	45,0

* BSA = albumina sérica bovino

3.6.3 Tamanho de poro e porosidade

Uma importante característica para uma membrana de separação é sua porosidade, expressa pela distribuição de tamanhos de poro e o número efetivo de poros na sua superfície.

Os poros podem ser considerados espaços vazios presentes no material da membrana por onde o fluido é transportado. Podem apresentar forma circular ou não, ser abertos ou fechados, e formar uma rede contínua e interligada [51]. No caso de membranas

de pele densa, os vazios apresentam tamanho menor que 1 nm de diâmetro. A membrana mais adequada para qualquer aplicação deve apresentar um grande número de poros com menor tamanho possível dentro de sua faixa de separação. O menor tamanho do poro favorece o alto percentual de retenção, enquanto o grande número de poros favorece o alto fluxo de permeado [52].

O tamanho de poros e sua distribuição determinam quais moléculas ou partículas são retidas pela membrana e quais permeam através de seus poros [5]. Apesar de existirem muitos métodos para caracterização da porosidade das membranas, nem todos são facilmente aplicáveis, pois a maioria dos métodos são destrutivos e utilizam equipamentos de custo elevado.

Os métodos de ponto de bolha (bubble pressure) e de intrusão de mercúrio requerem altas pressões para serem realizados e na maioria das vezes danificam ou destroem as amostras. O método do ponto de bolha é baseado na medida da pressão necessária para escoar um gás através da membrana, cujos poros se encontram preenchidos por um líquido [2]. A técnica de intrusão de mercúrio é uma variação do ponto de bolha. Sua caracterização é efetuada a partir de medidas do volume de mercúrio que penetra nos poros de uma membrana em função da pressão aplicada [2]. Aplica-se a caracterização de materiais macroporosos com diâmetro de 30 Å até milhares de Å. O MEV e o MET podem ser aplicados para este fim com a ajuda de um software [2].

Pelo método de adsorção e dessorção de nitrogênio, a distribuição de tamanhos e volume de poro em função do seu diâmetro pode ser calculada a partir da pressão relativa na qual os poros são preenchidos com o líquido proveniente da condensação do gás [53]. São preenchidos os poros em ordem crescente de tamanho até o preenchimento total dos poros com o aumento da pressão do gás. Esse método aplica-se a materiais microporosos e

mesoporosos com diâmetro de até 400 Å. Na Tabela 4, os poros são classificados como microporosos, mesoporosos e macroporosos de acordo com o seu diâmetro [54].

Tabela 4: Classificação dos poros segundo seu diâmetro

Classificação	Diâmetro (nm)
Microporo	$\phi < 20$
Mesoporo	$20 < \phi < 500$
Macroporo	$\phi > 500$

ϕ = diâmetro

3.7 Caracterização de membranas densas

No caso de membranas não-porosas ou densas, a caracterização não está relacionada com medidas de porosidade, mas com as propriedades físicas e químicas que afetam a permeabilidade da membrana. Os principais parâmetros que afetam a permeabilidade das membranas densas são o grau de cristalinidade (forma e tamanho dos cristais) e a resistência mecânica do polímero utilizado [5].

3.8 Processo de Ultrafiltração

A UF, que é um processo intermediário entre a osmose inversa e a microfiltração, tornou-se uma ferramenta de separação promissora em muitos processos industriais sendo aplicada principalmente no fracionamento e concentração de substâncias [55]. Uma importante diferença entre as membranas utilizadas nos processos de UF em relação às membranas de MF é a estrutura assimétrica com tamanho de poro e porosidade da superfície menores, o que gera maior resistência à passagem do permeado. O processo de UF envolve a separação de micro-solutos e é aplicada em diferentes indústrias como a

metalúrgica, farmacêutica, alimentos entre outras. Uma das maiores aplicações das membranas de UF está na área biotecnológica, onde fármacos de alta pureza e substâncias termo-sensíveis são concentrados [3]. Alguns exemplos de aplicações da UF são apresentados a seguir:

- recuperação de tintas coloidais utilizadas na pintura de veículos;
- recuperação de proteínas do soro de queijo;
- recuperação de goma na indústria têxtil;
- concentração de gelatina;
- recuperação de óleos;
- clarificação de sucos
- tratamento de água e efluentes.

As membranas poliméricas de UF são em sua maioria preparadas pelo método de IF, onde são obtidas membranas assimétricas com uma fina camada densa superior (*toplayer*) e uma subcamada altamente porosa [52,56]. As membranas comerciais mais utilizadas são preparadas a partir de polisulfona e poliétersulfona e os módulos mais empregados são os de membranas planas e fibra oca [57].

As membranas de ultrafiltração apresentam uma larga distribuição de tamanho de poros. Por esse motivo, elas podem reter de maneira distinta, solutos de pesos moleculares diferentes sendo normalmente especificadas através de seu ponto de corte nominal ou MWCO. Assim uma membrana de corte 15000 é aquela capaz de rejeitar 90% das moléculas presentes em uma solução de um soluto de peso molecular 15 kDa ou 15kg/mol.

A UF está normalmente associada à separação e concentração de macro moléculas, e a sua seletividade está relacionada ao tipo de membrana utilizada. No entanto, o funcionamento eficiente e econômico de qualquer processo de separação por membranas está, muitas vezes, associado à existência de pré-tratamentos.

3.9 Processo de Osmose Inversa

A osmose é um fenômeno natural no qual a água passa através da membrana, partindo do lado de menor concentração de soluto para o lado de maior concentração até que as concentrações em ambos os lados se igualem. No equilíbrio, a diferença de pressão entre os dois lados da membrana é igual à diferença da pressão osmótica. O nome inversa implica na inversão do fenômeno natural, pela aplicação de uma diferença de pressão, maior que a pressão osmótica, sobre a solução mais concentrada. A Figura 7 apresenta o princípio da osmose inversa [58].

A tecnologia de OI teve grandes avanços nos últimos anos, tanto no desenvolvimento de novos tipos de membranas, quanto no aumento de suas aplicações. O desenvolvimento de membranas nanocelulósicas e membranas compósitas de filmes finos resultaram em maiores fluxos e maior eficiência no processo de separação de compostos orgânicos, quando comparadas as membranas celulósicas operando em baixas pressões [9]. Essas membranas tem apresentado materiais mais resistentes ao pH, à temperatura e ao cloro comparadas as tradicionais membranas de acetato de celulose.

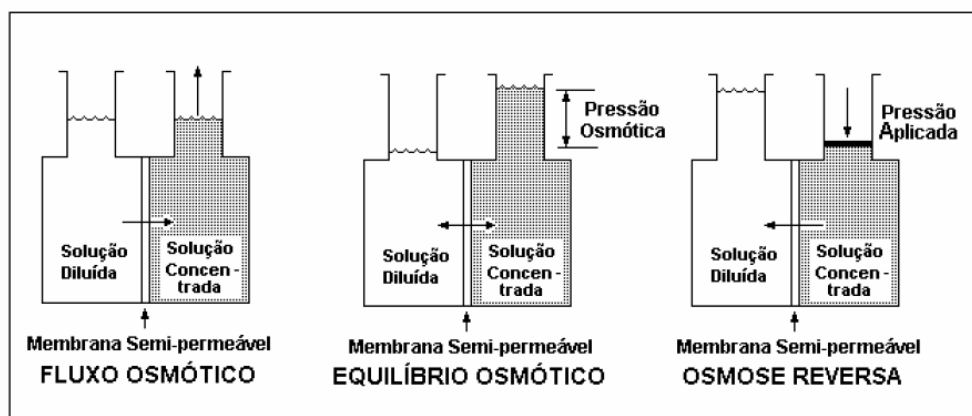


Figura 7: Princípio do processo de osmose inversa

A membrana ideal, para aplicação em OI, deve ser resistente ao ataque químico e microbiológico, e as características mecânicas e de separação não devem variar durante um longo tempo de operação, onde altas pressões são aplicadas (10 à 100 bar). As membranas comerciais aplicadas nos processos de OI são membranas assimétricas constituídas de um polímero ou membranas compósitas de filmes finos [3].

A OI é baseada na propriedade que certos polímeros possuem de serem semi-permeáveis [59]. Com a aplicação de uma diferença de pressão através da membrana, o componente permeante, na maioria das vezes água, é forçado a permear pela membrana. Enquanto eles são permeáveis a água, sua permeabilidade para substâncias dissolvidas é baixa. A membrana de OI atua como uma barreira ao fluxo, permitindo a passagem de uma espécie em particular (solvente) e retendo parcialmente ou completamente a passagem de outras espécies (solutos). A separação de solutos e o fluxo de permeado de água dependem do material que constitui a membrana, das condições de preparação e conseqüentemente da morfologia apresentada [5].

A OI, utilizada em processos de dessalinização, é capaz de rejeitar toda a matéria coloidal ou dissolvida a partir de soluções aquosas, produzindo um concentrado de sais e um permeado, o qual consiste de água pura. Embora, a OI seja usada para concentrar substâncias orgânicas, vem crescendo a aplicação na dessalinização da água do mar. A capacidade das membranas separarem simultaneamente ou seletivamente, compostos orgânicos e inorgânicos a partir de soluções aquosas oferece economia de energia e flexibilidade para as etapas dos processos de separação [59].

As aplicações das membranas de OI incluem o tratamento de água, processos de separação na indústria de alimentos e na recuperação de compostos orgânicos e inorgânicos para aplicações industriais [5]. Plantas de osmose inversa de grandes vazões

até 700 m³/dia, são empregadas em muitos países da Europa na dessalinização de águas, principalmente na água do mar tornando-a em água potável [59].

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

Os reagentes químicos utilizados nesse trabalho foram empregados conforme as especificações dos fornecedores.

4.1.1 Materiais utilizados na preparação da membrana

Poliamida 66 (PA 66) foi fornecida pela Alfa Polímeros, com massa molar médio de $161.000 \text{ g mol}^{-1}$.

Ácido fórmico (HCOOH - Merck 98%) e ácido clorídrico (HCl - Merck 37%) foram utilizados como solventes e água deionizada ($2,44 \mu\text{S}$) como não-solvente para PA 66.

Foram testados suportes tecido e não-tecido para as membranas. O tecido foi fornecido por Notredame Comércio e Importação (São Paulo) e o não tecido por Reemay Elite fornecido por BBA Filtration (EUA). Na Tabela 5 são apresentadas algumas características dos suportes utilizados.

Tabela 5: Características dos suportes

Suportes	Gramatura (g cm^{-2})	Espessura (μm)
Tecido poliéster	0,125	180
Não-tecido poliéster	0,1	120

4.2 Métodos

4.2.1 Preparação das membranas

Foram preparadas membranas de PA 66 denominadas suportadas e filmes (não suportadas) conforme descrito a seguir. O ácido clorídrico e o ácido fórmico utilizados como solventes serão citados como HCl e AF.

4.2.1.1 Preparação das membranas não-suportadas (filmes)

As membranas de PA 66 foram preparadas utilizando a técnica de IF [4,5]. Dois diferentes sistemas para a formação das membranas foram utilizados: PA 66/ácido fórmico/água e PA 66/ácido clorídrico/água.

As soluções PA 66/HCl e PA 66/AF preparadas individualmente na concentração de 20% (m/v) permaneceram em agitação por 8 horas a 25°C até a obtenção de uma solução homogênea. A solução foi espalhada sobre um suporte de vidro com a ajuda de uma faca de espalhamento mantendo a espessura aproximada de 0,3 mm entre a faca e a placa de vidro. O filme resultante foi exposto à evaporação do solvente, com temperatura controlada quando usado HCl como solvente e em seguida imerso no banho de coagulação. Nesta etapa do trabalho foi estudado o efeito da variação da temperatura da água do banho de coagulação.

Imediatamente, após o contato com a água, ocorre uma variação na cor do filme, de transparente para branco e logo após o descolamento do filme da superfície da placa de vidro. Os filmes preparados foram lavados com água corrente para a remoção de resíduos de solvente e mantidos sob temperatura de 23 ± 2 °C para secagem. As membranas foram classificadas como AF e HCl, conforme o uso de ácido fórmico ou clorídrico, respectivamente. As condições de preparação são descritas na Tabela 6.

Tabela 6: Condições de preparação dos filmes de PA 66

Filmes	Solvente	Condições da Evaporação		Condições do Banho de IF*	
		Tempo (min)	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Temperatura (°C)
AF-1	AF	5	20	120	20
AF-2	AF	5	20	120	5
HCl-1	HCl	60	60	120	20
HCl-2	HCl	60	60	120	5

*IF: Inversão de Fases

A Figura 8 apresenta o fluxograma esquemático da preparação das membranas.

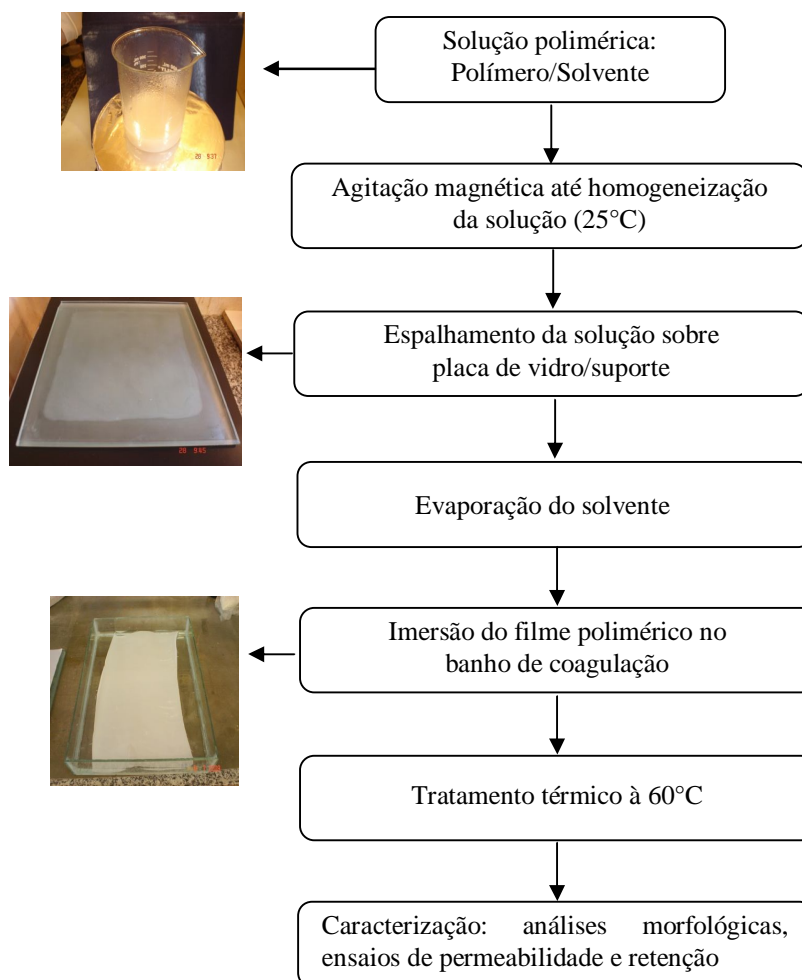


Figura 8: Fluxograma esquemático da preparação e caracterização das membranas de PA 66

4.2.1.2 Preparação das membranas suportadas

As condições de preparação das membranas suportadas foram diferentes das condições de preparação dos filmes. Para obtenção da membrana suportada, o suporte de poliéster foi mergulhado na solução de PA 66 para a formação de um filme fino em toda a superfície do suporte. Ambos os solventes utilizados foram evaporados à temperatura de 35°C por 8 horas após o suporte ser mergulhado na solução. O suporte embebido pelo filme de PA 66 foi submetido ao banho de não solvente (água) à temperatura de 20°C para promover a IF ficando submerso por quatro horas. As etapas e condições utilizadas na preparação das membranas suportadas seguiu o mesmo fluxograma apresentado na Figura 8.

A espessura das membranas preparadas variou de 240 à 290µm de acordo com a quantidade de poliamida depositada sobre o suporte com espessura de 180 µm (1±0,3g PA 66/1g tecido).

4.2.2 Métodos de caracterização das membranas

4.2.2.1 Análise de espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)

Os filmes preparados foram analisados por FT-IR para avaliar o efeito dos ácidos na estrutura da PA 66. A análise foi realizada no equipamento Nicolet iS10 - modelo Thermo Scientific, obtida através de 32 varreduras, no intervalo de 4000 à 400 cm⁻¹, com resolução de 4 cm⁻¹.

4.2.2.2 Análise Térmica

Os filmes também foram analisados por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) realizada no equipamento DSC-50 da marca Shimadzu. A massa das amostras analisadas foi de 10 mg com taxa de aquecimento e resfriamento de 10°C.min⁻¹ em atmosfera de nitrogênio a uma taxa de 50 ml.min⁻¹. Os valores de entalpia de fusão (ΔH_f) e da temperatura de fusão (T_f) foram retirados das curvas geradas no segundo aquecimento. O grau de cristalinidade foi calculado a partir da equação (1), adotando-se o valor de 196 J/g como a entalpia de fusão teórica da PA 66 100% cristalina (ΔH_f^0) [60].

$$X_c = 100 * \left(\frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^0} \right) \quad \text{Equação 1}$$

4.2.2.3 Quantidade de água absorvida e porosidade total da membrana

O conteúdo de água que a membrana é capaz de absorver é um importante parâmetro para sua caracterização, e está diretamente relacionado com o grau de hidrofília e porosidade [61]. As membranas com área de 1 cm² foram colocadas em frascos fechados contendo 50 mL de água destilada por 24 horas a temperatura de 23°C. O excesso de água da superfície das membranas molhadas foi removido com papel filtro e as amostras foram pesadas. Após a pesagem foram colocadas em estufa a 60°C por 24 horas e, novamente, pesadas. A partir das medidas de peso das amostras (peso molhado e seco) a quantidade de água absorvida pela membrana foi calculada pela equação (2):

$$(\%) \text{ água} = \left(\frac{W_m - W_s}{W_s} \right) \times 100 \quad \text{Equação 2}$$

onde, W_m é o peso da membrana molhada (g), W_s é o peso da membrana seca (g).

A porosidade total das membranas foi determinada pela equação (3) [29]:

$$P (\%) = \left(\frac{W_m - W_s}{\rho_w \times Ah} \right) \times 100 \quad \text{Equação 3}$$

onde, W_m é o peso da membrana molhada (g), W_s é o peso da membrana seca (g), ρ_w é a massa específica da água pura à temperatura ambiente (gcm^{-3}), A é a área da membrana (cm^2) e h é a espessura da membrana (cm).

4.2.2.4 Medidas de tamanho de poro

Neste estudo empregou-se a construção de isotermas de adsorção/dessorção de N_2 a 77K com o objetivo de determinar a área superficial, tamanho e volume dos poros das membranas estudadas. Estas análises foram realizadas em um aparelho da marca Micromeritics, modelo ASAP 2020 C do Laboratório de Processos Catalíticos da Universidade Federal de Uberlândia-UFU. Os resultados foram determinados, ajustando-os ao modelo de isoterma de adsorção. A área superficial foi calculada de acordo com a teoria BET (Brunauer-Emmet-Teller) [62] e o volume dos poros medido à pressão relativa de $p/p_0 = 0,99$, assumindo que todos os poros abertos foram preenchidos com N_2 . O tamanho médio dos poros foi determinado de acordo com o método de BJH (Barret-Joyner-Halenda) [63].

As amostras, aproximadamente com 0,5g foram introduzidas em um compartimento de quartzo onde inicialmente fez-se um pré-tratamento para a eliminação de água e gases adsorvidos sobre a superfície da amostra. Neste pré-tratamento, as amostras foram aquecidas até a temperatura de 100°C , com uma taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, onde permaneceu nesta temperatura por 60 minutos, após este tempo de permanência, fez-se vácuo durante 1 hora. Terminado o vácuo, o compartimento que

continha a amostra foi colocado no suporte de análise. O gás utilizado para análise foi o N₂ Ultrapuro (99,9%).

4.2.2.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da superfície e da secção transversal das membranas na forma de filmes foi realizada em microscópio da marca Shimadzu modelo SSX 550. Para as membranas suportadas a análise foi realizada pelo Departamento de Química e Química Industrial da Universidade de Genova utilizando o microscópio Leica Stereocan 440. As amostras foram cuidadosamente fraturadas em nitrogênio líquido à -140°C e metalizadas através de um *sputtering* com uma fina camada de ouro antes de sua caracterização.

4.2.2.6 Medidas de Fluxo de vapor de água

A determinação da taxa de permeação do vapor de água, segundo método do copo de Payne, é descrito por Filho *et al.* [64] e realizado conforme esquema da Figura 9.

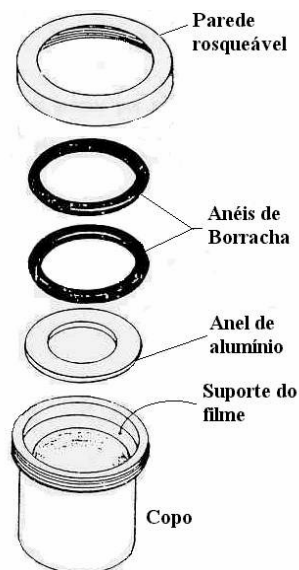


Figura 9: Esquema do copo de Payne

As amostras cortadas em forma de discos com diâmetro igual ao interno do copo de Payne (30 mm) foram deixadas por 24 horas em um dessecador, mantido a temperatura de $23\pm 2^\circ\text{C}$. A espessura média com medidas de cinco regiões de cada amostra foi obtida utilizando-se um micrômetro (Mitutoyo, 0 - 25mm) .

O sistema do copo de Payne foi montado utilizando água destilada no seu interior, pesado e colocado no dessecador, contendo sílica (SiO_2), como agente secante. A variação da massa do sistema foi acompanhada, pesando-se o conjunto em intervalos de uma hora.

Foi construído um gráfico da variação de massa em função do tempo. Através da análise de regressão linear foi obtida a equação da reta na forma $y = ax + b$, onde o valor de “a”, o qual representa a variação de massa em função do tempo foi utilizado para calcular o fluxo de vapor de água pela equação (4):

$$J = \frac{\Delta m}{\Delta t} \times \frac{1}{A} \quad \text{Equação 4}$$

onde, J é o fluxo ($\text{mg h}^{-1}\text{cm}^{-2}$), Δm é a variação de massa (mg), Δt é a variação do tempo (h) e A é a área da membrana (cm^2).

4.2.2.7 Compactação das membranas

A compactação e fluxo das membranas suportadas foram realizados em sistema de OI no Departamento de Química e Química Industrial da Universidade de Genova- Itália, sob os cuidados do Professor Aldo Bottino.

As membranas foram compactadas usando água como alimentação a uma pressão constante de 40 bar durante três horas até o fluxo no estado estacionário ser atingido. Foi utilizada uma cela com fluxo transversal e área de membrana de 48 cm^2 e vazão de alimentação de 1120 Lh^{-1} . O fluxo de água foi calculado através do volume permeado coletado num intervalo de 30 minutos usando a equação (5).

$$J_w = \frac{V}{A\Delta t} \quad \text{Equação 5}$$

onde, J_w é o fluxo de água ($\text{Lm}^{-2}\text{h}^{-1}$), V é o volume permeado (L), A é a área da membrana (m^2) e Δt é o tempo de permeação (h).

O fator de compactação (FC) foi calculado através da relação entre o fluxo de água inicial e o fluxo de água no estado estacionário [29].

4.2.2.8 Fluxo e retenção de solução salina

Após a compactação, foram realizados os testes de permeabilidade com solução salina, variando-se a pressão de entrada, mantendo-se o sistema por 20 minutos em cada pressão (15, 20, 25, 30, 35 e 40 bar).

A permeabilidade hidráulica das membranas foi determinada através da inclinação da reta a partir do gráfico obtido do fluxo de permeado em função da pressão como mostra a Equação (6).

$$P_m = \frac{J_w}{\Delta P} \quad \text{Equação 6}$$

onde, P_m é a permeabilidade hidráulica da membrana ($\text{Lh}^{-1}\text{m}^{-2}\text{bar}^{-1}$), J_w é o fluxo de permeado ($\text{Lm}^{-2}\text{h}^{-1}$) e ΔP é a diferença de pressão (bar).

A medida de rejeição ao cloreto de sódio foi realizada em relação à condutividade da solução de alimentação e do permeado. A eficiência da membrana na remoção do soluto em estudo foi determinada usando a equação (7):

$$\% R = \left(1 - \frac{C_p}{C_f}\right) \times 100 \quad \text{Equação 7}$$

onde, %R é a retenção ao sal (%), C_p e C_f são as concentrações medidas do permeado e da alimentação, respectivamente. A condutividade do permeado e da alimentação foram medidas em um condutivímetro e as concentrações obtidas através de uma curva padrão da condutividade x concentração. A condutividade da solução padrão de alimentação com 1000 ppm de NaCl foi mantida em 1.95 mS/cm.

4.2.2.9 Retenção de proteínas

O estudo de retenção de proteínas foi realizado usando soluções de proteína de diferentes massas molares como a albumina de ovo (45 kDa) e BSA (69 kDa). As soluções protéicas foram preparadas individualmente na concentração de 100 ppm. Durante o ensaio foram medidos os fluxos de permeados de água pura e das soluções protéicas a pressão constante de 15 bar. A concentração da solução protéica da alimentação e do permeado foram medidas através da leitura da absorbância no comprimento de onda de 280nm usando Espectrofotômetro de ultravioleta - Genesys 10UV, Termo Spectronic (UV-Visível). A absorbância foi transformada em concentração pelo uso de uma curva padrão de absorbância x concentração de proteína. A retenção da proteína (%RP) foi calculada pela equação (8):

$$\% RP = \left(1 - \frac{C_p}{C_f}\right) \times 100 \quad \text{Equação 8}$$

Neste ensaio foi utilizado o sistema de filtração (Fig. 10) instalado no laboratório LPQM com área de membrana de 16,6 cm².

Segundo Arthanareeswaran *et al.* [52], o tamanho médio de poro, porosidade da superfície e densidade de poro podem ser determinados pela filtração das soluções protéicas de diferentes pesos moleculares. O soluto com retenção (%RP) maior que 80% foi usado para calcular o tamanho de poro médio (\bar{R}) da membrana usando a equação (9):

$$\bar{R} = 100 \left(\frac{\alpha}{\%RP} \right) \quad \text{Equação 9}$$

onde, \bar{R} é o raio médio do poro (Å), α é o raio médio do soluto (Å) e %RP é o percentual de rejeição da proteína.

A porosidade da superfície (ε) da membrana foi calculada a partir da equação (10) assumindo apenas a superfície da membrana como área seletiva de separação.

$$\varepsilon = \frac{3\pi\mu J_w}{\Delta P \bar{R}} \quad \text{Equação 10}$$

onde, μ é a viscosidade da água permeada (Pa·s), J_w é o fluxo de água pura (m³/m²s), \bar{R} é o raio médio do poro (Å) e ΔP a pressão aplicada (Pa).

A partir dos valores conhecidos de ε e \bar{R} (cm), a densidade do poro na superfície da membrana pode ser calculada usando a equação (11):

$$\eta = \frac{\varepsilon}{\pi \times \bar{R}^2} \quad \text{Equação 11}$$

onde, η é o número de poros/cm².

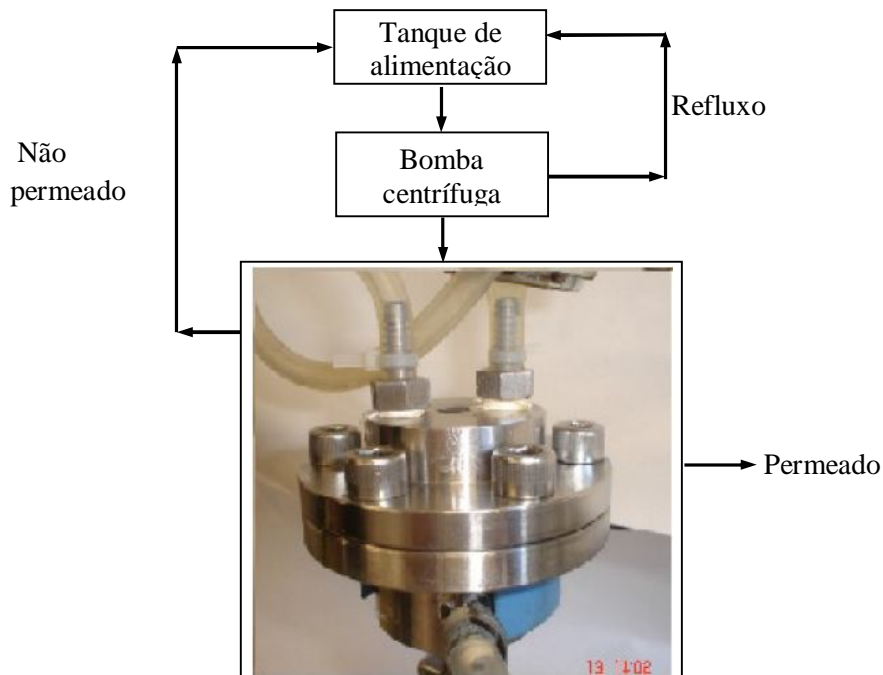


Figura 10: Sistema de filtração utilizado nas medidas de fluxo e retenção de proteínas

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados apresentados a seguir relacionam o efeito do uso de diferentes solventes na preparação das membranas de poliamida 66 e suas propriedades morfológicas e de transporte.

5.1 Efeito do ácido fórmico e do ácido clorídrico como solvente para a PA 66

A maioria dos trabalhos [4,22,41] que descrevem a preparação de membranas de poliamida por IF utilizam ácido fórmico como solvente. O ácido clorídrico é um ácido inorgânico forte, extremamente reativo na concentração de 37%. Portanto, para averiguar o uso do HCl como solvente, foi realizada a análise espectroscopia de infravermelho do filme, com o objetivo de verificar se a estrutura da PA 66 foi mantida.

Os filmes de poliamida preparados com os diferentes ácidos não sofreram alterações em sua estrutura, como mostrado no espectro (Fig. 11), observada através de suas bandas características. Pode ser observada a região em torno de 3300 cm^{-1} , correspondente às frequências de vibração molecular de estiramento da ligação N-H. A região em torno de 2930 a 2860 cm^{-1} correspondem às frequências de vibração molecular de estiramento do grupo CH_2 , a região de 1365 cm^{-1} corresponde ao grupamento C=O característico do grupo amida e em 1416 cm^{-1} o estiramento do grupo C-N. Esse resultado corrobora com o trabalho desenvolvido por Zeni *et al.* [65], onde membranas de PA 66 foram preparadas usando HCl como solvente.

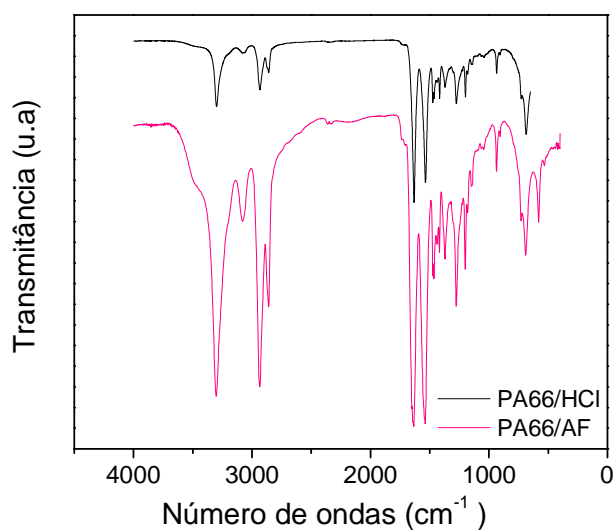


Figura 11: Espectro de FT-IR do filme de poliamida 66 usando HCl como solvente

5.1.2 Análise térmica - DSC

O comportamento térmico dos filmes preparados a partir da PA 66 foi analisado. A Tabela 7 apresenta os resultados obtidos para a temperatura de fusão cristalina (T_f), entalpia de fusão (ΔH_f), bem como o valor calculado para o grau de cristalinidade (X_c).

Tabela 7: Características térmicas e de cristalinidade dos filmes de PA 66

Filmes	T_f (°C)	ΔH_f (J/g)	X_c (%)
AF-1	261	78,50	45,9
AF-2	261	89,91	40,0
HCl-1	265	63,05	45,4
HCl-2	265	89,07	32,3

Os termogramas, apresentados na Figura12, exibem pico de fusão típico para PA 66 cristalina próximo ao valor encontrado na literatura [4, 60], quando determinado por análise térmica.

Os filmes preparados com ácido fórmico exibiram um pico maior de fusão em 261°C e um pico menos significativo ou um ombro, em uma temperatura menor representando a fusão de unidades cristalinas menos estáveis [4]. Os filmes preparados em ácido clorídrico apresentaram um único pico de fusão em torno de 265°C.

A partir da determinação da entalpia de fusão (ΔH_f) dos filmes, o grau de cristalinidade aparente foi calculado (X_c) a partir da razão entre a entalpia de fusão experimental e a entalpia de fusão teórica (ΔH_f^0), cujo valor para a PA 66 100% cristalina é de 196 J/g. Os valores encontrados para todos os filmes estão de acordo com os valores de cristalinidade obtidos pela análise de DSC quando comparadas com a literatura [4]. Foi possível observar também que mesmo com o uso de diferentes solventes e com as diferenças obtidas na morfologia, os filmes apresentaram valores muito próximos de cristalinidade. Porém, o menor grau de cristalinidade dos filmes AF-2 e HCl-2, pode ser devido ao efeito do banho de coagulação realizado a 5°C, que estaria relacionado com a formação dos cristais de forma mais lenta.

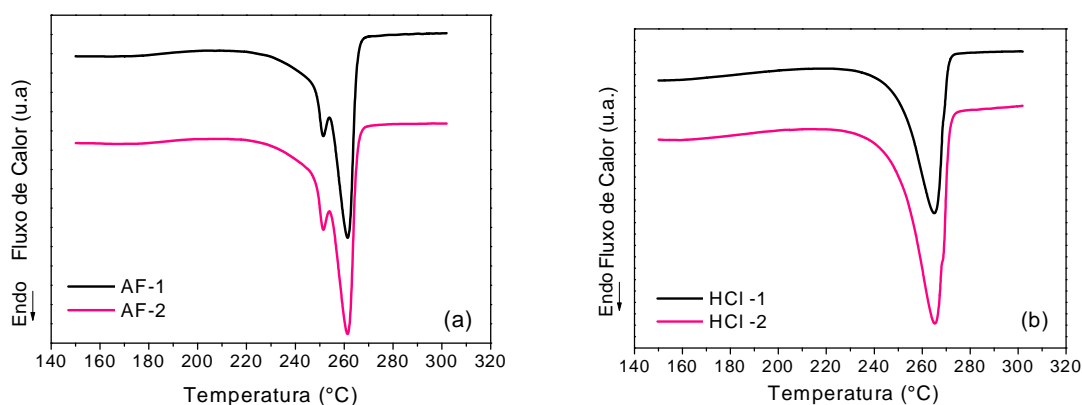


Figura 12: Termogramas (DSC) dos filmes de PA 66 preparadas em (a) ácido fórmico e (b) ácido clorídrico

5.1.3 Escolha do suporte em função do solvente utilizado

O material utilizado como suporte para membranas aplicadas em processos de OI, deve apresentar-se estável sob as condições de operação e ser altamente poroso a fim de facilitar o fluxo de permeado. As membranas comerciais, em sua maioria utilizam suporte não-tecido de poliéster ou polipropileno [66].

Foram testados inúmeros materiais tecidos e não-tecidos e em diferentes gramaturas, como suportes para as membranas preparadas neste trabalho, tais como o polipropileno, papel filtro e poliéster. Porém com o uso do ácido forte (HCl), o polipropileno e o papel filtro foram comprometidos perdendo algumas de suas propriedades tais como, textura e resistência mecânica, inviabilizando seu uso .

O poliéster não sofreu alterações com o uso do HCl. Porém, as amostras de poliéster não-tecido apresentavam um grande espaçamento entre as fibras, não ocorrendo a formação de uma camada uniforme de poliamida sobre o suporte. Em função dessas características, o poliéster tecido foi o material empregado como suporte para as membranas, onde uma camada homogênea de poliamida e com boa aderência na superfície foi obtida. A seguir, a Figura 13 mostra a superfície de suporte de poliéster tecido empregado nas membranas desenvolvidas neste trabalho.

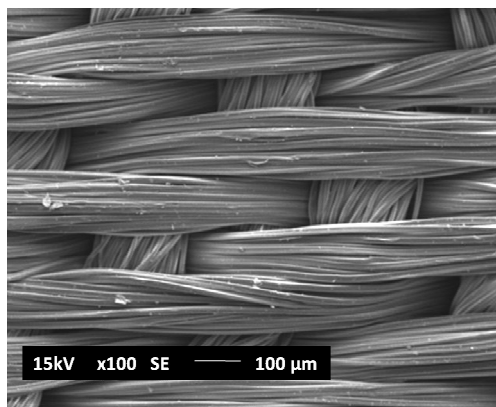


Figura 13: Micrografia (MEV) do suporte de poliéster tecido (100X)

5.2 Morfologia das membranas

5.2.1 Análise morfológica da superfície dos filmes

A superfície superior dos filmes (Fig.14 a-b) apresentou uma camada densa não porosa, compostas de grãos com forma poligonal, a mesma morfologia observada por Shih *et al.* [22], em membranas de PA 66. A formação desses grãos na superfície das membranas se deve a ao aumento da concentração de polímero na interface entre o banho de coagulação e a solução polimérica logo após entrar em contato com a água [4], já que se trata de um coagulante rápido para o polímero.

Como resultado da formação da estrutura na superfície inferior das membranas contra a placa de vidro, a formação dos poros parece ser interrompida e a característica observada é de uma superfície aplainada (Fig.15 a-b).

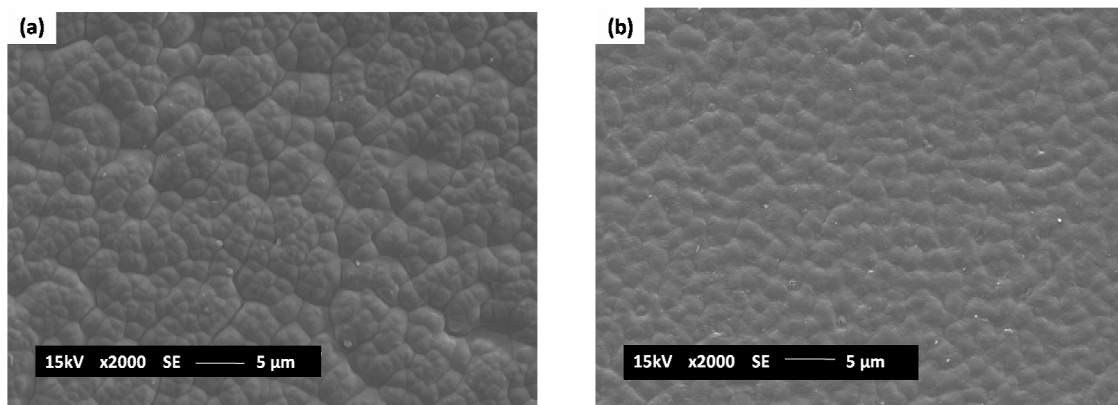


Figura 14: Micrografia (MEV) da superfície superior das membranas na forma de filmes
(a) preparada em AF e (b) preparadas em HCl (2000X)

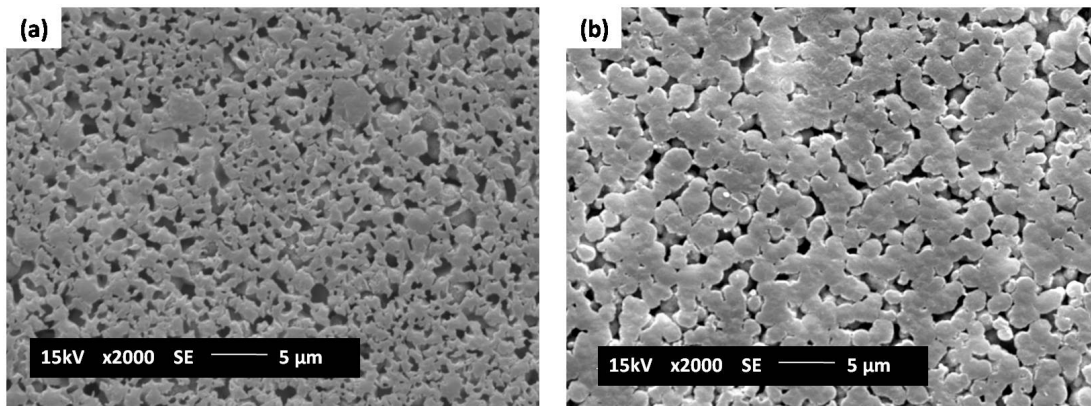


Figura 15: Micrografia (MEV) da superfície inferior das membranas na forma de filmes (a) preparada em AF e (b) preparada em HCl (2000X)

5.2.1.2 Influência da temperatura do banho de coagulação na morfologia

Os sistemas PA 66/solvente/água foram estudados a fim de verificar a influência da temperatura do banho de coagulação na morfologia dos filmes. Como observado nas Figuras 16 e 17, a seção transversal dos filmes apresentou subestrutura de poros esféricos, livre de *macrovoids* e uma camada densa superior. Segundo Chakrabarty *et al.* [29], a morfologia apresentada na formação desses filmes, para ambos os sistemas ternários estudados, segue o mecanismo de separação com atraso.

Para os filmes preparados em ácido fórmico, foi observada uma variação na espessura da camada densa em torno de 60% devido à diferença de temperatura do banho de coagulação. Para o filme AF-1, utilizando a temperatura do banho de coagulação em 20°C, a espessura da camada densa foi de 4µm, enquanto para o filme AF-2, utilizando a temperatura do banho de coagulação em 5°C, a espessura da camada densa foi de 10µm, conforme Figuras 16 (a) e (b). A variação da temperatura do banho de IF gera alterações nas propriedades de separação de fases do sistema, o que conseqüentemente modifica as condições e o resultado do processo de IF [67]. Os filmes preparados em HCl (Fig. 17 (a) e (b)) não apresentaram diferenças significativas na variação da espessura da camada densa.

Porém é nítida a diferença na espessura da camada densa entre as membranas preparadas com os diferentes solventes.

No caso do filme preparado com HCl há necessidade de evaporar o solvente antes da imersão no banho de coagulação. Isso sugere que durante a evaporação, ocorre uma maior concentração de polímero na superfície aumentando a espessura da camada densa. Já para o filme preparado com AF, é possível a imersão da solução de poliamida sem uma longa etapa de evaporação.

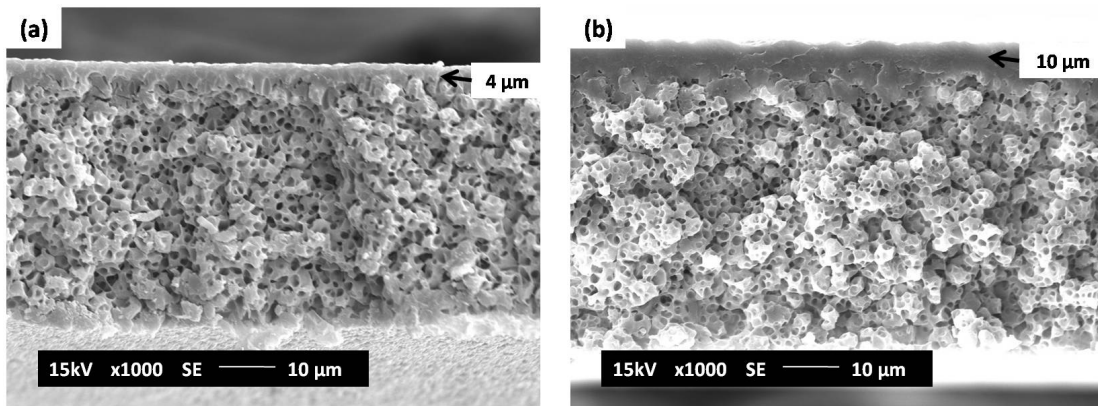


Figura 16: Micrografia (MEV) da seção transversal do filme AF-1 (a) e AF-2 (1000X)

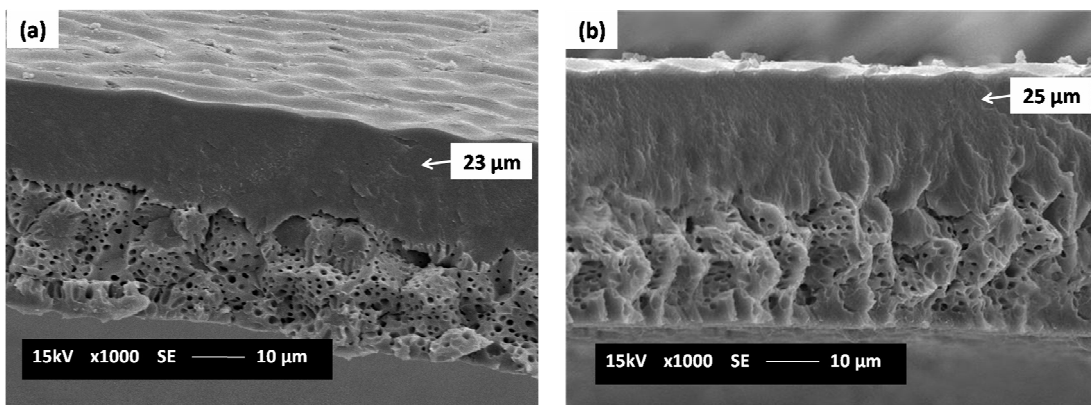


Figura 17: Micrografias (MEV) da seção transversal da membrana HCl-1 (a) e HCl-2 (1000X)

5.2.1.3 Efeito dos solventes utilizados para a PA 66 na morfologia dos filmes

Para um sistema polímero/solvente/não-solvente, as características de separação de fases, determinam a estrutura da membrana [5]. As propriedades das membranas estão correlacionadas com a morfologia e são fortemente influenciadas pela interação entre o polímero e o solvente [68]. Os diferentes solventes interagem de forma distinta com o polímero, influenciando as condições de preparação e as características morfológicas da membrana.

Os solventes utilizados apresentam características distintas, o que impõe as condições de preparação da membrana também diferentes. As condições de preparação de tempo e temperatura da IF descritas na Tabela 6 foram consideradas adequadas para a obtenção da estrutura desejada. Porém testes foram realizados com a preparação das membranas nas condições contrárias aquelas da Tabela 6, a fim de verificar a estrutura resultante. Os testes apresentaram as seguintes características:

- quando o AF foi usado como solvente, os filmes foram preparados com a etapa de evaporação nas mesmas condições do filme preparado com HCl (60°C por 60 min). Porém a morfologia obtida foi diferente da morfologia sem a etapa de evaporação. A seção transversal não apresentou poros bem definidos, tornando-se praticamente densa (Fig. 18). Este fato comprova que se o solvente for evaporado totalmente a partir da solução polimérica, a membrana resultante se torna densa;

- quando usado HCl como solvente, não foi possível a formação do filme sem a etapa de evaporação. No momento em que a solução polimérica entrou em contato com a água, a solução tornou-se gelatinosa e dispersa na água.

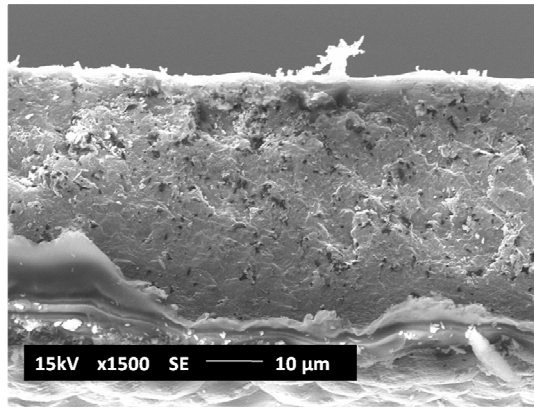


Figura 18: Micrografia (MEV) de seção transversal do filme preparado em AF com etapa de evaporação (1500X)

5.2.2 Morfologia das membranas suportadas

As Figuras 19 e 20 mostram que houve um bom recobrimento da superfície do suporte de poliéster, tanto para as membranas preparadas com HCl quanto para as membranas preparadas com AF.

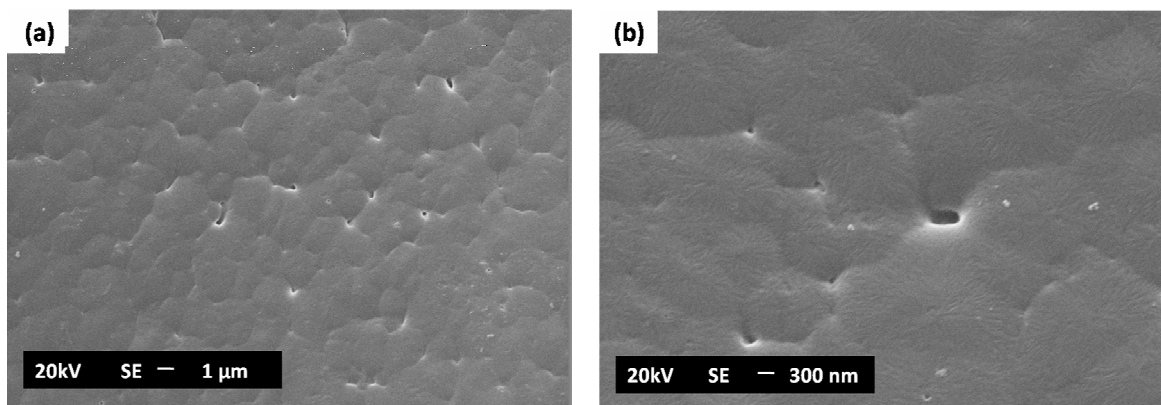


Figura 19: Micrografia (MEV) da superfície das membranas suportadas de PA 66 preparadas em AF (a) escala 1 μm e (b) escala 300 nm

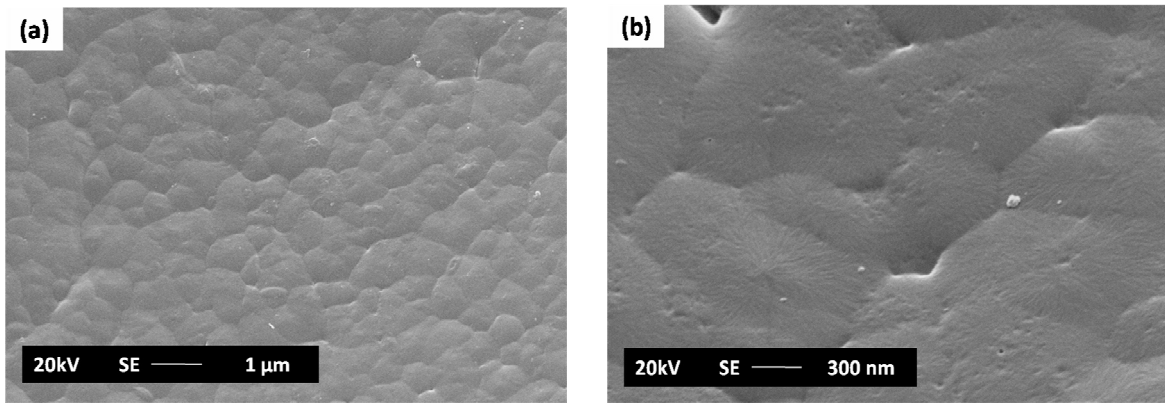


Figura 20: Micrografia (MEV) da superfície das membranas suportadas de PA 66 preparadas em HCl (a) escala 1 μm e (b) escala 300 nm

Como observado pelas imagens da seção transversal (Fig. 21 e 22), a morfologia das membranas suportadas variou significativamente em relação à morfologia dos filmes. Essa variação pode ser resultado da etapa de aplicação da poliamida sobre o suporte, onde o mesmo é mergulhado na solução até que suas fibras sejam recobertas pelo polímero. Outro fator que pode ter contribuído é a longa etapa de evaporação das camadas de poliamida sobre o suporte. Como observado nas imagens, não ocorreu a formação de poros bem definidos ao longo da seção transversal das membranas, e sim a formação de camada densa sobre o suporte de poliéster.

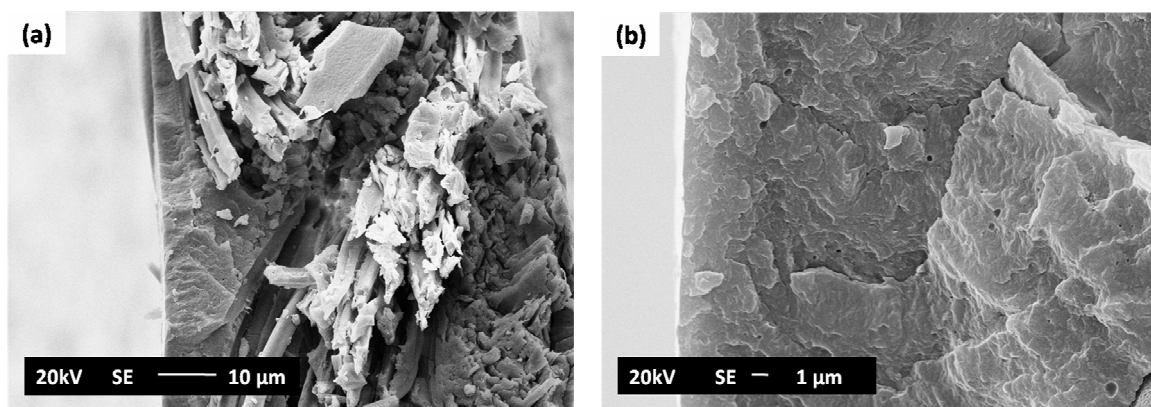


Figura 21: Micrografia (MEV) da seção transversal da membrana suportada preparada com AF (a) seção transversal (b) detalhe na camada densa

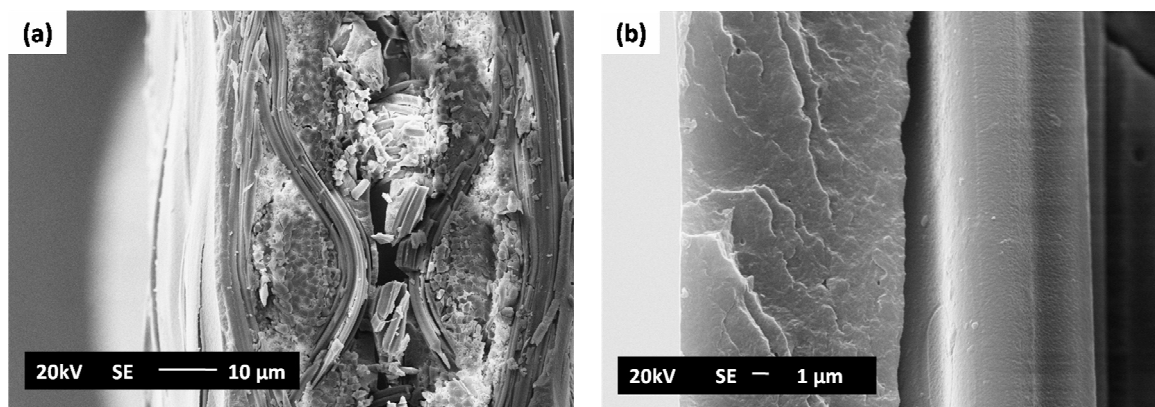


Figura 22: Micrografia (MEV) da seção transversal da membrana suportada preparada com HCl
(a) seção transversal (b) detalhe na camada densa

5.3 Porosidade e medidas de tamanho de poro

5.3.1 Absorção de água e Porosidade Total

Os valores do percentual de água absorvida em 24h são apresentados na Tabela 8. As membranas preparadas em AF apresentaram maior absorção de água e maior porosidade. Os filmes AF-1 e AF-2 absorveram, aproximadamente, 60% de água, enquanto os filmes HCl-1 e HCl-2 absorveram em torno de 20%. Seguindo essa tendência, a porosidade total apresentada foi de aproximadamente 50% para os filmes preparados em AF e em torno de 15% para as membranas preparadas em HCl.

O menor valor de absorção de água e, conseqüentemente, de porosidade, pode estar relacionado à morfologia apresentada pelo filme preparado com HCl, onde o percentual de camada densa é relativamente alto, como observado na microscopia mostrada na Figura 17. A formação de poros e a porosidade das membranas são dependentes do mecanismo de separação de fases que atua no sistema, das características do polímero/solvente/não-solvente utilizados e é claro, das condições de preparação da membrana [5,69].

Tabela 8: Parâmetros de caracterização dos filmes de PA 66

Filme	Água absorvida (%)	Porosidade (%)	Espessura (μm)
AF-1	63 ± 3	53 ± 3	56 ± 3
AF-2	57 ± 5	44 ± 3	53 ± 3
HCl-1	22 ± 4	15 ± 2	44 ± 2
HCl-2	20 ± 1	16 ± 2	48 ± 3

O perfil do processo de absorção de água ocorre nos primeiros minutos em contato com a água, até que a taxa de absorção diminui e o equilíbrio é atingido. Para as membranas suportadas, o aumento de massa das amostras foi avaliado em função de diferentes espessuras (Tabela 9). Foi observado que com o aumento da espessura das membranas, independentemente do solvente utilizado, o percentual de massa absorvida ao final das 24h, também aumentou.

Tabela 9: Parâmetros de caracterização das membranas de PA 66 suportadas

Membrana	Água absorvida (%)	Porosidade (%)	Espessura (μm)
AF-3	12 ± 2	24 ± 2	255 ± 2
AF-4	16 ± 3	33 ± 3	270 ± 3
HCl-3	11 ± 1	21 ± 2	245 ± 2
HCl-4	18 ± 2	45 ± 2	290 ± 2

5.3.2 Distribuição de poros por adsorção de nitrogênio (BET e BJH)

A contribuição dos poros para a área superficial específica pode ser avaliada por meio de isotermas de adsorção de gás. Com isotermas de adsorção de N_2 em regiões de baixa pressão, é possível calcular a área superficial específica de um sólido, conhecendo-se

o volume do gás necessário para recobrir a superfície e a área ocupada pela molécula do gás [70].

Na Tabela 10, são mostrados os resultados da estimativa de porosidade por adsorção de nitrogênio, calculados pelos métodos BET e BJH.

Tabela 10: Parâmetros avaliados por isotermas de adsorção

Membrana	*Diâmetro de Poro (nm)	*Volume de Poro (cm ³ g ⁻¹)	**Área superficial (m ² g ⁻¹)
AF-3	16	0,00683	1,21
HCl-3	17	0,00666	1,15

*calculado pelo método BJH

**calculado pelo método BET

Apesar do uso de diferentes solventes, as condições de preparação das membranas foram as mesmas, o que pode ter contribuído para os valores similares de área superficial e diâmetro médio de poro. Os valores baixos de área superficial obtidos podem estar relacionados com a ausência de poros bem definidos na estrutura das membranas, já que as propriedades adsorptivas dependem da distribuição e tamanho dos poros.

A Figura 23 apresenta as curvas de frequência de poro ou distribuição de tamanho de poro. As membranas AF-3 e HCl-3 apresentaram poros com tamanhos de aproximadamente 2 à 160 nm. Foi observado que a faixa de tamanho de poros entre 2 e 40 nm apresentou maior volume de poro acumulado, ou seja, essa é a faixa de tamanho que apresenta maior número de poros tanto para a membrana AF-3 quanto para a HCl-3. Essa faixa de tamanho de poros (raio entre 2 e 10 nm) caracteriza as membranas para aplicação em processos de ultrafiltração [71]. A curva de distribuição de tamanho de poros mostra que as membranas são constituídas de microporos e mesoporos, conforme o diâmetro de poro apresentado na Tabela 4.

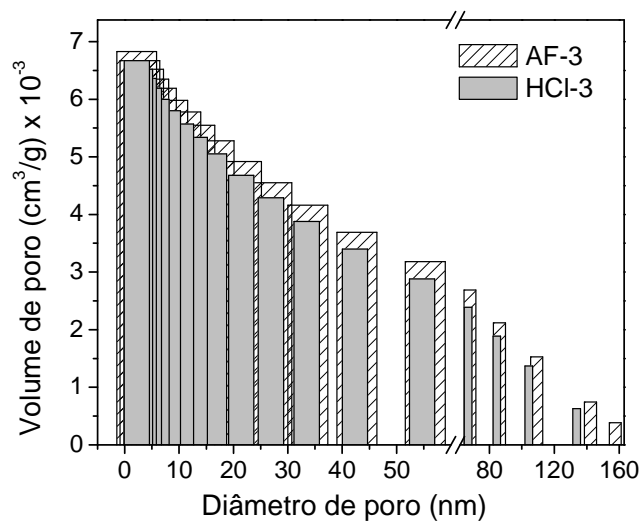


Figura 23: Distribuição de tamanho de poro das membranas de PA 66 suportadas

5.4 Fluxo de Vapor de Água

As membranas foram avaliadas quanto ao fluxo de vapor de água. Os dados obtidos foram representados através da relação entre a quantidade de massa permeada em função do tempo. O fluxo de vapor de água foi calculado usando a Equação 4 a partir do coeficiente angular da reta ($\Delta m/\Delta t$).

As membranas apresentaram comportamento semelhante durante a permeação de vapor de água, com uma perda de massa (Δm) linear. O comportamento típico das curvas de fluxo de vapor de água através dos filmes e das membranas suportadas está representado conforme mostrado nas Figuras 24 e 25, respectivamente.

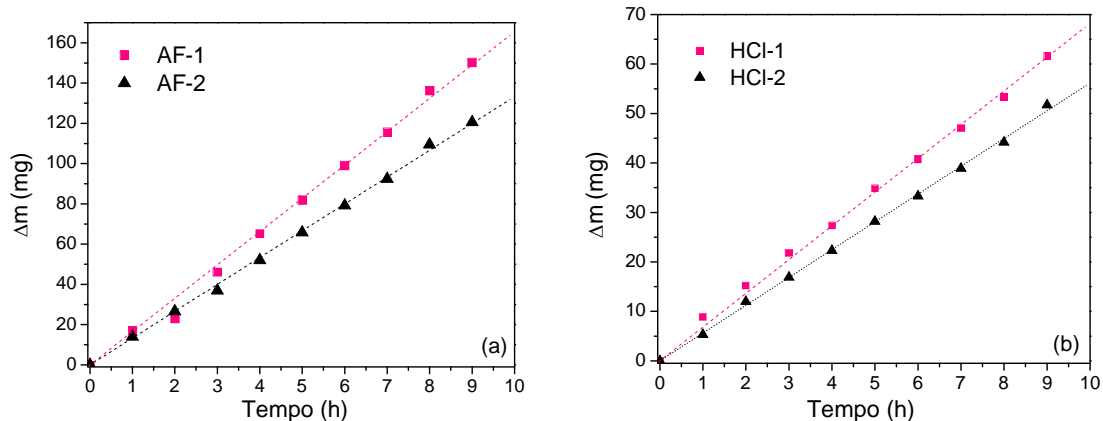


Figura 24: Perfil do fluxo de transporte de vapor de H_2O para os filmes de PA 66 em função do tempo (a) filmes preparados em AF e (b) filmes preparados em HCl

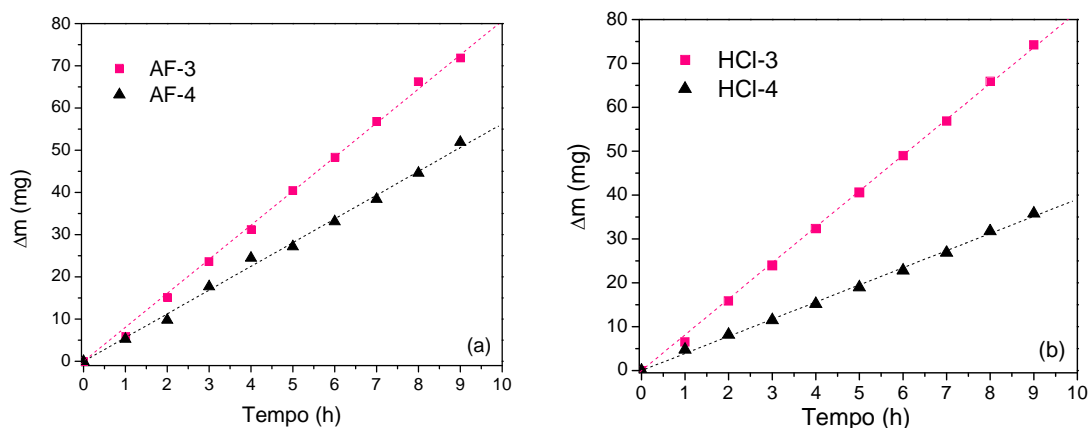


Figura 25: Perfil do fluxo de transporte de vapor de H_2O para as membranas de PA 66 suportadas em função do tempo (a) membranas preparadas em AF e (b) membranas preparadas em HCl

A Tabela 11 apresenta as propriedades de transporte de vapor de água para as membranas na forma de filmes. A massa evaporada de água do copo de Payne, para o filme AF-1 foi de 150,3 mg enquanto para o filme HCl-1 foi de 61,6 mg e consequentemente, o fluxo de vapor de água apresentado pelo filme AF-1 também foi superior. Os filmes preparados usando HCl como solvente, apresentaram camada densa relativamente maior quando comparada aos filmes preparados com AF, o que aumenta a resistência a transferência de massa. Entre as membranas preparadas com o mesmo solvente, as membranas com maior espessura de camada densa apresentam perda de massa

e fluxo de vapor de água menor. A morfologia, principalmente a camada de superfície, é um fator determinante nos resultados que envolvem as propriedades de transporte [72]. No trabalho de Han et al. [71], a formação da estrutura de superfície de membranas de polisulfona foi utilizada para discutir os resultados de fluxo. Foi observado que membranas preparadas sem a etapa de evaporação apresentavam maior fluxo permeado de água quando comparadas com membranas com três minutos ou total evaporação do solvente.

Tabela 11: Propriedades de transporte de vapor de água dos filmes de PA 66

Membrana	Perda de massa Δm (mg)	Fluxo ($\text{mg}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$)	Espessura (μm)
AF-1	150,3	2,49	56 ± 3
AF-2	120,6	1,93	53 ± 3
HCl-1	61,6	0,94	44 ± 2
HCl-2	51,7	0,80	48 ± 3

O fluxo de vapor de água para as membranas suportadas foi avaliado em relação a espessura total das membranas. A Tabela 12 mostra que a perda de massa (Δm) é menor para membranas com maior espessura, ou seja, quanto maior a espessura da membrana, maior a resistência à transferência de massa. Assim, como a Δm diminui com o aumento da espessura, o fluxo também diminui, comprovando que a espessura influencia fortemente as propriedades de transporte da membrana. O fluxo é um indicativo da presença de canais ou poros por onde a água é transferida para a superfície da membrana por evaporação [73].

Tanto os filmes quanto as membranas suportadas preparadas em AF apresentaram fluxos maiores em relação às membranas preparadas em HCl. Esse resultado pode ser um indicativo da diferença na estrutura dessas membranas ocasionada pelo uso dos diferentes solventes.

Tabela 12: Propriedades de transporte de vapor de água das membranas de PA 66 suportadas

Membrana	Δm (mg)	Fluxo ($\text{mg}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$)	Espessura (μm)
AF-3	74,3	1,19	255 ± 2
AF-4	71,8	0,81	270 ± 3
HCl-3	51,9	1,18	245 ± 2
HCl-4	35,8	0,55	290 ± 2

5.5 Ensaio de Permeabilidade

Para as análises de compactação e fluxo de permeado, foram avaliadas apenas as membranas suportadas, visando o processo de osmose inversa em altas pressões.

5.5.1 Compactação das Membranas

O efeito do tempo de compactação no fluxo de permeado para as membranas suportadas é mostrado na Figura 26.

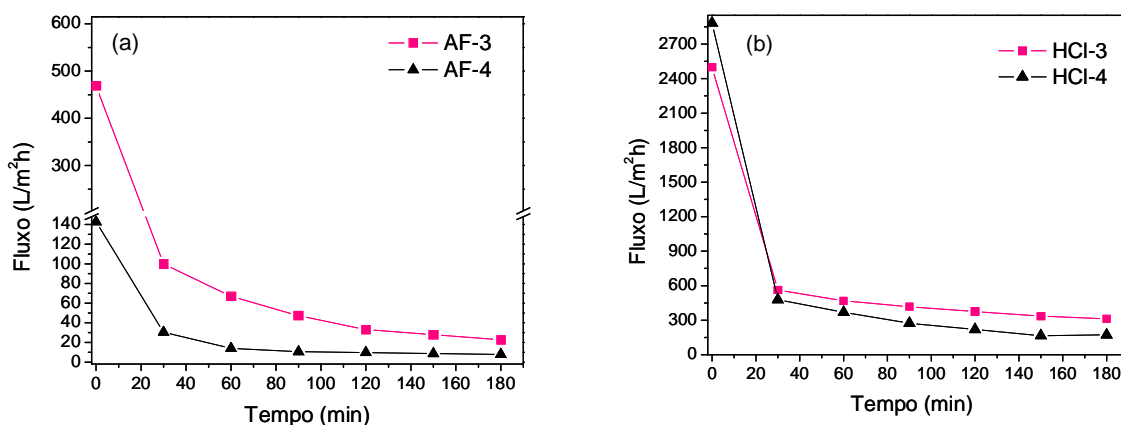


Figura 26: Comportamento do fluxo de permeado durante a compactação das membranas de PA 66 suportadas usando (a) AF como solvente e (b) HCl como solvente

Foi observado que o fluxo diminuiu, gradualmente, devido à compactação em função do tempo. Após duas horas de compactação, considerou-se que o fluxo em estado estacionário foi atingido. A compactação da estrutura da membrana resultou em uma redução no fluxo durante o ensaio [5,49].

Para as membranas usando HCl como solvente, o fluxo inicia em valores maiores quando comparado as membranas preparadas a partir de AF. Após 180 minutos de permeação, o fluxo para membrana HCl-4 foi de 172,3 Lm⁻²h⁻¹ enquanto para membrana AF-4 foi de 7,8 Lm⁻²h⁻¹, respectivamente, como mostra a Tabela 13.

Segundo Chakrabarty *et al.* [29], o fator de compactação (FC) calculado está relacionado à estrutura da membrana, principalmente com a porosidade. Quanto maior o FC, mais compactada foi a membrana, principalmente em função da presença de macroporos na sua estrutura. A Tabela 13 mostra os valores do FC para as membranas testadas. As membranas preparadas com AF como solvente, apresentaram menor fluxo ao final das três horas de teste e um FC maior em relação às membranas usando HCl como solvente.

Tabela 13: Valores de fluxo de permeado e fator de compactação das membranas de PA 66 suportadas

Membrana	Fator de Compactação (FC)	Fluxo (L/m ² h)*
AF-3	20,6	22,7
AF-4	18,3	7,8
HCl-3	16,7	312,4
HCl-4	8,0	172,3

*Fluxo medido à 40 bar ao final de 3h.

Os valores de FC obtidos demonstram que a estrutura formada com o uso de AF como solvente, sofre deformação mecânica muito maior em relação à estrutura da membrana preparada com HCl, observada pelos valores de fluxo.

Como citado anteriormente, os parâmetros estruturais das membranas, tais como, a morfologia e a espessura afetam diretamente o fluxo de permeado. A espessura é um parâmetro importante para a membrana, pois o fluxo diminui com o aumento da espessura, a qual aumenta a resistência ao transporte de massa [74]. Quando comparadas as membranas de diferentes espessuras preparadas com o mesmo solvente, os resultados corroboram com os apresentados na literatura [74], onde membranas com menor espessura apresentam maior fluxo. Porém, comparando as membranas preparadas com os diferentes solventes, as membranas preparadas em AF, com menor espessura apresentam valores de fluxo inferiores às membranas preparadas em HCl e com maior espessura. Esse resultado pode estar relacionado com o efeito dos diferentes ácidos usados como solvente na formação da estrutura da PA 66 sobre o suporte de poliéster e no seu comportamento como membrana.

5.5.2 Fluxo de permeado

Após a compactação das membranas à pressão de 40 bar, as membranas passaram a permear solução salina (1000 ppm NaCl) em função da pressão aplicada (15, 20, 25, 30, 35 e 40 bar).

Como observado na Figura 27, o fluxo tende a aumentar com o aumento da pressão [3]. Na Figura 27 (a) são avaliadas as membranas preparadas usando AF como solvente, onde os valores de fluxo de permeado são baixos para as duas espessuras de membranas testadas. A membrana AF-3 com espessura de 255 μm obteve fluxo de $23,7 \text{ Lm}^{-2}\text{h}^{-1}$ enquanto a membrana AF-4 com espessura de 270 μm obteve fluxo de $8,7 \text{ Lm}^{-2}\text{h}^{-1}$ na pressão de 40 bar. Já as membranas preparada em HCl, apresentaram fluxos maiores, como observado na Figura 27 (b). O fluxo de permeado para a membrana HCl-3 foi de $468,8 \text{ Lm}^{-2}\text{h}^{-1}$ e para a membrana HCl-4 foi de $306,0 \text{ Lm}^{-2}\text{h}^{-1}$, na mesma pressão.

Esses valores de fluxo para as membranas HCl-3 e HCl-4 foram superiores aos valores de fluxo obtidos na compactação na mesma pressão. As membranas preparadas com AF apresentaram valores próximos aos da compactação.

Para as membranas AF-3 e AF-4, os valores de fluxo de permeado aumentaram linearmente com a pressão, indicando que essas membranas mantiveram-se estáveis quando aplicadas ao processo de OI à pressões até 40 bar. As membranas HCl-3 e HCl-4 na pressão de 35 e 40 bar, apresentaram um aumento não-linear nos valores de fluxo de permeado, o que indica que essas membranas não suportaram pressões acima de 30 bar.

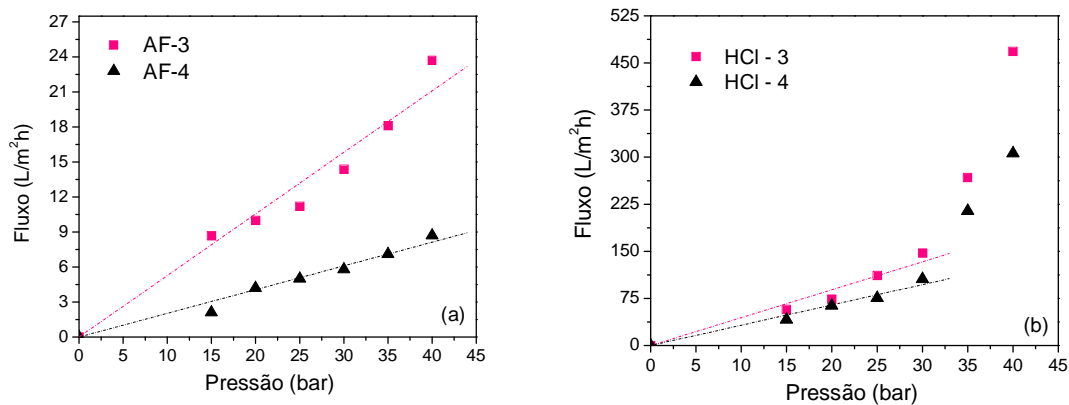


Figura 27: Fluxo de permeado em função da pressão no ensaio de OI para as membranas de PA 66 suportadas preparadas usando (a) AF como solvente e (b) HCl como solvente

Os valores de permeabilidade e fluxo de permeado à pressão de 30 bar são mostrados na Tabela 14. As membranas preparadas em HCl, apresentaram fluxos superiores as membranas preparadas em AF quando diferentes pressões foram aplicadas, comportamento semelhante aos valores de fluxo apresentados na compactação. A permeabilidade hidráulica foi menor para as membranas com valores de fluxo menores, o que neste caso pode estar relacionado com o maior fator de compactação.

Tabela 14: Parâmetros de caracterização das propriedades de transporte das membranas de PA 66 suportadas

Membranas	Fluxo de Permeado ($\text{L m}^{-2} \text{h}^{-1}$)*	Permeabilidade Hidráulica ($\text{L h}^{-1} \text{m}^{-2} \text{bar}^{-1}$)
AF-3	14,4	0,46
AF-4	5,8	0,2
HCl-3	147	4,75
HCl-4	105,6	3,4

*Fluxo medido à 30 bar.

5.5.3 Rejeição de NaCl

A permeação de solução salina com concentração de alimentação de 1000 ppm de NaCl, foi realizada a fim de medir sua rejeição. O experimento de OI foi realizado em diferentes pressões: 15, 20, 25, 30, 35 e 40 bar e em cada pressão a condutividade do permeado foi medida.

A Figura 28 ilustra o comportamento das membranas na rejeição ao NaCl (1000 ppm) em função da pressão aplicada. Foi observada baixa rejeição salina para ambas as membranas, onde a rejeição máxima foi de 7% e 4% para a membrana AF-3 e HCl-3, respectivamente. O comportamento da membrana HCl-3 mostra uma queda na rejeição nas pressões de 35 e 40 bar, provavelmente, em função do aumento no fluxo de permeado observado na Figura 27 (b), mostrada anteriormente.

O resultado de rejeição ao NaCl encontrado, não classifica as membranas preparadas neste trabalho como membranas de OI. No trabalho de Meihong *et al.* [75], membranas de poliamida derivada de piperazina preparadas pelo método de polimerização interfacial, apresentaram em torno de 65% de rejeição ao NaCl e fluxo de $78 \text{ L m}^{-2} \text{h}^{-1}$, na pressão de 10 bar e foram classificadas como membranas de nanofiltração. No trabalho de Tarboush *et al.* [44], as membranas de poliamida aromática preparadas pelo mesmo método

de polimerização interfacial, apresentaram em torno de 95% de rejeição ao NaCl e fluxo de $18 \text{ Lm}^{-2}\text{h}^{-1}$, sendo assim consideradas membranas de OI.

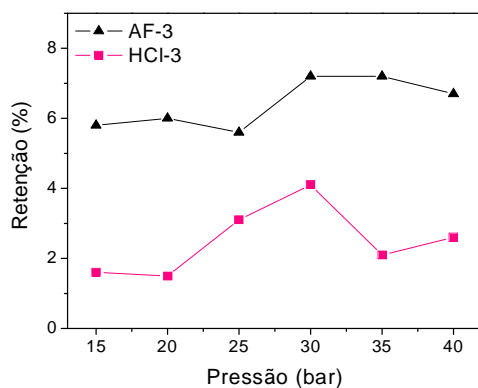


Figura 28: Rejeição das membranas de PA 66 suportadas ao NaCl em função da pressão aplicada

5.5.4 Ponto de corte nominal (MWCO – Molecular Weight Cut-Off)

Foram realizados ensaios em uma unidade de ultrafiltração a fim de avaliar o ponto de corte das membranas, visto que os ensaios de OI não se mostraram eficientes na rejeição de sal. As membranas AF-3 e HCl-3 foram as membranas caracterizadas neste ensaio por apresentarem espessuras semelhantes, 255 e 245 μm , respectivamente.

A Figura 29 mostra o comportamento das membranas quando diferentes soluções de alimentação foram utilizadas. O efeito do solvente utilizado pode ser observado pela diferença nos valores de fluxo de permeado. A membrana preparada com HCl como solvente apresentou valores de fluxo maior quando comparada a membrana preparada em AF, tanto para a água pura quanto para as soluções. Comportamento já apresentado nos valores de compactação e fluxo mostrados anteriormente. O fluxo de água pura foi de 22,4 e 17,3 $\text{Lm}^{-2}\text{h}^{-1}$ para as membranas HCl-3 e AF-3 à 15 bar de pressão. Ambas as membranas seguem a mesma tendência para os valores de fluxo de permeado

(água > albumina de ovo > BSA). A redução no fluxo deve-se ao aumento da massa molar dos solutos, isto é, o soluto de menor massa molar passa mais facilmente pela membrana.

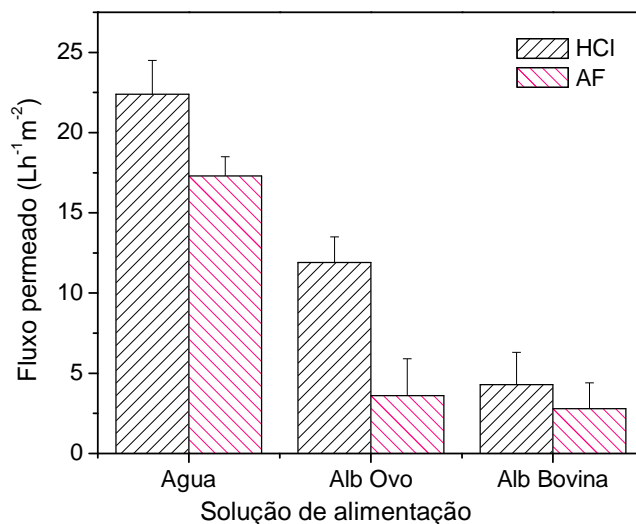


Figura 29: Ensaio de ultrafiltração das membranas de PA 66 suportadas com água e diferentes solutos

A Tabela 15 apresenta os valores de retenção das proteínas utilizadas no ensaio de ultrafiltração. Segundo Arthanareeswaran *et al.* [61], o MWCO de uma membrana pode ser calculado a partir da massa molar do soluto no qual a retenção for maior que 80%. Ambas as membranas apresentaram valores de retenção próximos entre 70% para albumina de ovo e 80% para BSA apresentando MWCO de 69kDa.

Através dos valores de retenção (%RP) da proteína BSA, foram calculados os parâmetros apresentados na Tabela 15. A diferença entre o raio médio de poro (\bar{R}) apresentado pelas membranas foi de apenas 2,3Å, o que explica a menor retenção para a membrana HCl-3. A porosidade da superfície (ϵ) e a densidade do poro (η) da membrana HCl-3 apresentaram valores superiores aos da membrana AF-3. Esse resultado corrobora com os valores de fluxo de permeado, já que para uma membrana com maior valor de ϵ , espera-se valores de fluxo maiores. Conseqüentemente, a densidade de poro (número de

poro/cm²), calculada em função do valor de ϵ (eq. 8), também apresentou valor maior para a membrana HCl-3.

Tabela 15: Parâmetros calculados através do processo de ultrafiltração

Membrana	Alb de Ovo (%RP)	BSA (%RP)	Raio médio de poro \bar{R} (Å)	Porosidade da superfície $\epsilon \times 10^{-6}$	$\eta \times 10^6$ Número de poros/cm ²
AF-3	74±5	83±2	53,9	5,51	6,0
HCl-3	71±4	80±1	56,2	6,7	7,1

O tamanho de poro determinado através da rejeição de proteínas está dentro da faixa de tamanho de poro encontrada na análise de BET para ambas as membranas. O diâmetro encontrado de aproximadamente 110 Å ou 10 nm está entre a faixa de tamanho que apresenta maior número de poros na curva de distribuição de tamanhos avaliada pela análise de BET mostrada na Figura 23.

Avaliando os valores de fluxo e rejeição de ambas as membranas, a membrana preparada em HCl parece mais favorável para aplicação em processos de UF, visto que sua retenção é muito próxima e seu fluxo é superior a membrana preparada em AF.

6. CONCLUSÃO

As membranas de PA 66 preparadas pelo método de inversão de fases usando diferentes solventes (AF e HCl), apresentaram diferenças significativas entre as morfologias obtidas e nas propriedades de transporte.

As condições de preparação das membranas, como o tempo de evaporação do solvente, influenciaram diretamente na estrutura assimétrica das membranas de PA 66 preparadas na forma de filmes. O maior percentual de camada densa observado por MEV quando usado HCl como solvente resultou em menor absorção de água, porosidade total e fluxo de vapor de água quando comparado aos filmes preparados em AF que apresentaram menor espessura de camada densa.

A análise de BET apresentou tamanho de poro em torno de 16 nm para ambas as membranas suportadas. Porém nas análises de permeabilidade, o efeito do solvente utilizado para a preparação das membranas foi notado tanto na compactação quanto no fluxo de permeado. As membranas preparadas com AF sofreram maior compactação resultando em menor fluxo de permeado. Foi observado comportamento estável quando aplicada altas pressões (30 bar), porém a rejeição máxima ao NaCl foi de 7 e 4% quando preparadas em AF e HCl, respectivamente.

No ensaio de UF, as membranas apresentaram rejeição em torno de 70% para a albumina de ovo e 83% para a BSA, indicando que a aplicação mais adequada dessas membranas é em processos de UF, com MWCO de 69 kDa.

Quando comparado o melhor solvente entre as membranas na forma de filmes, o AF teve efeito esperado na morfologia, com menor espessura de camada densa e menor resistência ao fluxo de vapor. Quando comparadas as membranas suportadas, a membrana preparada com HCl, apresentou menor fator de compactação e maior fluxo de permeado, mantendo a rejeição muito próxima à membrana preparada em AF.

7. SUGESTÕES PARA CONTINUIDADE DO TRABALHO

Testar diferentes suportes e novos métodos de aplicação da poliamida.

Estudar novos solventes para a PA 66, com o objetivo de verificar as variações na morfologia dos filmes.

Verificar o efeito da variação das condições de preparação das membranas como tempo de evaporação, temperatura do banho de coagulação, concentração da solução polimérica, etc.

Estudar materiais que possam ser adicionados à PA 66 a fim de aumentar a resistência mecânica dos filmes, podendo aplicá-los em ensaios de ultrafiltração.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] DIAS, T. Membranas: meio filtrante de tecnologia avançada, **Revista Meio Filtrante**, vol. 23, 2006.
- [2] HABERT, A. C.; BORGES, C. P.; NOBREGA, R. **Processos de separação com membranas**. Rio de Janeiro: E-papers; 2006.
- [3] SCOTT, K. **Handbook of industrial membranes**. 1.ed. Oxford: Elsevier Advanced Technology, USA, 1995.
- [4] LIN D.J.; CHANG C.L.; LEE C.K.; CHENG L.P. Fine structure and crystallinity of porous Nylon 66 membranes prepared by phase inversion in the water/formic acid/Nylon 66 system. **European Polymer Journal**, vol. 42, p. 356-367, 2006.
- [5] MULDER, M. **Basic principles of membrane technology**. 2.ed. Dordrecht, NL: Kluwer Academic Publishers, USA; 1996.
- [6] COUTINHO, C.M.; CHIU, M.C.; BASSO, R.C.; RIBEIRO, A.P.B.; GONÇALVES, L.A.G.; VIOTTO, L.A. State of art of the application of membrane technology to vegetable oils: A review, **Food Research International**, vol. 42, p. 536-550, 2009.
- [7] LOEB, S.; SOURIRAJAN S. Seawater demineralization by means of a semi-permeable membrane. UCLA Dept. of Engineering Report, N. 60-60, 1960.
- [8] ECSEDI, Z.; LAZAU, I.; PÂCURARIU, C. Microstructural analysis of the effects of polyvinyl alcohol content on the porosity of sol-gel derived alumina ceramics, **Microporous and Mesoporous Materials**, vol. 118, p. 453-457, 2009.
- [9] WINSTON, W.S.; SIRKAR, K.K. **Membrane Handbook**, Kluwer Academic Publishers, 1992.
- [10] CAPANNELLI G. VIGO. F. MUNARI S. Ultrafiltration membranes - Characterization methods. **Journal of Membrane Science**, vol. 15, p. 289-313, 1983.
- [11] REUVERS, A.J.; VAN DEN BERG, J.W.A.; SMOLDERS, C.A. Formation of membranes by means of immersion precipitation. Part I. a model to describe mass transfer during immersion precipitation. **Journal of Membrane Science**, vol. 34, p. 45-65, 1987.
- [12] BINDAL, R.C.; HANRA, M.S.; MISRA, B.M. Novel solvent exchange cum immersion precipitation technique for the preparation of asymmetric polymeric membrane. **Journal of Membrane Science**, vol. 118, p. 23-29, 1996.
- [13] KOOLS, W.F.C. Membrane formation by phase inversion in multicomponent polymer systems. Mechanisms and morphologies, **Tese de Doutorado**, University of Twente, 1998.
- [14] BARZIN, J.; SADATNIA, B. Correlation between macrovoid formation and the ternary phase diagram for polyethersulfone membranes prepared from two nearly similar solvents. **Journal of Membrane Science**, vol. 325, p. 92-97, 2008.

-
- [15] CARVALHO, R.B. BORGES, C.P. NÓBREGA, R. Formação de membranas planas celulósicas por espalhamento duplo para os processos de nanofiltração e osmose inversa. **Polímeros: ciência e tecnologia**, vol., 11, p. 65-75, 2001.
- [16] HAN, J.; YANG, D.; ZHANG, S.; JIAN, X. Effects of dope compositions on the structure and performance of PPES hollow fiber ultrafiltration membranes, **Journal of Membrane Science**, vol. 345, p. 257-266, 2009.
- [17] WIENK, I.M.; BOOM, R.M.; BEERLAGE, M.A.M.; BULTE, A.M.W.; SMOLDERS, C.A.; STRATHMANN, H. Recent advances in the formation of phase inversion membranes made from amorphous or semi-crystalline polymers. **Journal of Membrane Science**, vol. 113, p. 361-371, 1996.
- [18] YOUNG, T.H.; HUANG J. H.; CHUANG W.Y. Effect of evaporation temperature on the formation of particulate membranes from crystalline polymers by dry-cast process. **European Polymer Journal**, vol. 38, p. 63-72, 2002.
- [19] VAN DE WITTE, P.; DIJKSTRA, P.J.; VAN DEN BERG, J.W.A.; FEIJEN, J. Phase separation processes in polymer solutions in relation to membrane formation. **Journal of Membrane Science**, vol. 117, p. 1-31, 1996.
- [20] 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.
- [21] CHUANG, W.-Y.; YOUNG, T.-H.; CHIU, W.-Y.; LIN, C.-Y. The effect of polymeric additives on the structure and permeability of poly(vinyl alcohol) asymmetric membranes. **Polymer**, vol. 41, p. 5633-5641, 2000.
- [22] SHIH, C. H.; GRYTE, C.C.; CHENG, L.P. Morphology of membranes formed by the isothermal precipitation of polyamide solutions from water/ formic acid systems. **Journal of Applied Polymer Science**, vol. 96 p. 944-960, 2005.
- [23] STROPNIK, C.; KAISER, V. Polymeric membranes preparation by wet phase separation: mechanisms and elementary processes. **Desalination**, vol. 145, p. 1-10, 2002.
- [24] STRATHMANN, H.; KOCH, K.; AMAR, P.; BARKER, R.W. The formation mechanism of asymmetric membranes. **Desalination**, vol.16, p. 179-203, 1975.
- [25] YOUNG, T.H.; HUANG, Y.H.; CHEN, L.Y. Effect of solvent evaporation on the formation of asymmetric and symmetric membranes with crystallizable EVAL. **Polymer**, vol. 164, p. 111-120, 2000.
- [26] MACHADO, P.S.T.; HABERT, A.C.; BORGES, C.P. Membrane formation mechanism based on precipitation kinetics and membrane morphology: flat and hollow fiber polysulfone membranes. **Journal of Membrane Science**, vol. 155, p. 171-183, 1999.

-
- [27] KIM, Y.D.; KIM, J.Y.; LEE, H.K.; KIM, S. C. Formation of Polyurethane Membranes by Immersion Precipitation. II. Morphology Formation. **Journal of Applied Polymer Science**, vol. 74, p. 2124-2132, 1999.
- [28] LEE, K.W.; SEO, B.K.; NAM, S.T.; HAN, M.J. Trade-off between thermodynamic enhancement and kinetic hindrance during phase inversion in the preparation of polysulfone membranes. **Desalination**, vol. 159, p. 289-296, 2003.
- [29] 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.
- [30] CHAKRABARTY, B.; GHOSHAL, A.K.; PURKAIT, M.K. Preparation, characterization and performance studies of polysulfone membranes using PVP as an additive. **Journal of Membrane Science**, vol. 315, p. 36-47, 2008.
- [31] SALJOUGH, E.; SADRZADEH, M.; MOHAMMADI, T. Effect of preparation variables on morphology and pure water permeation flux through asymmetric cellulose acetate membranes. **Journal of Membrane Science**, vol. 326, p. 627-634, 2009.
- [32] YOO, S.H.; KIM, J.H.; JHO, J.Y.; WON, J.; KANGA, Y.S. Influence of the addition of PVP on the morphology of asymmetric polyimide phase inversion membranes: effect of PVP molecular weight. **Journal of Membrane Science**, vol. 236, p. 203-207, 2004.
- [33] RAHIMPOUR, A.; MADAENI, S.S.; SHOCKRAVI, A.; GHORBANI, S. Preparation and characterization of hydrophilic nano-porous polyethersulfone membranes using synthesized poly(sulfoxide-amide) as additive in the casting solution. **Journal of Membrane Science**, vol. 334, p. 64-73, 2009.
- [34] BARZIN, J.; SADATNIA, B. Theoretical phase diagram calculation and membrane morphology evaluation for water/solvent/polyethersulfone systems. **Polymer**, vol. 48, p. 1620-1631, 2007.
- [35] KOHAN, M. I. **Nylon plastics handbook**. New York: Hanser, USA, 1995.
- [36] BETTIOL, V. R. Estudo da influência do ClO₂ sobre membranas de poliamida para osmose inversa. Dissertação de mestrado, Escola de Engenharia, PPGEQ/UFRGS, 2004.
- [37] YAO, C.W.; BURFORD, R.P.; FANE, A.G.; FELL, C.J.D. Effect of coagulation conditions on structure and properties of membranes from aliphatic polyamides, **Journal of Membrane Science**, vol. 38, p. 113-125, 1988.
- [38] RAWAJFEH, A.E. Polyamide-based composite membranes: Part 1. Preparation and characterization. **Desalination**, vol. 179, p. 265-272, 2005.
- [39] RAWAJFEH, A.E.; AL-SALAH, H.A.; AL-SHAMAILEH, E.; DONCHEV, D. Polyamide-based composite membranes: Part 2. Interaction, crystallization and morphology. **Desalination**, vol. 227, p. 120-131, 2008.

-
- [40] TORRES, M.R.; SORIANO, E.; ABAJO, J.; DE LA CAMPA, J.G. Comparative study of the behaviour of experimental polyamide UF membranes. The effect of polyvinylpyrrolidone used as an additive. **Journal of Membrane Science**, vol. 81, p. 31-42, 1993.
- [41] LEITE, A. M. D.; ARAÚJO, E. M.; LIRA, H. L.; BARBOSA, R.; ITO E. N. Obtenção de Membranas Microporosas a partir de Nanocompósitos de Poliamida 6/Argila Nacional. Parte 1: Influência da Presença da Argila na Morfologia das Membranas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 19, p. 271-277, 2009.
- [42] ESPESO, J.; LOZANO, A.E.; DE LA CAMPA, J. G.; ABAJO, J. Effect of substituents on the permeation properties of polyamide membranes. **Journal of Membrane Science**, vol. 280, p. 659-665, 2006.
- [43] How FILMTEC Membrane Elements are Made. Disponível em: <<http://www.pacificro.com/DeFilmH1.pdf>>. Acesso em março de 2010.
- [44] TARBOUSH, B. J.A.; RANA, D.; MATSUURA, T.; ARAFAT, H.A.; NARBAITZ, R.M. Preparation of thin-film-composite polyamide membranes for desalination using novel hydrophilic surface modifying macromolecules. **Journal of Membrane Science**, vol. 325, p. 166-175, 2008.
- [45] ZIEL, R.; HAUS, A.; TULKE, A. Quantification of the pore size distribution (porosity profiles) in microfiltration membranes by SEM, TEM and computer image analysis. **Journal of Membrane Science**, vol. 323, p. 241-246, 2008.
- [46] MASSELIN, I.; DURAND-BOURLIER; LAINE, J.M.; SIZARET, P.Y.; CHESSERAY, X.; LEMORDANT D. Membrane characterization using microscopic image analysis. **Journal of Membrane Science**, vol. 186, p. 85-96, 2001.
- [47] RAFE, A.; MOHAMMAD, S.; RAZAVI, A. Water and hexane permeate flux through UF polysulfone amide membrane. **Desalination**, vol. 236, p. 39-45, 2009.
- [48] PERSSON, K.M.; GEKAS, V.; TRAGARGH, G. Study of membrane compaction and its influence on ultrafiltration water permeability. **Journal of Membrane Science**, vol. 100, p. 155-162, 1995.
- [49] ARTHANAREESWARAN, G.; DEVI, T.K.S.; RAAJENTHIREN, M. Effect of silica particles on cellulose acetate blend ultrafiltration membranes: Part I. **Separation and Purification Technology**, vol. 64, p. 38-47, 2008.
- [50] ARTHANAREESWARAN, G.; THANIKAIVELAN, P.; SRINIVASN, K.; MOHAN, D.; RAJENDRAN, M. Synthesis, characterization and thermal studies on cellulose acetate membranes with additive. **European Polymer Journal**, vol. 40, p. 2153-2159, 2004.
- [51] KOSUTI'C, K.; KASTELAN-KUNST, L.; KUNST, B. Porosity of some commercial reverse osmosis and nanofiltration polyamide thin-film composite membranes. **Journal of Membrane Science**, vol. 168, p. 101-108, 2000.

-
- [52] ARTHANAREESWARAN, G.; MOHAN, D.; RAAJENTHIREN, M. Preparation, characterization and performance studies of ultrafiltration membranes with polymeric additive. **Journal of Membrane Science**, vol. 350, p. 130-138, 2010.
- [53] SANTANA, M.F.S.; GASPARETTO, C.A. Microestrutura da fibra alimentar do albedo de laranja: um estudo por técnicas físicas e análise de imagens. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, vol. 29, p. 124-134, 2009.
- [54] TEIXEIRA, V.G.; COUTINHO, F.M.B.; GOMES, A.S. Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno. **Química. Nova**, vol. 24, p. 808-818, 2001.
- [55] SUSANTO, H.; ULBRICHT, M. Characteristics, performance and stability of polyethersulfone ultrafiltration membranes prepared by phase separation method using different macromolecular additives. **Journal of Membrane Science**, vol. 327, p. 125-135, 2009.
- [56] RAHIMPOUR, A.; MADAENI, S.S.; AMIRINEJAD, MANSOURPANAH, M. Y.; ZERESHKI, S. The effect of heat treatment of PES and PVDF ultrafiltration membranes on morphology and performance for milk filtration, **Journal of Membrane Science**, vol. 330, p. 189-204, 2009.
- [57] CUI, Z. Protein separation using ultrafiltration - an example of multi-scale complex systems. **China Particuology**, vol. 3, p. 343-348, 2005.
- [58] SILVA, J.B.A. Estudo do rejuvenescimento de membranas de poliamida de osmose reversa utilizando ácido tânico. **Dissertação de mestrado** em engenharia química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, (2001).
- [59] FRITZMANN, C.; LÖWENBERG, J.; WINTGENS, T.; MELIN, T. State-of-the-art of reverse osmosis desalination. **Desalination**, vol. 216, p. 1-76, 2007.
- [60] BRANDRUP, J.; IMMERGUT, E.H. *Polymer Handbook*. 3.ed. Jhon Wiley and Sons, New York, USA, 1989.
- [61] ARTHANAREESWARAN, G.; LATHA, C.S.; MOHAN, D.; RAAJENTHIREN, M.; SRINIVASAN, K. Studies on cellulose acetate/low cyclic dimmer polysulfone blend ultrafiltration membranes and their application. **Separation and Purification Technology**, vol. 41, p. 2895-2912, 2006.
- [62] BRUNAUER, S.; EMMET, P.H.; TELLER, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. **Journal of the American Chemical Society**, vol. 60, p. 309-319, 1938.
- [63] BARRET, E. P.; JOINER, L.G.; HALENDA, P.P. The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms. **Journal of the American Chemical Society**, vol. 73, p. 373-380, 1951.

-
- [64] FILHO, G. R.; CRUZ, S.F.; PASQUINI, D.; CERQUEIRA, D. A.; PRADO, V.S.; ASSUNÇÃO, R.M.N. Water flux through cellulose triacetate films produced from heterogeneous acetylation of sugar cane bagasse. **Journal of Membrane Science**, vol. 177, p. 225-231, 2000.
- [65] ZENI, M.; RIVEROS, R.; SOUZA, J.F.; MELLO, K.; MEIRELES, C.; RODRIGUES, G.F. Morphologic analysis of porous polyamide 6,6 membranes prepared by phase inversion. *Desalination*, 221 (2008) 294-297.
- [66] BUCKFELDER, J.J.; SCHLEINITZ, H.M. Supported reverse osmosis membranes. United States Patent, 4,454,176, 1984.
- [67] CONESA, A.; GUMI, T.; PALET, C. Membrane thickness and preparation temperature as key parameters for controlling the macrovoid structure of chiral activated membranes (CAM). **Journal of Membrane Science**, vol. 287, p. 29–40, 2007.
- [68] GUAN, R.; DAI, H.; LI, C.; LIU, J.; XU, J. Effect of casting solvent on the morphology and performance of sulfonated polyethersulfone membranes. **Journal of Membrane Science**, vol. 277, p. 148–156, 2006.
- [69] ZHENG, Q.-Z.; WANG, P.; YANG, Y.-N.; CUI, D.-J. The relationship between porosity and kinetics parameter of membrane formation in PSF ultrafiltration membrane. **Journal of Membrane Science**, vol. 286, p.7–11, 2006.
- [70] CESSA, R.M.A.; CELI, L.; VITORINO, A.C.T.; NOVELINO, J.O.; BARBERIS, E. Área superficial específica, porosidade da fração argila e asdoração de fósforo em dois latossolos vermelhos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, vol. 33, p. 1153-1162, 2009.
- [71] HAN M-J., BHATTACHARYYA D. Changes in morphology and transport characteristics of polysilfone membranes prepared by different demixing conditions. **Journal of membrane Science**, vol. 98, p. 191-200, 1995.
- [72] MEIRELES, C.S.; FILHO, G.R.; FERREIRA JR, M.F.; CERQUEIRA, D.A.; ASSUNÇÃO, R.M.N.; RIBEIRO, E.A.M.; POLETTO, P.; ZENI, M. Characterization of asymmetric membranes of cellulose acetate from biomass: Newspaper and mango seed. **Carbohydrate Polymers**, vol. 80, p. 954-961, 2010.
- [73] OLIVEIRA, J.M.; MEI, L.H.; MEI, I. Surfactantes Reativos Não-iônicos em Polimerização em Emulsão de Látices de Acetato de Vinila - Vinil Neodecanoato: Influência nas Propriedades de Barreira à Água. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 19, p. 22-30, 2009.
- [74] JUNG, B.; YOON, J.K.; KIM, B.; RHEE, H.-W. Effect of molecular weight of polymeric additives on formation, permeation properties and hypochlorite treatment of asymmetric polyacrylonitrile membranes. **Journal of Membrane Science**, vol. 243, p. 45–57, 2004.

[75] MEIHONG, Liu, SANCHUAN, Yu, YONG, Zhou, CONGJIE, Gao, Study on the thin-film composite nanofiltration membrane for the removal of sulfate from concentrated salt aqueous. Preparation and performance. **Journal of Membrane Science**, vol. 310, p. 289-295, 2008.