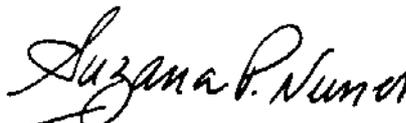


Banca Examinadora

Profa.Dra. Suzana P. Nunes (Orientadora)



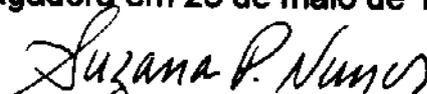
Prof. Dr. Cristiano P. Borges (UFRJ)



Prof. Dr. Watson Loh (UNICAMP)



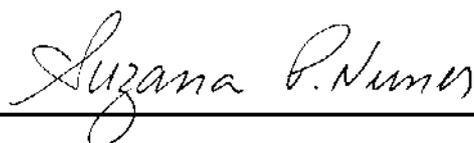
Este exemplar corresponde à
redação final da Dissertação de Mestrado,
defendida por Maurício Luis Sforça e aprovada
pela comissão julgadora em 26 de maio de 1995



Profa. Dra. Suzana Pereira Nunes
(Presidente da banca)

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

Este exemplar corresponde a versão final da dissertação de mestrado defendida e aprovada pela banca examinadora em 26 de maio de 1995.



Profa. Dra. Suzana Pereira Nunes

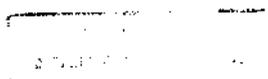
DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Membranas de poliamida para ultra- e nanofiltração

MAURÍCIO LUÍS SFORÇA

Campinas / S.P.

Maió/1995



Cm-00073012-0

IQ	
Sf57m	
250.32	SF57m
433/95	
0	0
P.C. 28811.00	
DA 12/02/95	
N.º CPU	

02 25082



SF57M

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA
UNICAMP**

Sf57m Sforça, Mauricio Luis
Membranas de poliamida para ultra- e nanofiltração /
Mauricio Luis Sforça. -- Campinas, SP: [s.n.], 1995.

Orientador: Suzana Pereira Nunes.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de
Campinas. Instituto de Química.

1. Membranas de poliamida. 2. Nanofiltração. 3.
Fouling. I. Nunes, Suzana Pereira. II. Universidade Esta-
dual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.



CURRICULUM VITAE

Maurício Luís Sforça

DADOS PESSOAIS

Nascimento: 14/04/68

Sexo: Masculino

R.G. 17.568.512 - 5

CRQ 4.127.148

FORMAÇÃO

-Escola Técnica Estadual Conselheiro Antônio Prado

1983-1985 : *Técnico em química*

-Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP)

1987-1990 : *Bacharelado em química*

-Universidade Estadual de Campinas-UNICAMP (Brasil) e

Forschungszentrum Geesthacht GMBH-GKSS (Alemanha)

1993- até o momento : *Mestrado em química: área de atuação -
Físico Química - "Membranas Hidrofílicas
para Ultrafiltração"*

CURSOS ADICIONAIS

-Organização Particular de Extensão Cultural (OPDEC)

Curso Avançado em inglês, 07/90-07/91

-Davies's School of English

Curso Avançado de inglês em Londres, 01/91-03/91

-HAVAD English School

Inglês Completo, 03/94-08/94

-Centro de Tecnologia, Unicamp

Curso de modificação de polímeros induzida por irradiação, set., 1993.

-Unicamp

Curso básico de cromatografia líquida (HPLC), abril, 1995

-Unicamp

Curso básico de cromatografia de permeação de gel (GPC), abril, 1995.

PARTICIPAÇÕES EM CONGRESSOS

-Participação na 14ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, "*Determinação de metanol em bebidas por cromatografia gasosa*", Caxambu, 1991.

-Participação na 17ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, "*Membranas compósitas para ultrafiltração*", Caxambu, 1994.

-Participação no 2º Congresso Brasileiro de Polímeros, ABPol., Palácio de Convenções do Anhembi, São Paulo, 1993.

-Participação no II Congresso Ibero Americano de Ciência e Tecnologia de Membranas, "*Membranas para ultrafiltração a partir de reação interfacial*", Rio de Janeiro, 1994.

-Participação na I Escola Latino-Americana de Processos com Membranas, Rio de Janeiro, 1994.

EXPERIÊNCIAS PROFISSIONAIS

-Telecomunicações Brasileiras (TELEBRÁS)

02/86-08/86 : *Estágio na área de pesquisas de fibras ópticas*

-Tintas Renner S/A

09/91-11/92 : *Trabalhando na área de Gerência de Produtos como Representante Técnico Comercial*

MEMBRANAS DE POLIAMIDA PARA ULTRA- E NANOFILTRAÇÃO

Maio / 1995

Universidade Estadual de Campinas - Instituto de Química

Orientadora: Dr^a. Suzana Pereira Nunes

Orientado: Maurício Luís Sforça

Este trabalho tem por objetivo a preparação e caracterização de membranas de poliamida, para ultra- e nanofiltração, com baixa susceptibilidade ao "fouling", através de técnicas de preparação de membranas por evaporação de solventes e policondensação *"in situ"*.

Membranas compósitas de poliamida foram preparadas usando-se como suporte membranas assimétricas porosas de poli(fluoreto de vinilideno)(PVDF), por dois métodos: (i) misturando-se aminas e poliaminas em uma solução de copolímero bloco de poliéter e poliamida (PEBAX[®]) ou (ii) mergulhando-se a membrana de copolímero, previamente obtida, numa solução contendo amina. Em ambos os métodos promoveu-se a seguir uma policondensação *"in situ"* da amina com cloreto de trimesoíla (CTM).

A amina utilizada foi a m-fenileno diamina (FDA) e as poliaminas foram: Polioxipropileno triamina (Jeffamine), Poli(propileno glicol-*b*-etileno glicol-*b*-propileno glicol) bis (2-amino propil éter) (PPGEG) e Poli(propileno glicol) bis (2-amino propil éter) (PPG).

Reações de policondensação *"in situ"* favorecem a formação de uma camada superficial seletiva não porosa.

A presença da matriz do copolímero de poliéter e poliamida como "meio de reação" e como parte integrante da camada seletiva das membranas tem como objetivo principal evitar a formação de uma rede excessivamente densa de poliamida, impedir a formação de defeitos, favorecer a reprodutibilidade e ainda garantir a hidrofiliabilidade da membrana compósita.

Verificou-se que, de acordo com o tipo de poliamida e com a concentração do polímero utilizado, é possível obter membranas de nanofiltração com corte de até 600 g/mol e com baixa susceptibilidade ao "fouling".

POLIAMIDE MEMBRANES FOR ULTRA- AND NANOFILTRATION PROCESSES

The aim of this thesis is to prepare polyamide membranes for ultra- and nanofiltration processes, with lower susceptibility to fouling, by *in situ* polycondensation.

Composite membranes were prepared on a poly (vinylidene fluoride) (PVDF) porous support by two methods: (i) mixing amines and polyamines with a solution of polyether-block-polyamide copolymer (PEBAX[®]) or (ii) dipping a previous prepared copolymer membrane into an amine solution. Both methods were carried out by *in situ* polycondensation with trimesoyl chloride (TMC).

The amine used was m-phenylene diamine (PDA) and polyamines were: Polyoxypropylene triamine (Jeffamine), Poly(propylene glycol-*b*-ethylene glycol-*b*-propylene glycol) bis (2-amine propyl ether) (PPGEG) and Poly(propylene glycol) bis (2-amine propyl ether) (PPG).

In situ polycondensation promotes the formation of a selective dense layer.

The main advantages of the copolymer matrix were to avoid the formation of an excessive dense network of polyamide, to improve the reproductibility, to allow the formation of a defect free layer and to assure the hydrophilicity of composite membrane.

Depending on polymer concentration and the copolymer grade used, it was possible to produce nanofiltration membranes with cut off about 600 g/mol and low susceptibility to fouling.

AGRADECIMENTOS

À Suzana, pelos conselhos e incentivos, apoio e orientação.

À Maria do Carmo pela co-orientação e incentivo.

Ao Fernando Galembeck por ceder o laboratório.

Ao GKSS (Alemanha) e especialmente ao Klaus-Viktor Peinemann pelo apoio, incentivo e por ceder o laboratório.

Ao CNPq pelo apoio financeiro durante o mestrado..

Aos amigos, técnicos e funcionários da UNICAMP que de alguma forma ou de outra contribuíram para a realização desta tese.

À minha família, por todo incentivo dado para minha formação acadêmica durante os anos de mestrado e mesmo durante a graduação, sem o qual não seria possível a realização de minha tese.

ÍNDICE

1 INTRODUÇÃO	1
1.1 MEMBRANAS: CARACTERÍSTICAS BÁSICAS E PROCESSOS DE SEPARAÇÃO	2
1.2 APLICAÇÕES	7
1.2.1 Ultrafiltração (UF)	8
1.2.2 Nanofiltração (NF)	9
1.3 "FOULING"	11
1.3.1 Efeito das características da solução de alimentação.	13
1.3.2 Efeito do material da membrana	14
1.3.3 Efeito das variáveis do processo.	15
1.3.4 Condições para melhorar o fluxo de permeado	16
1.4 MEMBRANAS COMPÓSITAS	18
1.4.1 As Primeiras Membranas Compósitas	20
1.4.2 Membranas Formadas Pelo Processo "Dip-Coated".	21
1.4.3 Polimerização por Plasma	23
1.4.4 Polimerização Interfacial	23
1.5 POLICONDENSAÇÃO INTERFACIAL	24
2 OBJETIVO	29

3 MATERIAIS E MÉTODOS ----- **30**

3.1 PREPARAÇÃO DAS MEMBRANAS. -----	31
3.1.1 Membranas de PEBAX® -----	33
3.1.2 Membranas de PEBAX® e poliamidas preparadas "in situ" -----	33
3.2 CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS. -----	35
3.2.1 Permeabilidade -----	35
3.2.2 Rejeição a solutos polidispersos.-----	37
3.2.3 Morfologia -----	39
3.2.4 Ângulo de Contato -----	41
3.2.5 Susceptibilidade ao "fouling". -----	42

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO ----- **43**

4.1 MEMBRANAS DE PEBAX® -----	44
4.2 MEMBRANAS OBTIDAS PELA POLICONDENSAÇÃO DO FDA COM CTM SOBRE AS MEMBRANAS DE PEBAX® (MÉTODO II) -----	50
4.2.1 Influência da Concentração de FDA. -----	54
4.2.2 Influência da Concentração de CTM.-----	57
4.3 MEMBRANAS OBTIDAS PELA MISTURA PRÉVIA DO PEBAX® COM FDA E POSTERIOR POLICONDENSAÇÃO COM CTM (MÉTODO I). -----	61
4.4 MEMBRANAS OBTIDAS PELA MISTURA DE POLI(DI- E TRI-AMINAS) CONTENDO, POLI(ETILENO E PROPILENO GLICOL) NA CADEIA POLICONDENSADAS COM CLORETO DE TRIMESOÍLA. -----	65

4.5 SUSCEPTIBILIDADE AO "FOULING"	69
5 CONCLUSÕES	76
6 SUGESTÕES	78
7 REFERÊNCIAS	79
ANEXOS	89

1 INTRODUÇÃO

Durante os primeiros anos de pesquisas, o desenvolvimento de membranas sintéticas foi considerado como uma simples técnica de “peneiramento”, onde apenas o diâmetro dos poros e sua distribuição caracterizavam a separação do processo.

Na década de 50, o desenvolvimento de membranas tomou um novo rumo nos Estados Unidos (“Office of Saline Water”, OSW), com as membranas desenvolvidas por Reid e Breton na dessalinização de águas salgadas. Entretanto essas membranas eram densas e espessas apresentando, uma baixa produção de água pura[5,10].

Foi a partir da década de 60, quando Loeb e Sourirajan desenvolveram as membranas assimétricas de acetato de celulose, que os processos com membranas começaram a ser considerados em escala industrial. Estas membranas se caracterizavam por apresentar na superfície, uma camada fina e densa, responsável pela seletividade, sustentada pela estrutura porosa, que garantia resistência mecânica. O fluxo de permeado através destas membranas era alto quando comparado às membranas densas homogêneas de mesmo material, apresentando excelente desempenho na dessalinização de água. Ainda na década de 60, a industrialização do processo de UF gerou um grande impulso na síntese de outras membranas assimétricas.

1.1 MEMBRANAS: CARACTERÍSTICAS BÁSICAS E PROCESSOS DE SEPARAÇÃO

Membranas poliméricas podem ser utilizadas em vários processos de separação como microfiltração (MF), ultrafiltração (UF), osmose inversa (OI), diálise, pervaporação e separação de gás. As diferenças de cada processo está na força motriz aplicada e na morfologia da membrana. A Tabela 1.1 apresenta os principais processos de separação com membranas [1,2,5,6,10].

Tabela 1.1 Características básicas dos processos de separação por membranas

PROCESSO	FORÇA MOTRIZ	MECANISMO BÁSICO DE SEPARAÇÃO
Microfiltração	pressão (10-100 kPa)	rejeição por tamanho
Ultrafiltração	pressão (0,1-1MPa)	rejeição por tamanho
Osmose Inversa	pressão (1-10 MPa)	solubilidade/difusão e rejeição por tamanho
Diálise	concentração	rejeição por tamanho
Eletrodiálise	potencial elétrico	rejeição pela membrana
Pervaporação	concentração	solubilidade/difusão
Separação de gás	concentração	solubilidade/difusão

A Figura 1.1 representa o processo de separação por membranas onde uma corrente de alimentação é fracionada em duas outras, uma de concentrado ou retido e uma de permeado.

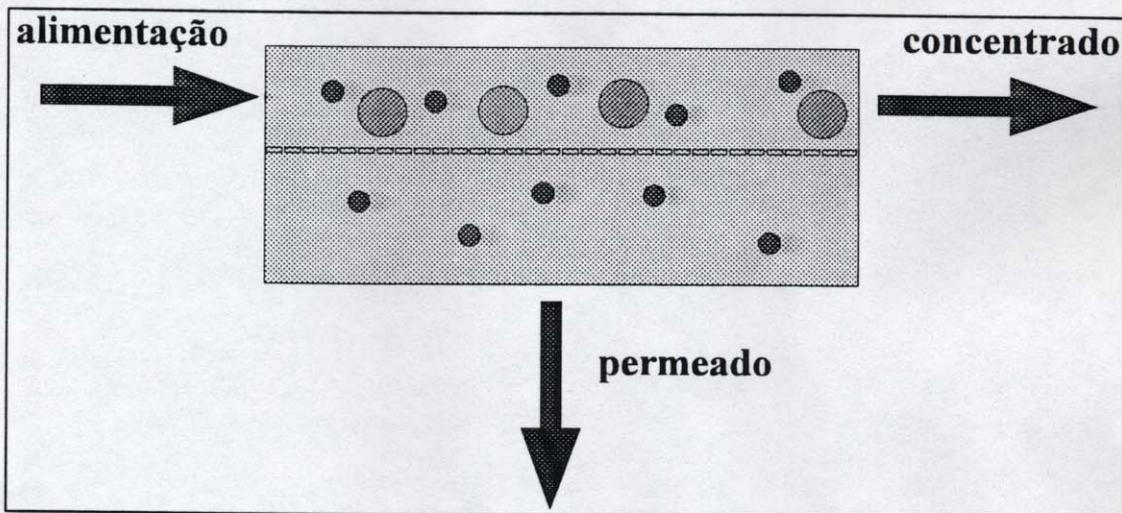


Figura 1.1 Representação esquemática do processo com membrana, na qual uma corrente de alimentação é dividida em outras duas: permeado e concentrado.

Membranas sintéticas podem ser classificadas quanto ao tipo de material de que são formadas, orgânicas ou inorgânicas ou quanto à sua estrutura morfológica, homogênea ou heterogênea, simétrica ou assimétrica [4,5,6,10].

Muitas das membranas de ultrafiltração (UF) são poliméricas. A Tabela 1.2 apresenta vários materiais poliméricos e inorgânicos usados como membrana para ultrafiltração.

Tabela 1.2 Materiais típicos para membranas de ultrafiltração

MEMBRANAS	
POLIMÉRICAS	INORGÂNICAS
Polissulfona	γ -Alumina/ α -Alumina
Poli(éter sulfona)	Borossilicato
Acetato de celulose	Carbono pirolizado
Celulose regenerada	Zircônio/Aço inoxidável
Poliamidas	Zircônio/Carbono
Poli(fluoreto de vinilideno)	
Poli(acrilo nitrila)	

Com relação à sua estrutura morfológica podemos classificar as membranas como homogêneas ou heterogênea de acordo com a Figura 1.2.

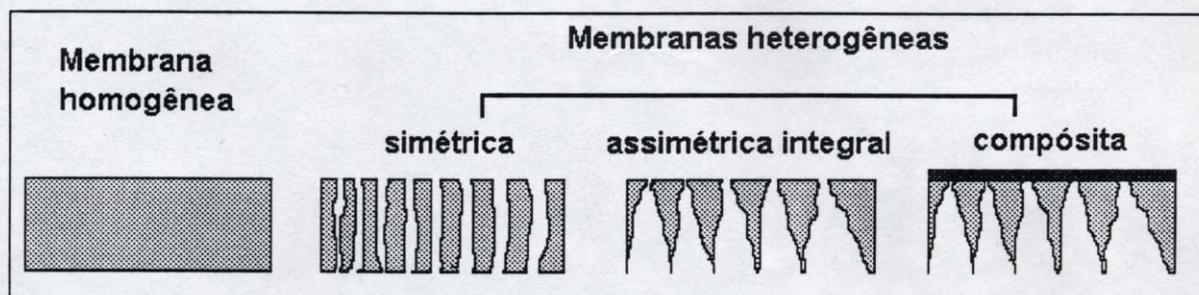


Figura 1.2 Representação esquemática da seção transversal de membranas com diferentes morfologias.

A formação de membranas sintéticas pode ser classificada em três tipos de mecanismos:

1- Formação de um filme polimérico por extrusão do material, por "casting" de uma solução polimérica e evaporação de solvente ou por polimerização "in-situ".

2- Precipitação de uma solução polimérica.

3- Produção de uma membrana inorgânica porosa modificada ou usando materiais inorgânicos como mica laminada formando poros pelo bombardeamento com íons abrindo caminhos (poros) através da membrana.

A formação de filmes a partir de soluções poliméricas de acordo com o mecanismo 1 produz membranas homogêneas densas sem poros. Membranas porosas podem ser produzidas por este processo somente pelo uso de sistemas heterogêneos (ex.: adição de grupos que podem ser posteriormente extraídos; Accurel[®]). Além do mais, é possível criar poros num filme polimérico por um tratamento posterior, isto é, pelo estiramento do filme (Celgard[®], Goretex[®], Poreflon[®]) ou por bombardeamento com fragmentos nucleares ou íons (Nuclepore[®]) [5].

A formação de membranas por precipitação (mecanismo 2) é conhecida por "inversão de fases" e geralmente produz membranas assimétricas, onde a porosidade pode ser variada pelo ajuste da composição da solução polimérica e pela seleção das condições do processo de precipitação. O mecanismo de formação de poros por este processo está assim relacionado à variação da temperatura, umidade do ar e tipo de solvente e não solvente utilizado no sistema[5,6], além da concentração da solução já mencionada.

Membranas homogêneas ou densas consistem de um filme não poroso, no qual a separação dos vários componentes da solução de alimentação está diretamente relacionada à sua difusividade e afinidade. O mecanismo de

permeação é dado pelo processo de solubilidade/difusão, no qual os componentes da mistura a ser separada se dissolvem na membrana e, devido ao gradiente formado através desta, se difundem. [2,6].

Membranas heterogêneas apresentam duas fases distintas sendo uma constituída pelo polímero e outra pelos vazios que formam os poros da membrana. Elas podem ser classificadas em simétricas, assimétricas ou compósitas.

Membranas simétricas apresentam poros com a mesma dimensão por toda a sua extensão transversal e são preferencialmente utilizadas em processos de microfiltração, enquanto que as assimétricas apresentam variações nas dimensões dos poros por sua extensão transversal, Figura 1.2.

As membranas assimétricas integrais podem ou não apresentar poros na sua superfície. Há membranas assimétricas com pele densa que confere a seletividade, suportada sobre uma estrutura porosa, que oferece resistência mecânica à membrana. Como esta camada densa é muito fina, as membranas assimétricas com pele densa apresentam fluxo de permeado superior ao das membranas densas homogêneas mantendo as mesmas características de seletividade destas e podem ser utilizadas, por exemplo, em osmose inversa [7,8].

Membranas compósitas são preparadas pela deposição de um fino filme polimérico sobre uma estrutura microporosa, normalmente assimétrica. Essa fina camada depositada tem por objetivo fornecer a seletividade, recobrir pequenos defeitos (poros) do substrato ou melhorar as afinidades entre a membrana e a solução permeante. As condições de síntese e formação destas membranas serão discutidas posteriormente no item 1.4.

↳ Em alguns processos de separação com membranas porosas o material da membrana pouco interage com os permeantes, entretanto, no caso de membranas densas, a separação é governada por uma combinação de fatores como, exclusão estérica e forças de interação superficial (forças de atração e repulsão) entre o polímero utilizado na membrana e os permeantes. Se a afinidade entre o soluto e a membrana for grande, a solubilidade dos permeantes na membrana pode acarretar um aumento da taxa de permeação. Se a interação entre eles for grande demais, pode ocorrer a imobilização do permeante na matriz polimérica (intumescimento). O intumescimento da matriz polimérica pode provocar uma contração nos poros da membrana, o que resulta na diminuição do fluxo de permeado, ou no caso de membranas densas, pode diminuir sua seletividade. Por outro lado, se a força de repulsão for grande, pode ocorrer a exclusão pela membrana de alguns componentes do processo de permeação [6,9,10].

Nas membranas assimétricas integrais com pele densa e nas membranas compósitas pode se esperar uma combinação de mecanismos de transporte: solubilidade/difusão nas camadas densas (pele e cobertura do suporte) e escoamento (viscoso ou difusivo) nos poros.

1.2 APLICAÇÕES

Os processos de separação com membranas apresentam uma série de vantagens em relação aos processos de separação tradicionais. São processos onde a separação ocorre, normalmente, sem que haja mudança de fase,

economizando energia, e as propriedades das membranas podem ser ajustadas de acordo com a aplicação em questão [11,23].

1.2.1 Ultrafiltração (UF)

Muitas das aplicações de UF são listadas na Tabela 1.3 [12].

Para várias aplicações, estes processos permitem um controle efetivo do meio ambiente, através da purificação de diferentes rejeitos. Como exemplo podem ser citados o tratamento de águas residuais industriais, o tratamento de esgotos urbanos e a concentração de vinhoto.

Tabela 1.3 Algumas aplicações para membranas de ultrafiltração

APLICAÇÕES
Reciclagem de tintas eletroforéticas e tratamento da água de esgotos e rejeitos aquosos
Concentração de leite e diminuição do conteúdo de lactose e pré-concentração de proteínas existentes no leite antes de se fazer o queijo.
Concentração e fracionamento de proteínas do soro de queijo
Clarificação de sucos.
Recuperação de poli(álcool vinílico) das indústrias têxteis.
Remoção da turbidez de vinhos branco e tinto.
Tratamento de águas das emulsões água/óleo usadas na limpeza de metais com óleos lubrificantes.
Pré-concentração de claras de ovos
Parcial separação de água de argilas antes da centrifugação
Separação de complexos ligantes de proteínas não complexadas.

Um dos usos dos processos de UF está na indústria de alimentos, por exemplo, na recuperação de lactalbumina e lactoglobulina de soro de queijo [12,14, 35], para a pré-concentração de leite antes de se produzir queijo e para clarificação de sucos de fruta [12, 13, 14]. Outras importantes aplicações estão na recuperação de tintas [12,14] , na purificação de água para indústrias farmacêuticas [12, 13, 14], na concentração de gelatinas [12, 14] e fermentação de vinagre [12, 14, 35].

As membranas podem permitir separações que não seriam possíveis através de outras técnicas, como ocorre na área de biotecnologia, onde diversos processos tradicionais de separação não podem ser usados pois as substâncias a serem fracionadas são termo-sensíveis.

1.2.2 Nanofiltração (NF)

Os processos com nanofiltração são relativamente novos com duas características importantes:

-a capacidade de fracionamento de diferentes componentes orgânicos em solução aquosa, com corte de massa molar numa faixa de 300 à 1000 g/mol [12,22].

-a capacidade de fracionamento de íons (ânions) de baixa massa molar com tamanhos e valências diferentes.

O sucesso das membranas de osmose inversa com alta rejeição de solutos de baixa massa molar gerou interesse em outro tipo de aplicação envolvendo solutos um pouco maiores. Com as membranas de osmose inversa rejeitando materiais menores que 300 g/mol e as de UF de materiais com massa molar acima de 5000 g/mol foi necessária a introdução de um novo tipo de membrana.

Essas membranas intermediárias foram chamadas de nanofiltros, as quais tem a capacidade de rejeitar alguns sais e compostos orgânicos.

Aplicações para estas membranas são encontradas na recuperação de efluentes contaminados com solventes e separação de nitrato de nascentes de água. Atualmente o nível permitido de nitrato em águas é de 50 mg/l. Normalmente processos de eletrodialise, osmose inversa, troca iônica e biológicos tem sido adotados para este propósito [21]. Agora NF oferece uma solução interessante pois tem a capacidade de discriminar entre ânions de diferentes tamanhos e valências, por exemplo, as membranas de nanofiltração NF-40 e Desal-5 apresentam uma rejeição a íons sulfato significativamente maior que íons cloreto.

Outras aplicações também são encontradas na recuperação de complexos de Cu-EDTA; nos processos farmacêuticos; no tratamento de soros de queijos, quando há necessidade de remover frações salgadas de queijo, por exemplo, do tipo "Cheddar; na dessalinização de água do mar quando um permeado livre de sulfato é desejado e na recuperação de água na produção de óleos de oliva[22].

Apesar do evidente progresso da tecnologia e processos com membranas, existem ainda problemas que precisam ser minimizados para garantir um sucesso completo na aplicação industrial. Um deles, o "fouling", será tratado a seguir.

1.3 "FOULING"

Um dos principais problemas da UF é a diminuição do fluxo durante o processo. Esse declínio é causado por vários fenômenos que ocorrem no interior ou na superfície da membrana. Estes fenômenos podem causar uma perda de seletividade ou uma seletividade adicional indesejada. As causas desse declínio são: (i) polarização da concentração e (ii) o fenômeno de "fouling".

Cronologicamente, é possível identificar três fases para o processo de queda do fluxo na membrana de acordo com a Figura 1.3 [24, 27].

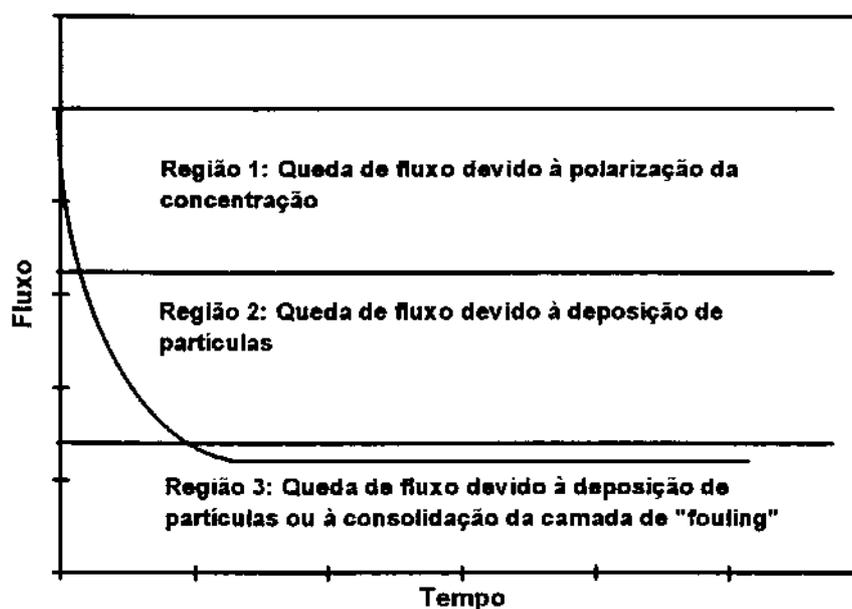


Figura 1.3 As várias fases da queda de fluxo.

Nos primeiros instantes, uma queda rápida no fluxo é devida à uma polarização da concentração. Depois, numa segunda etapa, o fluxo continua a

cair, inicialmente mais rápido por aproximadamente uma hora, devido, por exemplo, à deposição de proteínas. É possível que essa deposição seja inicialmente a adsorção de uma monocamada. A terceira fase é um período de estado quase que estacionário, onde o fluxo cai lentamente, devido a futuras deposições de partículas ou à consolidação da camada de "fouling" [24, 27, 34, 39].

Uma distinção clara é preciso ser feita entre polarização de concentração e "fouling"[26,27]. A polarização é um fenômeno reversível e é proveniente de um gradiente de concentração dos componentes retidos próximo à membrana. É uma função das condições hidrodinâmicas do sistema, independente das propriedades físicas da membrana.

O "fouling" é a deposição ou adsorção de material e bloqueio da superfície ou dos poros da membrana, levando a mudanças no comportamento da membrana. Pode ser uma consequência de deposição de materiais após uma etapa de polarização de concentração, a qual causa um acúmulo ou aumento da quantidade de soluto próximo à superfície da membrana.

Colocando de outra forma, o declínio do fluxo é causado por um aumento da resistência da membrana. Fatores que contribuem para esta resistência e que podem ocorrer durante um processo de UF são esquematizadas na Figura 1.4. Além da resistência intrínseca da membrana (R_m) sempre presente, outros fatores podem ocorrer alterando efetivamente as características de permeação do sistema, como polarização de concentração, devido ao gradiente de concentração do soluto (R_{cp}), Região 1 da figura 1.3, que pode atingir valores altos, formando uma camada de gel (R_g), Região 2 da figura 1.3, e adsorções na superfície e parede dos poros (R_a), causando um posterior bloqueio (R_p), Região 3 da figura 1.3 [27].

Assim, muitas são as condições que fazem com que ocorra alteração de fluxo e da resistência da membrana, podendo estar diretamente ligadas às características da solução de alimentação, ao material da membrana e às condições do processo.

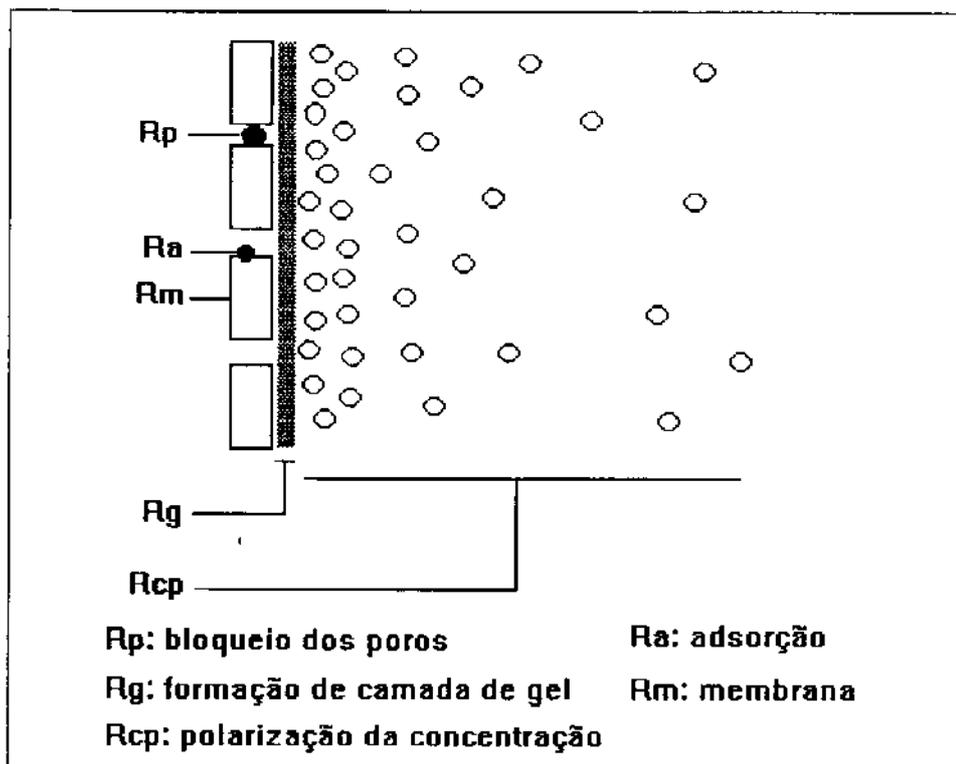


Figura 1.4 Possíveis resistências que a membrana pode oferecer contra o fluxo de solventes.

1.3.1 Efeito das características da solução de alimentação.

(a) Concentração:

O aumento da concentração da alimentação durante a UF, geralmente, resulta numa queda do fluxo do permeante. Quando as deposições superficiais

são predominantes, o aumento da concentração gera um aumento na resistência total da membrana [35].

(b) pH:

O pH também afeta a quantidade de proteínas depositadas na membrana e o fluxo de permeado em UF.

Fane e colaboradores [29] investigando a ultrafiltração de albumina bovina com membranas do tipo PM-30 e DDS GR61P , numa faixa de pH entre 2 e 10, verificaram que o fluxo é mais baixo à pH=5, exatamente o ponto isoelétrico da albumina, quando ocorre a maior absorção de proteínas.

(c) Pré-filtração:

Já é sabido que o fluxo de permeado em UF pode ser aumentado por pré-filtração ou pré tratamento dos materiais de alimentação [31]. Removendo-se compostos de grande massa molar por pré-tratamento, obtém-se uma melhora no fluxo de permeado. Agregados de proteínas podem potencialmente bloquear os poros das membranas.

1.3.2 Efeito do material da membrana

(a) Hidrofobicidade:

Membranas hidrofóbicas, como por exemplo, polissulfona, polipropileno, poli(tetrafluoretileno) adsorvem mais proteínas que membranas hidrofílicas (acetato de celulose, poliacrilonitrila) [32,33].

Reihanian e colaboradores [34] estudaram a adsorção de albumina bovina em células sem agitação usando várias membranas e verificaram que membranas

hidrofóbicas (XM200, XM50 e PM30) tiveram sua permeabilidade diminuída com o aumento da concentração de proteínas. Em contraste, a permeabilidade de membranas celulósicas altamente hidrofílicas (YM30 e UM10) não apresentaram perda de permeabilidade em contato com a solução de albumina, o que indica que não há adsorção significativa. Entretanto a hidrofobicidade não é o único fator envolvido em problemas de "fouling".

(b) Rugosidade da superfície:

Reihanian e colaboradores [34], trabalhando com vários tipos de membranas do tipo XM-300, YM-50, PM-30, YM-30 e UM-10, concluíram que as microestruturas superficiais da membrana, como porosidade e rugosidade superficial, são fatores importantes, junto com a hidrofílicidade, para os processos de "fouling".

O aumento na rugosidade da superfície aumenta a adesão de partículas.

1.3.3 Efeito das variáveis do processo.

(a) Pressão:

O aumento de pressão, inicialmente resulta num aumento do fluxo de permeado mas também num aumento do "fouling". Da mesma forma, a rejeição pode diminuir no início devido ao aumento da polarização de concentração, mas depois de algum tempo, o aumento do "fouling" resulta num aumento da resistência da membrana e conseqüentemente num aumento da rejeição [27, 34].

Kim e colaboradores [39] usando membranas MPS (Mentec, 100 kD) chegaram à conclusão de que a rejeição aumentava aproximadamente 70%

depois de 40 minutos a 1 bar. A 0,5 bar, a rejeição se mantinha constante por 20 minutos antes de crescer mais lentamente (aproximadamente 35%).

(b) Turbulência:

O aumento da turbulência próximo à membrana geralmente resulta num aumento do fluxo de permeado em UF [40], reduzindo tanto o "fouling" na membrana como a camada de polarização.

(c) Retrofluxo:

Bauser e colaboradores [42], trabalhando com soro de proteínas, observaram que uma melhora de 50% do fluxo podia ser obtida por pulsos de pressão. Se o acúmulo de partículas ocorre na superfície da membrana, preferencialmente aos poros, há uma boa chance de que as partículas possam ser removidas por pulsação no fluxo, retirando partículas da superfície. Porém, o retrofluxo não é efetivo quando a proteína é fortemente adsorvida ou ligada à membrana [35].

(d) Temperatura:

Aumentando-se a temperatura, geralmente aumenta o fluxo de permeado devido à menor viscosidade, a qual ajuda na vazão do fluxo e à maior difusividade, colaborando inclusive na dispersão da camada de polarização [27].

1.3.4 Condições para melhorar o fluxo de permeado

Tendo em vista os vários fatores discutidos nos itens anteriores, os métodos para melhorar o fluxo podem ser genericamente divididos em (a) adaptação das condições de operação, (b) alteração da solução de alimentação, (c) uso de membranas diferentes ou pré-tratamento, (d) medidas adicionais [27].

(a) Condições de operação:

Filtrações sem turbulência são sempre menos efetivas que processos mais turbulentos. Uma vez que o coeficiente de transferência de massa é uma função das condições do soluto e equipamento, a melhora deste pode ser feita por aumento na turbulência ou diminuição da viscosidade, possível com o aumento da temperatura.

(b) Solução de alimentação:

Alterações no pH da solução pode resultar numa diminuição da pressão osmótica e pode adiar a gelificação provocada pela polarização de concentração. Hidrólise enzimática do soluto na camada de gel pode ainda resultar num aumento do fluxo.

(c) Membrana:

Tratamento químico pode alterar a superfície da membrana tornando-a menos hidrofóbica. Deposição de moléculas hidrofílicas sobre a membrana hidrofóbica ou adição de aditivos que tornem a membrana mais hidrofílica podem também colaborar para melhorar o fluxo de proteínas [42].

(d) Medidas adicionais:

Pré-filtração de uma solução com sérios problemas de "fouling" pode tornar o processo mais econômico e viável, além de que membranas que sofreram "fouling" podem ser limpadas por tratamento químico ou mecânico.

1.4 MEMBRANAS COMPÓSITAS

Basicamente uma membrana compósita pode ser definida como sendo um filme polimérico depositado sobre um substrato microporoso. Esse filme polimérico é quase sempre diferente, em sua composição química, do suporte microporoso, em contraste com as membranas assimétricas integrais, as quais apresentam duas camadas distintas, porém com a mesma composição química.

Uma membrana compósita para osmose inversa é apresentada na Figura 1.5. Um suporte microporoso é coberto com um filme polimérico ultrafino, o qual controla as propriedades e características da membrana, tal como a permeabilidade.

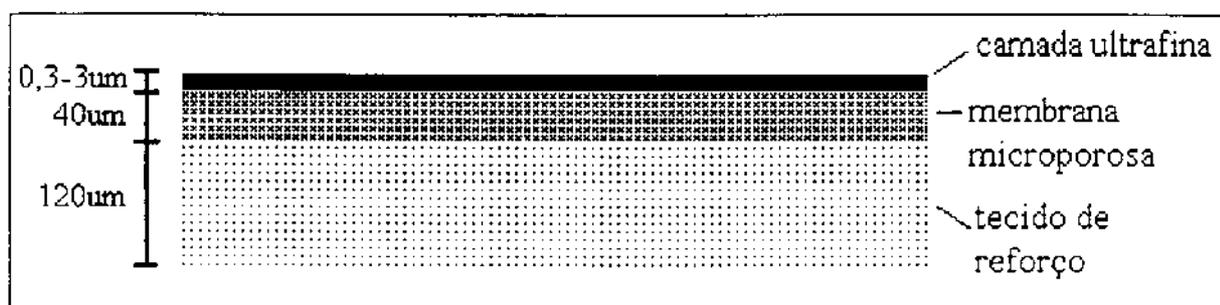


Figura. 1.5 Diagrama esquemático de um filme fino de uma membrana compósita.

Essas membranas apresentam vantagens em relação às membranas assimétricas integrais. O filme fino da membrana compósita pode ser otimizado para uma determinada função, isto é, a camada fina pode ser otimizada para possuir uma combinação desejável de fluxo e rejeição adequados, enquanto o suporte poroso pode ser otimizado para possuir resistência mecânica combinado com o mínimo de resistência ao fluxo de permeado. Além do mais, uma vasta

variedade de composições poliméricas pode ser formada nessa fina camada, incluindo polímeros lineares e reticulados, enquanto que as membranas assimétricas integrais são limitadas à polímeros lineares solúveis. Apenas alguns polímeros lineares possuem uma combinação satisfatória de fluxo e rejeição, com desempenho adequado à escala comercial. Poliamidas aromáticas lineares e acetato de celulose são os principais exemplos. A possibilidade de gerar uma camada ultrafina *"in situ"* sobre um substrato microporoso também estende variedade de características, combinando hidrofiliçidade (alta permeabilidade à sistemas aquosos) e resistência química elevada.

Uma desvantagem dessas membranas compósitas está no processo de fabricação que envolve uma etapa a mais tornando o método mais caro e trabalhoso.

As principais rotas de fabricação usadas na formação da camada superficial de membranas compósitas são listadas abaixo:

(a) Formação prévia de um filme denso ultrafino e posterior deposição sobre um suporte microporoso.

(b) Deposição de uma solução polimérica sobre o suporte microporoso, deixando-se evaporar o solvente posteriormente, ou deposição de uma solução contendo monômero reativo ou pré-polímero com posterior cura por aquecimento ou irradiação.

(c) Deposição do filme diretamente a partir de processo de plasma.

(d) Polimerização interfacial entre monômeros reativos, na superfície do suporte.

1.4.1 As Primeiras Membranas Compósitas

Uma das primeiras tentativas (após as membranas de Loeb-Sourirajan) em se fazer uma membrana sintética fina foi desenvolvida originalmente no Laboratório Nacional de Oak Ridge (ORNL). Marcinkowsky e colaboradores [45] descobriram inicialmente que quando partículas coloidais em solução aquosa eram passadas sob pressão através de uma superfície cerâmica finamente porosa, essas partículas alojavam-se nos poros, formando uma membrana dinâmica. As partículas coloidais aparentemente se consolidavam, formando um tipo de gel que era altamente hidrofílico e permeável.

Uma variedade de partículas coloidais e não coloidais foram testadas, formando membranas dinâmicas, mas o avanço em termos de alto fluxo combinado com boas características de rejeição na faixa de nanofiltração foi encontrado com membranas de óxido de zircônio IV hidratado [46, 47, 48], apresentando rejeições de até 77% para soluções diluídas de NaCl. Em alguns casos, essas membranas eram misturadas com ácido poliacrílico, dando rejeições mais altas entre 90 à 95% quando testadas com soluções de NaCl 0,05M e apresentando fluxo de permeado entre 170 à 250 l.h⁻¹.m⁻² a uma pressão de 65 bar.

As primeiras membranas compósitas para osmose inversa foram produzidas pelo processo "float-casting" por volta de 1964. Esse processo usava um sistema onde um polímero com solubilidade parcial em água era dissolvido num solvente não aquoso. Uma alíquota dessa solução era permitida fluir sobre a superfície de uma corrente de água espalhando-se. A evaporação do solvente bem como sua extração para a fase aquosa serviam para gerar uma camada sólida de polímero, a qual flutuava sobre a superfície da água. Posteriormente essa membrana era coletada sobre um suporte.

Vários tipos de polímeros foram testados, dentre eles, acetato de celulose, etil celulose, nitrocelulose, propionato de celulose, poli(vinil metil éter), estireno-acrilonitrila e poliuretanas. O fluxo de permeado dessas membranas era tão baixo que os testes envolviam pressões de trabalho muito altas.

Esse processo de "float-casting" não se demonstrou eficiente. Uma técnica alternativa foi então desenvolvida por Riley e colaboradores [49] usando o método conhecido por "miniscus-coated". Um suporte de éster de celulose era primeiramente coberto com uma camada de ácido poliacrílico. Esta camada por sua vez era então recoberta com uma solução de triacetato de celulose em clorofórmio em condições suficientes para deixar formar uma camada ultrafina depois da evaporação do clorofórmio. Isto gerava uma membrana compósita com 3 camadas. A camada de ácido poliacrílico protegia o suporte de éster celulose contra o ataque de solventes. Durante subsequente pressurização e filtração, o ácido poliacrílico era dissolvido resultando numa bi-camada.

1.4.2 Membranas Formadas Pelo Processo "Dip-Coated".

O processo "Dip-Coated" começou experimentalmente em meados de 1960, para a preparação de filmes finos. Nesse processo, o suporte poroso é mergulhado numa solução polimérica. Espera-se então a evaporação do solvente, ocorrendo a formação de um filme fino. O suporte pode ser também mergulhado numa solução de um monômero ou pré-polímero seguido de cura por aquecimento ou irradiação.

Pesquisas realizadas no Instituto de Pesquisas "North Star" em 1971, conduziram diretamente para as membranas NS-200 às quais foram descobertas por Cadotte [50] e consistiam de uma camada de polifurano sulfonado formado

sobre um suporte poroso de polissulfona. Esse suporte era mergulhado numa solução aquosa contendo álcool furfurílico e ácido sulfúrico e em seguida era aquecido a 125-140°C por 15 minutos. Essas membranas apresentavam uma rejeição a NaCl de 99,8 à 99,9% e fluxo de 34 l.h⁻¹.m⁻² a 100 bar. Um esquema do estágio inicial de polimerização dessa membrana pode ser visto na Figura 1.5.

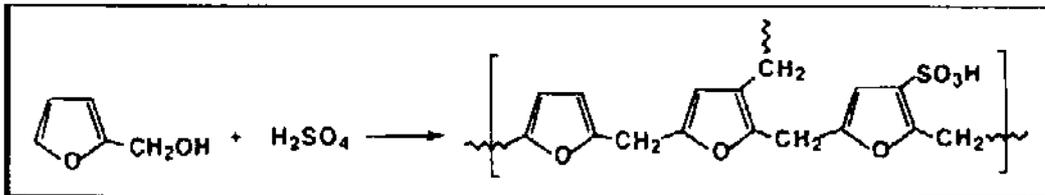


Figura 1.5 Esquema do estágio inicial de polimerização das membranas NS-200.

Seguindo-se os conceitos básicos das membranas NS-200, Kurihara e colaboradores [51,52] descreveram a produção de membranas formadas a partir de ácido 1,3,5 tris (hidróxi-etil), álcool furfurílico, ácido sulfúrico e dodecil sulfato de sódio. Essas membranas foram denominadas de PEC-1000 e apresentavam uma rejeição de 99,9% de NaCl e fluxo de 20 l.h⁻¹.m⁻² a 70 bar. A alta hidrofiliçidade dessas membranas foi atribuída aos grupos sulfônicos altamente hidrofílicos.

A "Desalination System, Inc.", desenvolveu membranas compostas com características de nanofiltração e osmose inversa. Um exemplo é a membrana Desal 5. Sua composição não foi revelada publicamente, sua rejeição a solutos de massa molar muito baixa é bastante inferior às membranas sulfonadas. Porém, sua rejeição a lactose é de 99%. Esta membrana tem encontrado uma larga aplicação na concentração de soro de queijo, porque ela consegue reter lactose e outros compostos orgânicos, enquanto deixa passar sais inorgânicos (principalmente NaCl) contido no soro.

Devido à sua alta hidrofiliçidade, poli(álcool vinílico) tem sido motivo de pesquisas na preparação de membranas. Cadotte trabalhando com sistemas de poli(álcool vinílico) e aldeídos [55] como agente reticulante obteve membranas com fluxo de $36 \text{ l.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ e 90% de rejeição a sais presentes em água do mar sintética. Utilizando dialdeídos catalisado por ácido fosfórico [56] obteve membranas com corte de 500 g/mol ou mais, úteis para dessalinização de soluções de compostos orgânicos de massa molar média, além de apresentar alta estabilidade a exposição a álcalis.

A alta hidrofiliçidade do poli(óxido de etileno) levou recentemente ao desenvolvimento de membranas de copolímero bloco de poliamida e polióxido de etileno para UF e NF [57], dando origem a este trabalho.

1.4.3 Polimerização por Plasma

O plasma consiste de partículas subatômicas carregadas em movimento caótico. Certos vapores orgânicos quando expostos a temperatura e pressão adequadas produzem um gás parcialmente ionizado ou um "plasma" e formam um filme bem fino tendo uma composição química não muito bem definida.

1.4.4 Polimerização Interfacial

Talvez, a maior descoberta entre todos os esforços em se fazer membranas ultrafinas, altamente permeáveis, foi a membrana obtida por policondensação interfacial, introduzida por Cadotte [72] e Riley [74]. Desde então o campo das membranas compósitas de osmose inversa se voltou para membranas sintetizadas interfacialmente, dominado pela policondensação de poliamidas.

1.5 POLICONDENSAÇÃO INTERFACIAL

Hoje em dia, membranas com alto fluxo/alta rejeição podem ser rotineiramente preparadas. A chave para isto está na formação de um filme extremamente fino. Quando duas fases líquidas imiscíveis (aquosa e orgânica), contendo monômeros que reagem por policondensação, são mantidas em contato, ocorre a formação de um polímero na interface entre as soluções. Inicialmente o filme forma-se muito rápido devido à alta reatividade dos reagentes. A continuação da reação é interrompida porque o filme é relativamente impermeável a ambos os solventes.

A composição e morfologia do polímero formado interfacialmente é dependente de uma série de fatores.

- (a) Concentração dos reagentes
- (b) Coeficiente de partição dos reagentes
- (c) Reatividade
- (d) Solubilidade do filme formado nos solventes
- (e) A cinética global e velocidade de difusão dos reagentes
- (f) Presença de subprodutos
- (g) Hidrólise ou outras reações potencialmente competitivas
- (h) Reação de reticulação
- (i) Tipo de pós tratamento do filme interfacialmente formado

Os primeiros cinco fatores devem ser considerados para explicar a formação da membrana e subseqüente propriedades. Os últimos são mais importantes na sua aplicação e susceptibilidade à degradação.

Por volta de 1969-70, surgiram as primeiras membranas para osmose inversa através da técnica de reação interfacial a partir de poli(etileno imina) e tolueno diisocianato. Essas membranas foram chamadas de NS-100 [75,76]. Um suporte microporoso de polissulfona era mergulhado numa solução aquosa de poli(etileno imina) por dois minutos e posicionado por mais dois minutos verticalmente. Então, ele era imerso numa solução de hexano contendo 0,1% de tolueno diisocianato por um período de 30 à 60 segundos. Retirava-se o excesso de solução e colocava-se em estufa a 110°C por 15 minutos. A estrutura química dessa reação é demonstrada na Figura 1.6. Essa membrana apresentou resultados de rejeição de 99% a sais de água do mar e fluxo de permeado de 41 l.h⁻¹.m⁻² a 100 bar. Mais tarde, descobriu-se que cloreto de isoftaloíla proporcionava resultados de fluxo de permeado melhores, porém a versão com TDI apresentava níveis melhores de rejeição e durabilidade.

As membranas NS-100, Figura 1.6, foram um marco na tecnologia de membranas em vários aspectos. Foram as primeiras membranas para osmose inversa formada interfacialmente tendo alta rejeição a pequenos sais. Além de apresentarem melhores fluxos comparados com as membranas de acetato de celulose em operação acima de 35°C (teto para as membranas da época), também apresentavam superior resistência química a ácidos e álcalis.

Seguindo-se a metodologia básica de fabricação das membranas NS-100, membranas do tipo NTR-7197 e NTR-7199 foram propostas pela Nitto Denko [61]. Basicamente essas membranas continham uma camada de poliuréia.

Uma série de outras diaminas foram desenvolvidas, sendo que nenhuma demonstrou resultados atrativos quando reagidas interfacialmente com cloreto de tereftaloíla [76].

Foi admitido por muitos anos que apenas as poliaminas poliméricas eram capazes de produzir membranas compósitas com alta rejeição usando-se policondensação interfacial. Porém Cadotte descobriu, que sob condições otimizadas, alta rejeição podia ser obtida por membranas de reação interfacial de piperazina com cloreto de isoftaloíla, obtendo-se 98% de rejeição com água do mar sintética a 100 bar e fluxo de $36 \text{ l.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$. A troca de cloreto de isoftaloíla por cloreto de trimesoíla também foi motivo de estudos por Cadotte obtendo-se a membrana do tipo NS-300 [76].

A partir das membranas NS-300, muitas outras membranas foram e estão em desenvolvimento, dentre elas a NF-40, NF-50, NF-70 da Film Tec Corporation [64,65,66], membranas para nanofiltração baseadas na reação interfacial de piperazina e cloreto de trimesoíla; NTR-7250, NTR-729HF, NTR-739HF e NTR-759 da Nitto Denko Company [61,67,68] baseadas na reação interfacial de cloreto de trimesoíla com piperazina e poli(álcool vinílico) ; e as membranas UTC-20, UTC-50, UTC-60, UTC-70, UTC-80, UTC-90 das Indústrias Toray sendo que as UTC-20,-50 e 60 com suas bases não reveladas e as demais baseadas em poliamidas aromáticas, todas com características de nanofiltração e osmose inversa [53, 70,71].

Por volta de 1978, durante esforços na tentativa de melhorar o desempenho das membranas de poli(piperazineamida), Cadotte [72] descobriu

que aminas aromáticas podiam apresentar condições mais favoráveis de fluxo e rejeição. Para isto, era preciso usar compostos de cloreto de ácido orgânico tendo funcionalidade maior que 2,0. O melhor resultado foi encontrado usando cloreto de trimesoíla e 1,3-benzenodiamina (m-fenileno diamina). A quantidade típica utilizada consistia de uma solução aquosa de m-fenileno diamina 2,0% recobrimdo um suporte de polissulfona e policondensada com uma solução de cloreto de trimesoíla (0,1%) em hexano[73]. Essas membranas foram designadas de FT-30 e se diferenciavam das NS-300 pelo fato de não precisarem de aceptores ácidos, nem surfactantes e a concentração do grupo acila era 1/3 a 1/10 da concentração do grupo amina. A estrutura química dessa membrana é apresentada na Figura 1.7.

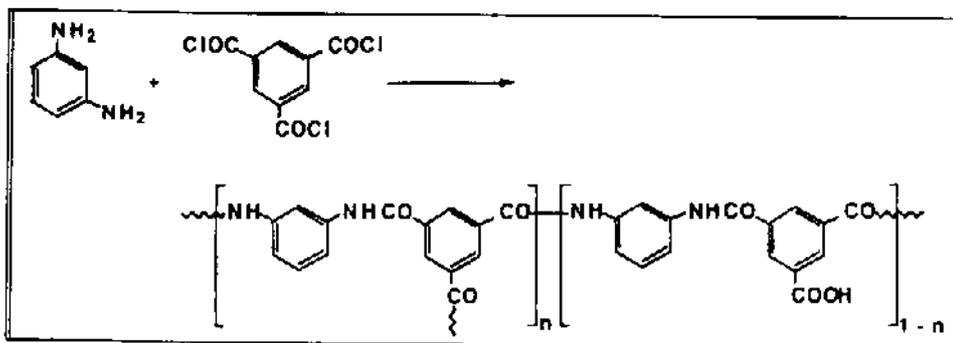


Figura 1.7 Estrutura esquemática das membranas FT-30 Film Tec[®]

Variações comerciais dessa membrana foram desenvolvidas para purificação de águas municipais (TW-30 e BW-30) e produção de água potável (SW-30 e SW-30HR) [65]. A policondensação interfacial de poliamidas foi aprovada pelo "Food and Drug Administration" para alimentos desde 1984.

2 OBJETIVO

Esta tese teve por objetivo obter membranas compósitas de poliamida com baixa susceptibilidade ao "fouling", visando sua aplicação em nanofiltração, através de policondensação *"in situ"* numa matriz polimérica de copolímero bloco de poliéter e poliamida (PEBAX®).

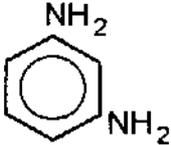
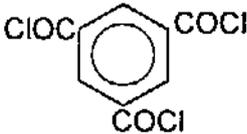
3 MATERIAIS E MÉTODOS

A escolha do material a ser utilizado como polímero base para a síntese da membrana é de fundamental importância. Diversos fatores devem ser levados em consideração no momento da seleção do polímero: hidrofiliicidade, resistência química, térmica e mecânica, estabilidade e custo.

Os polímeros utilizados na reação de policondensação envolvidas na formação da camada mais densa das membranas foram a m-fenileno diamina e poli(di- e tri-aminas) contendo unidades de polietileno ou polipropileno glicol. As características dos referidos compostos são demonstradas abaixo. As estruturas podem ser observadas na Tabela 3.1.

COMPOSTOS	MASSA MOLAR	SIGLA
Poli(propileno glicol- <i>b</i> -etileno glicol- <i>b</i> -propileno glicol) bis (2-amino propil éter) Aldrich	900 g/mol e 2000 g/mol	PPGEG-900 PPGEG-2000
Poli(propileno glicol) bis(2-amino propil éter) Aldrich	400 g/mol	PPG-400
Poli(oxipropileno triamina) Aldrich	$X+Y+Z = 5,3$	Jeffamine
Fenileno diamina Aldrich	108 g/mol	FDA
Copolímero bloco de poliéter e poliamida Elf Aquitane	-	PEBAX
Cloreto de trimesoila Aldrich	264 g/mol	CTM

Tabela 3.1 Estrutura dos compostos utilizados

ESTRUTURA	SIGLA
$\text{CH}_3\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CH}_2[\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2]_l(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_m[\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)]_n\text{NH}_2$	PPGEG
$\text{CH}_3\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CH}_2[\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)]_n\text{NH}_2$	PPG
$\begin{array}{c} \text{CH}_2[\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)]_x\text{NH}_2 \\ \\ \text{CH}_3\text{CH}_2\text{C} \text{---} \text{CH}_2[\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)]_y\text{NH}_2 \\ \\ \text{CH}_2[\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)]_z\text{NH}_2 \end{array}$	Jeffamine
	FDA
$\text{HO} \left[\begin{array}{c} \text{O} \quad \quad \text{O} \\ \quad \quad \\ \text{C} \text{---} \text{PA} \text{---} \text{C} \text{---} \text{O} \text{---} \text{PE} \text{---} \text{O} \end{array} \right]_n \text{H}$	PEBAX PA = Poliamida PE = Poliéster
	CTM

3.1 PREPARAÇÃO DAS MEMBRANAS.

As membranas compósitas desta tese foram preparadas com várias camadas de diferentes composições. Para o suporte microporoso foi escolhido o polímero poli(flúoreto de vinilideno) (PVDF), Forafon F 6000/6000HD, produzido pela Elf Aquitaine. Essa estrutura microporosa foi preparada sobre um tecido de poliéster, Viledon FO 2403.

As membranas assimétricas porosas de PVDF foram obtidas pelo processo de inversão de fase de uma solução do polímero (16%) em N,N-dimetil acetamida contendo 7% de LiCl, e precipitada em água (temperatura ambiente) numa máquina contínua, Figura 3.1. Depois de lavadas com água cuidadosamente por um dia e secas em um forno contínuo a 100 °C, foram utilizadas como suporte. As membranas foram preparadas por Carl Freudenberg (Forschungszentrum Geesthacht - GMBH, GKSS, Alemanha).

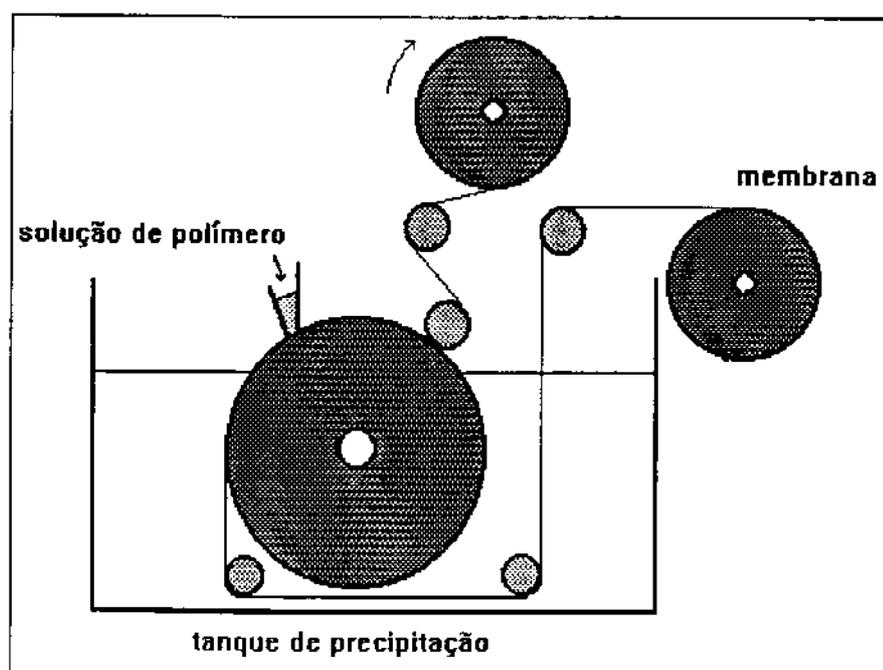


Figura 3.1 Máquina contínua para formação da membrana por imersão em banho de não-solvente.

Para deposição das camadas densas de polímeros foram preparados envelopes fechados de membrana de PVDF. Vedaram-se as bordas do suporte, recortando-se pedaços de PVDF (10 x 10 cm) e prensando-os à quente em uma prensadora automática, para que não ocorresse a deposição de material na parte interna (poliéster) do suporte.

A camada mais densa superior da membrana foi basicamente contida por um copolímero bloco de poli(óxido de etileno) e poliamida, produzido pela Elf Aquitaine com o nome comercial de PEBAX[®], com diferentes teores de poliéter/poliamida. A análise elementar revelou que o PEBAX[®] 4011 é constituído por 59% de poli(óxido de etileno) e 41% de poliamida-6, enquanto o PEBAX[®] 1074 é constituído por 55% de poli(óxido de etileno) e 45% de poliamida-12.

3.1.1 Membranas de PEBAX[®]

"Pellets" de PEBAX[®] 1074 e 4011 foram dissolvidos em 1-butanol, deixando-os em refluxo por 4 dias. Foram preparadas soluções de PEBAX[®] 4011 na concentração de 0,75% e de PEBAX[®] 1074 nas concentrações de 0,75% e 0,2%. Foi verificado previamente que a permeabilidade de membranas obtidas a partir de soluções mais concentradas eram excessivamente lentas e soluções mais diluídas não produziram camadas seletivas.

As membranas de PVDF foram mergulhadas na solução de PEBAX[®] à 70°C por aproximadamente 30 segundos e em seguida foram deixadas secar por aproximadamente 2 horas ao ar. Em seguida foram colocadas em estufa à 80°C por mais duas horas [57].

3.1.2 Membranas de PEBAX[®] e poliamidas preparadas "in situ"

(i) Método I.

Foram misturadas às soluções de PEBAX[®] 4011 e 1074 m-fenileno diamina e poli(di- e tri-aminas) nas concentrações (% em massa) descritas na Tabela 3.2.

As membranas de PVDF foram mergulhadas nas soluções de PEBAX[®] contendo FDA ou poli(aminas) por aproximadamente um minuto. Em seguidas foram deixadas secar ao ar por 10 minutos e mergulhadas na solução de CTM em ciclohexano por um minuto.

As membranas foram deixadas secar por aproximadamente duas horas ao ar e colocadas em estufa por duas horas a 80°C e por mais 15 minutos a 110°C.

Tabela 3.2 Soluções poliméricas preparadas misturando-se poli(aminas) ao PEBAX[®].

Aminas	PEBAX [®]		
	4011 0,75%	1074 0,75%	1074 0,2%
m-fenileno diamina (FDA)	0,008%, 0,03% e 0,05%	0,008%	
Poli(óxipropilenotriamina) (Jeffamine).	0,008%	0,008%	
Poli(propilenoglicol) bis (2-aminopropil éter).	0,008% e 0,3%		
Poli(propilenoglicol- <i>b</i> -etilenoglicol- <i>b</i> -propilenoglicol) bis (2-aminopropil éter) M=900g/mol.	0,008% e 0,3%	0,008%, 0,3% e 0,8%	0,2%, 0,8% e 1,2%
Poli(propilenoglicol- <i>b</i> -etilenoglicol- <i>b</i> -propilenoglicol) bis (2-aminopropil éter) M=2000g/mol.		0,3% e 0,8%	

(ii) Método II.

Após a preparação das membranas de PEBA^X® de acordo com o item 3.1.1, elas foram mergulhadas em solução de FDA por um minuto e em seguida na solução de CTM por um minuto também e colocadas em estufa por 15 minutos à 110°C.

A solução de m-fenileno diamina foi preparada dissolvendo-se a amina em metanol nas seguintes concentrações: 0,01%; 0,02%; 0,04%; 0,1% e 2,0%.

A solução de cloreto de trimesoila foi preparada dissolvendo-se o CTM, após recristalização, em ciclo-hexano nas concentrações de 0,02%, 0,06% e 0,2%.

3.2 CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS.

A caracterização das membranas foi feita levando em consideração: I) permabilidade, II) seletividade (rejeição de solutos polidispersos), III) morfologia, IV) hidrofiliçidade e V) resistência ao "fouling".

A pressão de trabalho em todas as determinações foi de 8 bar e a velocidade de agitação de 600 rpm.

3.2.1 Permeabilidade

Nesta tese, a permeabilidade das membranas foi avaliada em experimentos de ultrafiltração de acordo com a seguinte definição. Considera-se

permeabilidade, a vazão de permeante através da membrana por unidade de área, por pressão e por tempo, que pode ser calculada pela equação abaixo:

$$J_v = \frac{V}{A.t.P}$$

onde:

J_v = Permeabilidade

t = tempo

V = Volume do permeado

P = Pressão

A = Área da membrana

Para se determinar a permeabilidade foi necessária a confecção de uma célula de permeabilidade ($\varnothing = 65\text{mm} \times h = 150\text{mm}$), de acordo com a Figura 3.2, que foi preenchida com água pura.

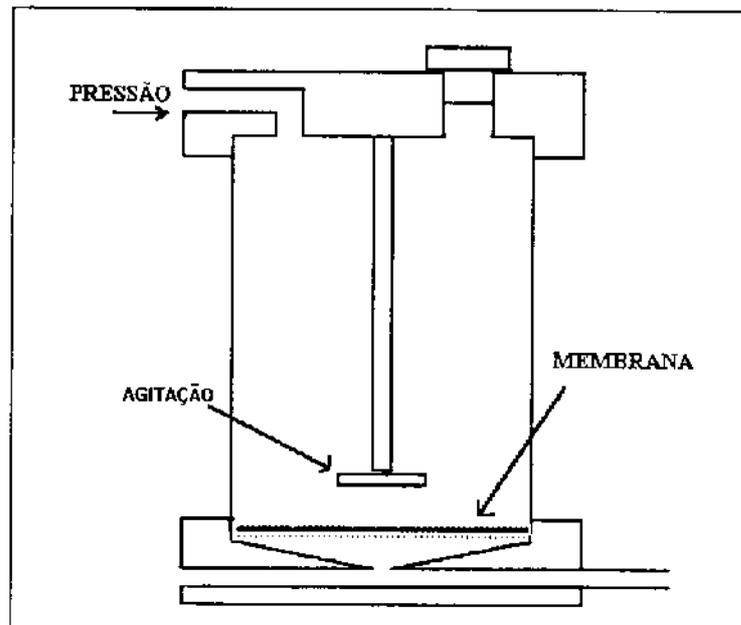


Figura 3.2 Célula de permeabilidade

3.2.2 Rejeição a solutos polidispersos.

A rejeição é a quantidade (em porcentagem) de determinado material que a membrana consegue reter e foi aqui calculada pela equação abaixo:

$$R = 1 - \frac{C_p}{C_r} \times 100\%$$

onde

R = rejeição

C_p = concentração da solução permeada

C_r = concentração da solução retida

Para as determinações, utilizou-se uma solução contendo 0,1% de nitrato de sódio, 0,02% de azida sódica e 0,1% em massa de cada poli(etileno glicol) (PEG) 900, 1500, 3000, 6000, 10000 (valor nominal da massa molar correspondente em g/mol) e rafinose (massa molar = 600 g/mol). Colocou-se 300 ml da solução contendo PEG e rafinose na célula de permeabilidade e, após a permeação de 30 ml, recolheram-se amostras da fase permeada e da fase retida para serem injetadas no cromatógrafo de permeação em gel.

3.2.2.1- Cromatografia de permeação em gel

A cromatografia de permeação em gel baseia-se na exclusão de moléculas de diferentes massas molares. As moléculas menores penetram os poros do gel da coluna cromatográfica, enquanto as moléculas maiores passam mais livremente, sendo as primeiras a sair da coluna.

Alíquotas de 300 μ l da solução permeada e retida foram injetadas no Cromatógrafo Knauer HPLC Pump 64 utilizando-se uma coluna Ultrahydrogel™ 250 de Polimetacrilato (7,8 x 300 mm). Foi utilizado detector de índice de refração. As alturas relativas dos picos das soluções injetadas foram utilizadas para calcular a rejeição aos solutos polidispersos. Um cromatograma típico está apresentado na Figura 3.3.

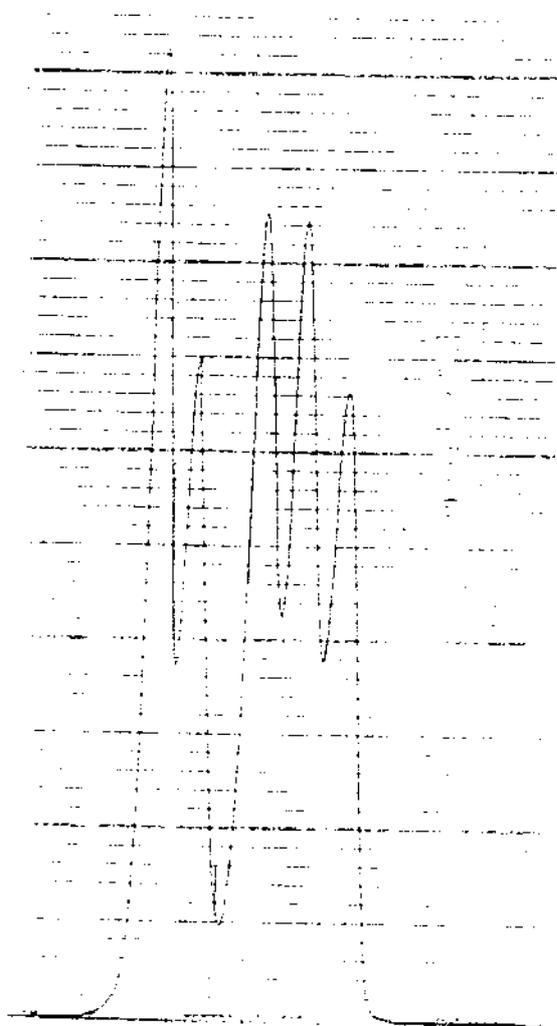


Figura 3.3 Cromatograma típico obtido.

3.2.2.2 Corte de massa molar

Uma maneira de apresentar as características de membranas de ultrafiltração muito utilizada pelos fabricantes de membranas é através de seu corte ou "cut off". O corte de uma membrana é definido como sendo o mínimo valor de massa molar para o qual a rejeição da membrana é igual ou maior que 90%. Assim, uma membrana de corte 70000 g/mol deve rejeitar moléculas de massa molar maior ou igual a 70000 g/mol em pelo menos 90%.

3.2.3 Morfologia

A morfologia das membranas foi investigada por microscopia eletrônica de varredura e por microscopia de força atômica.

A microscopia eletrônica de varredura foi uma das técnicas utilizadas para caracterizar as membranas, permitindo de modo simples e rápido observar a espessura da camada depositada sobre o suporte e a morfologia da seção transversal.

As membranas secas foram fraturadas em nitrogênio líquido e recobertas com ouro em um metalizador do tipo BAL-TEC, MED 020 e observadas em microscópio eletrônico de varredura JEOL T-300.

3.2.3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura de Emissão de Campo.

Microscópios eletrônicos de varredura com catodos de emissão termoiônica têm uma resolução da ordem de 5nm. Para melhor observar a superfície das membranas foi então utilizado um microscópio com catodo de emissão de campo, com melhor resolução

No microscópio eletrônico de varredura de emissão de campo, o canhão de emissão de campo possui um catodo na forma de uma haste com ponta muito fina (tipicamente ~ 100 nm de diâmetro ou menos). Esse catodo é mantido a um potencial negativo em relação ao anodo, produzindo um campo elétrico na ponta fina da haste da ordem de 10^7 V/cm. Como resultado, elétrons podem “tunelar” e deixar o catodo sem ser aquecido como no caso do filamento de emissão termoiônica. Uma densidade de corrente no catodo entre 1000 e 10^6 A/cm² é obtida. Dessa forma é possível produzir um brilho efetivo de centenas de vezes maior que os processos termoiônicos para a mesma voltagem aplicada [82].

A utilização da microscopia eletrônica de varredura de emissão de campo permite a resolução da ordem de até 2 nm.

Pedaços pequenos das membranas foram recobertos com cromo, que oferece uma granulação mais fina que o ouro, em seguida foram observados no microscópio eletrônico de varredura de emissão de campo.

3.2.3.2 Microscopia de Força Atômica.

A microscopia de força atômica permite a análise de superfícies com a vantagem de que não é preciso fazer nenhum tratamento na amostra a ser analisada possibilitando a observação de amostras não condutoras à pressão ambiente. O princípio de funcionamento é análogo ao do microscópio de tunelamento, porém não é aplicada qualquer diferença de potencial elétrico entre a agulha do microscópio e a amostra. As interações são puramente de Van der Waals. A agulha extremamente fina varre a superfície a ser analisada, mantendo-se uma força constante entre elas da ordem de 10^{-18} N. Um esquema desse tipo de microscopia é mostrado na Figura 3.4.

A presença de cavidades na superfície da amostra movimenta a agulha e esse movimento é detectado e registrado em um computador.

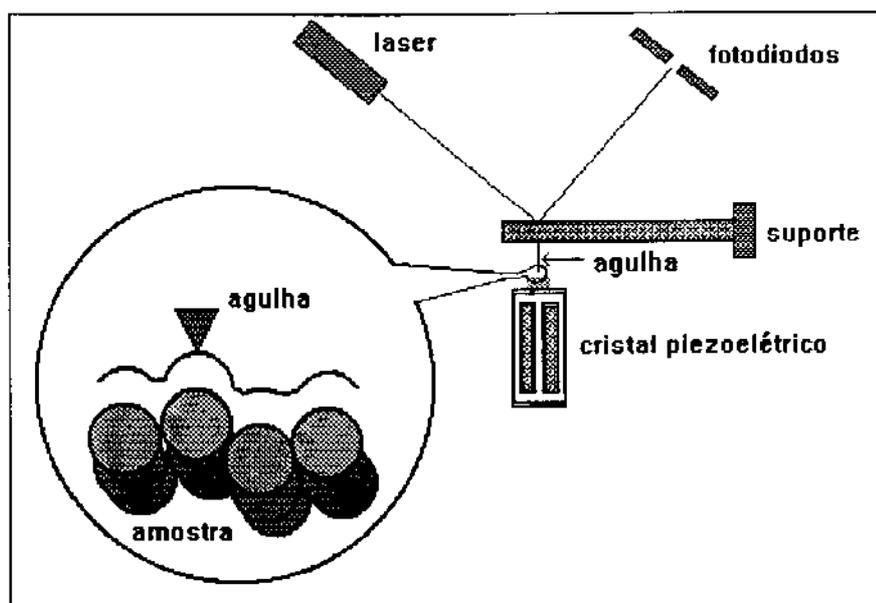


Figura 3.4 Esquema de um microscópio de força atômica

3.2.4 Ângulo de Contato

Uma maneira de se estimar a hidrofiliicidade/hidrofobicidade das membranas é através de medidas de ângulo de contato. O ângulo de contato no caso em estudo foi medido pelo "método direto", isto é, lendo-se o ângulo formado pela tangente entre o ponto de contato da gota de água e a linha horizontal da superfície sólida usando-se um projetor de slides.

Amostras das membranas foram cortadas em tamanhos de 10mm x 10mm e colocadas dentro de uma célula espectrofotométrica. Foi adicionada uma gota de água destilada sobre a superfície da membrana com o auxílio de uma bureta.

Observou-se então a projeção da gota sobre a membrana com o auxílio de um projetor de slides medindo-se o ângulo de contato da gota com a membrana após 5 a 10 minutos [84].

3.2.5 Susceptibilidade ao "fouling".

Como já foi dito na seção 1.3 da introdução, superfícies hidrofóbicas estão mais sujeitas ao processo de "fouling" que as hidrofílicas. A queda de fluxo devido à adsorção/deposição de partículas na superfície das membranas pode ser estimada de uma maneira simples e fácil, através da medida da variação da permeabilidade à água antes e depois de se fazer passar pela membrana uma solução contendo, por exemplo, proteínas ou gorduras, de forma que a adsorção dessas proteínas altere as características de permeabilidade da membrana.

As membranas foram testadas utilizando-se a célula de permeabilidade (Figura 3.3). Foi medida a permeabilidade da membrana a água logo após sua preparação. Em seguida, foi colocada uma solução de leite (350 ml) contendo 0,3% de gordura (pH=6.5) e mediu-se a queda do fluxo durante um período de 120 à 240 minutos. A velocidade de agitação foi de 200 rpm.

As membranas foram lavadas três vezes com água destilada deixando-as sob agitação por um período de 15 minutos e logo após foi medida novamente a permeabilidade a água das membranas.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para diferentes processos de separação por membranas, a escolha do seu material constituinte é determinante para otimizar as propriedades de transporte. Quando a afinidade penetrante/polímero é o principal fator envolvido na separação, a importância do material da membrana é inegável. A eficiência global do processo depende também do tipo de módulo utilizado.

Este trabalho teve por objetivo preparar e caracterizar membranas de UF e NF com baixa susceptibilidade ao "fouling", utilizando-se técnicas de preparação de membranas por evaporação de solvente e policondensação "in situ" de poliaminas com cloreto de trimesoila.

Os resultados serão apresentados da seguinte forma:

4.1 Membranas de PEBAX®.

4.2 Membranas de FDA policondensadas com CTM sobre as membranas de PEBAX® (Método II).

4.3 Membranas de FDA misturadas com PEBAX® e policondensadas com CTM (Método I).

4.4 Membranas de poliaminas misturadas com PEBAX® e policondensada com CTM (Método I).

4.5 Susceptibilidade ao "fouling".

4.1 MEMBRANAS DE PEBAX®

Uma das formas de se obter membranas densas não porosas é pela evaporação de solvente de uma solução contendo o polímero de interesse.

As membranas de PEBAX® foram preparadas mergulhando-se o suporte poroso de PVDF numa solução a quente contendo o copolímero bloco.

Pela simples evaporação do solvente (1-butanol) as cadeias do copolímero se entrelaçam fisicamente formando uma fina camada homogênea, hidrofílica e não porosa do filme de PEBAX®. Devido a alta hidrofiliçidade do bloco de poli(óxido de etileno) e à sua elevada capacidade de intumescimento, uma permeabilidade a água ainda aceitável é obtida, apesar da densa camada formada. O bloco de poliamida assegura que o copolímero não dissolva na maioria dos solventes.

Foram utilizados dois tipos diferentes de PEBAX®. O PEBAX® 4011 constituído por um bloco de poli(óxido de etileno) (59% em massa) e outro de poliamida-6 e o PEBAX® 1074, constituído por um bloco de poli(óxido de etileno) (55% em massa) e outro de poliamida-12. A curva de rejeição a solutos polidispersos das membranas de PEBAX® pode ser observada no Anexo I.

Tabela 4.1 Características das membranas de PEBAX® 4011 e 1074 e do suporte de PVDF utilizado.

CARACTERÍSTICAS	PEBAX® 4011	PEBAX® 1074		SUPORTE DE PVDF
	0,75%	0,75%	0,2%	
Permeabilidade (l.h ⁻¹ .m ⁻² .bar ⁻¹)	10,2 ± 0,3	2,1 ± 0,1	6,4 ± 0,1	69 ± 4
Corte (g/mol)	3400 ± 450	840 ± 20	900 ± 10	>100000

A Tabela 4.1 compara os resultados de permeabilidade e seletividade das diferentes membranas de PEBAX[®] e do suporte de PVDF com o respectivo desvio padrão. A densa camada de PEBAX[®] depositada sobre o suporte reduz a permeabilidade e o corte da membrana compósita. Membranas obtidas com solução de 0,2% de PEBAX[®] 4011 foram muito pouco seletivas.

Desde que a camada de PEBAX[®] sobre o PVDF seja livre de defeitos, o corte da membrana parece independente da concentração de PEBAX[®] 1074 usada na preparação, uma vez que a composição estrutural da membrana não foi alterada. O mesmo não ocorre quando se comparam diferentes tipos de PEBAX[®]. Neste caso, a mudança na sua composição provoca alterações tanto na permeabilidade como no corte. Isto pode ser compreendido, levando em consideração as diferenças nas composições químicas dos diferentes tipos de PEBAX[®] utilizados.

Apesar do PEBAX[®] 4011 e 1074 apresentarem quase que a mesma porcentagem de poli(óxido de etileno), as membranas compósitas apresentam diferenças na permeabilidade provocadas pela presença do bloco de poliamida.

A estrutura das poliamidas podem ser observadas na Figura 4.1.

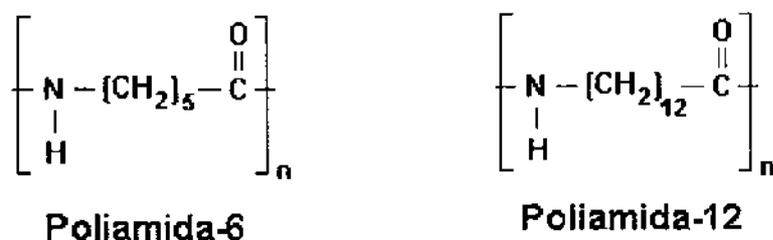


Figura 4.1 Estrutura da poliamida-6 e poliamida-12.

Na poliamida-6, há um grupo amida capaz de formar pontes de hidrogênio com a água por cada unidade monomérica com cinco grupos $-CH_2$. Na poliamida-12, o mesmo grupo amida se repete a cada 12 grupos $-CH_2$. A poliamida-6 é portanto mais hidrofílica. Isto obviamente se reflete na sua capacidade de absorção de água.

A 20 °C, após 24 horas o PEBAX® 4011 e 1074 absorvem respectivamente 119% e 48% do seu peso em água [57,78]. Devido a este alto grau de intumescimento, a camada de PEBAX® em água é um gel bastante aberto permitindo a passagem de moléculas relativamente grandes (de até 3400 g/mol, no caso do PEBAX® 4011). O PEBAX® 1074 fornece um gel mais fechado e conseqüentemente, mais seletivo a partículas menores. Provavelmente, o fator principal envolvido na separação da solução de PEG é a difusão diferencial das moléculas de tamanhos distintos através do gel. Considerando-se o transporte através deste gel, o fator solubilidade deve ser levado em consideração, quando se interpretam resultados com solutos de composição química diferente. Membranas de PEBAX® 4011 foram capazes de reter 49 a 77% de tolueno e 81% de xileno quando utilizadas na filtração de soluções aquosas saturadas com estes solventes orgânicos. Membranas de PEBAX® 1074 retiveram 92% de tolueno e 80% de xileno [57,78].

A Figura 4.2 apresenta a seção transversal do suporte de PVDF após a deposição da camada de PEBAX® 4011 na concentração de 0,75% com um filme de espessura menor que 0,5 μ m e da camada de PEBAX® 1074 na concentração de 0,2% com uma espessura muito menor.

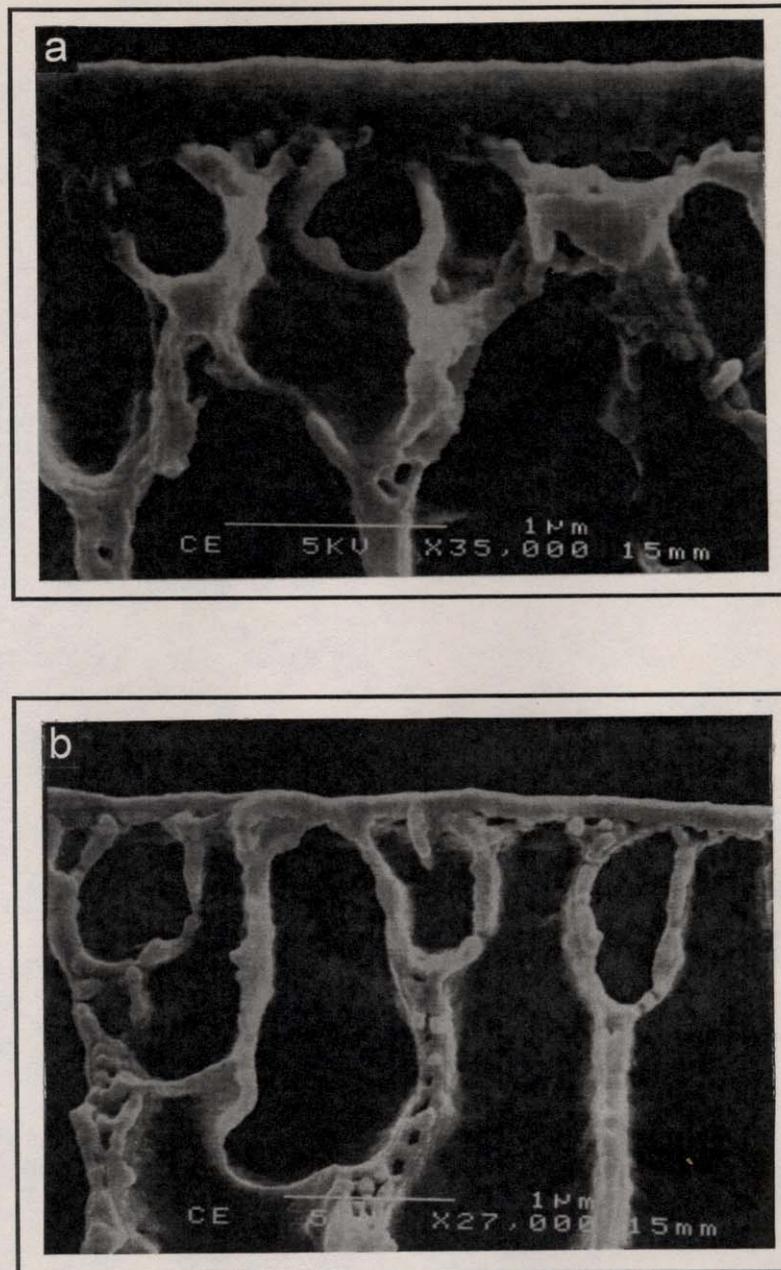


Figura 4.2 Seção transversal das membranas de, a)PEBAX[®] 4011 na concentração de 0,75% e b)PEBAX[®] 1074 na concentração de 0,2%. observadas por microscopia eletrônica de varredura de emissão de campo.

A Figura 4.3 apresenta a superfície das membranas de PVDF e PEBAX[®] 4011 (0,75%), observadas por microscopia eletrônica de varredura de emissão de campo. A Figura 4.4 mostra a superfície das membranas de PVDF e PEBAX[®]

1074 (0,75%) observadas por microscopia de força atômica. A superfície da membrana de PEBAX[®] 4011 é bastante semelhante à de PEBAX[®] 1074 obtida com a mesma concentração.

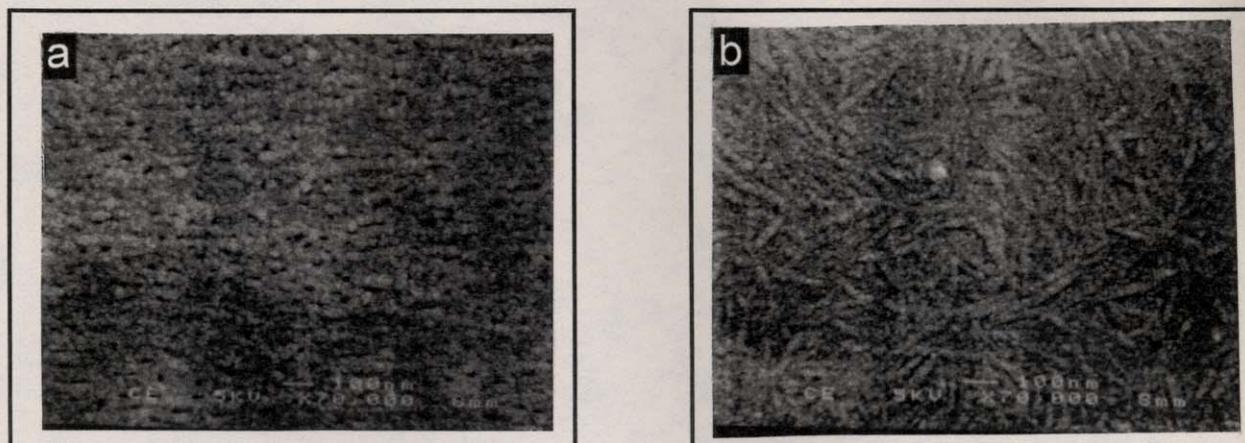


Figura 4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura de Emissão de Campo da superfície das membranas de: a)PVDF e b)PEBAX[®] 4011 na concentração de 0,75%.

Observa-se por microscopia eletrônica de varredura, claramente a presença de poros nas membranas de PVDF que aparentemente são fechados pela deposição da camada de PEBAX[®]. Procurando-se obter resultados com uma melhor resolução utilizou-se a microscopia de força atômica. Também com esta técnica observa-se que o PEBAX[®] 1074 apresenta-se mais homogêneo e uniformemente distribuído enquanto o suporte de PVDF apresenta uma superfície mais rugosa, provavelmente pela presença de poros. Entretanto, há cavidades mesmo na membrana de PEBAX[®] 1074 que poderiam também evidenciar a presença de poros.

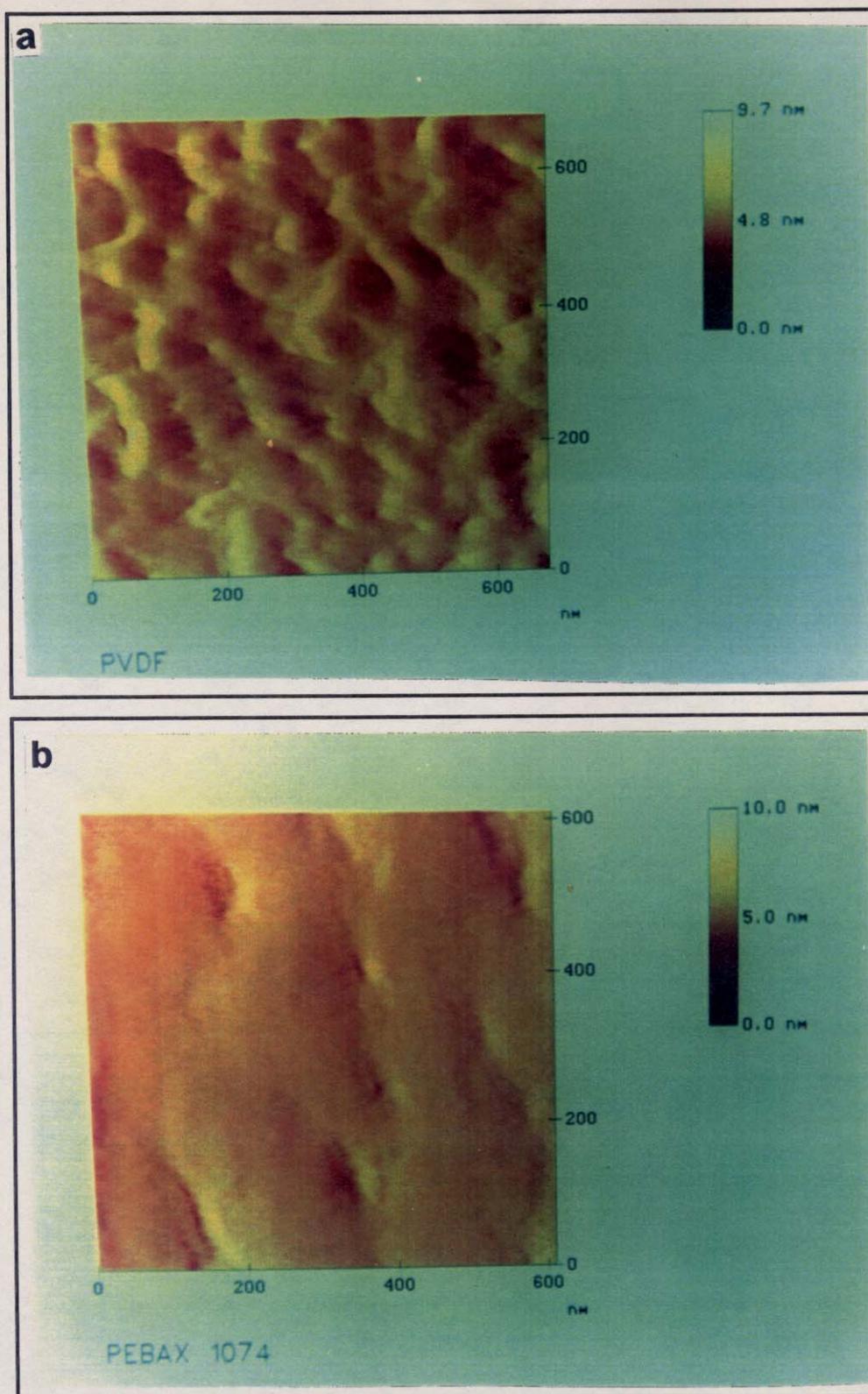


Figura 4.4 Microscopia de força atômica da superfície das membranas de a)PVDF e b)PEBAX[®] 1074 (0,75%).

A forma mais eficaz de se verificar se a membrana é porosa ou não é através de sua seletividade a gases. Membranas porosas, justamente por apresentarem poros não devem ser seletivas a gases. Membranas secas de PEBAX® 4011 e 1074 apresentaram um fator de separação de N₂/CO₂ de 40 e 20, respectivamente [57,78].

4.2 MEMBRANAS OBTIDAS PELA POLICONDENSAÇÃO DO FDA COM CTM SOBRE AS MEMBRANAS DE PEBAX® (MÉTODO II)

Reações de policondensação *"in situ"* são muito utilizadas em osmose inversa para formar uma camada superficial seletiva em membranas assimétricas. Este é o princípio envolvido na membrana FT-30, conforme descrito na introdução desta tese.

A camada formada, é então, bastante densa, impedindo inclusive a passagem de solutos de baixa massa molar, o que torna a membrana FT-30 eficiente na dessalinização de água. Entretanto, a membrana FT-30, assim como muitas das membranas de osmose inversa, é difícil de ser produzida completamente livre de defeitos.

O uso das reações de policondensação nas membranas de PEBAX® descritas nesta tese teve como objetivo principal a extensão de sua aplicação à nanofiltração tornando-as seletivas a solutos menores, isto é, reduzindo seu valor de corte de massa molar, porém, sem causar uma redução excessiva da permeabilidade. Conforme já mencionado na introdução, a nanofiltração tem interesse crescente e requer um maior desenvolvimento de membranas

adequadas. A presença da matriz de PEBAX[®] como "meio de reação" e como parte integrante da camada seletiva da membrana tem a função de evitar a formação de uma rede excessivamente densa de poliamida, impedir a formação de defeitos, favorecer a reprodutibilidade e ainda garantir a hidrofiliabilidade da membrana compósita.

Foram estudados os efeitos da policondensação do FDA com CTM sobre as membranas de PEBAX[®], formando uma membrana compósita em três fases de acordo com o esquema da Figura 4.5.

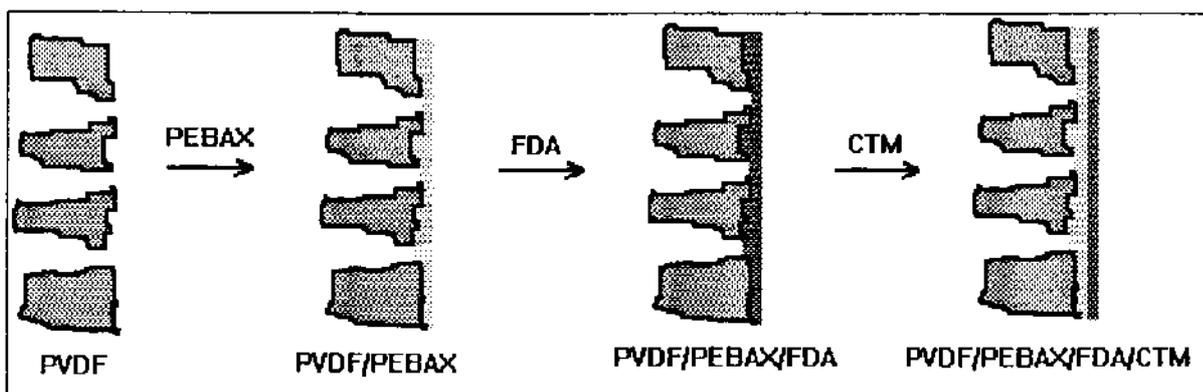


Figura 4.5 Esquema de preparação das membranas de FDA policondensada com CTM sobre a membrana de PEBAX[®] pelo MÉTODO II.

A reação de formação da poliamida é ilustrada na Figura 4.6. Provavelmente não há reação envolvendo PEBAX[®], que atua apenas como matriz ou meio de reação. Forma-se assim uma rede semi-interpenetrante com uma poliamida reticulada formada pela FDA e CTM na matriz de PEBAX[®] (não reticulada). Desta forma a rede de poliamida apenas reduz o grau de intumescimento da matriz de PEBAX[®] em água, tornando o gel menos aberto e mais seletivo à solutos menores.

A camada de PEBAX[®] em conjunto com a rede de poliamida formada passa a ser agora responsável pelo processo de separação e permeabilidade da membrana compósita.

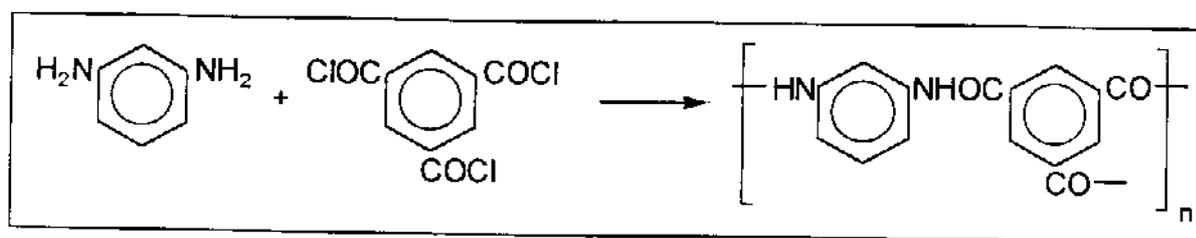


Figura 4.6 Reação de policondensação da FDA com CTM.

Um dos problemas frequentemente observados na preparação de membranas envolvendo policondensação *"in situ"* é sua reprodutibilidade e dificuldade de se obter uma camada livre de defeitos, especialmente quando se trabalha com soluções diluídas.

Isto pode ser claramente ilustrado quando se faz a reação diretamente sobre o suporte de PVDF sem a camada de PEBAX[®]. Na Figura 4.7 pode-se observar as fotomicrografias da superfície da membrana de FDA(0,02)/CTM(0,02) sobre o PVDF e sobre o PEBAX[®] 4011 (0,75%), feitas por microscopia eletrônica de varredura de emissão de campo.

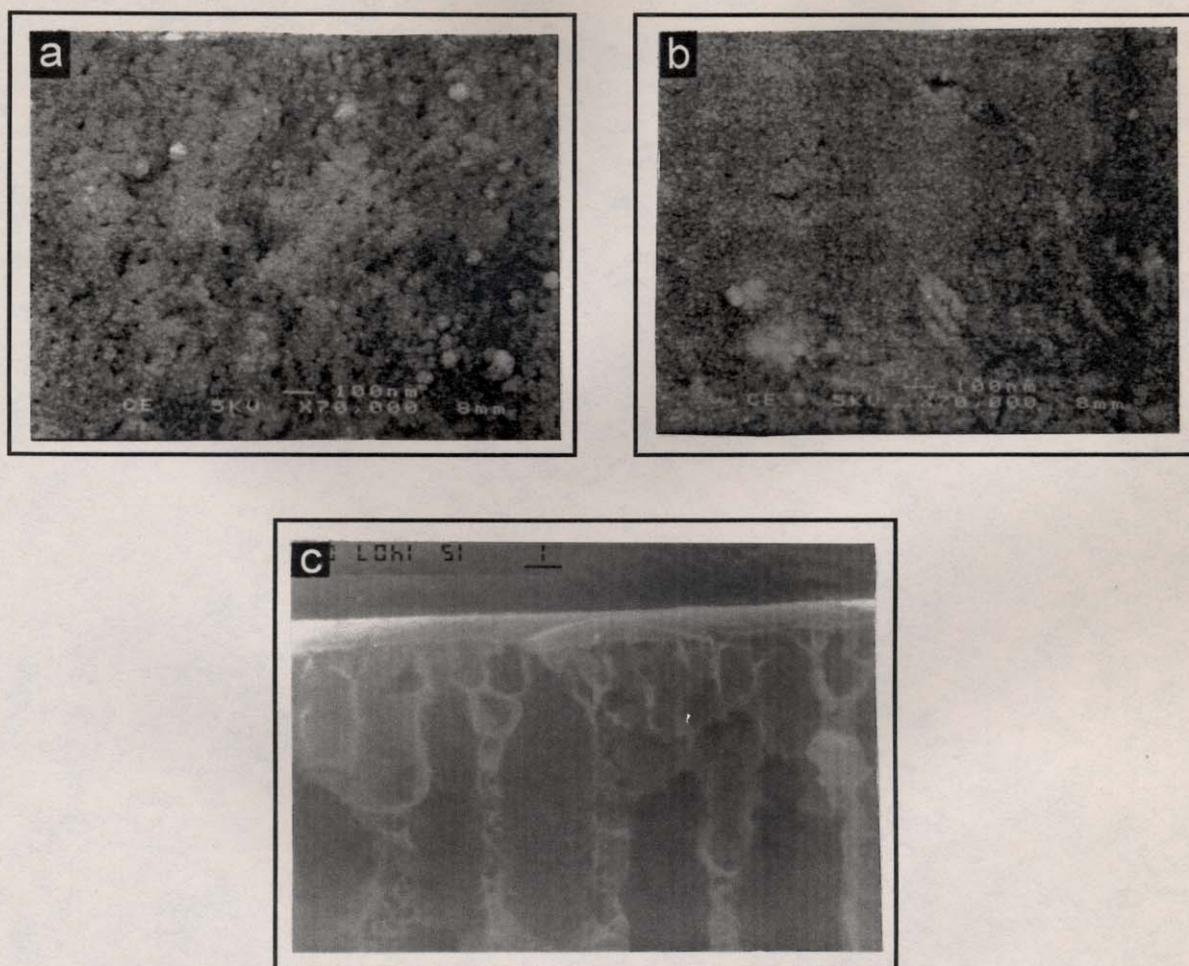


Figura 4.7 Microscopia eletrônica de varredura de emissão de campo da superfície da membrana de FDA(0,02) policondensada com CTM(0,02) sobre a membrana de: a)PVDF e b)PEBAX[®] e da seção transversal sobre a membrana de c)PEBAX[®]

Pode-se observar a presença de defeitos (poros) na superfície da membrana de FDA/CTM depositada sobre o suporte poroso de PVDF, deixando o corte da membrana acima de 100000 g/mol, mesmo com concentrações de até 1% de FDA e 0,2% de CTM.

É provável que com a baixa viscosidade da solução de FDA ocorra a penetração irregular desta solução nos poros do PVDF, fazendo com que a

polimerização não seja uniforme. Quando a camada de PEBAX[®] está presente, a distribuição da solução de FDA é mais homogênea.

Na seção 1.5 da introdução foi mencionado que a policondensação depende de vários fatores, dentre eles, a concentração dos reagentes, que atinge consideravelmente as características da membrana formada.

Nesta tese, manteve-se fixa a concentração das soluções de PEBAX[®] utilizadas na preparação das membranas (0,75% para o PEBAX[®] 4011 e 0,75% e 0,2% para o PEBAX[®] 1074). Variou-se, porém, a concentração dos reagentes da policondensação.

4.2.1 Influência da Concentração de FDA.

Inicialmente a concentração de CTM foi mantida constante. A curva e corte dessas membranas compostas pode ser observada no Anexo II.

A Tabela 4.2 compara a influência do aumento da concentração de FDA sobre as características da membrana de FDA/CTM sobre o PEBAX[®] 4011 (0,75%).

Tabela 4.2 Características das membranas de FDA/CTM sobre o PEBAX[®], variando-se a concentração de FDA.

CONCENTRAÇÃO (% em massa)		PEBAX [®] 4011(0,75%)	
FDA	CTM	Permeabilidade (l.h ⁻¹ .m ² .bar ⁻¹)	corte (g/mol)
0	0	10,2 ± 0,3	3400 ± 450
0,01	0,02	3,4 ± 0,1	870
0,02	0,02	3,8 ± 0,4	1330 ± 170
0,04	0,02	1,9 ± 0,1	800
0,1	0,02	2,2 ± 0,1	870 ± 50

Colocando-se os valores da Tabela 4.2 num gráfico de concentração de FDA, permeabilidade e corte (Figura 4.8), pode-se observar mais claramente a variação das características da membrana.

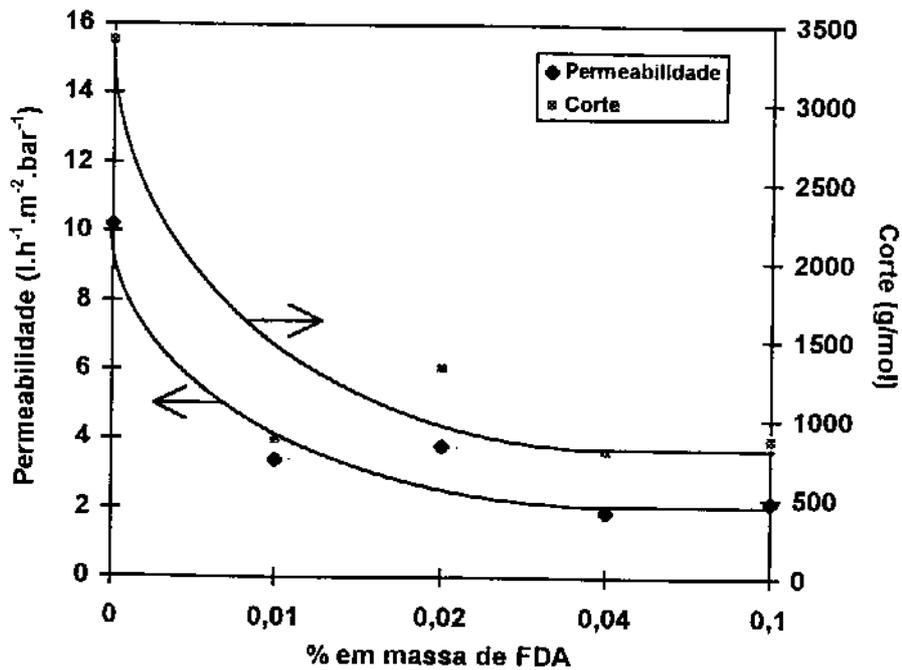


Figura 4.8 Influência da concentração de FDA sobre as características das membranas de FDA/CTM/PEBAX® 4011 (0,75%), mantendo-se constante a concentração de CTM (0,02%).

Inicialmente a membrana de PEBAX® 4011 (0,75%) apresenta um corte de 3400 g/mol e uma permeabilidade de $10 \text{ l.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}^{-1}$. A policondensação altera o corte para até 800 g/mol com uma permeabilidade de $1,9 \text{ l.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}^{-1}$. Mantendo-se constante a concentração de CTM em 0,02%, o aumento da concentração de FDA até 0,04% provoca um aumento do grau de reticulação. A partir dessa concentração de FDA as características da membrana permanecem

constantes. Um fator limitante para a reação é a concentração de CTM. Não havendo mais agente reticulante, a reação de polimerização é obviamente interrompida.

A Tabela 4.3 compara os valores obtidos para a permeabilidade e corte da membrana de FDA/TMC utilizando-se como matriz o PEBAX® 1074 (0,2%), mantendo-se constante a concentração de CTM. A curva de corte dessas membranas compósitas pode ser observada no Anexo III.

Tabela 4.3 Características das membranas de FDA/CTM sobre o PEBAX® 1074 (0,2%) variando-se a concentração de FDA.

CONCENTRAÇÃO (% em massa)		PEBAX® 1074 (0,2%)	
FDA	CTM	Permeabilidade (l.h ⁻¹ .m ² .bar ⁻¹)	corte (g/mol)
0	0	6,4 ± 0,1	900 ± 10
0,02	0,02	2,2 ± 0,2	740 ± 20
0,04	0,02	1,7 ± 0,1	670 ± 30
0,1	0,02	1,7 ± 0,2	650 ± 30
0,04	0,06	1,7 ± 0,2	600

Pode-se verificar, novamente, que a permeabilidade e o corte se mantêm constante a partir de uma concentração de 0,04% de FDA quando se trabalha com 0,02% de CTM, através da Figura 4.9.

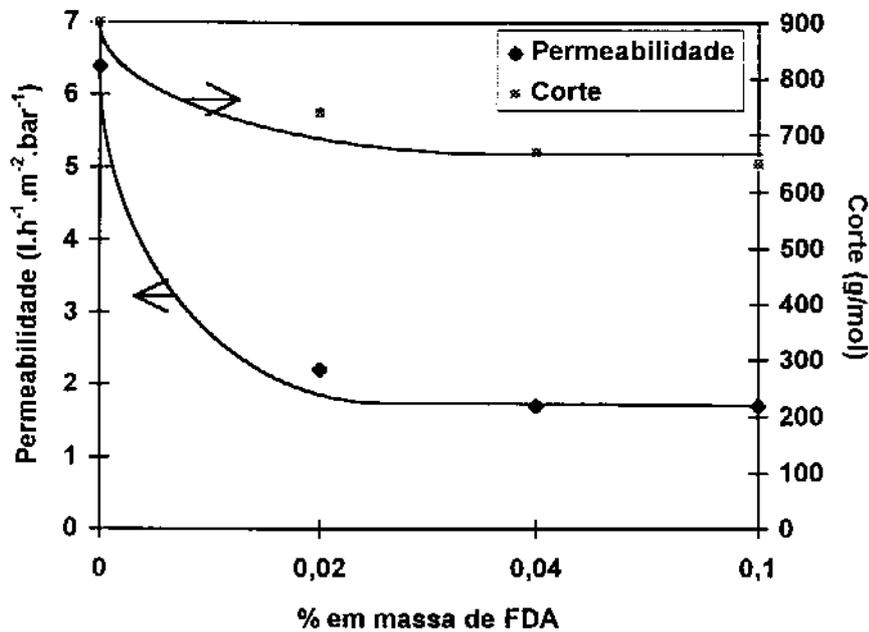


Figura 4.9 Influência da concentração de FDA sobre as características das membranas de FDA/CTM/PEBAX[®] 1074 (0,2%), mantendo-se constante a concentração de CTM (0,02%).

Aumentando-se tanto a concentração de FDA, para 0,04%, quanto a concentração de CTM, para 0,06% e depositando-se essa membrana sobre o PEBAX[®] 1074 (0,2%) obteve-se uma membrana com um corte de 600 g/mol. Essa foi a membrana com o corte mais baixo conseguido nesse trabalho com uma permeabilidade de 1,7 l.h⁻¹.m².bar⁻¹ (Tabela 4.3).

4.2.2 Influência da Concentração de CTM.

A Tabela 4.4 compara as características da membrana de FDA/TMC depositada sobre o PEBAX[®] 4011 (0,75%), mantendo-se constante a concentração de FDA à 0,02% e variando-se a concentração de TMC.

A curva de corte dessas membranas compósitas pode ser observada no Anexo IV.

Tabela 4.4 Características das membranas de FDA/CTM depositadas sobre o PEBA^x 4011 (0,75%), variando-se a concentração de CTM.

CONCENTRAÇÃO (% em massa)		PERMEABILIDADE (l.h ⁻¹ .m ² .bar ⁻¹)	CORTE (g/mol)
FDA	CTM		
0	0	10,2 ± 0,3	3400 ± 450
0,02	0,02	3,8 ± 0,4	1330 ± 170
0,02	0,06	1,7 ± 0,1	670 ± 15
0,02	0,2	1,9 ± 0,1	670 ± 20
0,02**	0,06*	2,2 ± 0,2	840 ± 50
1**	0,2*	0,4 ± 0,1	-
2	0,2	-	-

*solução feita em hexano ao invés de ciclo hexano

**solução feita em água ao invés de metanol

Colocando-se os resultados da Tabela 4.4 num gráfico de permeabilidade e corte em função da concentração de CTM (Figura 4.10), verifica-se que a partir de uma concentração aproximada de 0,05%, o aumento da concentração de CTM não provoca mais alterações nas características da membrana, mantendo-se a concentração de FDA igual a 0,02%.

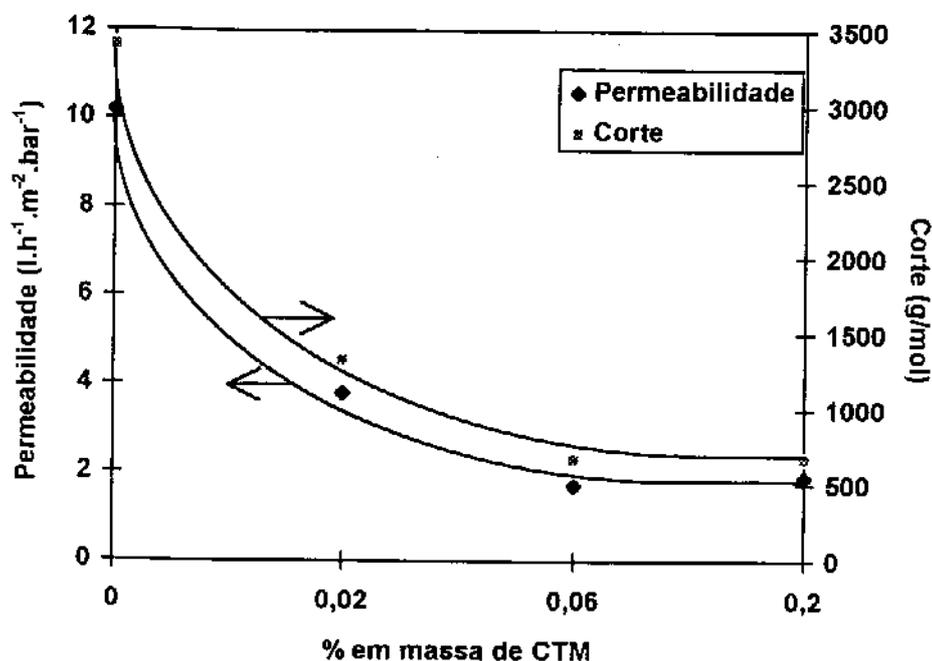


Figura 4.10 Influência da concentração de CTM sobre as características das membranas de FDA/CTM/PEBAX® 4011 (0,75%).

Algumas outras variações também foram estudadas na membrana de FDA/CTM depositada sobre o PEBAX® 4011 (0,75%) como pode ser observado na Tabela 4.4. Trocando-se os solventes utilizados por solventes que são imiscíveis, tem-se a formação de um filme fino e denso na interface dos solventes, através de uma reação interfacial. A reação interfacial propicia, em princípio, a formação de um filme homogêneo, livre de defeitos, pois em cada ponto onde há contato entre as soluções, a reação de policondensação ocorre. Uma vez formada a poliamida, o próprio filme impede o contato entre os reagentes e a continuidade da reação, garantindo uma espessura limitada. Tendo-se um filme mais fino, a permeabilidade da membrana deveria ser maior.

Na maioria dos casos, nesta tese, trabalhou-se com soluções de amina em metanol e de cloreto de trimesoíla em ciclo-hexano. A escolha do metanol se deve à maior homogeneidade da membrana obtida, devido ao melhor molhamento/absorção da solução na camada de PEBAX[®]. Membranas obtidas a partir de soluções aquosas de amina eram, visualmente, mais heterogêneas. Porém, o metanol e o ciclo-hexano (ou n-hexano) são micíveis. Desta maneira, a reação de policondensação envolvida não é apenas interfacial, mas pode ocorrer em toda a camada de PEBAX[®]. Esta camada é por si só suficientemente fina para não comprometer a permeabilidade do produto final. Espera-se ainda que a reação não se complete em regiões mais distantes das superfícies, de modo que haja um gradiente de composição na própria camada de PEBAX[®]. Utilizando-se soluções aquosas diluídas de amina e cloreto de trimesoíla em hexano, solventes imiscíveis e comparando-se com os resultados com soluções de mesma concentração (0,02% de FDA e 0,06% de CTM) mas respectivamente em metanol e ciclohexano, o aumento de permeabilidade não foi tão considerável e o corte de massa molar foi aumentado, isto é, a membrana se tornou menos seletiva. Isto pode ser decorrente do próprio espalhamento menos homogêneo da solução aquosa na camada de PEBAX[®].

Utilizando-se soluções mais concentradas de FDA e CTM (1 ou 2% de FDA e 0,2% de CTM), nos solventes imiscíveis, para que fosse assegurada a formação de uma camada de poliamida livre de defeitos, obteve-se uma membrana excessivamente lenta. Parece que ao mesmo tempo que a matriz de PEBAX[®], no caso de reações com soluções diluídas de amina e cloreto de trimesoíla em solventes miscíveis, favorece a formação de uma rede de poliamida mais aberta, atuando como um "espaçador", quando soluções concentradas de FDA e CTM em solventes imiscíveis são utilizadas, a matriz não favorece a

formação imediata da camada de poliamida que usualmente impede o prosseguimento da reação de policondensação, num processo interfacial convencional. A matriz de PEBAX[®] deve favorecer uma maior penetração do CTM na membrana, que entra em contato com a amina produzindo uma camada de poliamida mais densa e espessa e conseqüentemente menos permeável.

Trabalhando-se com 2% de FDA em metanol e 0,2% de CTM em ciclohexano, a camada formada foi também muito densa e espessa, não tendo sido possível caracterizar a membrana. Após 1 hora do processo de filtração, não houve passagem de água através da membrana, portanto apresentando uma permeabilidade excessivamente baixa para viabilizar seu uso nestas condições.

4.3 MEMBRANAS OBTIDAS PELA MISTURA PRÉVIA DO PEBAX[®] COM FDA E POSTERIOR POLICONDENSAÇÃO COM CTM (MÉTODO I).

Outro método de preparação da membrana FDA/CTM foi investigado (ítem 3.1.2 da parte experimental), misturando-se previamente a amina durante a obtenção da camada de PEBAX[®] sobre o suporte de PVDF.

A curva de corte destas membranas pode ser observada no Anexo V.

Um esquema do preparo e formação destas membranas pode ser observado na Figura 4.11.

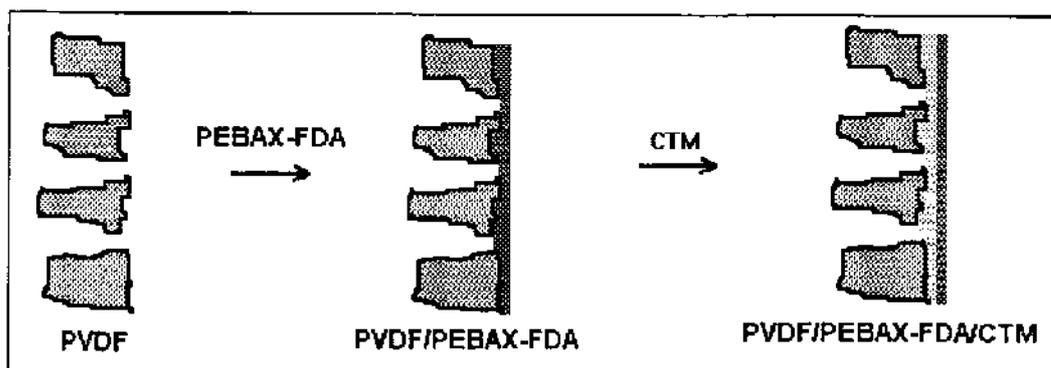


Figura 4.11 Esquema de preparação das membranas de FDA misturada com PEBAX[®] e policondensada com CTM, pelo MÉTODO I.

A Tabela 4.5 apresenta os resultados obtidos com a variação da concentração de FDA quando misturada ao PEBAX[®] 4011 (0,75%) e policondensada com 0,02% de CTM.

Tabela 4.5 Características das membranas de PEBAX[®] 4011 (0,75%) misturado com concentrações diferentes de FDA, policondensada com 0,02% de CTM.

CONCENTRAÇÃO (% em massa)		PERMEABILIDADE (l.h ⁻¹ .m ² .bar ⁻¹)	CORTE (g/mol)
FDA	CTM		
0	0	10,2 ± 0,3	3400 ± 450
0,008	0,02	4,8 ± 0,2	1240 ± 70
0,03	0,02	2,7 ± 0,1	870 ± 80
0,05	0,02	2,0 ± 0,1	800

Colocando-se os valores num gráfico (Figura 4.12) de permeabilidade corte em função da concentração de FDA, observa-se a influência da concentração de FDA na matriz de PEBAX[®] 4011 (0,75%).

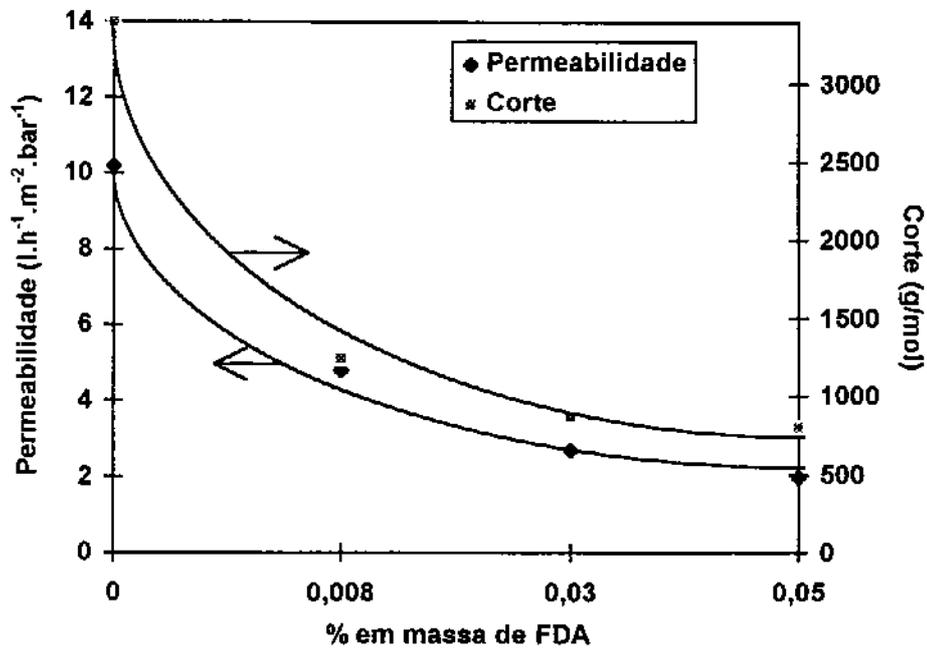


Figura 4.12 Influência da concentração de FDA quando misturada ao PEBA^X® 4011 (0,75%) e policondensada com 0,02% de CTM.

As características dessas membranas compósitas tornam-se constantes quando a concentração de FDA atinge aproximadamente 0,04% e quando a concentração de CTM é mantida à 0,02%.

Quanto maior a densidade de reticulação, menor é a permeabilidade, devido à formação de uma camada mais fechada, com conseqüente redução do valor de corte da membrana. O aumento da densidade de reticulações impede a passagem de partículas de soluto maiores, como esquematizado na Figura 4.13.

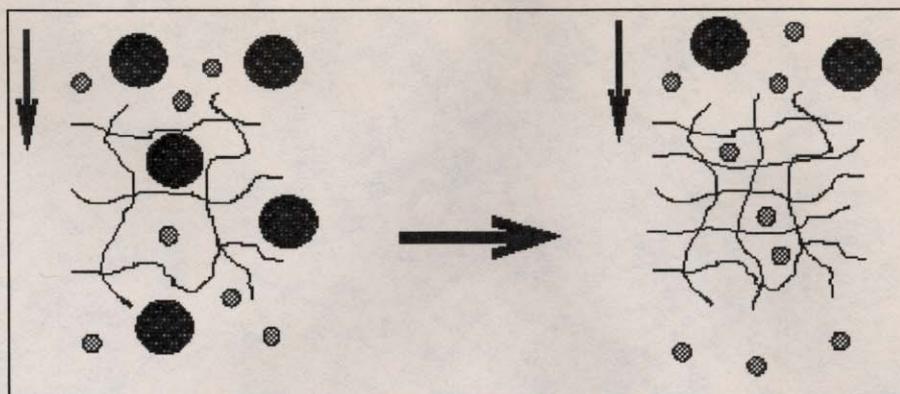


Figura 4.13 Impedimento à passagem de solutos provocado pelo aumento da densidade de reticulações.

A fotomicrografia (Figura 4.14) deste tipo de membrana também mostrou uma superfície homogênea, sem poros. Porém, a superfície pareceu mais homogênea que aquela de membranas obtidas pelo método II.

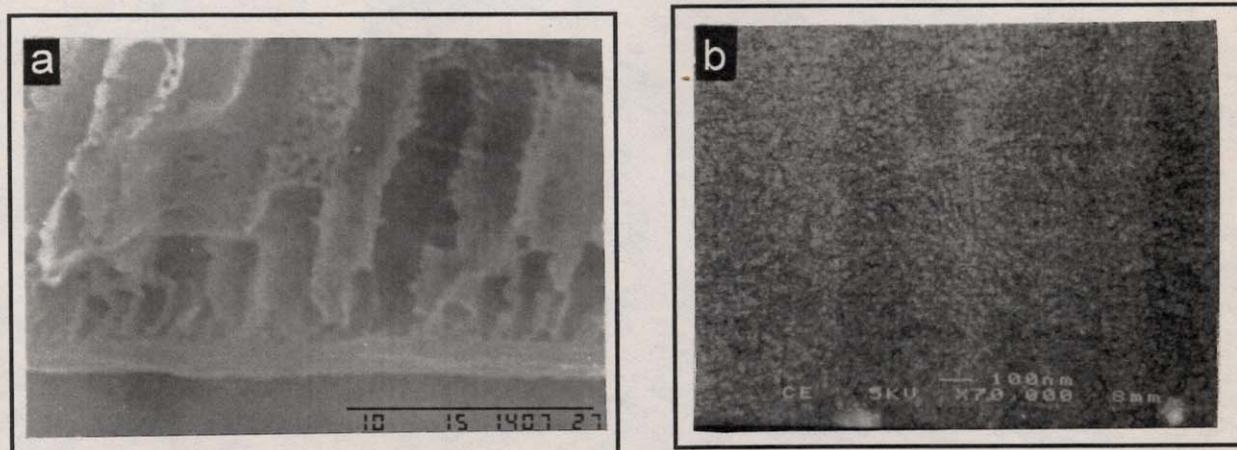


Figura 4.14 Fotomicrografia da membrana de FDA misturada com PEBAX® 4011 (0,75%) e policondensada com CTM: a) seção transversal e b) superfície da membrana, observadas por microscopia de varredura.

Uma comparação entre os dois métodos descritos (Método I e II), levam à resultados semelhantes com um fluxo ligeiramente superior para o mesmo valor de corte para as membranas produzidas pelo método I.

4.4 MEMBRANAS OBTIDAS PELA MISTURA DE POLI(DI- E TRI-AMINAS) CONTENDO, POLI(ETILENO E PROPILENO GLICOL) NA CADEIA POLICONDENSADAS COM CLORETO DE TRIMESOÍLA.

A combinação de propriedades oferecidas pelas poliamidas, como flexibilidade, estabilidade química, resistência a solventes, molhabilidade, levaram-nas à posição de liderança nos processos de microfiltração e posteriormente em osmose inversa, a partir das membranas NS-100.

Poliaminas, assim como a fenileno diamina, sofrem uma policondensação com cloretos ácidos orgânicos, como por exemplo, cloreto de trimesoíla, bastando apenas que haja dois ou mais grupos de aminas primárias disponíveis, para dar origem a poliamidas.

Poli(di-e tri-aminas) contendo poli(etileno e/ou propileno glicol) em suas cadeias, foram misturadas na solução de PEBA[®]X 1074 e 4011, conforme procedimento discutido no item anterior para a FDA.

O objetivo do preparo deste tipo de membrana é o de obter uma membrana com uma maior permeabilidade, mantendo-se o corte na faixa de nanofiltração.

As poliaminas utilizadas estão listadas abaixo:

POLIAMINAS	MASSA MOLAR	SIGLA
Poli(propileno glicol- <i>b</i> -etileno glicol- <i>b</i> -propileno glicol) bis (2-amino propil éter)	900 g/mol	PPGEG-900
Poli(propileno glicol- <i>b</i> -etileno glicol- <i>b</i> -propileno glicol) bis (2-amino propil éter)	2000 g/mol	PPGEG-2000
Poli (propileno glicol) bis (2-amino propil éter)	400 g/mol	PPG-400
Poli(oxipropileno triamina)	-	Jeffamine

Esses polímeros apresentam dois ou três grupos NH_2 , os quais podem reagir com o cloreto de trimesoila.

A Tabela 4.6 compara os resultados quando se adicionou a mesma quantidade das poliaminas à solução de PEBA[®]X 4011 (0,75%) e policondensou-se com CTM. A curva de corte dessas membranas pode ser observada no Anexo VI.

Verifica-se que a maior permeabilidade é encontrada na membrana que possui o bloco mais hidrofílico de etileno glicol (PPGEG-900). O corte desta membrana, porém, não é muito baixo. As membranas contendo Jeffamine e PPG-400 tem um corte mais baixo de até 1860 g/mol e 1990 g/mol respectivamente. Por ser uma triamina, a Jeffamine pode provocar uma maior densidade de reticulação. Comparando-se agora a membrana obtida com PPG-400 com aquela obtida com PPGEG-900, a segunda tem permeabilidade a água mais elevada, provavelmente devido à presença de etileno glicol na cadeia, material mais hidrofílico que o propileno glicol. Além disso, a PPG-400 por possuir uma massa molar menor deve apresentar uma densidade de reticulação maior, diminuindo o volume livre na matriz polimérica e abaixando o valor do corte.

Tabela 4.6. Características das membranas de PEBAX[®] 4011(0,75%) contendo poliaminas reticuladas com CTM.

POLIAMINA (0,008% em massa)	CONCENTRAÇÃO (% em massa)		CARACTERÍSTICAS	
	CTM		Permeabilidade (l.h ⁻¹ .m ² .bar ⁻¹)	Corte (g/mol)
JEFAMINA	0,02		7,8 ± 0,4	1860 ± 190
PPG-400	0,02		7,3 ± 1,5	1990 ± 490
PPGEG-900	0,02		8,8 ± 0,2	3300 ± 190

A Tabela 4.7 compara o corte e a permeabilidade, quando é aumentada a concentração da PPGEG-900 na solução de PEBAX[®] 1074 para formar a camada seletiva. A curva de corte dessas membranas pode ser observada no Anexo VII

Trabalhando-se com concentrações maiores de PPGEG-900, a densidade de reticulações aumenta, baixando o valor do corte. Devido à presença do polietileno glicol na própria amina, a permeabilidade das membranas preparadas não é muito comprometida.

Tabela 4.7 Características das membranas de PEBAX[®] 1074 (0,75%) obtidas a partir da policondensação de PPGEG-900 e PPGEG-2000 com CTM.

CONCENTRAÇÃO (em massa)			CARACTERÍSTICAS	
PPGEG 900	PPGEG 2000	CTM	Permeabilidade (l.h ⁻¹ .m ² .bar ⁻¹)	Corte (g/mol)
0,008		0,02	1,8 ± 0,1	810 ± 50
0,3		0,02	2,8 ± 0,3	790 ± 30
0,8		0,02	4,9 ± 0,2	750
	0,3	0,02	2,0 ± 0,1	620
	0,8	0,02	2,8 ± 0,1	620

Colocando-se os valores num gráfico de permeabilidade e corte em função da concentração de PPGEG-900, Figura 4.15, pode-se verificar as alterações nas características da membrana. A PPGEG-900 provoca um aumento na permeabilidade e ao mesmo tempo diminui o corte.

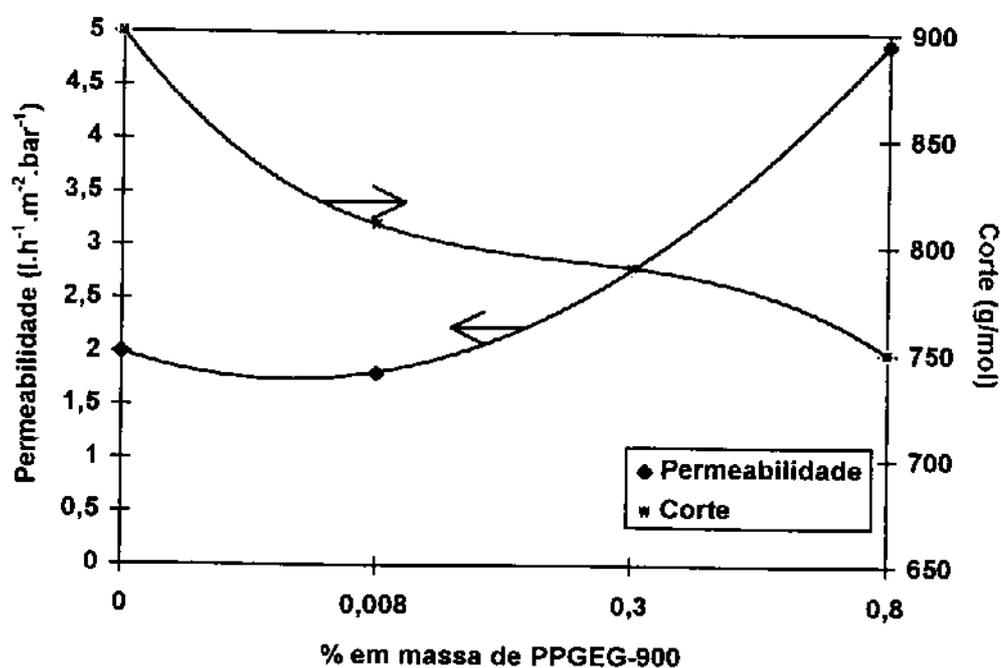


Figura 4.15 Influência da concentração de PPGEG-900 na matriz de PEBA^X® 1074 (0,75%).

Trabalhando-se com concentrações crescentes de poli(propileno glicol-*b*-etileno glicol-*b*-propileno glicol)bis(2-amino propil éter) com massa molar 2000 g/mol um ligeiro aumento da permeabilidade também é observado, com um corte de 620 g/mol..

Entretanto o aumento excessivo da concentração dessas poliaminas na matriz de PEBA^X® tem uma ação negativa nas características da membrana formada, que perde totalmente a seletividade. A Tabela 4.8 compara os

resultados das membranas de PEBAX[®] 1074 (0,2%) contendo quantidades muito maiores de PPGE-900. A curva de corte dessas membranas pode ser observada no Anexo VIII.

Tabela 4.8 Características das membranas de PPGE-900 misturadas com PEBAX[®] 1074 (0,2%) e policondensadas com CTM.

CONCENTRAÇÃO (% em massa)		CARACTERÍSTICAS	
PPGE-900	CTM	Permeabilidade (l.h ⁻¹ .m ⁻² .bar ⁻¹)	Corte (g/mol)
0,2	0,02	6,4 ± 0,3	780 ± 10
0,8	0,02	16,1 ± 0,2	>10000
0,8	0,06	6,3 ± 0,1	>10000
1,2	0,02	16,0 ± 0,5	>10000

A PPGE-900 pode ser considerada oligômero, ao contrário do PEBAX[®], de massa molar relativamente elevada. Quando uma concentração alta da poliamina é usada na solução de PEBAX[®]/Poliamina espalhada sobre o PVDF, provavelmente o teor de polímero (PEBAX[®]) é insuficiente para permitir a formação de um filme livre de defeitos, permitindo que os oligômeros penetrem os poros do suporte.

4.5 SUSCEPTIBILIDADE AO "FOULING"

Esta parte do trabalho teve como objetivo avaliar a susceptibilidade das membranas preparadas ao "fouling".

O fenômeno de "fouling" já descrito anteriormente depende da morfologia da superfície da membrana e de suas características hidrofóbicas. Alterações superficiais da membrana no sentido de torná-las mais hidrofílicas resultam em vantagens como: melhora do fluxo, menor queda de fluxo com o tempo, mais fácil e menor frequência na limpeza das membranas.

Para que a compreensão do fenômeno de "fouling" seja mais fácil, é preciso entender o que acontece na superfície da membrana durante o transporte de determinado material.

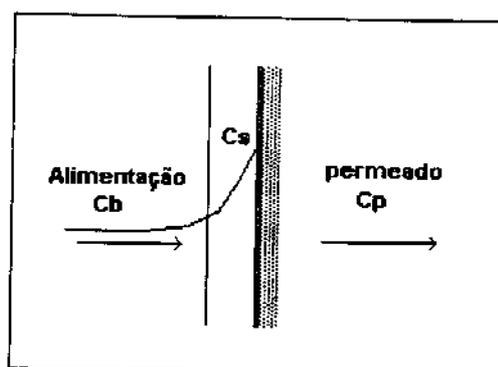


Figura 4.16 Transporte de materiais através da membrana.

Através do modelo apresentado na Figura 4.16 [27], verifica-se um aumento na resistência da membrana devido à formação de uma camada adicional mais concentrada próximo à sua superfície no lado da alimentação. A concentração de soluto na superfície (C_s) é maior que a concentração na região mais afastada (C_b). Isto provoca uma polarização de concentração, alterando o fluxo de permeado. Se a membrana tiver uma grande afinidade pelas partículas de soluto, isso pode provocar a adsorção e/ou deposição dessas partículas na membrana, alterando de forma irreversível suas características. Este fenômeno conhecido por "fouling" pode ser minimizado diminuindo a polarização de

concentração, mas não pode ser evitado uma vez essas partículas estão sempre em contato com a membrana num processo de ultra e nanofiltração. Uma outra forma de minimizar a adsorção de partículas na superfície da membrana é alterar a sua superfície.

Uma maneira direta de avaliar a hidrofiliicidade de uma membrana é medir o ângulo de contato de sua superfície e uma gota de água. O ângulo de contato com a água, dá uma idéia da molhabilidade de uma superfície. Quanto menor o ângulo, mais hidrofílica é a superfície.

A Tabela 4.10. apresenta o ângulo de contato de uma gota de água e a superfície de algumas das membranas preparadas.

Tabela 4.10 Ângulo de contato entre a água e a superfície das membranas preparadas.

MEMBRANA	ÂNGULO DE CONTATO
PVDF	72° ± 3°
PEBAX® 4011(0,75%)	42° ± 4°
FDA(0,02)/CTM(0,02)/PEBAX® 4011 (0,75) - Método II	69° ± 3°
FDA(0,04)/CTM(0,06)/PEBAX® 4011 (0,75) - Método II	79° ± 2°
FDA(0,05)/CTM(0,02)/PEBAX® 4011 (0,75) - Método I	75° ± 2°
FDA(0,008)/CTM(0,02)/PEBAX® 4011 (0,75) - Método I	55 ° ± 1°

A membrana de PEBAX® 4011 apresentou o menor ângulo sendo a membrana mais hidrofílica. A formação *“in situ”* de poliamida, a partir de FDA/CTM, torna a superfície da membrana mais hidrofóbica. Hidrofiliicidade é uma característica importante quando se considera a susceptibilidade ao *“fouling”*,

conforme foi discutido na introdução seção 1.5. Sendo a maioria dos solutos e partículas a serem filtrados hidrofóbicos, um caráter hidrofílico na membrana é desejável.

Uma vez que as membranas compostas preparadas nesta tese são hidrofílicas e densas, ou seja, não existem poros para serem bloqueados, a adsorção/deposição de materiais na membrana é minimizada.

Através de testes de UF feitos com as membranas preparadas utilizando-se como alimentação uma solução de leite contendo 0,3% de gordura, pode-se ter uma avaliação de sua susceptibilidade ao "fouling", através da queda de fluxo com o tempo apresentada na Tabela 4.11.

Tabela 4.11 Queda de fluxo das membranas de PEBAX[®], FDA/CTM depositadas sobre o PEBAX[®] e do suporte de PVDF.

TEMPO (min)	FLUXO DE PERMEADO (l.h ⁻¹ .m ²)				
	PEBAX [®] 4011 (0,75%)			PEBAX [®] 1074	PVDF
	-	FDA(0,02%) CTM(0,02%)	FDA(0,04%) CTM(0,06%)	(0,2%)	
Inicial	58 ± 2	26 ± 1	18 ± 1	32 ± 1	78 ± 6
30	46 ± 2	26 ± 2	18 ± 1	32 ± 1	47 ± 4
60	54 ± 1	26 ± 2	18 ± 1	34 ± 2	40 ± 4
120	54 ± 1	26 ± 1	18 ± 1	34 ± 2	36 ± 4
180	-	29 ± 1	18 ± 1	34 ± 2	-
240	-	-	18 ± 1	-	-

Colocando-se os valores num gráfico de fluxo de permeado/fluxo de água X tempo, Figura 4.17, é possível verificar a queda do fluxo claramente como descrita na seção 1.3 da introdução.

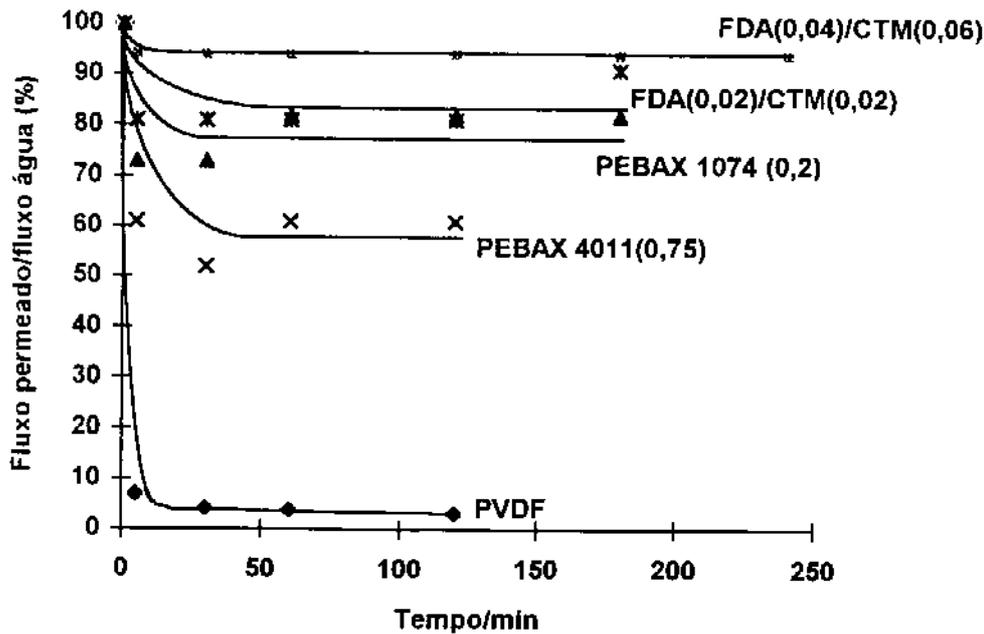


Figura 4.17 Queda de fluxo com o tempo de ultrafiltração das membranas de a)PVDF, b)PEBAX[®] 4011 (0,75%), c)FDA/CTM depositada sobre o PEBAX[®] 4011 (0,75%), d)PEBAX[®] 1074 (0,2%).

Medidas de permeabilidade utilizando-se água pura também foram conduzidas antes e depois do processo de filtração com leite sob as mesmas condições, lavando-se a membrana apenas com água destilada, sem qualquer tratamento especial.

A partir do fluxo inicial ($J_{w,o}$), o fluxo final de água após a filtração com leite ($J_{w,f}$) e o fluxo da solução de leite (J_p) [83], é possível calcular a redução relativa do fluxo (RRF) como:

$$RRF(\%) = 1 - \left(\frac{J_p}{J_{w,o}} \right) 100$$

e a recuperação do fluxo (RF) determinada como:

$$RF(\%) = \left(\frac{J_{w,f}}{J_{w,o}} \right) 100$$

A Tabela 4.12 apresenta os resultados de permeabilidade das membranas obtidas e os resultados de RRF e RF.

Tabela 4.12 Valores de RRF e RF das membranas testadas com leite.

MEMBRANA	PERMEABILIDADE ($l \cdot h^{-1} \cdot m^2 \cdot bar^{-1}$)		RRF(%)	RF(%)
	INICIAL	FINAL		
PVDF	141 ± 15	33 ± 2	93,1	23,7
FDA(0,04%)/CTM(0,06%) sobre o PEBAX [®] 4011 (0,75%)	$2,4 \pm 0,1$	$2,3 \pm 0,1$	4,2	95,8
PEBAX [®] 1074 (0,2%)	$5,5 \pm 0,2$	$5,1 \pm 0,2$	27,3	92,7

Pelos valores de RRF e RF na Tabela 4.12, é nitida a superioridade das membranas compósitas em relação à membrana de PVDF, quando se considera sua susceptibilidade ao "fouling". Enquanto as membranas de PEBAX[®] 1074 (0,2%) e FDA(0,04%)/CTM(0,06%) depositada sobre o PEBAX[®] 4011 (0,75%) apresentaram uma redução relativa do fluxo de 27,3 e 4,2% respectivamente e uma recuperação de fluxo de mais de 92%, após a lavagem, a membrana de PVDF apresentou uma redução relativa de 93,1% e recuperação de apenas 23,7%, demonstrando uma grande susceptibilidade a adsorção de materiais.

As membranas de PVDF sem qualquer recobrimento são mais hidrofóbicas, com baixa porosidade. Suas características de permeação dependem de poros, que são relativamente grandes. Durante a UF, a adsorção de solutos hidrofóbicos e entupimento dos poros causam uma queda imediata e irreversível do fluxo de permeante (Figura 4.17). A camada densa de PEBAX[®] aumenta consideravelmente a hidrofobicidade da membrana, conforme Tabela 4.10, e não tem poros para serem bloqueados. As membranas de PEBAX[®] com poliamida obtidas a partir da policondensação de FDA e CTM não são hidrofílicas como as do PEBAX[®] puro, tendo um ângulo de contato com a água elevado. Porém, uma vez que seu mecanismo de transporte também não depende de poros grandes, na superfície, sua susceptibilidade ao "fouling" se mostrou bastante baixa.

5 CONCLUSÕES

Uma grande variedade de membranas compósitas de poliamida foi obtida, apresentando uma faixa de permeabilidade que variou de 1,7 até 6,4 $\text{l.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}^{-1}$ e valores de corte de massa molar entre 600 e 900 g/mol, o que possibilita sua aplicação em nanofiltração.

O poder de intumescimento dos diferentes tipos de PEBAX[®] promove a formação de membranas compósitas com diferentes características de permeabilidade e seletividade. A presença do bloco poliamida-6 no PEBAX[®] 4011 garante a formação de uma camada mais hidrofílica, com alto poder de intumescimento (119%), pois existe cinco grupos $-\text{CH}_2$ para cada unidade monomérica enquanto que o PEBAX[®] 1074 tendo como um dos blocos integrantes a poliamida-12, a qual apresenta doze grupos $-\text{CH}_2$ para cada unidade monomérica, apresenta um menor poder de intumescimento (48%), garantindo a formação de uma camada mais seletiva.

Membranas de copolímeros bloco de poliéter e poliamida, PEBAX[®] 1074 (0,2%), apresentaram um corte de 900 g/mol e permeabilidade de 6,4 $\text{l.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}^{-1}$. A reação de policondensação da fenileno diamina com cloreto de trimesoila reduz o poder de intumescimento da matriz de PEBAX[®], tornando-a mais seletiva, pois ocorre a formação de uma membrana compósita mais fechada. Na presença de 0,04% de FDA e 0,06% de CTM o corte diminui para 600 g/mol, entretanto houve uma queda da permeabilidade da membrana para 1,7 $\text{l.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}^{-1}$. Membranas de PEBAX[®] 1074 obtidas a partir de uma solução com concentração maior, 0,75%, apresentaram uma permeabilidade menor, 2,2 $\text{l.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}^{-1}$, com corte de 800 g/mol, porém na presença de 0,8% de PPGE-900 a

permeabilidade aumenta para $4,9 \text{ l.h}^{-1}.\text{m}^2.\text{bar}^{-1}$, mantendo-se um corte de 750 g/mol. Trocando-se a PPGEG-900 por PPGEG-2000 o corte diminui para 620 g/mol com uma permeabilidade de $2,8 \text{ l.h}^{-1}.\text{m}^2.\text{bar}^{-1}$.

Membranas obtidas a partir de soluções contendo 0,02% de FDA e 0,06% de CTM têm o corte alterado para 670 g/mol em comparação com aquelas da matriz polimérica pura de PEBAX[®] 4011 (0,75%), para as quais o corte é de 3400 g/mol. Porém a permeabilidade da membrana após a policondensação é mais baixa.

A deposição da camada policondensada de fenileno diamina com cloreto de trimesoila, diretamente sobre o suporte poroso de PVDF, não produz uma membrana seletiva, sendo necessária a camada intermediária de PEBAX para a formação de uma membrana livre de defeitos.

A formação de uma camada hidrofílica e densa, ou seja, sem poros para serem bloqueados, permite uma redução considerável do efeito de "fouling".

As membranas compósitas também tiveram um bom desempenho em relação ao "fouling", apresentando uma baixa adsorção de partículas macromoleculares (gordura de leite). A queda de fluxo para as membranas compósitas foi bastante suave. A redução relativa do fluxo foi abaixo de 28%, ao passo que a de uma membrana de PVDF nas mesmas condições foi de 93%.

6 SUGESTÕES

- Preparação e caracterização de membranas compósitas por policondensação de poliaminas e cloreto de trimesoíla através do método II, utilizando-se como matriz polimérica membranas de PEBA^X® 1074 (0,2%).

- Verificação da rejeição de sais mono- e divalentes para as membranas compósitas preparadas, por policondensação da fenileno diamina com cloreto de trimesoíla pelos métodos I e II.

- Realização de testes de susceptibilidade ao "fouling", das membranas de poliamida preparadas utilizando-se uma emulsão água/óleo e verificação da seletividade das membranas para este sistema.

7 REFERÊNCIAS

- [1]- LONSDALE, H. K. - *"The growth of membrane technology"*, J. of Memb. Sci., 10, 81, 1982.
- [2]- NOBREGA, R. - *"Caracterização de membranas"*, Primeira Escola Latino Americana de Membranas e Processos com Membranas, Rio de Janeiro, 1994.
- [3]- HABERT, A. C. - *"Introdução aos processos e separação com membranas"*, Primeira Escola Latino Americana de Membranas e Processos com Membranas, Rio de Janeiro, 1994.
- [4]- BORGES, C. P. - *"Fabricação de membranas"*, Primeira Escola Latino Americana de Membranas e Processos com Membranas, Rio de Janeiro, 1994.
- [5]- PUSH, W. e WALSH, A. - *"Synthetic membranes - preparation, structure, and application"*, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 21, 660, 1982.
- [6]- STRATHMANN, H. - *"Membrane separation process"*, J. of Memb. Sci., 9, 121, 1981.
- [7]- FROMMER, M. A. ; FEINER, I. ; KEDEM, D. e BLOCH, D. - *"The mechanism for formation of skinned membranes. ii- equilibrium properties and osmotic flows"*, Desalination, 7, 1970.
- [8]- PANAR, M. ; HOEHN, H. H. e HEBERT, R. R. - *"The nature of assymetry in reverse osmosis membranes"*, Macromolecules, 6, 1973.
- [9]- LLOYD, D. R. e TIMITHY, B. M. - *"Evaluation of membranes materials for liquid separations"*, ACS Symp. Series, nº 269, 1985.
- [10]- KESTING, R. E. - *"Synthetic polimeric membranes"*, 2nd edition, 1985.

- [11]- MALDONATO, J. - *"Membranas e processos de separação"*, publicação do Instituto Nacional de Tecnologia, 1991.
- [12]- KULKARNI, S. S. ; FUNK, E. W. e LI, N. N. - *"Ultrafiltration"*, in Handbook of Membranes, W. S. Winston Ho and K. K. Sirkar, editores, Van Nostrand Rheinhold, New York, 1992.
- [13]- PEPPER, D. - *"RO for Improved products in the food and chemical industries and water treatment"*, Desalination, 77, 55, 1990.
- [14]- JÖNSSON, A-S e TRÄGÅRDH, G. - *"Ultrafiltration applications"*, Desalination, 77, 135, 1990.
- [15]- ZEMAN, L. J. - *"Adsorption effects in rejection of macromolecules by ultrafiltration membranes"*, J. of Memb. Sci., 15, 213, 1983.
- [16]- FANE, A. G. ; FELL, C. J. D. e WATERS, A. G. - *"Ultrafiltration of protein solutions through partially permeable membranes - the effect of adsorption and solution environment"*, J. of Memb. Sci., 16, 211, 1983.
- [17]- LIPP, P. ; LEE, C. H. ; FANE, A. G. e FELL, C. J. D. - *"A fundamental study of the ultrafiltration of oil - water emulsions"*, J. of Memb. Sci., 36, 161, 1988.
- [18]- BOWEN, W. R. e HUGHES, D. T. - *"Properties of microfiltration membranes. Part 2. Adsorption of bovine albumin at aluminium oxide membranes"*, J. of Memb. Sci., 51, 189, 1990.
- [19]- TORRES, M. R. ; SORIANO, E. ; ABAJO, J. e CAMPA, J. G. - *"Comparative study of the behaviour of experimental polyamide UF membranes. The effect of polyvinylpyrrolidone used as an additive"*, J. of Memb. Sci., 81, 31, 1993.
- [20]- MARKELS, J. H. ; LYNN, S. e RADKE, C. J. - *"Micellar ultrafiltration in an unstirred batch cell at constant flux"*, J. of Memb. Sci., 86, 241, 1994.

- [21]- RAUTENBACH, R. e GRÖSCHL, A. - "*Separation potencial of nanofiltration membranes*", *Desalination*, 77, 73, 1990.
- [22]- CADOTTE, J. E. ; FORESTER, R. ; KIM, M. ; PETERSEN, R. e STOCKER, T. - "*Nanofiltration membranes broaden the use of membranes separation technology*", *Desalination*, 70, 77, 1988.
- [23]- MICHAELS, A. S. - "*Membranes, membranes processes, and their applications: needs, unsolved problems, and challenges of the 1990's*", *Desalination*, 77, 5, 1990.
- [24]- TURKER, M. e HUBBLE, J. - "*Membrane fouling in a constant-flux ultrafiltration cell*", *J. of Memb. Sci.*, 34, 267, 1987.
- [25]- PALECEK, S. P. e ZYDNEY, A. L. - "*Hydraulic permeability of protein deposits formed during microfiltration: effect of solution pH and ionic strength*", *J. of Memb. Sci.*, 95, 71, 1994.
- [26]- GEKAS, V. - "*Terminology for pressure-driven membrane operation*", *Desalination*, 68, 77, 1988.
- [27]- BERG, G. B. V-D-. e SMOLDERS, C. A. - "*Flux decline in ultrafiltration processes*", *Desalination*, 77, 101, 1990.
- [28]- CLARK, W. M. ; BANSAL, A. ; SONTAKKE, M. e MA, Y. H. - "*Protein adsorption and fouling in ceramic ultrafiltration membranes*", *J. of Memb. Sci.*, 55, 21, 1991.
- [29]- FANE, A. G. ; FELL, C. J. D. e SUKI, A. - "*The effect of pH and ionic environment on the ultrafiltration of protein solutions with retentive membranes*", *J. of Memb. Sci.*, 16, 195, 1983.

- [30]- BOESEN, C. E. e JONSSON, G. - *"Concentration polarization in a reverse osmosis test cell"*, Desalination, 21, 1, 1977.
- [31]- TANNY, G. B. ; HAUK, D. e MERIN, U. - *"Biotechnical applications of a pleated crossflow microfiltration module"*, Desalination, 41, 299, 1982.
- [32]- HANEMAAIJER, J. H. ; ROBERTSEN, T. ; BOOMGAARD, T. V-D- ; OLIEMAN, C. ; BOTH, P. e SCHMIDT, D. G. - *"Characterization of clean and fouled ultrafiltration membranes"*, Desalination, 68, 93, 1988.
- [33]- HANEMAAIJER, J. H. ; ROBERTSEN, T. ; BOOMGAARD, T. V-D- e GUNNINK, J. W. - *"Fouling of ultrafiltration membranes. The role of protein adsorption and salt precipitation"*, J. of Memb. Sci., 40, 199, 1989.
- [34]- REIHANAIAN, H. ; ROBERTSON, C. R. e MICHAELS, A. S. - *"Mechanisms of polarization and fouling of ultrafiltration membranes by proteins"*, J. of Memb. Sci., 16, 237, 1983.
- [35]- HORST, H. C. V-D- e HANEMAAIJER, J. H. - *"Cross-flow microfiltration in the food industry. State of the art"*, Desalination, 77, 235, 1990.
- [36]- LARSSON, K. - *"Interfacial phenomena- bioadhesion and biocompatibility"*, Desalination, 35, 105, 1980.
- [37]- PUSH, W. - *"Performance of RO membranes in correlation with membrane structure, transport mechanisms of matter and module design (fouling). State of the art"*, Desalination, 77, 35, 1990.
- [38]- GEKAS, V. e HALLSTRÖM, B - *"Microfiltration membranes, crossflow transport mechanisms and fouling studies"*, Desalination, 77, 195, 1990.

- [39]- KIM, K.J. ; FANE, A. G. ; FELL, C. J. D. e JOY, D. C. - "*Fouling mechanisms of membranes during protein ultrafiltration*", J. of Memb. Sci., 68, 79, 1992.
- [40]- AIMAR, P. ; TADDEI, C. ; LAFAILLE, J-P e SANCHEZ, V. - "*Mass transfer limitations during ultrafiltration of cheese whey with inorganic membranes*", J. of Memb. Sci., 38, 203, 1988.
- [41]- GOOGHEW, P. J. e HUMPHREYS, F. J. - "*Electron microscopy and analysis*", Second edition, 1988.
- [42]- BAUSER, H. ; CHMIEL, H. ; STROH, N. e WALITZA, E. - "*Control of concentration polarization and fouling of membranes in medical, food and biotechnical applications*", J. of Memb. Sci., 27, 195, 1986.
- [43]- CREDALI, L. ; CHIOLLE, A. e PARRINI, P. - "*New polymer materials for reverse osmosis membranes*", Desalination, 14, 137, 1974.
- [44]- BOXTEL, A. J. B. V- ; OTTEN, Z. E. H. e LINDER, H. J. L. J. V-D- - "*Evaluation of process models for fouling control of reverse osmosis of cheese whey*", J. of Memb. Sci., 58, 89, 1991.
- [45]- MARCINOWSKY, A. E. ; KRAUS, K. A. ; PHILLIPS, H. O. ; JOHNSON, J. S. ; SHOR, A. J. - "*Hyperfiltration studies. VI. Salt rejection by dynamically-formed polyelectrolyte membranes*", Desalination, 1, 225, 1966.
- [46]- REENEN, A. J. V- ; DOWLER, N. A. e SANDERSON, R. D. - "*The formation of hydrous zirconium (IV) oxide-polyelectrolyte membranes. I- Poly (itaconic acid) and poly (acrylic-co-itaconic acid)*", Desalination, 69, 1, 1988.

- [47]- REENEN, A. J. V- e SANDERSON, R. D. - *"Dynamically formed hydrous zirconium (IV) oxide-polyelectrolyte membranes. VI. Effect of copolymer composition on the stability of poly (acrylic acid-covinyl acetate) and poly(acrylic acid-covinyl alcohol) membranes"*, Desalination, 72, 329, 1989.
- [48]- REENEN, A. J. V- ; JACOBS, E. P. e SANDERSON, R. D. - *"Dynamically formed hydrous zirconium (IV) oxide-polyelectrolyte membranes. VIII. Alternative substrate materials for dynamic membranes"*, Desalination, 85, 263, 1992.
- [49]- RILEY, R. L. ; LONSDALE, H. K. e LYONS, C. R. - *"Composite membranes for seawater desalination by reverse osmosis"*, J. Appl. Polym. Sci., 15, 1267, 1971.
- [50]- CADOTTE, J. E. , U.S. Pat. 3,926,798, 1975.
- [51]- KURIHARA, M. ; KANAMARU, N. ; HARUMIYA, N. ; YOSHIMURA, K. e HAGIWARA, S. - *"Spiral-wound new thin film composite membrane for a single-stage seawater desalination by reverse osmosis"*, Desalination, 32, 13, 1980.
- [52]- KURIHARA, M. ; KANAMARU, N. ; HARUMIYA, N. ; TONOMURA, T. e NAKASATOMI, M. - *"Development of the PEC-1000 composite membrane for single-stage seawater desalination and the concentration of dilute aqueous solution containing valuable materials"*, Desalination, 38, 449, 1981.
- [53]- KURIHARA, M. ; FUSAOKA, Y. ; SASAKI, T. BAIRINJI, R e UEMURA, T. - *"Development of crosslinked fully aromatic polyamide ultra-thin composite membranes for seawater desalination"*, Desalination, 96, 133, 1994.
- [54]- KAKUSE, Y. , European Patent Application, 0228248, 1986.

[55]- CADOTTE, J. E. ; COBIAN, K. E. ; FORESTER, R. H. e PETERSEN, R. J. - *"Continued evaluation of in-situ-formed condensation polymers for reverse osmosis membranes"*, NTIS Report n°. PB-253193, abril, 1976.

----- [56]- CADOTTE, J. E., U.S. Pat. 4,895,661, 1990.

[57]- NUNES, S. P. e PEINEMANN, K. V. , P. 42.37.604.1, Alemanha, 1992.

[58]- CADOTTE, J. E. e ROZELLE, L. T. - *"In-situ-formed condensation polymers for reverse osmosis membranes"*, NTIS Report n°. PB-229337, novembro, 1972.

[59]- CHEN, S. P. e CHAN, K. - *"Thin film composite membrane formation"*, Proc. Int. Membr. Conf. no 25º Aniversário das Pesquisas com Membranas no Canadá, National Research of Canada, 279, 1986.

[60]- RILEY, R. L. ; FOX, R. L. LYONS, C. R. MILSTEAD, C. E. SEROY, M. W. e TAGAMI, M. - *"Spiral-wound poly(ether/amide) thin film composite membrane systems"*, Desalination, 19, 113, 1976.

[61]- KAMIYAMA, Y. ; YOSHIOKA, N. ; MATSUI, K. e NAKAGOME, K - *"New thin-film composite reverse osmosis membranes and spiral wound modules"*, Desalination, 51, 79, 1984.

[62]- CADOTTE, J. E. ; PETERSEN, R. J. ; LARSON, R. E. e ERICKSON, E. E. - *"A new thin-film composite seawater reverse osmosis membranes"*, Desalination, 32, 25, 1980.

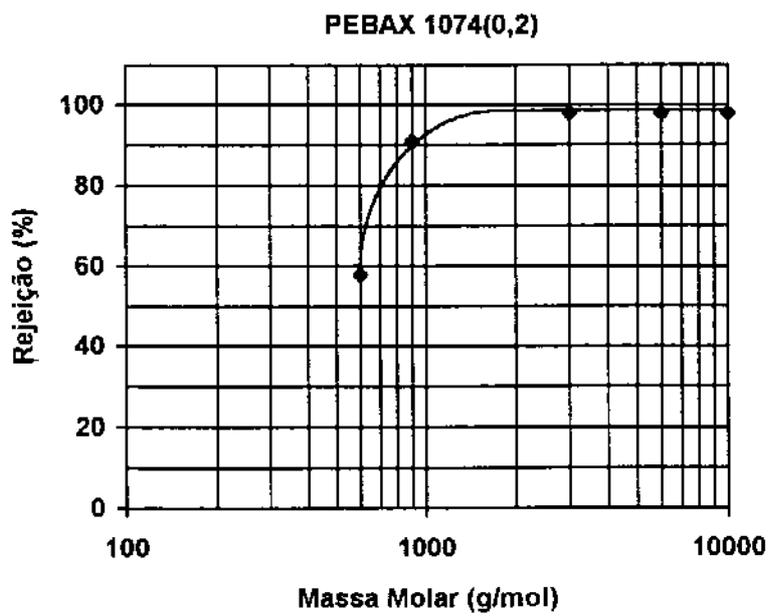
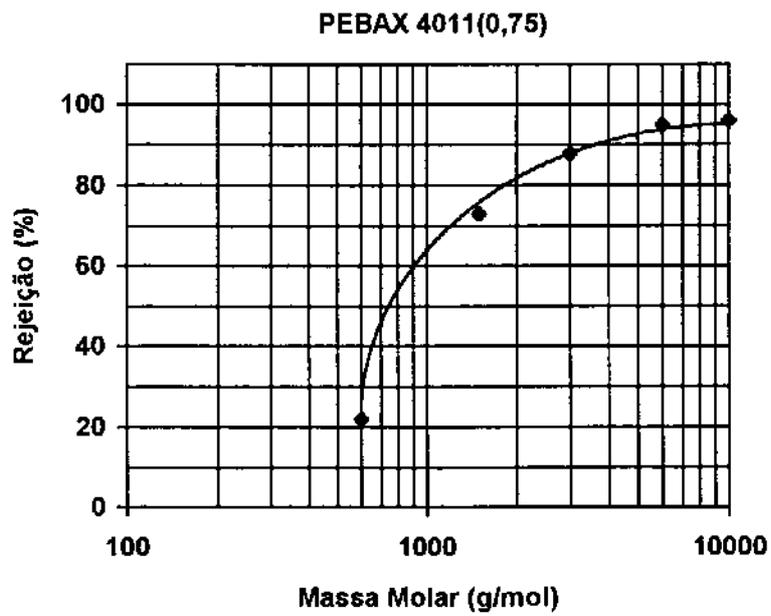
[63]- KURIHARA, M. ; NAKAGAWA, Y. ; TAKEUCHI, H. ; KANAMARU, N e TONOMURA, T. - *"Single-stage seawater desalination at high temperature and salinity as present in the middle east using PEC-1000 membrane modules"*, desalination, 46, 101, 1983.

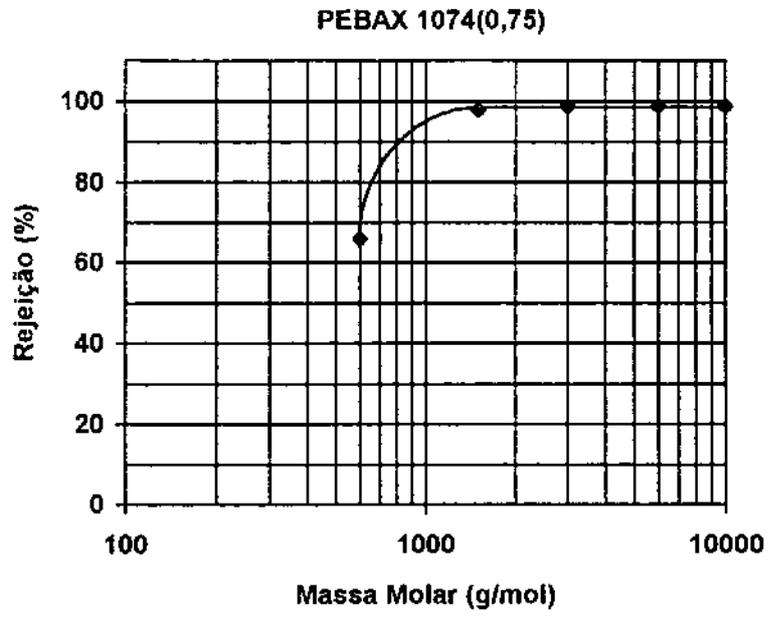
- [64]- FREEMAN, S. D. N. e STOCKER, T. F. - "*Comparison of two thin-film composite membranes: low pressure FT-30 to very low pressure NF-40HF*", Desalination, 62, 183, 1987.
- [65]- ERIKSSON, P. - "*Water and salt transport through two types of polyamide composite membranes*", J. of Memb. Sci., 36, 297, 1988.
- [66]- PARRINI, P. - "*Polypiperazinamides: new polymers useful for membrane processes*", Desalination, 48, 67, 1983.
- [67]- IKEDA, K. ; NAKANO, T. ; ITO, H. ; KUBOTA, T. e YAMAMOTO, S. - "*New composite charged reverse osmosis membrane*", Desalination, 68, 109, 1988.
- [68]- KAWADA, I. ; INOUE, K. ; KAZUSE, Y. ; ITO, H. ; SHINTANI, T. e KAMIYRA, Y. - "*New thin-film composite low pressure reverse osmosis membranes and spiral-wound modules*", Desalination, 64, 387, 1987.
- [69]- OHYA, H. ; YAJIMA, K. e MIYASHITA, R. - "*Design of reverse osmosis process*", Desalination, 63, 119, 1987.
- [70]- KURIHARA, M. ; UEMURA, T. ; NAKAGAWA, Y e TONOMURA, T. - "*The thin-film composite low pressure reverse osmosis membranes*", Desalination, 54, 75, 1985.
- [71]- IKEDA, K. e TOMASCHKE, J. - "*Noble reverse osmosis composite membranes*", Desalination 96, 113, 1994.
- [72]- CADOTTE, J. E. ; LARSON, R. E. e PETERSEN, R. J. - "*The FT-30 seawater reverse osmosis membrane-element test results*", Desalination, 38, 473, 1981.
- [73]- SUNDET, S. A. - "*Morphology of the rejecting surface of aromatic polyamide membranes for desalination*", J. of Memb. Sci., 76, 175, 1993.

- [74]- RILEY, R. L. ; MILSTEAD, C. E. ; LOYD, A. L. ; SEROY, M. W. e TAGAMI, M. - **"Spiral-wound thin-film composite membranes systems for brackish and seawater desalination by reverse osmosis"**, Desalination, 23 331, 1977.
- [75]- BLACK, L. E. , European Patent Application 0421676 A1, setembro, 1990.
- [76]- CADOTTE, J. E. ; KING, R. S. ; MAJERLE, R. J. e PETERSEN, R. J. - **"Interfacial synthesis in the preparation of reverse osmosis membranes"**, J. Macromol. Sci-Chem. , A15, 5, 727, 1981.
- [77]- ZHANG, W. ; WAHLGREN, M. e SIVIK, B. - **"Membrane characterization by the contact angle technique. II. Characterization of UF-membranes and comparison between the captive bubble and sessile drop as methods to obtain water contact angles"**, Desalination, 72, 263, 1989.
- [78]- Nunes, S. P. e Peinemann, K. V. - **"Membranas para ultrafiltração a partir de blendas de copolímeros blocos"**, Anais do Segundo Congresso Brasileiro de Polímeros, 478, São Paulo, 1993.
- [79]- Nunes, S. P. - **"Preparação de membranas"**, Primeira Escola Latino Americana de Membranas e Processos com Membranas, Rio de Janeiro, 1994.
- [80]- BOSCHUNG, E. ; HEUBERGER, M. e DIETLER, G. - **"Energy dissipation during nanoscale indentation of polymers with an atomic force microscope"**, Appl. Phys. Lett., 64(14), 1794, 1994.
- [81]- BINNIG, G. e QUATE, C. F. - **"Atomic force microscope"**, Physical Review Letters, 56(9), 930, 1986.
- [82]- JOY, D. C. ; ROMIG Jr.,A. D. e GOLDSTEIN, J. I. - **"Principles of analytical electron microscopy"**, New York, 1986.

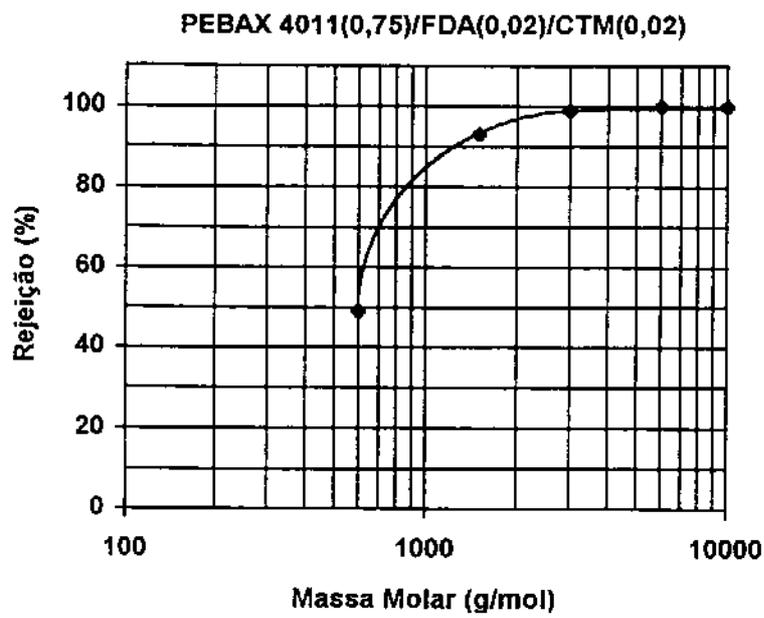
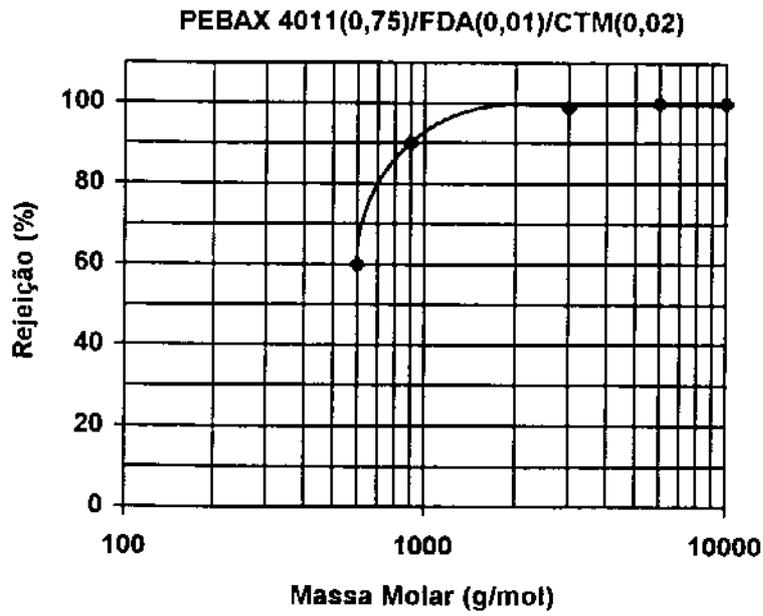
[83]- TORRES, M. R. ; SORIANO, J. ; ABAJO, J. e CAMPA, J. G. - *“Comparative study of the behaviour of experimental polyamide UF membranes. The effect of polyvinylpyrrolidone used as an additive”*, J. of Memb. Sci., 81, 31, 1993.

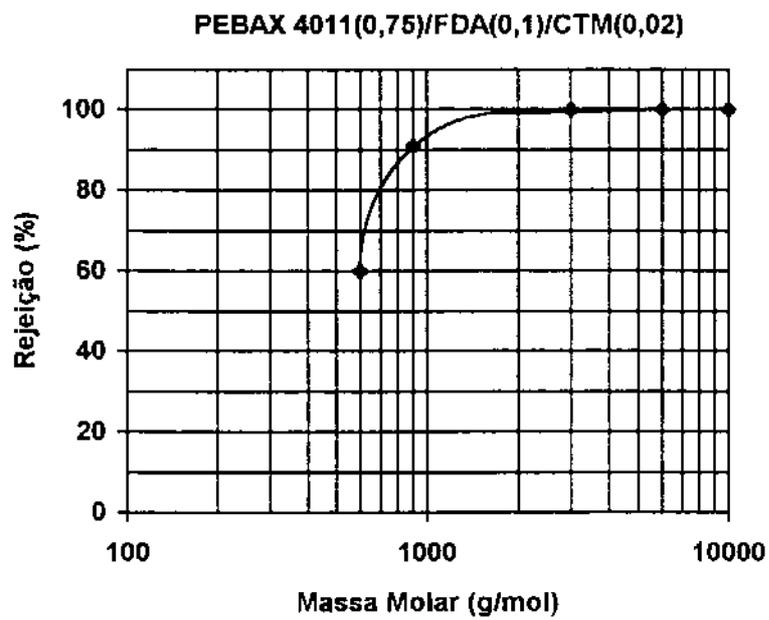
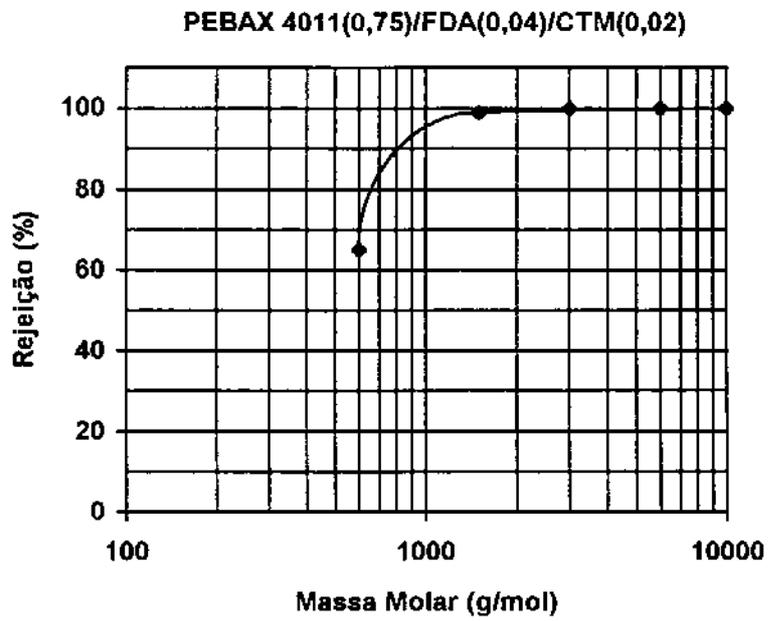
ANEXO I



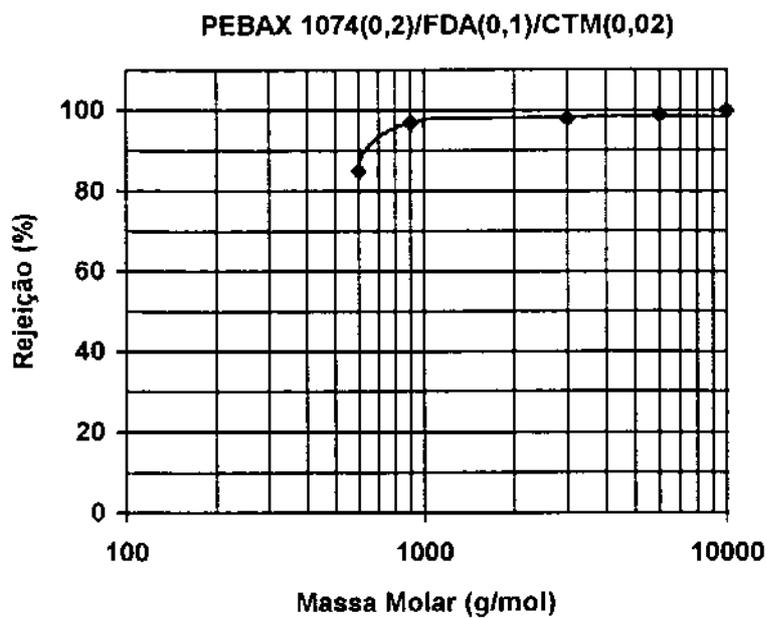
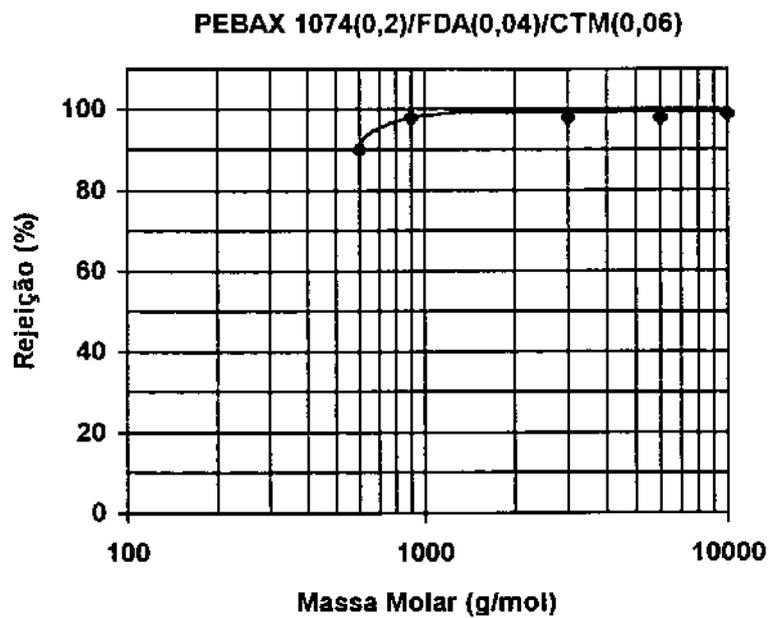


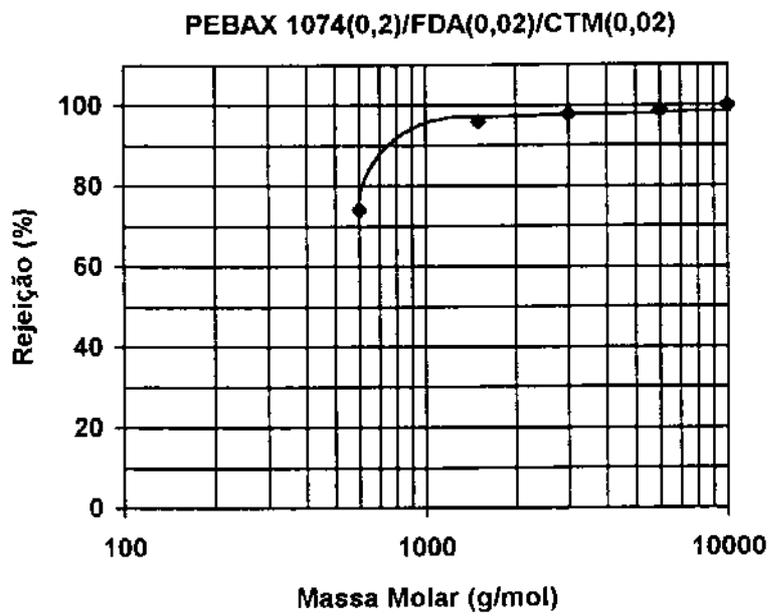
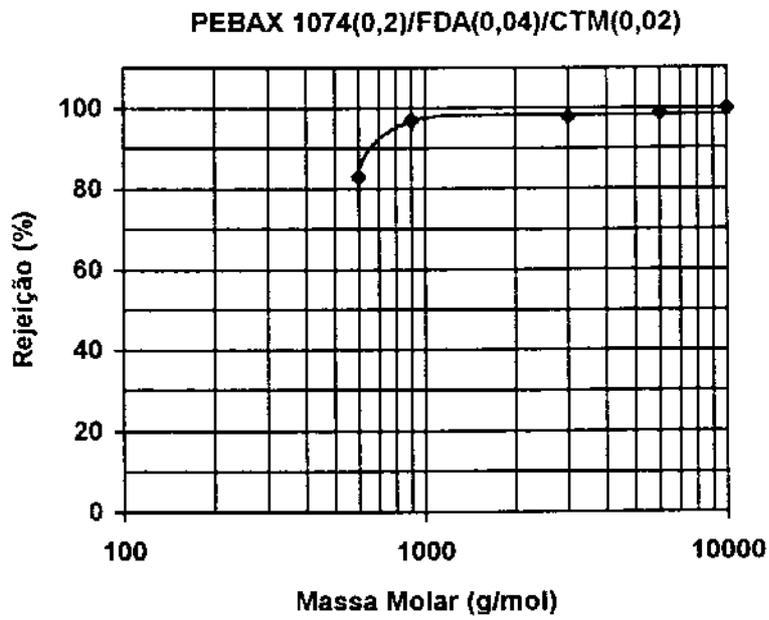
ANEXO II



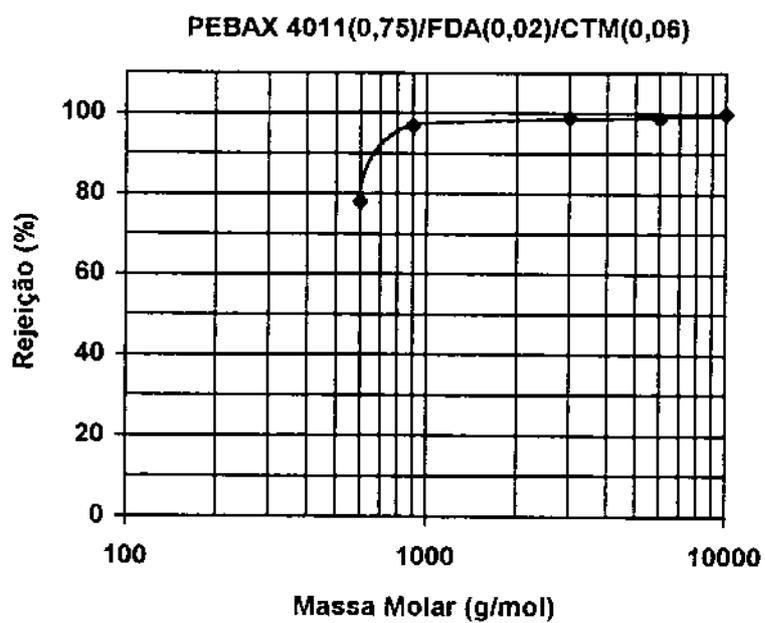
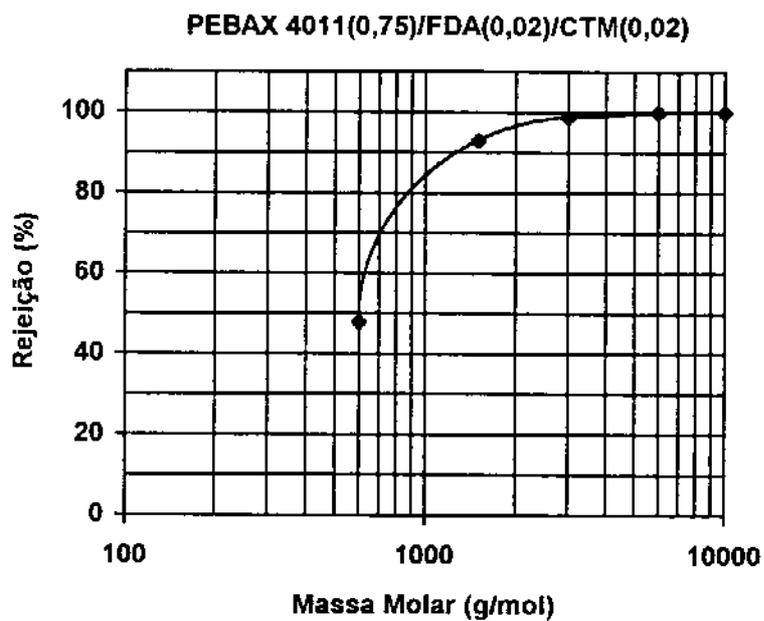


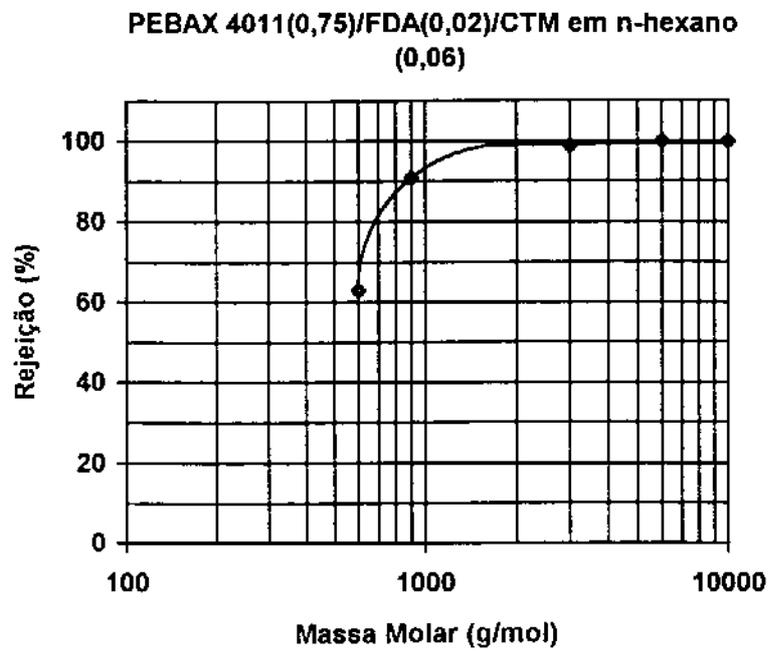
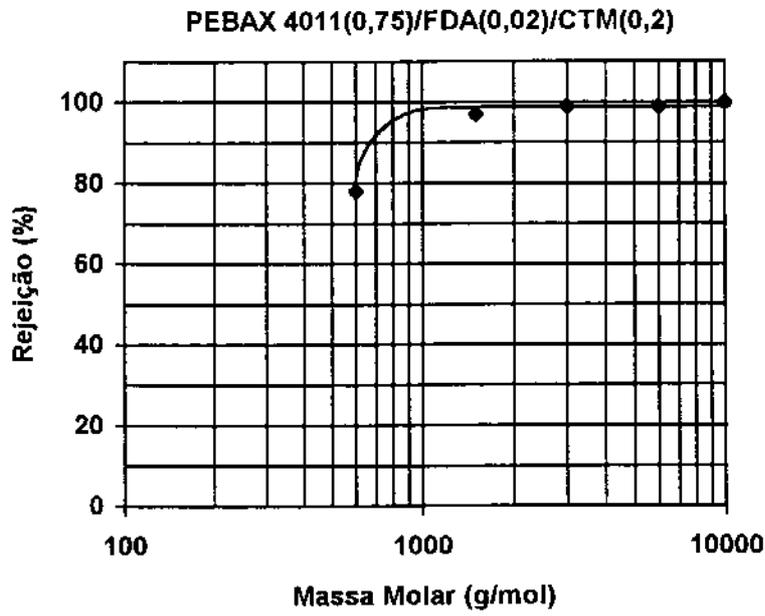
ANEXO III



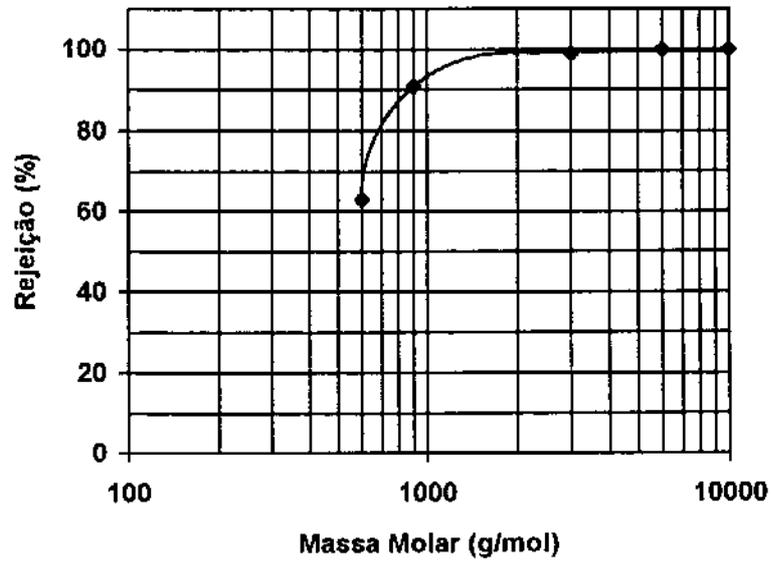


ANEXO IV

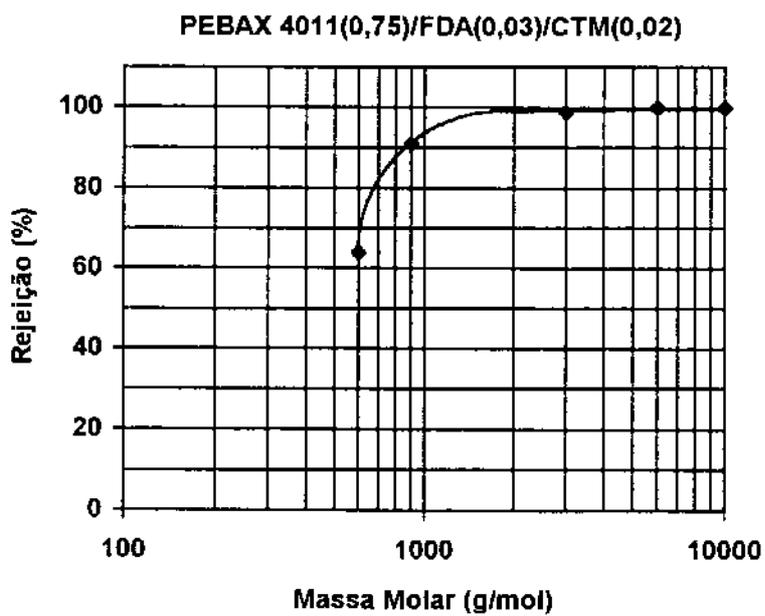
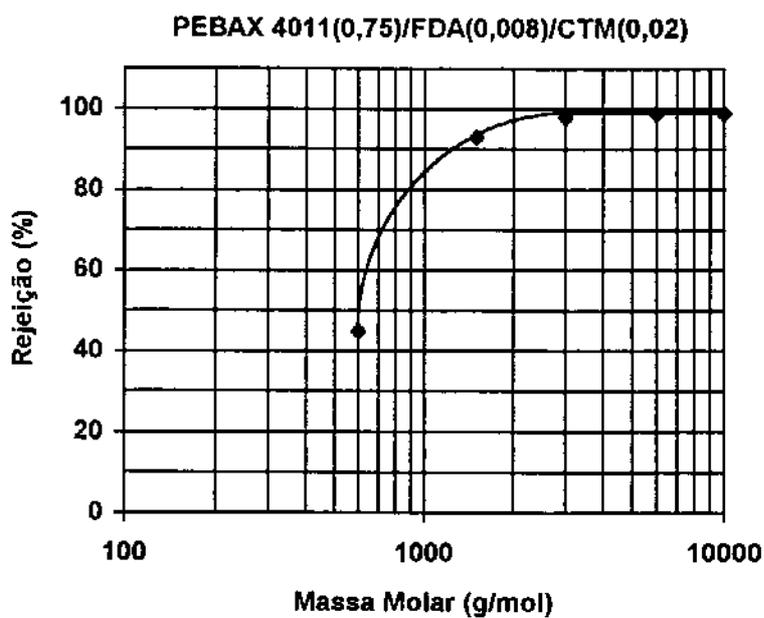


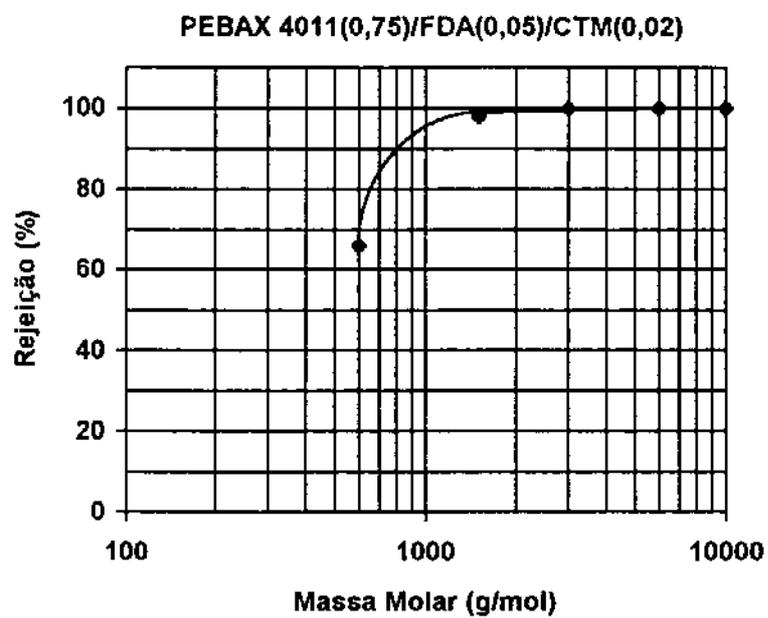


PEBAX 4011(0,75)/FDA em água (0,02)/CTM em n-hexano (0,06)

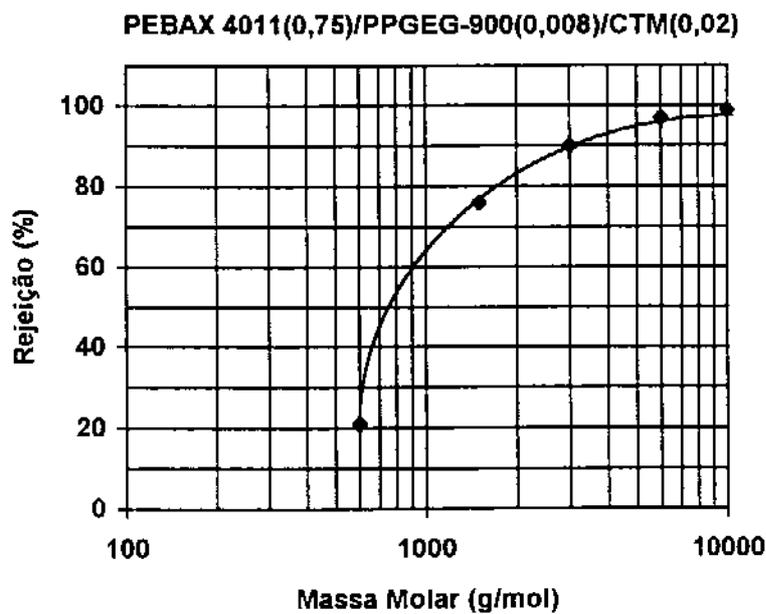
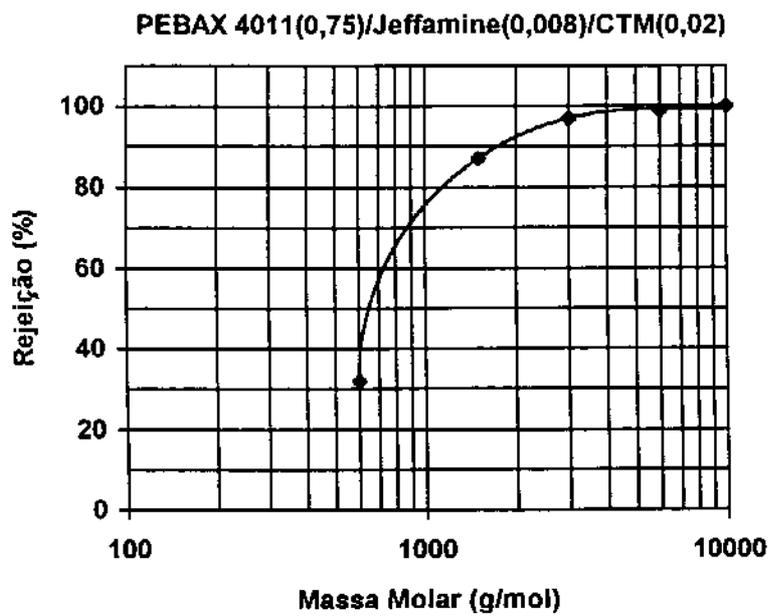


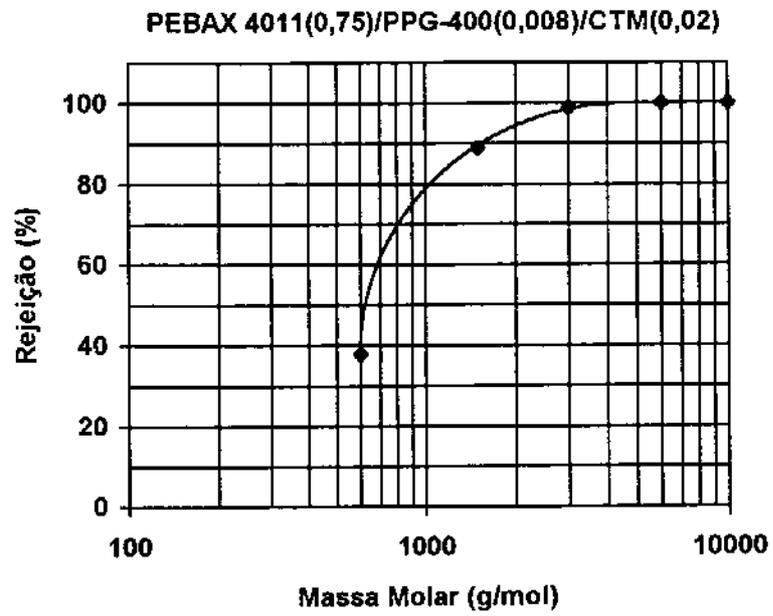
ANEXO V





ANEXO VI





ANEXO VII

