

Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

MODIFICAÇÃO SUPERFICIAL FOTOINDUZIDA DE MEMBRANAS DE
POLI(VINIL ÁLCOOL) PARA DESIDRATAÇÃO DE GLICEROL POR
PERVAPORAÇÃO

Cláudio César Weber Backes

Dissertação de Mestrado

Porto Alegre, julho de 2019

Universidade Federal do Rio Grande do Sul Programa
Programa de Pós-Graduação em Ciência dos
Materiais

MODIFICAÇÃO SUPERFICIAL FOTOINDUZIDA DE MEMBRANAS DE
POLI(VINIL ÁLCOOL) PARA DESIDRATAÇÃO DE GLICEROL POR
PERVAPORAÇÃO

Cláudio César Weber Backes

Dissertação realizada sob a orientação do Prof. Dr. Daniel Eduardo Weibel e apresentada ao programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul em preenchimento parcial dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais.

Porto Alegre, julho de 2019

Agradecimentos

Um agradecimento especial à minha mãe, por todo o amor, conselhos e incentivo incondicionais.

Ao meu orientador, prof. Daniel (a quem eu me inspiro como exemplo de cientista) por ter me apresentado o mundo da fotoquímica e suas aplicações, desde a época de graduação. Obrigado pela permanente disponibilidade, suporte e contribuição de ideias para aprimoramento do trabalho.

A todos os colegas do LAFOS/Poli Bio, por todos os momentos de auxílio (e de descontração), pelos cafés e principalmente, pelo excelente clima propiciado pelo convívio diário, que sem dúvida muito contribuiu para o desenvolvimento deste trabalho.

Aos professores Cláudio Radtke, Deborah Dick e Rosane Soares pelo empréstimo de materiais de vácuo e criogenia, sem os quais este trabalho não seria possível.

Aos bolsistas *Premium* Kätlin e João Paulo, sempre prestativos, pela ajuda nas análises de ângulo de contato, perfilometria e XPS.

A Mariane, Camila e Flávia pela parceria, amizade, conversas descontraídas e discussões memoráveis.

À Kätlin, pela paciência em me aguentar, por toda a ajuda nas análises, pelos incentivos e, principalmente, pela amizade.

Ao CNPq, UFRGS, PPGCimat e IQ, pelo privilégio da educação e por darem condições materiais e acadêmicas para desenvolvimento de pesquisa científica de excelência e formação de capital humano qualificado.

Resumo

A pervaporação é uma técnica de separação por membranas atraente para separação de misturas líquidas, cujo desempenho é bastante influenciado pelas condições superficiais da membranas. O poli(vinil álcool) (PVA) apresenta características interessantes para ser utilizado na tecnologia de separação por membranas: resistência química, propriedades mecânicas e hidrofiliçidade. As condições de preparo (massa molar do polímero, tipo e concentração de reticulante) de membranas suportadas de PVA foram avaliadas, sendo as melhores condições obtidas com polímero com massa molar 146-186kDa e teor mássico de 15% de ácido maleico. Quanto aos testes de pervaporação, as melhores condições de separação com as membranas não funcionalizadas foram obtidas com temperatura de 50°C e teor máximo 20% de água na alimentação. A permeância da água e a energia de ativação do processo de pervaporação foram calculadas em $1,5\text{Lm}^{-2}\text{h}^{-1}$ e $31,4\text{kJmol}^{-1}$. O tratamento com radiação VUV em atmosfera inerte a diferentes tempos (30 e 60 minutos) foi responsável pela obtenção de regime de superhidrofiliçidade, sendo este comportamento devido à inserção de grupamentos oxigenados, comprovada pelas técnicas de XPS e FTIR-ATR. Ainda, imagens obtidas por perfilometria ótica sugerem que a irradiação prolongada da superfície causa danos à mesma, causando alteração na rugosidade superficial. Por outro lado, o tratamento com radiação UV C (254nm) por 3h em presença de vapor de ácido acrílico (AA) não alterou o perfil de rugosidade da membrana, resultando também em superfície superhidrofílica. O mecanismo de modificação da superfície consistiu na foto polimerização do AA, resultando na deposição de camadas contendo espécies oxigenadas, responsáveis pelo aumento da componente polar da energia livre de superfície. A presença destas espécies foi confirmada pela deconvolução do espectro C1s obtido via XPS. Por fim, testes de pervaporação com as membranas funcionalizadas pelo tratamento VUV (30 e 60 minutos) e radiação UV C/AA (3h) mostraram um aumento na separação glicerol/água em comparação das membranas sem tratamento. Em particular o tratamento UV C/AA resultou em aumento superior a 500% no desempenho de separação da mistura glicerol/água por pervaporação.

Abstract

Pervaporation is an attractive membrane separation technique for the separation of liquid mixtures, whose performance is strongly influenced by the surface conditions of the membranes. Poly (vinyl alcohol) (PVA) has interesting characteristics to be used in membrane separation technology: chemical resistance, mechanical properties and hydrophilicity. The preparation conditions (polymer molar mass, type and cross linker concentration) of PVA supported membranes were evaluated. The best conditions being obtained with polymer having a molar mass of 146-186kDa and a mass content of 15% of maleic acid. Regarding the pervaporation tests, the best separation conditions with the pristine membranes were obtained with a temperature of 50°C and a maximum content of 20% of water in the feed. The water permeance and activation energy of the pervaporation process were found to be $1.5\text{Lm}^{-2}\text{h}^{-1}$ and $31,4\text{kJmol}^{-1}$. Membranes treated by VUV radiation for 30 and 60 min led to superhydrophilic surfaces. XPS and FTIR-ATR measurements confirmed the incorporation of oxygenated species on the surface region. Images obtained by optical profilometry suggest that prolonged VUV surface irradiation causes surface damage decreasing the surface roughness. On the other hand, the treatment with UV C radiation (254nm) for 3h in the presence of acrylic acid vapor (AA) did not alter the roughness profile of the membrane leading also to a superhydrophilic surface. The photo polymerization mechanism of AA resulted in the deposition of layers containing oxygen species that increased the polar components of the free surface energy. These species were confirmed by XPS. Finally, pervaporation tests with membranes functionalized by VUV treatment (30 and 60 minutes) and UV C / AA radiation (3h) showed an increase in glycerol / water separation compared to untreated membranes. In particular the UV C / AA treatment resulted in a 500% increase in the separation performance of the glycerol / water mixture by pervaporation than pristine membranes.

Sumário

Agradecimentos	3
Resumo	4
Abstract	5
Lista de Figuras	8
Lista de Tabelas	12
1 Introdução	13
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
2.1 Importância do glicerol	16
2.2 Processos de separação por membranas	19
2.2.1 Técnicas de obtenção de membranas poliméricas	21
2.2.2 Pervaporação	23
2.2.3 Modelagem matemática do processo de pervaporação	25
2.2.4 Parâmetros importantes para o processo de pervaporação	30
2.2.5 Tratamento de glicerol por pervaporação	32
2.3 Modificação superficial de membranas	34
2.3.1 Tratamento Superficial por via Química	34
2.3.2 Tratamento Superficial de Polímeros por Plasma	35
2.3.3 Tratamento superficial por radiação eletromagnética	37
2.3.4 Efeito das transições eletrônicas	39
2.3.5 Modificação fotoquímica em atmosfera reativa	41
2.3.6 Parâmetros de superfície: ângulo de contato e energia livre de superfície	45
3 OBJETIVOS	48
3.1 Objetivos gerais	48
3.2 Objetivos específicos	48
4 MATERIAIS E MÉTODOS	49
4.1 Materiais e reagentes utilizados	49
4.2 Parâmetros físico químicos	49
4.3 Preparo de filmes poliméricos/casting das membranas	50
4.4 Testes de estabilidade/sorção de água	53
4.5 Técnicas de análises de superfície	53
4.5.1 Ângulo de contato de água (WCA)	53
4.5.2 Energia livre de superfície	54
4.5.3 Espectroscopia Vibracional no Infravermelho por Transformada de Fourier – Refletância Total Atenuada (FTIR-ATR)	54

4.5.4	Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios X (XPS)	54
4.5.5	Perfilometria ótica	55
4.6	Testes de pervaporação	55
4.6.1	Determinação teor de água	57
4.7	Funcionalização Fotoquímica	58
4.7.1	Lâmpada de baixa pressão de Hg	58
4.7.2	Lâmpada VUV	59
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	61
5.1	Curva de calibração água-glicerol	61
5.2	Testes de estabilidade/sorção de água	61
5.1	Ângulo de contato em água (WCA)	65
5.2	Testes de pervaporação das membranas não funcionalizadas	67
5.2.1	Influência do reticulante	67
5.2.2	Influência da temperatura	71
5.2.3	Influência do teor de água de alimentação	73
5.3	Funcionalização com radiação VUV	78
5.3.1	Ângulo de contato de água (WCA)	79
5.3.2	Espectroscopia no Infravermelho (FTIR-ATR)	79
5.3.3	Perfilometria ótica	80
5.3.4	XPS	82
5.4	Funcionalização com radiação UV C e vapor de ácido acrílico	84
5.4.1	Ângulo de contato de água (WCA)	84
5.4.2	Energia livre de superfície	85
5.4.3	Perfilometria ótica	86
5.4.4	XPS	88
5.5	Teste de pervaporação das membranas funcionalizadas	92
6	CONCLUSÕES	97
7	Referências Bibliográficas	99

Lista de Figuras

Figura 1 – Principais aplicações do glicerol. Adaptado de ²²	16
Figura 2 – Evolução da produção global de biodiesel no período de 2000 a 2012. Adaptado de ²⁰	17
Figura 3 - Esquema geral da reação de transesterificação. Adaptado de ²⁷	18
Figura 4 – Evolução do número de referências e patentes relacionadas com pervaporação, obtido via consulta na base de dados <i>Scifinder</i> (palavra-chave: <i>pervaporation</i>).....	24
Figura 5 - Etapas do modelo de solução-difusão. Adaptado de ³³	26
Figura 6 - Espectro eletromagnético ⁵¹	38
Figura 7 - Níveis energéticos em um processo de excitação ⁵¹	40
Figura 8 - Transições eletrônicas comuns dentro de uma molécula orgânica. ⁵¹	40
Figura 9 – Esquema geral do processo de foto polimerização do ácido acrílico.....	43
Figura 10 – Esquema geral de possíveis reações Norrish tipo I que podem ocorrer durante a foto polimerização. Adaptado de ⁵⁵	43
Figura 11 - Esquema geral de possíveis reações Norrish tipo II que podem ocorrer durante a foto polimerização. Adaptado de ⁵⁵	44
Figura 12 - Representação do ângulo formado pela gota nas 3 interfaces.	46
Figura 13 – Fórmula estrutural dos agentes reticulantes e polímero utilizados.	51
Figura 14 - Reação de reticulação entre os ácidos cítrico e maleico com o PVA. Adaptado de ⁶⁷	52
Figura 15 - Módulo de pervaporação construído. A: suporte poroso para membrana. ..	56
Figura 16 - Representação esquemática (fora de escala) do sistema de pervaporação montado. 1) Entrada do fluido de aquecimento; 2) Saída do fluido de aquecimento; 3)Sensor de temperatura; 4) Sistema de agitação mecânica; 5)Sistema de pervaporação encamisado; 6) Membrana suportada sobre vidro sinterizado; 7)Suporte para membrana; 8)Coletor de permeado resfriado com N _{2(l)} ; 9)Sensor de vácuo; 10) Bomba da alto vácuo.....	56
Figura 17 – Esquema simplificado do fenômeno de refração da luz em soluções líquidas;	57
Figura 18 – Espetro de emissão típico de lâmpadas de vapor de Hg de baixa pressão. Adaptado de ⁷⁰	58
Figura 19 – Representação do sistema reacional utilizado na funcionalização com radiação VUV. 1) Porta amostra; 2) Reator da lâmpada; 3) Janela de MgF ₂ ; 4) Entrada do gás; 5) Saída do gás; 6) Lâmpada de D ₂ . Adaptado de ⁶⁹	59
Figura 20 – Espetro de emissão típico da lâmpada de D ₂ . Reproduzido de ⁷¹	59

Figura 21 – Curva de calibração para medidas de índice de refração em relação a concentração de água presente na solução.	61
Figura 22 - Integridade das membranas de PVA com massas molares 85-124kDa, reticuladas com diferentes proporções dos ácidos maleico e cítrico, medida em água deionizada.	62
Figura 23 - Integridade das membranas de PVA com massas molares 146-186kDa, reticuladas com diferentes proporções dos ácidos maleico e cítrico, medida em água deionizada.	63
Figura 24- Sorção de água das membranas de PVA com massas molares 85-124kDa, reticuladas com diferentes proporções dos ácidos maleico e cítrico, medida em água deionizada.	64
Figura 25 – Sorção de água das membranas de PVA com massas molares 146-186kDa, reticuladas com diferentes proporções dos ácidos maleico e cítrico, medida em água deionizada.	65
Figura 26 - Ângulos de contato medidos na membranas de PVA com massas molares 85-124kDa, reticuladas com diferentes proporções dos ácidos maleico e cítrico.	66
Figura 27 - Ângulos de contato medidos nas membranas de PVA com massas molares 146-186kDa, reticuladas com diferentes proporções dos ácidos maleico e cítrico.	66
Figura 28 – Filmes poliméricos formados por casting de PVA com massas molares 146-186kDa, reticulados com diferentes concentrações de ácido maleico. A) 0%; B) 12%; C) 15%; D) 18%; E) 21%; F) 24% (m/m).	68
Figura 29 – Deconvolução do espectro de C1s do PVA sem reticulante.	68
Figura 30 - Deconvolução do espectro de C1s do PVA após reticulação com 15% (m/m) de ácido maleico.	69
Figura 31 - Influência do teor de ácido maleico no teor de água no permeado e seletividade para água. Temperatura :50°C, teor de água na alimentação: 20%	70
Figura 32 - Influência do teor de ácido maleico no fluxo mássico total e parcial de água no permeado. Temperatura: 50°C, teor de água na alimentação: 20%	71
Figura 33 - Influência da temperatura no fluxo mássica de permeado total e de água. Teor de ácido maleico: 15%; teor de água na alimentação: 20%	72
Figura 34 - Influência da temperatura no teor de água no permeado e fluxo mássico parcial de água. Teor de ácido maleico: 15%; teor de água na alimentação: 20%	73
Figura 35 - Ajuste linear dos dados de fluxo mássico total vs temperatura	73
Figura 36– Logaritmo natural dos coeficientes de atividade calculados através do modelo termodinâmico COSMO-SAC2 para o sistema glicerol-água. T=50°C.	74
Figura 37 - Influência da composição da alimentação nos fluxos total e parcial de água no permeado. Teor de ácido maleico: 15%; temperatura: 50°C.	75
Figura 38 - Influência da composição da alimentação na seletividade e teor de água no permeado. Teor de ácido maleico: 15%; temperatura: 50°C.	76

Figura 39 – Fluxo de água no permeado em função da atividade de água na alimentação utilizando o modelo COSMO-SAC 2 a 50°C.....	76
Figura 40 - Fluxo de glicerol no permeado em função da atividade de água na alimentação utilizando o modelo COSMO-SAC 2 a 50°C.	77
Figura 41 - Fluxo de glicerol no permeado em função da atividade de água na alimentação utilizando o modelo COSMO-SAC 2 a 50°C e utilizando o modelo linear.	78
Figura 42 – Evolução do ângulo de contato em filmes de PVA reticulados com 15% de ácido maleico, após diferentes tempos de irradiação VUV em atmosfera de N ₂	79
Figura 43 - Espectros de FTIR-ATR das amostras de PVA reticulada com ácido maleico 15%(m/m) e após 30 e 60 minutos de tratamento com radiação VUV em atmosfera de N ₂	80
Figura 44 - Perfilometria da superfície de filme de PVA reticulado com 15% de ácido maleico.	81
Figura 45 - Perfilometria da superfície de filme de PVA reticulado com 15% de ácido maleico, após 30 minutos de irradiação VUV em atmosfera de N ₂	81
Figura 46 - Perfilometria da superfície de filme de PVA reticulado com 15% de ácido maleico, após 60 minutos de irradiação VUV em atmosfera de N ₂	81
Figura 47 - Evolução dos parâmetros de rugosidade superficial para amostras tratadas por 30 e 60 minutos com radiação VUV.	82
Figura 48 – Evolução dos ângulos de contato em água para diferentes tempos de tratamento fotoquímico na presença de vapor de ácido acrílico (0-3h) e apenas irradiação com radiação de 254nm, em atmosfera de N ₂	85
Figura 49 - Evolução da energia livre de superfície e suas componentes polar e dispersiva para diferentes tempos de tratamento fotoquímico na presença de vapor de ácido acrílico (0-3h) e apenas irradiação com radiação de 254nm, em atmosfera de N ₂	86
Figura 50 - Perfilometria da superfície de filmes de PVA reticulado com 15% de ácido maleico e expostas a irradiação em 254 nm, na presença de vapores de ácido acrílico a diferentes tempos: a) 0 minutos; b) 30 minutos; c) 60 minutos; d) 120 minutos; e) 180 minutos.	87
Figura 51 – Evolução da rugosidade média (Ra) e rugosidade média quadrática (Rq), obtidas via perfilometria da superfície de filmes de PVA reticulado com 15% de ácido maleico e expostas a irradiação em 254 nm, na presença de vapores de ácido acrílico a diferentes tempos.	88
Figura 52 – Evolução da composição atômica superficial obtida via XPS de amostras de PVA reticuladas com ácido maleico (15% m/m) após diferentes tempos de tratamento fotoquímico na presença de vapor de ácido acrílico.	89
Figura 53 - Deconvolução de espectro de alta resolução no carbono 1s via XPS de amostras de PVA reticuladas com ácido maleico (15% m/m) após 0,5h de tratamento fotoquímico na presença de vapor de ácido acrílico.	90

Figura 54 - Deconvolução de espectro de alta resolução no carbono 1s via XPS de amostras de PVA reticuladas com ácido maleico (15% m/m) após 2h de tratamento fotoquímico na presença de vapor de ácido acrílico.....	90
Figura 55 - Deconvolução de espectro de alta resolução no carbono 1s via XPS de amostras de PVA reticuladas com ácido maleico (15% m/m) após 3h de tratamento fotoquímico na presença de vapor de ácido acrílico.....	91
Figura 56 - Contribuições das ligações eletrônicas calculadas através da deconvolução de espectro de alta resolução no carbono 1s via XPS de amostras de PVA reticuladas com ácido maleico (15% m/m) após diferentes tempos de tratamento fotoquímico na presença de vapor de ácido acrílico.....	92
Figura 57 – Composição do permeado de membranas de PVA no processo de pervaporação submetidas a diferentes tratamentos de modificação superficial. T: 50°C; reticulante : ácido maleico (15%(m/m)); teor de água na alimentação: 20%(m/m).....	93
Figura 58–Desempenho da seletividade real de membranas de PVA no processo de pervaporação submetidas a diferentes tratamentos de modificação superficial. T: 50°C; reticulante : ácido maleico (15%(m/m)); teor de água na alimentação: 20%(m/m).....	94
Figura 59 - Fluxo mássico de permeado de membranas de PVA no processo de pervaporação submetidas a diferentes tratamentos de modificação superficial. T: 50°C; reticulante : ácido maleico (15%(m/m)); teor de água na alimentação: 20%(m/m).....	95
Figura 60 – PSI de membranas de PVA no processo de pervaporação submetidas a diferentes tratamentos de modificação superficial. T: 50°C; reticulante: ácido maleico (15%(m/m)); teor de água na alimentação: 20%(m/m).....	96

Lista de Tabelas

Tabela 1 – Principais PSM's de acordo com a propriedade responsável pela separação	19
Tabela 2 - Dados disponíveis na literatura sobre pervaporação de misturas glicerol-água. Subscritos: w : relativo à água, t referente ao total.	33
Tabela 3 - Lista de reagentes utilizados neste trabalho	49
Tabela 4 – Valores de densidade da água e glicerol puros.....	50
Tabela 5 - Tensão superficial e componentes polares e dispersivas para água deionizada e diiodometano	54
Tabela 6 – Composição atômica superficial da amostra não tratada e da irradiada por 30 minutos.	83
Tabela 7 – Contribuição de cada ligação, obtida da deconvolução do espectro de alta resolução de C 1s, para a amostra não funcionalizada e após 30 minutos de tratamento.	83

1 Introdução

A constante busca de formas de produção mais eficientes, energeticamente econômicas e de baixo impacto ambiental tem levado à substituição ou adequação de diversas tecnologias de uso industrial. Dentro deste contexto, modernas operações unitárias de separação e/ou purificação de misturas têm sido pesquisadas para consórcio ou substituição das operações já consolidadas (destilação, extração com solventes e adsorção, por exemplo). Neste campo de pesquisa, os processos de separação por membranas (PSM's) vem adquirindo maior destaque devido a características como facilidade de operação, funcionamento modular, baixo impacto ambiental e menor custo¹.

A pervaporação é um PSM que, a despeito de ter completado 100 anos em 2017, vem recebendo maior atenção nas últimas décadas. Ela se baseia na permeação multicomponente de misturas líquidas devido à diferença de afinidade destes com o material da membrana². A fim de favorecer a separação, vácuo é aplicado do lado da corrente de permeado, propiciando a evaporação do líquido permeado que posteriormente é recuperado por condensação/cristalização³. A mudança de fase entre a corrente de alimentação e a de produto é uma característica específica da pervaporação, que a distingue dos outros PSM's⁴.

Entre os usos que tornam a pervaporação competitiva com outras técnicas se encontra a separação de azeótropos⁵, separação de misturas água-orgânico⁶ e tratamento de efluentes⁷. Entre as aplicações para pervaporação, já foram reportadas a desidratação de compostos orgânicos⁸, recuperação de aromas⁹ e purificação de produtos de biorreatores¹⁰. Um outro uso com potencial de expansão é o acoplamento de módulos de pervaporação a reatores químicos, com a finalidade de deslocamento de equilíbrio químico através da remoção de produtos¹¹.

Entretanto, para o processo de pervaporação ser competitivo frente outros processos, as condições de processo (temperatura, composição de alimentação, pressão, vácuo) e da membrana (material, morfologia, espessura) devem ser estudados a fim de otimizar as condições de separação. Assim, a busca de novas membranas com as propriedades desejadas (seletividade, fluxo de permeado, resistência química e mecânica) através da síntese de novos materiais ou modificação dos já existentes tem

aberto novas oportunidades na área de pesquisa de materiais poliméricos, cerâmicos e compósitos.

Dado que o processo de pervaporação consiste em 3 etapas sucessivas (adsorção dos componentes na superfície da membrana, difusão pelo interior do filme e posterior desorção do permeado), para que se obtenha altas seletividades (medida da capacidade da membranas distinguir o componente desejado em relação à mistura), a membrana a ser utilizada deve ser escolhida de modo a ter alta afinidade com o componente a ser permeado, tanto superficialmente como em seu interior¹².

Dentro deste contexto, a modificação superficial de membranas poliméricas surge como uma alternativa viável para a melhoria do desempenho dos PSM's, devido ao fato da superfície ser o primeiro contato da membrana com a mistura a ser separada. Ainda, a modificação superficial permite simultaneamente a preservação de propriedades estruturais do polímero utilizado a inserção de novas funcionalidades. Existem diversas técnicas consolidadas de modificação superficial de polímeros, tais como tratamentos por plasma, químicos e por radiação eletromagnética (UV/VUV)¹³.

As técnicas de tratamento por radiação eletromagnética se baseiam na irradiação de superfícies com feixes de fótons de energia conhecida e a posterior interação com a matéria, dependendo assim do coeficiente de extinção do material. Apresentam diversas vantagens, como a possibilidade de trabalho em condições atmosféricas, utilização equipamentos simples, utilização de vapores reativos, a modificação poder ser confinada apenas à região superficial do material e possibilidade de escolha de condições de trabalho a seco, eliminando a presença de solventes residuais¹³.

Ainda, a escolha da membrana deve levar em conta a afinidade da estrutura polimérica com o componente a ser permeado. Porém, em polímeros com elevada afinidade por componentes da mistura pode ocorrer o fenômeno de inchamento da membrana, prejudicando o processo de separação devido ao aumento da espessura da membrana, ou até mesmo a dissolução da membrana. Para contornar estes transtornos, uma alternativa muito utilizada é a reticulação, consistindo na ligação cruzada entre diversos pontos das cadeias poliméricas. Este procedimento promove tanto prevenção de dissolução do material como a redução do inchamento ao dificultar a separação das cadeias pelo solvente¹⁴.

O poli(vinil álcool) (PVA) é um polímero sintético biodegradável, com alto grau de cristalinidade proveniente da hidrólise do poli acetato de vinila. Devido à sua capacidade de formação de filmes, propriedades mecânicas, resistência química e hidrofiliçidade, diversos autores estudaram a utilização de membranas de PVA em processos de pervaporação envolvendo a remoção de água de solventes orgânicos e separação de misturas orgânicas contendo compostos polares. A reticulação das cadeias de PVA se faz necessária devido à dissolução da cadeia polimérica em meio aquoso. Dada a existência de numerosos grupamentos hidroxila, ácidos poli carboxílicos são uma escolha comum para agirem como agentes de reticulação^{15,16}.

Dada a inexistência de grupos cromóforos na cadeia polimérica do PVA, na modificação superficial induzida por radiação eletromagnética são utilizados fótons de elevada energia (6-12 eV), provenientes da região de ultravioleta de vácuo¹⁷. Outra opção a este tratamento consiste em, ao invés de excitar diretamente a cadeia polimérica do PVA, excitar um monômero em fase gás, capaz de absorver em comprimentos de onda maiores.

Estudos mostram que a modificação induzida por plasma resulta em melhorias na hidrofiliçidade das membranas, aumentando a seletividade do material à água e compostos orgânicos polares¹⁸. Porém, as modificações produzidas por plasma podem ser temporárias devido a grupos metila presentes nos extremos da cadeia polimérica, cuja mobilidade e migração para a superfície tende a aumentar a hidrofobicidade superficial.

Até o presente momento, a revisão na literatura não encontrou trabalhos envolvendo a utilização de membranas de PVA modificadas superficialmente por radiação eletromagnética, ainda que a utilização de radiação VUV seja capaz de conferir aumento de hidrofiliçidade permanente a filmes poliméricos de PVA¹⁷.

Assim, o objetivo do presente projeto é o desenvolvimento e caracterização de membranas de PVA reticuladas com ácidos orgânicos e posteriormente modificadas com radiação eletromagnética na presença de atmosferas reativas visando a aplicação na desidratação pervaporativa de misturas binárias glicerol/água.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Importância do glicerol

O glicerol (1,2,3 – propanotriol) é um insumo na indústria química com ampla faixa de aplicações. Estas aplicações atualmente incluem principalmente a utilização na indústria farmacêutica, alimentícia e produção de polímeros (Figura 1). Ainda, estudos indicam a potencial utilização de glicerol para síntese bioquímica de solventes químicos de alto valor agregado, como 1,3-propanodiol, n-butanol, 2,3-butanodiol, entre outros^{19,20,21}.

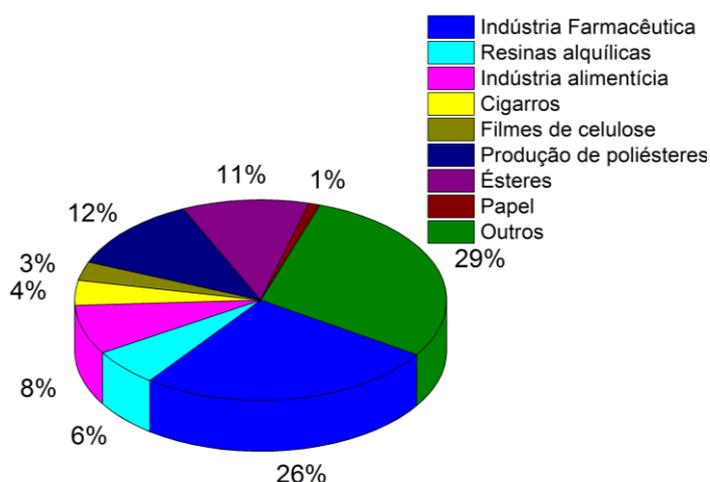


Figura 1 – Principais aplicações do glicerol. Adaptado de ²².

Atualmente as principais formas de obtenção do glicerol residem em processos onde a molécula é produzida como subproduto de reação, como a produção de biodiesel, reação de saponificação e produção de ácidos graxos. Dentre estas rotas químicas, a produção de biodiesel já responde por mais de 60% do glicerol obtido²¹.

A busca por combustíveis de fontes renováveis, motivada por critérios econômicos e sócio - ambientais, elevou o interesse na produção de biodiesel (Figura 2). No Brasil, onde a produção agrícola responde por uma parcela importante do PIB, a adição mínima de 2%(v/v) de biodiesel ao diesel de origem petroquímica passou a ser determinada por lei ²³ a partir de 2008, sendo que até 2023 o percentual mínimo será de 15%(v/v) ²⁴.

Neste cenário, estima-se que a produção nacional de biodiesel passará de 5,4 para até 10 bilhões de litros anualmente, entre 2018 e 2023.

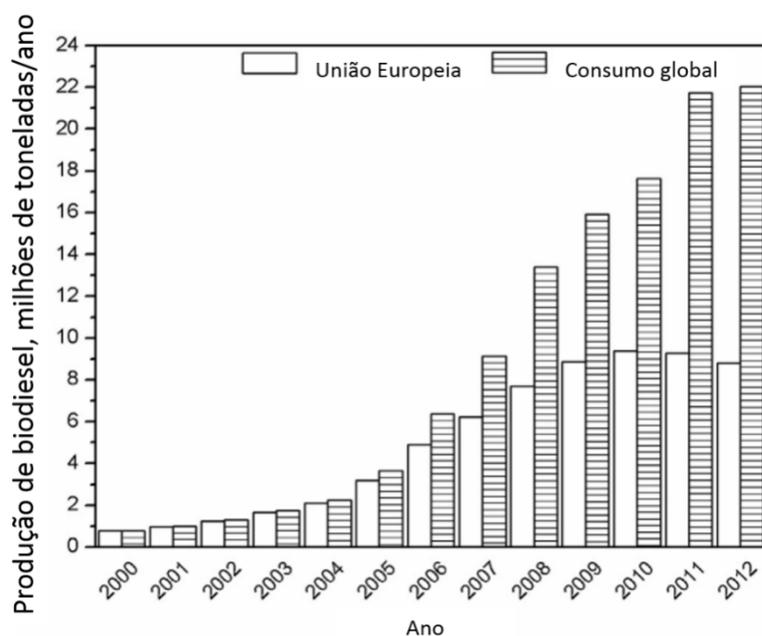


Figura 2 – Evolução da produção global de biodiesel no período de 2000 a 2012. Adaptado de ²⁰.

Atualmente, a principal rota de obtenção do biodiesel é a transesterificação de triglicerídeos provenientes, em sua maioria, de óleos vegetais. A transesterificação consiste na reação de triglicerídeos com alcoóis de cadeia de curta em excesso, na presença de catalisadores, resultando em glicerol e uma mistura de ésteres (conhecida genericamente como biodiesel), conforme exposto na Figura 3. Além da transesterificação, podem ocorrer reações paralelas de saponificação e hidrólise dos triglicerídeos, também contribuindo a produção de glicerol²⁵. Conforme a reação prossegue, ocorre uma separação de fase espontânea, sendo a fase superior rica em biodiesel e a inferior, rica em glicerol. A fase enriquecida em glicerol consiste em uma mistura de glicerol, alcoóis, água e sais orgânicos, entre outras impurezas ²⁶.

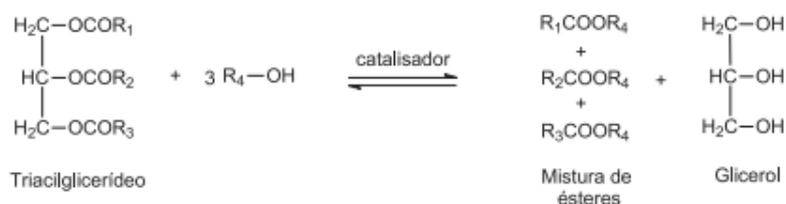


Figura 3 - Esquema geral da reação de transesterificação. Adaptado de ²⁷.

Estima-se que a produção de 100kg de biodiesel gerem 10kg de subproduto rico em glicerol, com concentração mássica de glicerol de 30-60% e em torno de 10% de água ^{25,28}. Esta corrente de subprodutos deve ser tratada afim da recuperação do glicerol e a correta disposição dos resíduos gerados.

Convencionalmente, o processo de tratamento da corrente rica em glicerol consiste em 3 etapas: na primeira etapa é feita a remoção de componentes não-voláteis, como restos de catalisadores, sólidos dissolvidos e sais orgânicos, por diferentes operações unitárias, como filtração, passagem por resinas de troca iônica e adsorção em carvão ativado, sendo feita ainda a neutralização das espécies presentes no meio. Passando para a segunda etapa, os principais componentes voláteis (ácidos orgânicos, ésteres e alcoóis) são removidos por evaporação. A corrente de material obtida na segunda etapa de tratamento é constituída principalmente de glicerol (>80%) e água²⁰.

A purificação da corrente de glicerol obtida na segunda etapa é feita por processo de destilação, sendo altamente custosa do ponto de vista energético, visto que o glicerol apresenta elevada miscibilidade com a água, alto ponto de ebulição (290°C, 1 atm) e alta viscosidade²⁹. Além disto, estudos indicam que acima de 200°C, podem ocorrer reações paralelas de polimerização do glicerol. Assim, a alternativa mais utilizada para purificar o glicerol (pureza final desejada >99,5%) é a destilação à vácuo, que possibilita a utilização de temperaturas reduzidas (120-180°C)^{20, 30}.

Dado o alto custo do processo de purificação, existe um busca permanente de processos alternativos que sejam capazes de atingir a pureza final necessária. Dentre estes processos, a utilização de processos de separação por membranas vem ganhando destaque, com particular utilização de processos de ultra e nano filtração e osmose inversa²².

2.2 Processos de separação por membranas

Uma membrana pode ser definida como “um barreira seletiva entre dois meios, capaz de diferenciar os componentes entre os meios de acordo com interações físicas ou físico-químicas das espécies presentes com a membrana”³¹. Já os processos de separação por membranas (PSM's) são uma classe de operações unitárias que utiliza membranas para promover a separação de misturas multicomponentes. Nestes processos a corrente de alimentação é dividida em uma corrente de permeado (material que atravessa a membrana) e uma corrente de material retido, podendo este retornar (ou não) para a alimentação.

O tipo de interação existente entre os componentes da mistura com a membrana é um fator importante para a escolha do processo a ser utilizado. Na Tabela 1, estão sumarizadas alguns PSM's de acordo com a principal propriedade envolvida na processo:

Tabela 1 – Principais PSM's de acordo com a propriedade responsável pela separação

Propriedade física/físico-química	PSM's
Diferença de tamanho	Microfiltração Ultrafiltração Nanofiltração Diálise
Pressão de vapor	Destilação osmótica
Afinidade química	Osiose direta Osiose inversa Permeação gasosa

	Pervaporação
Densidade de carga	Eletrodiálise

Dentre as principais vantagens da utilização de processos de separação por membranas, podem ser destacados³¹:

- Possibilidade utilização de processos contínuos;
- Consumo energético baixo;
- Possibilidade de combinar os processos com outras operações unitárias;
- Condições de operação amenas;
- Facilidade de *scale up*;
- Sistemas compactos;

Já entre possíveis desvantagens encontradas em PSM's em geral, podem ser ressaltadas a existência de fenômenos que reduzem drasticamente o desempenho da membrana, tais como entupimento dos poros (*fouling*) e polarização por concentração/temperatura, o baixo fluxo obtido, além do desempenho do processo como um todo ser fortemente influenciada por condições de processo como concentração das espécies, temperatura e pressão do sistema, além de fatores inerentes à membrana selecionada como baixa vida útil e baixa resistência mecânica.

Em relação à geometria da membrana, pode-se encontrar exemplos de disposições planas e cilíndricas. As membranas planas são formadas pela intercalação de camadas de membranas (placa e quadro ou enroladas no formado espiral) e transporte de massa ocorrendo perpendicularmente à superfície da membrana, enquanto na geometria cilíndrica o escoamento ocorre no interior de um cilindro (membranas de fibras ocas, capilares ou tubulares, de acordo com o

diâmetro do cilindro), com o transporte de massa através da parede e paralelo à vazão de alimentação³¹.

Quanto à composição, as membranas podem ser feitas de materiais metálicos, cerâmicos e poliméricos, além de existirem inúmeras membranas compósitas, feitas de combinações de diferentes materiais, visando melhorar o desempenho para aplicações específicas.

Tão importante quanto a escolha do material, a morfologia da membrana tem vital relevância na escolha do processo a ser aplicado. Usualmente, as membranas são classificadas em porosas ou densas. Esta classificação leva em conta principalmente qual o mecanismo responsável pela separação das espécies.

Membranas são classificadas como porosas caso a separação ocorra principalmente em função da diferença de tamanho relativa das partículas em reação aos poros da membrana. Por outro lado, caso a separação ocorra em função da afinidade termodinâmica das espécies presentes com o material da membrana, a membrana é dita densa³¹.

Como as membranas densas são caracterizadas por baixos fluxos de permeado (e altas seletividades), na prática as membranas utilizadas são ditas assimétricas, isto é, são combinações entre uma estrutura porosa (caracterizada por fluxos de permeado elevados) e uma estrutura densa (chamada de camada seletiva, ou pele), responsável pela seletividade da membrana.

2.2.1 Técnicas de obtenção de membranas poliméricas

Existem variadas técnicas de obtenção de membranas. Para feitas de material polimérico, os métodos de fabricação baseiam-se no método de inversão de fases. Este método baseia-se na transformação controlada de um polímero fundido (ou solução polimérica homogênea) em um sólido através da manipulação de fatores termodinâmicos do meio, visando estimular a formação de duas fases (uma rica em solvente e outra rica em polímero) e posterior precipitação da membrana.

De acordo com a variável termodinâmica manipulada, diferentes mecanismos de formação de membranas por inversão de fase são definidos (dados aos processos de transferência de calor e massa que ocorrem durante a formação da membrana serem complexos, mais de um mecanismo pode estar envolvido)³¹:

- Precipitação por evaporação do solvente: Também conhecida por *casting*, consiste na evaporação controlada do solvente. A membrana precipita devido ao aumento da concentração do polímero na solução.
- Precipitação por contato com vapores: A solução polimérica é posta em contato com atmosfera contendo vapor de substâncias com o qual o polímero tenha baixa afinidade (também chamada de não-solvente), mas seu solvente seja miscível. Desta forma, ocorre a difusão do não-solvente da fase vapor para a solução polimérica (e no sentido contrário, ocorre a transferência de massa do solvente para fase vapor), diminuindo o poder de diluição da mistura e induzindo conseqüente precipitação da membrana.
- Precipitação por evaporação controlada: Neste tipo de técnica, o polímero é solubilizado em uma mistura de solvente e não-solvente. Caso a volatilidade do solvente seja superior à do não-solvente, ocorre a modificação na concentração do meio e o polímero acaba por precipitar devido à fuga de solvente e conseqüente aumento da concentração de não-solvente no meio.
- Precipitação térmica: O processo de dessolubilização ocorre devido ao resfriamento da solução polimérica, mantendo a razão solvente/polímero constante.
- Precipitação por imersão: A solução polimérica é imersa em um banho contendo o não-solvente, ocorrendo precipitação da membrana devido à troca de massa entre o solvente e o não solvente.

Tão importante quanto a variação da propriedade termodinâmica (isto é, os valores finais e iniciais das concentrações de solvente/não-solvente e temperatura), a taxa temporal de variação da propriedade influencia fortemente a membrana formada. De maneira geral, dado que os fluxos de solvente/não-solvente e taxa de

resfriamento são proporcionais aos gradientes de concentração e temperatura no meio (processos majoritariamente difusivos), quanto maior o gradiente existente entre a solução polimérica e o meio externo, maior será a taxa de transferência de calor ou massa, resultado em estruturas porosas. Da mesma maneira, para a obtenção de estruturas densas, utiliza-se condições apropriadas de modo que o processo de transferência entre as fases ocorra lentamente.

Assim, para processos de obtenção de membranas densas por *casting* as condições preferências são temperaturas distantes do ponto de ebulição do solvente e uso de atmosferas de composição próxima ao ponto de saturação do vapor de solvente, visando retardar ao máximo o processo de formação da membrana.

2.2.2 Pervaporação

A pervaporação é um processo de separação por membranas (PSM) que utiliza membranas densas visando a separação de misturas líquidas. Esta técnica, cujo nome é derivado da junção dos termos "permeação" com "evaporação", foi inicialmente descrita por KOBER, em 1917, através da observação do fenômeno de permeação de líquidos através de recipientes de diálise em contato com o ar, bem como as formas de aumentar a taxa desta permeação. Inicialmente, a técnica recebeu pouca atenção, conforme pode ser visto na Figura 4.

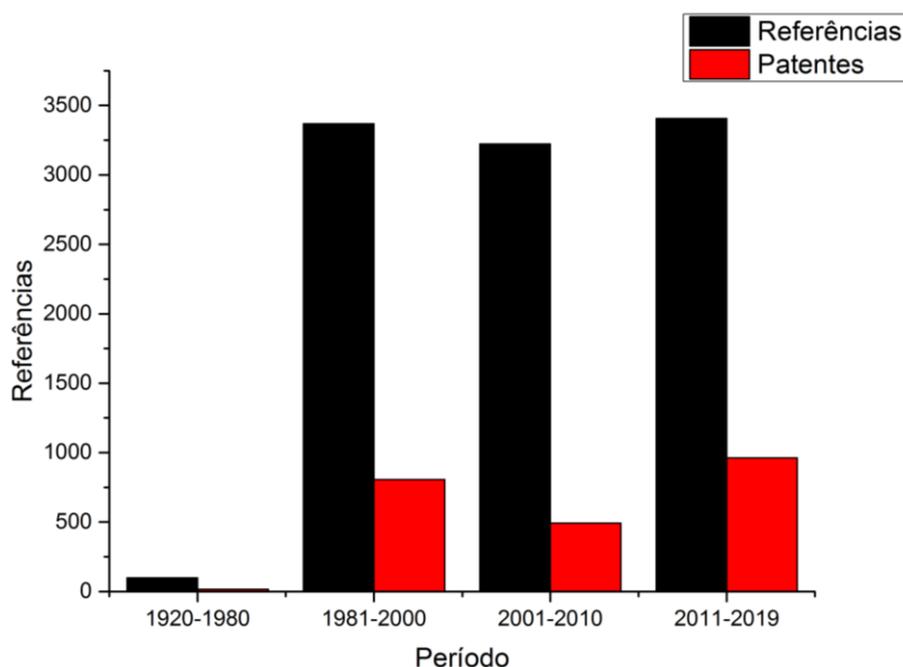


Figura 4 – Evolução do número de referências e patentes relacionadas com pervaporação, obtido via consulta na base de dados *Scifinder* (palavra-chave: *pervaporation*).

A partir da década de 1980, a pervaporação passou a despertar maior interesse na comunidade científica devido à associação de fatores geopolíticos e tecnológicos. Do ponto de vista tecnológico, houve o aprimoramento dos métodos existentes e o surgimento de melhores técnicas de produção de membranas densas em escala industrial. Além disto, a crise energética dos anos 70 motivou a busca de técnicas de separação de misturas alternativas ao tradicional processo de destilação, visando obter menor consumo energético e maior eficiência de separação. Neste contexto, a pervaporação apareceu como uma alternativa promissora, visto que utiliza menor carga térmica em relação à destilação e apresenta menor complexidade operacional.

Neste período, começam a surgir plantas química híbridas, utilizando o processo de pervaporação acoplado aos sistemas de destilação, visando principalmente a desidratação de etanol para uso como combustível. Em 1984, é instalada a primeira refinaria de etanol brasileira utilizando sistema de pervaporação, no interior de São Paulo. Especialmente no Brasil, graças ao Programa Nacional de Álcool (Proálcool),

houve o estímulo governamental para a produção de carros movidos a álcool, fazendo a demanda por álcool anidro disparar.

Ainda hoje, a desidratação de solventes é uma das aplicações recorrentes da pervaporação. Esta preferência se dá devido à técnica conseguir separar misturas com comportamento não-ideal, especialmente aquelas onde há formação de azeótropos. A capacidade da pervaporação de separar misturas com largos desvios da idealidade ou até mesmo azeotropia é devido a características inerentes ao processo.

Na pervaporação, a mistura líquida é posta em contato com a camada seletiva da membrana, ocorrendo inicialmente a adsorção de componentes na interface solução - membrana e posterior difusão na matriz do material, percorrendo toda a estrutura da membrana. Assim, a taxa de separação é controlada principalmente pela diferença de atividade química entre ambos os lados da membrana e também pela afinidade dos componentes da mistura pelo material da membrana. Ao contrário de outros PSM's, a pervaporação se destaca pela ocorrência de mudança de fase entre o lado da alimentação e o lado do permeado. Esta situação é criada devido a utilização de vácuo, fluxo de gás inerte ou formação de elevados gradientes de temperaturas.

Dado que o fluxo mássico através de membranas densas é usualmente muito inferior comparados àquele obtido por membranas porosas, o processo de pervaporação é especialmente eficiente na separação de soluções diluídas. Neste tipo de separação, o componente com maior afinidade pela membrana está presente em menor quantidade na mistura e a separação ocorre devido à diferença de afinidade do material da membrana pelos componentes da mistura, não sendo necessário passar por intervalos largos de concentração das espécies até chegar na pureza desejada.

2.2.3 Modelagem matemática do processo de pervaporação

O transporte de massa através da membrana de pervaporação é usualmente descrito em termos de mecanismo de sorção-difusão. Neste mecanismo, assume-se a ocorrência de três processos ocorrendo em sequência: sorção dos componentes na superfície da membrana, difusão através da membrana e posterior dessorção no lado do permeado (Figura 5).

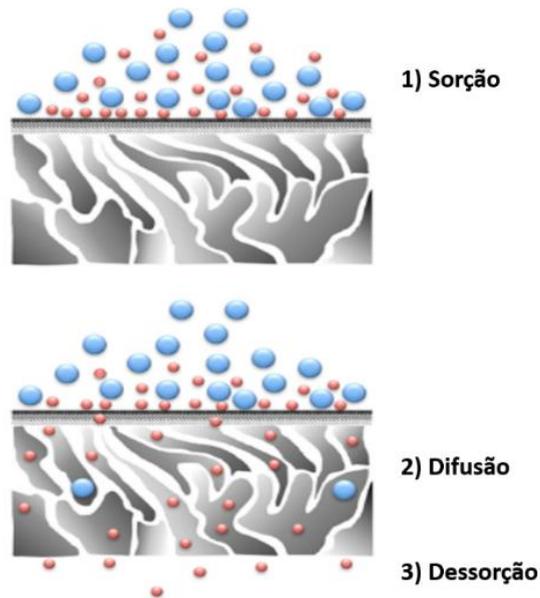


Figura 5 - Etapas do modelo de solução-difusão. Adaptado de ³³

Na etapa de sorção, assume-se que a superfície da membrana está em equilíbrio termodinâmico na interface solução/membrana. Assim, a concentração molar de cada espécie i no interior da membrana (C^m) pode ser relacionada com sua respectiva concentração molar na solução (C^s) em termos de um fator de partição (K_i):

$$\frac{C^m_i}{C^s_i} = K_i^s$$

Analogamente, a concentração do lado do permeado na interface membrana/permeado (C^p) também pode ser descrita por um fator de partição:

$$\frac{C^m_i}{C^p_i} = K_i^p$$

Assumindo que a difusão pelo interior da membrana é a etapa limitante do processo, sendo descrita pela primeira lei de Fick (sendo J_i o fluxo molar do componente i através da membrana, D_i o coeficiente de difusão do componente i no interior da membrana e x a posição no interior da membrana, medida a partir da superfície):

$$J_i = -D_i \frac{dC^m_i}{dx}$$

Assumindo que o coeficiente D_i não depende da concentração das outras $i-1$ espécies presentes na solução e nem da concentração do componente i no interior da membrana, pode-se separar as variáveis:

$$J_i dx = -D_i dC^m_i$$

Integrando a equação dentro da membrana de espessura e , e expressando as concentrações em termos dos fatores de partição $K_i^s e K_i^p$:

$$J_i \int_{x=0}^{x=e} dx = -D_i \int_{K_i^s C_i^s}^{K_i^p C_i^p} dC_i^m$$

Simplificando e rearranjando os termos, obtém-se a equação do mecanismo de solução-difusão:

$$J_i = \frac{D_i}{e} (K_i^s C_i^s - K_i^p C_i^p)$$

Devido à não idealidade do sistema solução + membrana, os termos de concentração são substituídos pelas atividades químicas (a_i) dos componentes na solução:

$$J_i = \frac{D_i}{e} (K_i^s a_i^s - K_i^p a_i^p)$$

Devido a presença de condições vácuo do lado do permeado, assume-se comportamento de gás ideal pelos componentes do lado do permeado, sendo suas atividades aproximadas pelas respectivas pressões parciais. Ainda, como os fluxos através da membrana são usualmente baixos, as pressões parciais do lado do permeado podem ser desprezadas. Por outro lado, a fugacidade dos componentes do lado da solução pode ser expressa em termos de um coeficiente de atividade adimensional (γ_i) e sua concentração molar na mistura (C_i):

$$a_i^s = \gamma_i C_i$$

Ainda, a permeabilidade P_i de um composto é definida como:

$$P_i = D_i K_i$$

Por fim, a forma final do modelo de solução-difusão para a pervaporação é deduzida:

$$J_i = \frac{D_i}{e} (K_i^s a_i^s) = \frac{P_i}{e} (\gamma_i C_i)$$

Em casos onde a espessura da camada seletiva da membrana é de difícil estimativa, como membranas assimétricas e suportadas, é de maior simplicidade reportar o valor de permeância ($\frac{P_i}{e}$).

O fator de separação ideal (α_i^l) é definido como a razão entre as permeabilidades (ou permeâncias) de diferentes substâncias em relação a uma membrana, e serve de medida da capacidade da membrana de separar tais substâncias, podendo ser encarada como a

associação entre a afinidade da superfície da membrana em relação aos solutos (sorção preferencial, $(\alpha_{j_K}^i)$) e a tendência destes solutos se dissolverem no interior da membrana (difusão preferencial, $\alpha_{j_D}^i$):

$$(\alpha_j^i) = \alpha_{j_K}^i \alpha_{j_D}^i = \frac{P_i}{e} / \frac{P_j}{e}$$

Em muitos casos, utiliza-se o fator de separação de real (α^{real}), definido como uma razão entre os teores (x_i) das espécies na solução de alimentação e no permeado:

$$(\alpha^{real}) = \frac{(\frac{x_i}{x_j})_{permeado}}{(\frac{x_i}{x_j})_{alimentação}}$$

Ainda, as dependências com a temperatura da permeabilidade, coeficiente de difusão e fator de partição são expressas como equação tipo Arrhenius para vários sistemas:

$$P_i = D_i K_i = D_{0i} e^{-\frac{E_{D_i}}{RT}} K_{0i} e^{-\frac{E_{K_i}}{RT}} = E_{P_0} e^{-\frac{E_{P_i}}{RT}}$$

Desta forma, a dependência do fluxo de permeado com a temperatura pode ser expressa:

$$J_i = \frac{P_i}{e} (\gamma_i C_i) = \frac{P_0 e^{-\frac{E_{P_i}}{RT}}}{e} \gamma_{i(T,C_i)} C_i$$

O coeficiente de atividade depende tanto da composição da mistura como temperatura e deve ser estimado utilizando uma equação termodinâmica de estado apropriada. Porém, em muitos casos, ele pode ser assumido como constante em um determinado intervalos de temperaturas. Assim, ao se fixar a composição do sistema e medindo-se o fluxo de permeado em um faixa de temperaturas, a energia de ativação do processo de pervaporação pode ser determinada através da linearização da equação de fluxo do permeado:

$$\ln J_i = \frac{-E_{P_i}}{RT} + \ln \frac{P_0 \gamma_i C_i}{e}$$

Esta energia de ativação está associada com a influência da temperatura no processo de pervaporação, sendo relacionada com o fenômeno de polarização por temperatura, característico da pervaporação. Isto ocorre devido ao processo de vaporização através da membrana ser endotérmico e necessitar retirar entalpia da solução a fim que o componente possa mudar de fase. Desta forma, a superfície da membrana está sempre a uma temperatura menor em relação a solução. Esta diferença de temperatura pode ser minimizada através da utilização de sistemas de elevada capacidade de troca térmica ou aquecimento direto da membrana com resistências elétricas, por exemplo.

O modelo simplificado de solução difusão descreve bem uma boa quantidade de sistemas de separação por membranas densas, porém começa a ter severos desvios em casos onde a afinidade da membrana for muito elevada por determinado componente ou se o composto de maior afinidade estiver em demasiada quantidade. Nestes casos, pode ocorrer os fenômenos de inchamento da estrutura polimérica e plastificação das cadeias poliméricas, fazendo que a primeira lei de Fick seja insuficiente para descrever a transferência de massa (em casos extremos, o inchamento pode acarretar em dano à estrutura da membrana, por deformação irreversível dos poros ou dissolução da estrutura polimérica). Assim, foram propostas na literatura várias modificações para a equação básica do modelo de sorção difusão.

O modelo do volume livre é uma das modificações propostas para tentar melhor explicar os dados experimentais de difusão multicomponente em sistemas poliméricos. Neste modelo, assume-se que a plastificação e inchamento da estrutura polimérica são responsáveis pelo aumento do volume livre entre as cadeias, devido a uma diminuição das interações entre as mesmas e resultando em maior volume disponível para a permeação.

Macroscopicamente, este aumento de volume disponível para permeação resulta em maiores coeficientes de difusão, maiores taxas de permeação e diminuição da seletividade efetiva da membrana. Nestes casos, muito autores sugerem a modificação da expressão de coeficiente de difusão visando incorporar uma relação de interdependência mútua entre as difusões de cada componente através da inserção de parâmetros de interação entre os componentes (a e b):

$$D_i = D_{i_0} e^{(a_{ii} C_i + b_{ij} C_j)}$$

$$D_j = D_{j_0} e^{(a_{jj} C_j + b_{ji} C_i)}$$

Outra característica típica do processo de pervaporação é a existência de um conflito entre seletividade da membrana e o fluxo de permeado através dela. Normalmente, membranas altamente seletivas acarretam em baixos fluxos de permeados (e vice-versa). Assim, há a necessidade de estudar as condições ótimas (temperatura de operação e concentração de alimentação) de trabalho, visando obter o melhor rendimento possível para determinada aplicação.

Como meio de comparar diferentes membranas/condições de operação, muitas vezes é utilizado o PSI (*Pressure Separation Index*) como forma de quantificar o desempenho de uma membrana:

$$PSI = J_{total} (\alpha^{real} - 1)$$

2.2.4 Parâmetros importantes para o processo de pervaporação

Dentre os fatores que influenciam o processo de pervaporação como um todo, pode-se destacar principalmente as condições da alimentação (concentração das espécies presentes e temperatura de operação) e as características inerentes ao polímero utilizado.

Dado que o processo de separação ocorre devido a interação dos componentes da mistura com o polímero, existem diversas características do polímero que influenciam esta interação, tais o tamanho da cadeia polimérica, a reticulação, o grau de cristalinidade, natureza dos grupos funcionais presentes e a temperatura de transição vítrea (T_g)³¹:

- Massa molar do polímero: dado que as cadeias poliméricas não se encontram perfeitamente alinhadas e sim emaranhadas de forma randômica, o aumento da cadeia tem como efeito típico o aumento da rigidez do polímero devido ao maior número de pontos de interação entre as cadeias. Nos processos de transferência de massa, esta maior rigidez da cadeia se traduz em diminuição do fluxo de permeado, devido ao menor espaçamento entre as cadeias. Em alguns casos, o aumento da massa molar resulta em maior seletividade.

- Reticulação do polímero: A reticulação (formação de ligações cruzadas entre diferentes cadeias poliméricas) tem como efeito global o aumento da massa molar do polímero tendo efeito semelhante àquele. Pode-se destacar porém, que enquanto o aumento da massa molar de polímeros de cadeia linear possa resultar em aumento de seletividade, o aumento do grau de reticulação normalmente atrapalha tanto o fluxo de permeado como a seletividade, devido ao fato de prejudicar a capacidade do polímero interagir com as espécies presentes no meio.
- Grau de cristalinidade: A presença de grupos fortemente polares na cadeia polimérica induz a formação de regularidades na distribuição geral das cadeias (cristalinidade). A cristalinidade influencia fortemente tanto nas propriedades mecânicas como a difusividade através da membrana. De maneira geral, polímeros com alto grau de cristalinidade são mais seletivos, devido ao fato que o para que ocorra a difusão o permeante deve ser capaz de interagir com o polímero, afim de romper as fortes interações intermoleculares entre as cadeias.
- Temperatura de transição vítrea: A natureza dos grupos presentes na cadeia polimérica também influencia o estado de conformação das cadeias poliméricas. A temperatura de transição vítrea é uma medida da transição entre o estado vítreo e o estado elastomérico. No estado vítreo, as cadeias têm menor liberdade de movimentação, não apresentando liberdade de giro entre os segmentos da cadeia, devido à barreira energética imposta pelas interações intermoleculares. Já no estado elastomérico, os segmentos do polímero apresentam rotação desimpedida, resultado em grande aumento do volume livre do polímero. Este aumento de volume livre resulta na elevação do fluxo de permeado.

Uma diferença do processo de pervaporação em relação a outros PSM's é a ausência do fenômeno de polarização por concentração (formação de uma camada rica na espécie retida na superfície da membrana), responsável pela diminuição da seletividade da membrana e diminuição do fluxo de permeado devido ao *fouling*. Ocorre, porém, o

fenômeno similar de polarização por temperatura (devido à transição de fase que existe no permeado, energia deve ser fornecida para suprir a entalpia de vaporização), que se traduz em uma queda na temperatura entre os dois lados da membrana. Visando minimizar este fenômeno, utiliza-se fluxos turbulentos do lado da alimentação e sistema de troca de calor afim de manter condições de trabalho isotérmicas.

Ainda, o aumento da temperatura normalmente resulta em aumento do fluxo total de permeado, com diminuição de seletividade da membrana. Isto pode ser explicado pelo modelo do volume livre, dado que o aumento da temperatura é responsável por aumentar a distância entre as cadeias poliméricas, resultando em maior difusão para todas as espécies.

Em relação às condições de concentração da alimentação, verifica-se que quando o componente pelo qual a membrana apresenta maior afinidade está em elevado teor, ocorre o fenômeno de inchamento dos poros, derivado da saturação das cadeias poliméricas pelas moléculas do permeado. Esta saturação resulta em maior afastamento das cadeias, o que prejudica a seletividade da membrana. Para prevenir este fenômeno, deve-se ajustar as condições do processo para que o componente a ser permeado esteja em baixos teores.

2.2.5 Tratamento de glicerol por pervaporação

A consulta à literatura disponível mostra a existência de poucos trabalhos envolvendo a pervaporação a separação de misturas aquosas de glicerol (Tabela 2).

Entre as similaridades encontradas pelos trabalhos destacam-se:

- As temperaturas encontram-se na faixa de 30 – 70°C. Este intervalo pode ser considerado mais brando se comparada as temperaturas utilizadas no processo de destilação sob vácuo do glicerol (T: 125- 160°C)²²;
- Os fluxos de permeado são baixos, característica inerente a processos que utilizam membranas densas;

- A utilização de polímeros com grupos polares na cadeia resulta em membranas altamente seletivas para água.

Tabela 2 - Dados disponíveis na literatura sobre pervaporação de misturas glicerol-água.

Subscritos: w : relativo à água, t referente ao total.

Camada Seletiva	Condições de processo	Resultados Principais	Referência
Nafion™ (NA) Tri acetato de celulose (AC) Poli imida (PI) Policloroeteno (PVC) Polietersulfona (PES)	T: 30 - 70°C C _w : 0 - 100% (m/m)	Hidrofilicidade: PES > PI > NA > AC > PVC J _w ≤ 2 kg m ⁻² h ⁻¹ α _w ≤ 6500 PSI ≤ 5 kg m ⁻² h ⁻¹	³⁴
Celofane	T: 36,5 - 50°C C _w : 20-50% (m/m)	J _w ≤ 0,01 kg m ⁻² h ⁻¹	³⁵
Poli(acrilonitrila-co-ácido metacrílico) (PANMAC) Poli(acrilonitrila-co-hidróxi-etil metacrilato) (PANHEMA) Poli (vinil álcool) (PVA - GFT 1001™) Poli (vinil álcool) /anidrido maleico (PVAManh)	T: 30-70°C C _w :0-40%(m/m)	J _w : PVAManh > PVAGFT > PANHEMA ≈ PANMAC J _w : 0,02 - 0,15 kg m ⁻² h ⁻¹ α _w : 1000 - 50000 PSI: 100 -800 kg m ⁻² h ⁻¹	³⁶
Celulose	T: 35°C C _w : 60%(m/m)	J _t : 0,1 - 0,3 kg m ⁻² h ⁻¹ α _w : 186 PSI: 17 kg m ⁻² h ⁻¹	³⁷
Celulose/zeólita 13X/zeólita 4a	T: 30°C C _w : 10%(m/m)	J _t =0,05 - 0,2 kg m ⁻² h ⁻¹ α _w : 400- 1600	³⁸
Poli (éter-bloco - amida) (PEBAX - 2533™)	T: 32°C C _w : 10-30%(m/m)	J _w <0,075 kg m ⁻² h ⁻¹	³⁹

Polidimetilsiloxano (PDMS) Sílica orgânica-inorgânica (HybSi)	T: 25-160°C P: 0-2 bar C _w : 10% (m/m)	$J_w = 13 \text{ kg m}^{-2}\text{h}^{-1}$	⁴⁰
--	---	---	---------------

2.3 Modificação superficial de membranas

Dado que processos envolvendo membranas em geral se baseiam tanto em interações com a superfície do material (sorção preferencial) tanto com a estrutura do material (permeação/difusão preferencial), a modificação superficial surge como uma alternativa interessante para a modificação do desempenho da membrana sem comprometer as propriedades estruturais. De fato, as técnicas de modificações superficiais são capazes tanto de introduzir novas propriedades como também melhorar características superficiais já existentes.

Diversas técnicas de modificação superficiais já foram testadas no campo das membranas, cabendo destacar tratamento químico, tratamento com plasma e modificações induzidas por radiação eletromagnéticas.

2.3.1 Tratamento Superficial por via Química

Também conhecida por tratamento por via úmida, esta classe de tratamentos utiliza a imersão em sistemas líquidos/solventes químicos para inserir novas espécies químicas na superfície do polímero. A grande vantagem destes métodos é a simplicidade experimental, dado que o sistema líquido contendo os reagentes penetra nos poros e defeitos do material, podendo também modificar características do interior do material. Porém, os sistemas por via úmida demandam maior volume de espécies reativas, além de posterior etapa de purificação pós tratamento, afim de eliminar resquícios da mistura reacional/solventes químicos.

Dentre as alternativas estudadas para modificações de membranas de pervaporação por via química, algumas estratégias diferentes de reação podem ser citadas:

- O tratamento com diversos ácidos (ácidos acético, fórmico, fosfórico, clorídrico) e fenol de membranas de poliamida se mostrou como sendo eficaz para melhorar a recuperação de isopropanol a partir de soluções

aquosas⁴¹. Neste estudo, os autores discutem a influência de fatores como concentração dos agentes modificantes e tempo de processamento no desempenho da membrana em termos de efeito sobre a estrutura polimérica.

- Membranas de quitosana foram modificadas com p-carboxibenzaldeído em meio ácido⁴². Este tratamento permitiu a inserção de grupos fortemente polares na superfície da membrana, além de melhorar a afinidade da quitosana com poli (vinil álcool) e nano partículas de sílica, permitindo a formação de blendas. As membranas resultantes mostraram excelente desempenho para remoção de água do sistema etanol/água por pervaporação.
- A sulfonação de membranas a base de poli imida fluorada com ácido cloro sulfônico permitiu a obtenção de altos fluxo de permeação ($>5\text{kgm}^{-2}\text{h}^{-1}$) e elevada seletividade para água (>100) na desidratação de etanol por pervaporação⁴³. O processo de inserção de grupos sulfônicos ainda melhorou a interação da superfície da membrana com recobrimentos de Polidimetilsiloxano e sílica inorgânica.
- Nano partículas de Fe_3O_4 foram inseridas na superfície de membranas de poliacrilonitrila/alginato de sódio de sódio através de da utilização de tratamento com ácido acrílico⁴⁴. À camada seletiva contendo as nano partículas foi atribuída a melhoria do desempenho na desidratação de etanol por pervaporação.

2.3.2 *Tratamento Superficial de Polímeros por Plasma*

A modificação de membranas poliméricas por plasma é amplamente utilizada, inclusive em escala industrial, dado que permite a inserção de grande número de novas funcionalidades na superfície de forma homogênea.

De forma resumida, um plasma surge quando uma mistura gasosa é excitada na presença de campos eletromagnéticos fortes. Nesta situação, ocorre a geração de novas espécies reativas devido a colisões inelásticas das moléculas dos gases com elétrons de alta energia cinética (normalmente da ordem de KeV) como elétrons livres, radicais, moléculas carregadas e moléculas neutras, além da emissão de radiação eletromagnética por processos de decaimento eletrônico. Dada a alta reatividade do sistema, as espécies

geradas colidem com a superfície do material, inserindo novos grupamentos químicos, podendo também modificar a estrutura física superficial do material.

Tipicamente, processos que utilizam plasma envolvendo controle delicado das condições de processo, como fluxo, pressão e composição da mistura gasosa, tensão de excitação, tornando o processo de custosa implementação, fazendo-se necessária manutenção periódica.

Na literatura podem ser encontrados diversos estudos mostrando que tratamento por plasma pode melhorar as características de separação no processo de pervaporação:

- A separação de misturas benzeno/cicloexano por pervaporação, utilizando metacrilato de glicidila como monômero na fase gasosa e membrana de polietileno de alta densidade⁴⁵. Os autores afirmam que a o tratamento superficial, além de melhorar o fluxo de permeado e a seletividade da membrana, aumentou a estabilidade da camada seletiva.
- O tratamento de membranas de poliamida-12 por plasma contendo CF_4 e H_2 resultou em diminuição da permeabilidade de moléculas de água⁴⁶. A análise por XPS mostrou que o tratamento por plasma foi responsável pela inserção de compostos fluorados na superfície, enquanto imagens obtidas por microscopia de força atômica mostraram aumento da rugosidade da superfície dependente do tempo de tratamento.
- A inserção diferentes grupamentos hidrofílicos (peróxidos orgânicos, hidróxi-etilmetacrilato, ácidos acrílico e metacrílico) em membranas de ultrafiltração de poliacrilonitrila foi estudada e conclui-se que este grupos são responsáveis pela melhoria na performance das membranas em processos de separação de proteínas⁴⁷.
- O tratamento por plasma contendo vapor de ácido acrílico ou O_2 de membranas de poliuretano melhorou significativamente a capacidade de separar misturas de metanol em terc-metil-éter em 80%, comparado com membranas sem tratamento.⁴⁸ Os autores salientam que o processo de modificação superficial é complexo e dependente de muitos fatores, como potência de excitação do plasma, tempo de tratamento e composição dos plasma.

- A deposição por plasma de tetraetóxisilano em membranas de policarbonato resultou em melhoria na pervaporação de tetrafluorpropanol em soluções aquosas⁴⁹. O tratamento resultou no crescimento de filmes espessos à base de silanóis na superfície do material, melhorando a afinidade pela água.
- A compatibilidade de membranas de pervaporação de podimetilsiloxano/poliacrilonitrila foi melhorada após tratamento com plasma de poli(metilhidrosiloxano)⁵⁰. Os autores destacam que as duas fases da membrana se tornaram mais coesas após o tratamento da superfície de poliacrilonitrila com o plasma, havendo melhoria na performance de pervaporação de misturas metanol/tolueno.

2.3.3 *Tratamento superficial por radiação eletromagnética*

A modificação superficial de polímeros por radiação eletromagnética consiste na utilização de sistemas fotoquímicos para inserção ou alteração de grupamentos funcionais presente na cadeia. De forma resumida, os sistemas fotoquímicos obedecem a duas leis básicas: a lei de Grotthus – Draper determina que somente fótons absorvidos são capazes de iniciar um processo fotoquímico, enquanto a lei de Stark-Einstein informa que processos fotoquímicos são iniciados pela absorção de um único fóton (ainda que sejam conhecidas certas exceções para esta lei).

O espectro eletromagnético é dividido em intervalos de acordo com o comprimento de onda (Figura 6). Normalmente, considera-se como fotoquímicos os processos que utilizam a parte visível (800 a 400 nm) e ultravioleta (400 a 200nm), ainda que alguns autores incluam a região do ultravioleta de vácuo (VUV, de 200 a 40nm) como sendo iniciadora de processos de modificação química^{51,52,53}.

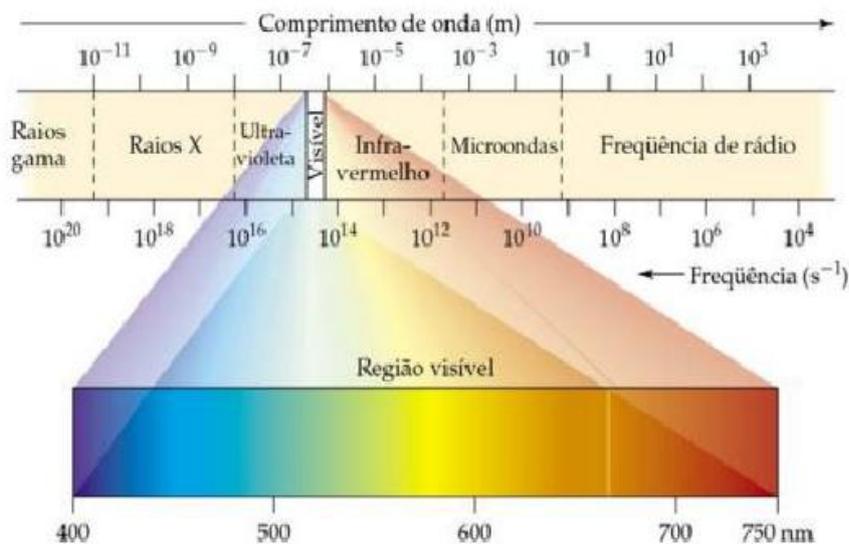


Figura 6 - Espectro eletromagnético⁵¹

O comprimento de onda (λ) da radiação está relacionado com a frequência de vibração (ν) e a velocidade da luz no vácuo (c , 300000 km/s):

$$c = \lambda\nu$$

De acordo a mecânica quântica, a luz é quantizada em energias específicas, sendo a energia de cada fóton (E) definida pela lei de Planck (h é a constante de Planck, $6,626 \times 10^{-34}$ Js):

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

Desta forma, comprimentos de onda menores acarretam em fótons de maior energia. Esta característica é de vital interesse no ramo da fotoquímica, pois as moléculas absorvem mais intensamente fótons cuja energia corresponda a diferença energética entre dois níveis eletrônicos. Ainda, radiações de comprimento de onda acima da faixa do infravermelho são incapazes de serem absorvidas pela maioria das moléculas devido à baixa energia de seus fótons. Dado que a energia inerente à região do infravermelho é na mesma ordem de grandeza dos movimentos vibracionais das moléculas, esta radiação é percebida principalmente como calor.

A região da radiação ultravioleta ainda pode ser dividida em 3 sub-regiões de acordo com critério energético: UV-A (400 – 320nm), UV-B (320 – 280nm) e UV – C (280 – 200nm). Abaixo desta região, encontram-se o ultravioleta de vácuo e raios X.

Diversas fontes de radiação eletromagnética na região do UV-visível são atualmente encontradas e da correta escolha depende a eficiência de um processo fotoquímico. Dentre as opções mais comuns podem ser destacadas:

- Lâmpadas de vapor de mercúrio de baixa pressão: Usualmente são utilizadas para fins de desinfecção, emitindo de forma discreta em torno de 254nm. O interior da lâmpada contém mercúrio gasoso misturado com gás inerte a baixas pressões ($\sim 10^{-3}$ Torr). São consideradas “lâmpadas frias”, dado que apresentam emissão desprezível na região do infravermelho;
- Lâmpadas de vapor de mercúrio de média pressão: Operam em faixas de pressão maiores (até 10^4 Torr), podendo ter picos quase discretos em diversos comprimentos de onda (254, 280, 297, 303, 313, 365nm, entre outros) e ainda apresentam alta emissão na região do infravermelho;
- Lâmpadas de alta pressão: São constituídas de misturas gasosas (Hg, Xe, Xe-Hg) em alta pressões (até 60 atm), tendo um espectro de emissão quase contínuo de alta intensidade.

Fora da região do ultravioleta, tem-se as lâmpadas de deutério (D_2) como escolha típicas para processos na região do VUV/UV - C e lâmpadas de tungstênio para processos na região da luz visível.

2.3.4 *Efeito das transições eletrônicas*

Uma das consequências da teoria quântica é a existência do comportamento partícula-onda por parte dos elétrons. Ainda, a interação deles com a radiação eletromagnética ocorre de forma quantizada: para que um elétron possa absorver um fóton, a energia deste deve corresponder a diferença energética entre dois níveis eletrônicos existente na molécula. Caso ocorra a absorção do fóton, a molécula passa para um estado excitado, e a diferença de energia entre a molécula no seu estado

Ainda, é importante ressaltar que a quantidade de fótons de uma determinada energia absorvidos depende tanto da habilidade dos grupos funcionais serem excitados como pela concentração de grupos funcionais presentes no caminho percorrido pela radiação. A lei de Lambert – Beer relaciona a quantidade de fótons absorvidos (A) com o caminho percorrido pela radiação dentro da matéria (b), a concentração de grupos funcionais capazes de absorver a radiação (c) e uma constante típica de cada grupo, chamada coeficiente de absorção ou de extinção (ξ) (I_1 e I_0 são as intensidades de radiação que emerge do material e incidente, respectivamente):

$$A = \xi bc = -\log_{10} \frac{I_1}{I_0}$$

2.3.5 Modificação fotoquímica em atmosfera reativa

A funcionalização de superfícies poliméricas por via fotoquímica se baseiam na seguinte sequência de eventos:

1. Radiação é incidida sobre a matriz polimérica;
2. Ocorre a absorção de fótons diretamente pelo material (devido a presença de grupos cromóforos) ou por algum componente presente na atmosfera;
3. Os fótons absorvidos promovem a geração de espécies radicalares altamente reativas;
4. Ocorre modificação no ambiente químico superficial à medida que as espécies formadas reagem entre si, visando dissipar o excesso de energia introduzido pela excitação fotoquímica.

A escolha da lâmpada a ser utilizada (e por consequência, do comprimento de onda a ser utilizado) tem fundamental importância no desempenho do processo de funcionalização fotoquímica. Dado que a geração de espécies reativas somente ocorre caso haja a absorção de fótons, o comprimento de onda a ser utilizado deve ser escolhido de forma a maximizar este processo.

Se a rota escolhida for excitar o material diretamente, os compostos presentes na atmosfera da reação devem ser transparentes à radiação utilizada (isto é, devem apresentar baixa absorção), do contrário a fluxo de fótons capazes de chegar à superfície do material é altamente reduzido, devido a absorção pelas espécies presentes na fase gasosa.

Por outro lado, caso seja utilizada alguma atmosfera reativa, usualmente são escolhidas lâmpadas cujo comprimento de onda seja capaz de excitar a espécie na fase gás, a fim de formar radicais que irão reagir com o material. Este tipo de procedimento é bastante conhecido em processos de *grafting* e inserção de monômeros vinílicos sobre a superfície do material.

Ainda em relação à escolha da radiação utilizada, há diferença entre a utilização radiação da região ultravioleta (UV's A, B e C) e a região do ultravioleta de vácuo (VUV). Esta diferença se origina do fato de fótons da região VUV serem altamente energéticos (6,2 eV a 200nm), tendo capacidade de fragmentar a grande maioria de ligações presentes em moléculas orgânicas. Ainda, é importante ressaltar que a radiação VUV normalmente apresenta altos coeficientes de extinção (e baixa profundidade de penetração), resulta em uma grande densidade energética tanto que ser acomodada em uma fina camada superficial. Assim, o efeito desta radiação se assemelha mais aos resultados obtidos com a utilização raios X e bombardeio de elétrons do que à fotoquímica de radiação ultravioleta convencional⁵⁴.

Em relação a membranas poliméricas, abordagem utilizada normalmente envolve a formação de radicais por excitação de moléculas na fase vapor e posterior enxertia destas sobre a estrutura do material. Os principais motivos para esta escolha são a possibilidade de maior controle reacional, visto que os radicais são gerados no gás e somente então se depositam sobre a superfície (evitando reações paralelas entre radicais formados diretamente na estrutura do polímero) e a possibilidade de utilizar radiação mais branda (minimizando reações de degradação da cadeia polimérica), desde que a par lâmpada/grupo cromóforo seja escolhido adequadamente.

O processo (Figura 9) se inicia com a absorção de um fóton pela molécula do monômero. Devido a presença de ligação insaturada e influenciada pela presença de carbonila, a absorção do ácido acrílico é intensa na região UV-C. Este fóton absorvido conduz a molécula a um estado excitado seguido da formação de uma espécie radicalar

altamente reativa, que continua o processo por um grande número de ciclos, favorecendo o crescimento da cadeia e a consequente formação de filmes fino de poli(ácido acrílico)

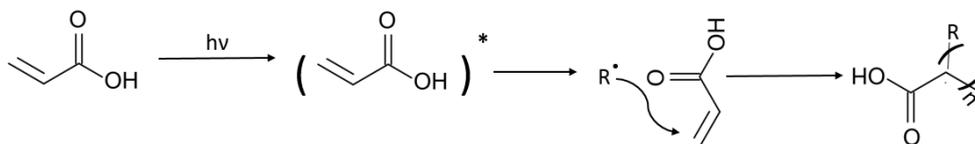


Figura 9 – Esquema geral do processo de foto polimerização do ácido acrílico.

É importante ressaltar que devido a presença do grupamento carbonila (C=O), durante o crescimento da cadeia podem ocorrer inserção das espécies radiculares na ligação insaturada mas também outras cisões também são favorecidas, conhecidas como “Norrish tipo I” e “Norrish tipo II”⁵⁵. A reação Norrish tipo I consiste na cisão do carbono- α -carbonila de poliésteres e poliácidos (Figura 10).

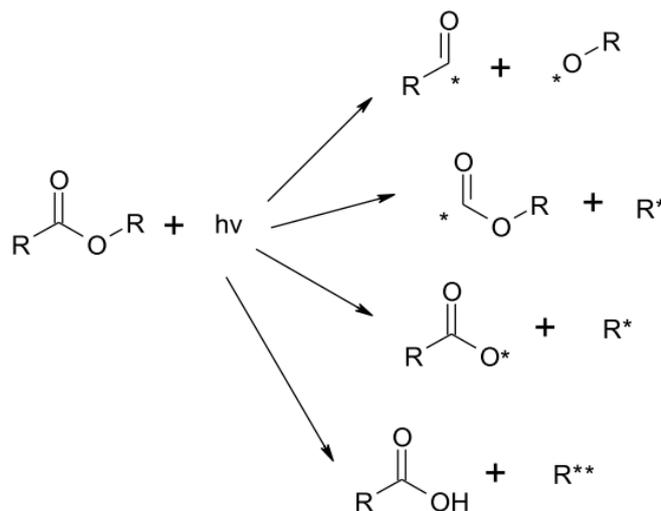


Figura 10 – Esquema geral de possíveis reações Norrish tipo I que podem ocorrer durante a foto polimerização. Adaptado de ⁵⁵.

Já a reação Norrish tipo II ocorre a partir da a abstração de hidrogênio de cadeias poliméricas vizinhas durante o processo de crescimento do polímero (Figura 11), processo este que também forma radicais a favorecendo a continuidade do processo de crescimento da cadeia, seja por inserção de novas unidades monoméricas, seja pela formação de ligações cruzadas⁵⁵.

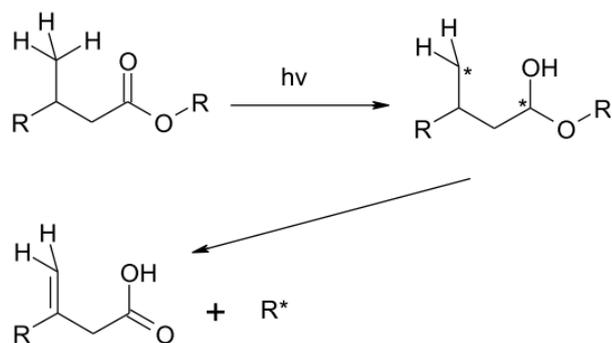


Figura 11 - Esquema geral de possíveis reações Norrish tipo II que podem ocorrer durante a foto polimerização. Adaptado de ⁵⁵

A seguir, são sumarizados alguns resultados encontrados na literatura disponível de tratamento fotoquímicos/ modificação induzida por radiação eletromagnética em membranas de pervaporação:

- A irradiação de membranas de poli(ácido acrílico)/nylon 6 com radiação gama resultou em melhoria de propriedades *cross linking* entre os dois polímeros, sem perda de propriedades de separação por pervaporação de misturas etanol/água⁵⁶. Este efeito de melhoria de *cross linking* é esperado devido à alta energia de fótons de radiação gama, capaz de promover a fotoionização da cadeia orgânica e consequente formação de espécies altamente reativas.
- Através de irradiação com lâmpada de Hg de alta pressão, membranas assimétricas de poliacrilonitrila com camada seletiva de metacrilato foram fabricadas e testadas na pervaporação de sistema metanol/terc-metil-éter e metanol/cicloexano⁵⁷. Os autores avaliam o efeito do tempo de irradiação, concentração de monômero e altura da camada formada na seletividade e fluxo de permeado. É importante notar que tempos maiores de irradiação induziram a formação de camadas mais reticuladas e espessas. O mecanismo proposto pelos autores sugere que a inicialmente ocorre a formação de uma fina camada de poli metacrilato, porém com maior tempo de irradiação essa camada é modificada superficialmente devido a excitação

da cadeia polimérica concomitante com a deposição de novas camadas, conduzindo a uma maior reticulação.

- Similarmente, camadas seletivas de poli metacrilatos foram preparada por polimerização iniciada por radiação UV (lâmpada de Hg de alta pressão)⁵⁸. Diferente do estudo anterior, a geração de radicais foi induzida através do uso de benzofenona como foto iniciador. O grau de polimerização da camada seletiva foi proporcional ao tempo de irradiação, comprovando a existência de um mecanismo fotoquímico. Após um determinado tempo de irradiação, o fluxo de permeado se torna negligenciável, devido ao crescimento demasiado da camada seletiva.
- A influência da benzofenona como foto iniciador do processo de polimerização da camada seletiva de poli metacrilatos sob suporte de poliamida foi estudada, usando benzeno/cicloexano como solução modelo⁵⁹. Neste estudo foi comprovado que a reação pode ocorrer tanto com benzofenona inserida na estrutura polimérica como dissolvida na solução polimérica.
- A utilização de componentes inorgânicos capazes de absorver radiação ultravioleta foi testada com a aplicação de nano partículas de TiO₂ em uma matriz polimérica de polieterimida/poli ácido acrílico⁶⁰, na pervaporação de solução etanol/água. Neste estudo, ainda que não haja a foto funcionalização direta da matriz polimérica, ocorre a excitação de elétrons da banda de valência para a banda de condução do semicondutor, fazendo alterar o ambiente químico de superfície. Elevados tempos de irradiação causaram provável dano à matriz polimérica.

2.3.6 *Parâmetros de superfície: ângulo de contato e energia livre de superfície*

Quando uma gota de líquido é depositada sobre uma superfície sólida, o formato de equilíbrio da gota e o ângulo formado pela interface gota/superfície dão importantes informações sobre o ambiente químico da superfície.

Quanto maior a afinidade da gota pelos componentes químicos presente na superfície, maior será sua tendência de se espalhar pela superfície do material, tomando uma forma achatada. Do contrário, caso a gota tenha baixa afinidade pela superfície do material, ela tenderá a assumir uma forma esférica devido a necessidade de minimizar a área de contato. Uma forma simples de obter essa importante informação consiste na determinação do chamado ângulo de contato, isto é, o ângulo formado pelos vetores de tensão superficial na junção das interfaces líquido-sólido, líquido-vapor e vapor-sólido (Figura 12).

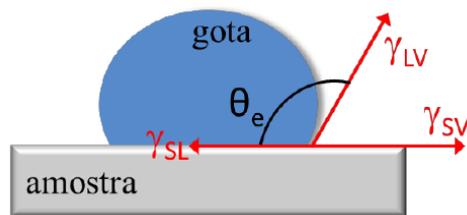


Figura 12 - Representação do ângulo formado pela gota nas 3 interfaces.

O ângulo estático (θ_e), é determinado matematicamente pela relação de Young:

$$\cos \theta_e = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}}$$

Os valores de θ_e podem variar entre dois extremos: 0° (gota completamente espalhada sobre a superfície) e 180° (a gota forma uma esfera perfeita, tendo a menor área de contato possível). Na prática, todos os líquidos apresentam ângulos entre estes extremos. Caso o líquido utilizado seja a água, existem 4 regimes definidos¹³:

- $\theta_e < 10^\circ$: superfície com alta afinidade pela água (superhidrofílica);
- $10^\circ < \theta_e < 90^\circ$: Superfície com afinidade moderada pela água (hidrofílica);
- $90^\circ < \theta_e < 150^\circ$: Superfície com baixa afinidade pela água (hidrofóbica);
- $\theta_e > 150^\circ$: Superfície com alta repelência à água (superhidrofóbica).

Apesar da simplicidade de medida, os valores de ângulo de contato são uma importante fonte de informação do ambiente químico superficial das primeiras

monocamadas. Isto se deve à existência de forças desbalanceadas, resultante de diferentes interações moleculares na superfície de qualquer material. Este desbalanço entre forças podem ser calculados a partir de medidas de ângulos de contato de dois ou mais líquidos com o material⁶¹.

Existem diversos modelos disponíveis na literatura para calcular quais as interações (e em qual grau) estão presentes. Um dos modelos mais simples, porém amplamente utilizado é o chamado método de Owens e Wentd⁶².

Neste método, a energia livre total (γ_s) presente na superfície é assumida como a contribuição de duas componentes: a componente polar (γ_p) e a componente dispersiva (γ_d):

$$\gamma_s = \gamma_p + \gamma_d$$

Na interface sólido-líquido tem-se:

$$\gamma_{SL} = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} - 2[\gamma_S^d \gamma_L^d{}^{1/2} + \gamma_S^p \gamma_L^p{}^{1/2}]$$

Combinando as equações anteriores com a equação de Young, obtém-se a seguinte relação:

$$\gamma_{SL}(1 + \cos \theta) = 2 [\gamma_S^d \gamma_L^d{}^{1/2} + \gamma_S^p \gamma_L^p{}^{1/2}]$$

Conhecendo-se que os valores tabelados de tensão superficial e componentes polar e dispersiva, pode-se, através da medida de ângulo de contato de dois líquidos diferentes com um mesmo sólido, obter-se os valores de energia livre de superfície para o sólido, bem como suas componentes polar e dispersiva.

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivos gerais

Desenvolver membranas densas de PVA modificadas superficialmente com radiação UV/VUV na presença de gases e vapores reativos e aplicar na desidratação de misturas glicerol/água por pervaporação.

3.2 Objetivos específicos

- a) Produzir membranas de PVA densas via *casting* reticuladas com ácido cítrico e maleico;
- b) Montar um sistema de pervaporação e verificar a influência da temperatura e composição de alimentação na desidratação de misturas glicerol-água;
- c) Investigar a influência da massa molar de PVA, tipo e concentração do reticulante nas membranas obtidas e o efeito no processo de pervaporação;
- d) Modificação das membranas obtidas via funcionalização superficial com radiação UV/VUV assistida com gases ou vapores reativos;
- e) Investigar a influência das modificações na permeância da membrana, fluxo de permeado, seletividade, energia livre de superfície, morfologia e composição superficial.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais e reagentes utilizados

Para a realização deste trabalho, todas as soluções foram preparadas utilizando água deionizada e os reagentes, mostrados na Tabela 3 foram utilizados sem prévia purificação.

Tabela 3 - Lista de reagentes utilizados neste trabalho

REAGENTE	PUREZA	EMPRESA
Poli (vinil álcool)24-50kDa	99%	Sigma-Aldrich
Poli (vinil álcool) 85-124kDa	99%	Sigma-Aldrich
Poli (vinil álcool) 146-186kDa	99%	Sigma-Aldrich
Ácido cítrico anidro	99,5%	Sinth
Ácido maleico	99%	Merck
Glicerol	99,7%	Dinâmica
Ácido acrílico	99%	Sigma-Aldrich
Diiodometano	99%	Sigma-Aldrich
Gás Oxigênio	99,5 %;	White Martins
Gás Nitrogênio	99,99 %	White Martins

4.2 Parâmetros físico químicos

O cálculo de densidade (necessária para ajuste de unidades de medida) das soluções glicerol-água foram feitos utilizando os valores da

Tabela 4, assumindo-se que a densidade das soluções varie linearmente com a fração mássica de cada componente e independente da temperatura no intervalo utilizado²⁹.

Tabela 4 – Valores de densidade da água e glicerol puros

	Densidade (kg/m ³) ²⁹
Água	1000
Glicerol	1260

O coeficiente de atividade (γ_i) dos componentes das misturas glicerol água foram calculados utilizando o modelo termodinâmico COSMO-SAC2 (*COnductor-like Screening MOdel*), implementado e utilizando a base de dados termodinâmicos JCOSMO.

Este modelo pertence ao grupo de modelos termodinâmicos preditivos que utilizam cálculos baseados em mecânica quântica para simular propriedades de misturas sem a necessidade de dados experimentais, já tendo sido utilizado para prever o coeficiente de atividade de sistemas glicerol-água com boa concordância com os dados experimentais^{63,64,65}

O modelo assume que o coeficiente de atividade é resultado da associação de uma contribuição residual (γ_i^{res}) e uma contribuição combinatorial (γ_i^{comb}):

$$\ln(\gamma_i) = \ln(\gamma_i^{res}) + \ln(\gamma_i^{comb})$$

A contribuição residual leva em conta interações eletrostáticas permanentes (como ligações de hidrogênio em moléculas polares), enquanto o termo combinatorial é influenciado por diferenças de tamanho, formato e volume livre das moléculas presentes na solução⁶⁶.

4.3 Preparo de filmes poliméricos/casting das membranas

Para a produção de filmes poliméricos foram utilizados dois agentes reticulantes (ácido cítrico e ácido maleico) e três tipos de PVA, com diferentes faixas de massas molares: 24-50kDa, 85-124kDa e 146-186kDa, conforme mostrado na Figura 13.

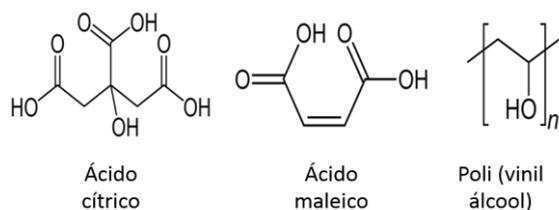


Figura 13 – Fórmula estrutural dos agentes reticulantes e polímero utilizados.

Os polímeros foram dissolvidos em água deionizada, através da agitação por 24h a 90°C, formando soluções transparentes com concentração de 10%(m/v). A seguir, foram adicionados os reticulantes previamente dissolvidos em água deionizada em diferentes concentrações mássicas em relação à massa de polímero dissolvida. Para garantir a homogênea dispersão dos reticulantes, a mistura permaneceu sob agitação em temperatura ambiente por 3h, sendo em seguida levado a banho ultrassônico por 1h a fim de eliminar eventuais bolhas.

Em seguida, foi realizado o *casting* das soluções poliméricas, que consistiu na deposição das soluções em placas de Petri revestidas com Teflon e permanência em estufa por 24h a 30°C.

Após a evaporação do solvente, a temperatura foi elevada para 140°C por 2h, afim de promover a reação de reticulação através da esterificação entre os grupamentos carboxila dos ácidos orgânicos e hidroxila presentes no polímero^{67, 16, 68}, conforme mostrado na Figura 14. Os filmes obtidos nesta etapa foram guardados em dessecador até o momento de análise.

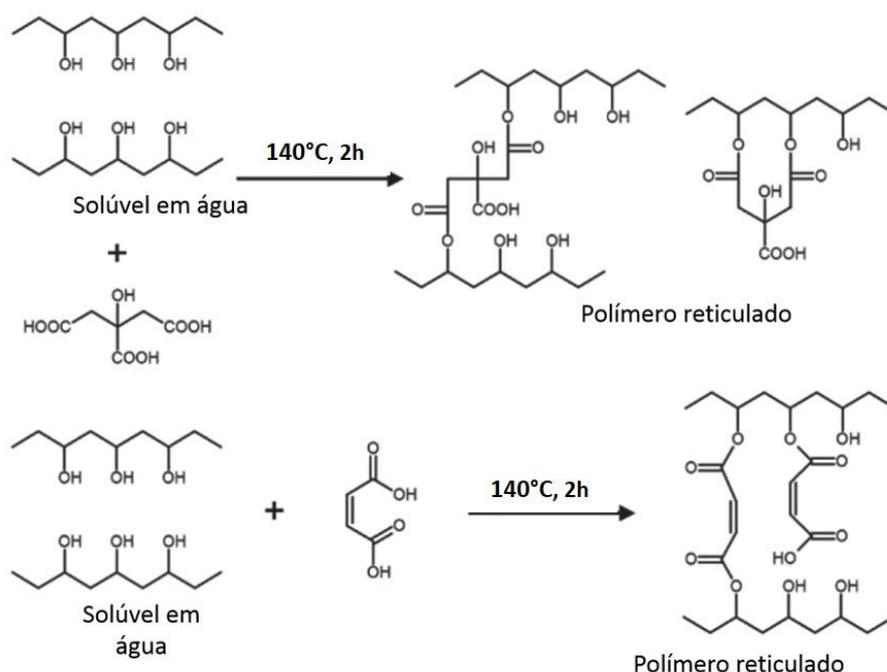


Figura 14 - Reação de reticulação entre os ácidos cítrico e maleico com o PVA. Adaptado de ⁶⁷.

Preliminarmente, foram investigadas a influência do tipo de reticulante e sua concentração nos filmes formados em relação à estabilidade em água, capacidade de sorção de água e ângulo de contato de água.

Após a escolha da melhor concentração de reticulante, as membranas foram preparadas via casting sob o suporte poroso de vidro sinterizado, com diâmetro de 3 cm.

Devido ao suporte ser altamente poroso, o processo de *casting* das membranas foi realizados em duas etapas: inicialmente 1 g da solução polimérica era depositada sob o suporte de vidro sinterizado (previamente calcinado, afim de remover contaminantes orgânicos) e mantida em estufa a 60°C por 1h. Esta etapa tinha como objetivo a formação de uma fina camada polimérica porosa na superfície do suporte, visando a formação de membranas assimétricas (temperaturas mais elevadas foram testadas, porém acarretavam na formação de bolhas na superfície do polímero devido a rápida evaporação do solvente).

Após, 0,5g da solução eram depositados sob o suporte de vidro sinterizado, permanecendo a 25°C por 18h, visando evaporar por completo o solvente e formar uma

estrutura polimérica densa na camada formada nesta etapa. Posteriormente, a membrana era levada a estufa a 140°C por 2h, visando a formar a estrutura reticulada do polímero através de reação de reticulação do ácido orgânico com as hidroxilas presentes na cadeia polimérica.

4.4 Testes de estabilidade/sorção de água

Os testes de estabilidade e sorção foram realizados simultaneamente, adaptando metodologia da literatura ¹⁵, e consistiram na adição de pedaços secos de membrana com massa conhecida (0,2g) em água deionizada, permanecendo a 90°C por 24h. A seguir, permaneceram a 50°C novamente por 24h. Após esta etapa, as membranas foram secas com papel filtro e pesada em balança analítica. Finalmente, os pedaços foram secos em estufa a 100°C por 1h e pesados novamente.

A estabilidade da membrana foi calculada em relação à diferença de massa entre os pedaços inicial e o final, conforme a equação:

$$\%Integridade = 100 * \frac{massa_{final}}{massa_{inicial}}$$

Já para a determinação da capacidade de sorção de água, foram utilizadas a massa da membrana úmida e a massa final:

$$Sorçãodeágua_{(T=50^{\circ}C)} \left(\frac{gH_2O}{gmembrana} \right) = \frac{massa_{úmida} - massa_{final}}{massa_{final}}$$

4.5 Técnicas de análises de superfície

4.5.1 Ângulo de contato de água (WCA)

Através desta técnica é possível determinar o grau de molhabilidade de uma superfície, caracterizando-a como hidrofóbica (>90°) ou hidrofílica (<90°). O WCA das amostras foi medido à temperatura ambiente usando o método da gota séssil. Uma gota (3 µl) de água deionizada fora depositada nas amostras usando uma microsseringa e a sua imagem foi fotografada. Os valores de WCA reportados são médias de, no mínimo, 6 medidas, realizadas em diferentes áreas de cada superfície.

4.5.2 Energia livre de superfície

A energia livre de superfície foi determinada utilizando as medidas de ângulo de contato de água deionizada e diiodometano, feitas à temperatura ambiente. Os parâmetros utilizados para as componentes polares e dispersivas e a tensão superficial dos dois líquidos foram os seguintes (Tabela 5):

Tabela 5 - Tensão superficial e componentes polares e dispersivas para água deionizada e diiodometano

	Fórmula química	Componente Polar (mJ/m ²)	Componente Dispersiva (mJ/m ²)	Tensão superficial (mJ/m ²)
Água	H ₂ O	51	21,5	72,5
Diiodometano	CH ₂ I ₂	0	50,8	50,8

4.5.3 Espectroscopia Vibracional no Infravermelho por Transformada de Fourier – Refletância Total Atenuada (FTIR-ATR)

Esta técnica permite a identificação de funcionalidades orgânicas presentes em uma superfície. As análises de FTIR- ATR foram realizadas utilizando um aparelho modelo Alpha-P (Bruker) com um prisma de diamante, a 45°, com resolução espectral de 4 cm⁻¹ e 24 varreduras para cada amostra dentro de intervalo de 4000 a 500 cm⁻¹.

4.5.4 Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios X (XPS)

A técnica de XPS permite a identificação da composição elementar atômica das primeiras camadas da superfície de um material. Baseia-se na exposição do material a irradiação com raios X e posterior coleta dos fotoelétrons emitidos. Através da comparação da energia cinética dos elétrons coletados com dados tabelados, é possível a identificação e quantificação atômica das espécies presentes na superfície do material. Ainda, através da deconvolução de espectro atômicos de alta resolução obtido, é possível a caracterização das ligações atômicas realizadas pelos átomos¹³.

A análises por XPS dos filmes de PVA foram realizadas em espectrômetro (Omicron) equipado com analisador hemisférico com sete canais e fonte de excitação de Al K α (1486,6 eV), passo de energia de 50 eV para os espectros de varredura (*survey*), enquanto os espectros de alta resolução foram com passo de energia de 10 eV. A calibração dos espectros foi com base do C 1s (285 eV). Os espectros foram analisado pela forma Gaussiana-Lorenziana obtido pelo software CasaXPS®⁵¹.

4.5.5 *Perfilometria ótica*

O perfil da superfície pode ser uma importante análise para exploração topográfica de um material. Essa técnica é capaz de criar imagens a partir da interferência da luz. A fim de usar sobreposição de onda para construir uma imagem usando uma única fonte de luz, um divisor de feixe pode ser usado para criar as duas ondas de interferência. Uma onda percorre um espelho de referência interno e a outra percorre a amostra. As duas ondas se recombinam e são enviadas ao detector que com ajuda do “software” gera as imagens da topografia superficial. O equipamento utilizado foi um perfilômetro óptico Contour GT-K da Bruker utilizando “software” Vision 64⁵¹.

4.6 Testes de pervaporação

Foi construído o modulo de pervaporação em vidro (Figura 15), consistindo em um sistema tipo tanque agitado com camisa térmica com saídas laterais para bombear água. O *casting* da membrana foi feito sobre um suporte mecânico feito de vidro sinterizado poroso de 3 cm de diâmetro, e encaixado em um sistema rosqueado, a fim de promover a correta vedação do sistema. No lado do permeado, é conectado um sistema de alto vácuo, a fim de permitir a dessorção dos componentes permeados e posterior captura dos vapores com N₂ líquido (conforme representação esquemática na Figura 16).

Os testes eram realizados por no mínimo 3h, visando obter quantidades suficientes de permeado para realizar a determinação da composição.



Figura 15 - Módulo de pervaporação construído. A: suporte poroso para membrana.

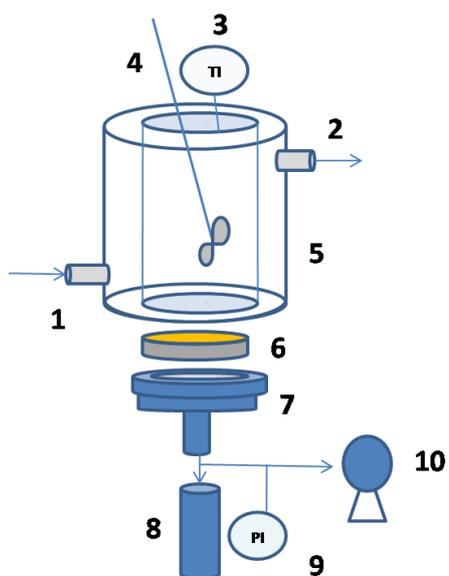


Figura 16 - Representação esquemática (fora de escala) do sistema de pervaporação montado. 1) Entrada do fluido de aquecimento; 2) Saída do fluido de aquecimento; 3) Sensor de temperatura; 4) Sistema de agitação mecânica; 5) Sistema de pervaporação encamisado; 6) Membrana suportada sobre vidro sinterizado; 7) Suporte para membrana; 8) Coletor de permeado resfriado com $N_{2(l)}$; 9) Sensor de vácuo; 10) Bomba de alto vácuo.

4.6.1 Determinação teor de água

A quantificação do teor de água na alimentação e no permeado foi feito utilizando a técnica de refratometria. Esta técnica se baseia no fenômeno de mudança de direção de um feixe de luz ao trocar de meio (Figura 17). Esta mudança de direção é devido a interação do feixe com as substâncias presentes no meio, podendo ser utilizada para quantificação de espécies presentes.

O índice de refração do meio (n) é calculado comparando os ângulos dos feixes incidente (θ_1) e refratado (θ_2), em relação à interface dos meios:

$$n = \frac{\sin \theta_1}{\sin \theta_2}$$

O refratômetro mede o desvio da luz e retorna um valor de índice de refração, comparado com um padrão previamente calibrado (usualmente utiliza-se ar =1).

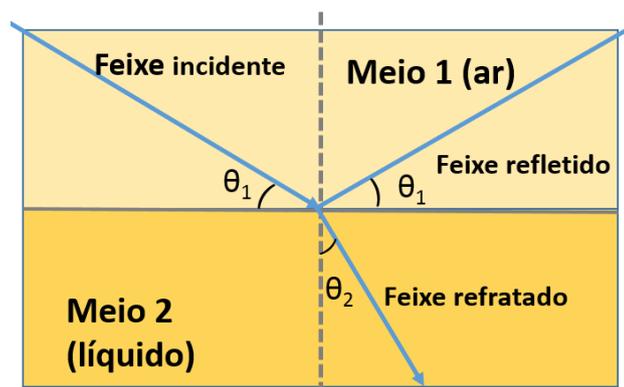


Figura 17 – Esquema simplificado do fenômeno de refração da luz em soluções líquidas;

A concentração das espécies em meio líquido pode ser correlacionada com medidas de índice de refração através da construção de uma curva de calibração, que correlaciona medidas de índice de refração com as concentrações conhecidas do soluto.

4.7 Funcionalização Fotoquímica

Os testes de para funcionalização superficial das membranas reticuladas foram realizados utilizando duas diferentes lâmpadas: lâmpada de baixa pressão de Hg e lâmpada VUV, utilizando condições previamente determinadas^{17, 51, 55, 69}.

4.7.1 Lâmpada de baixa pressão de Hg

As membranas foram dispostas perpendicularmente a 6 lâmpadas de vapor de Hg a baixa pressão, com potência nominal de 6W (espectro de emissão típico mostrado na Figura 18), a 5 cm de distância. As lâmpadas apresentam intenso pico de emissão ao redor de 254 nm, ainda que apresentem leve emissão na região de luz visível.

Concomitante a irradiação a diferentes tempos (de 0 a 3h), vapor de ácido acrílico foi introduzido no sistema fechado com auxílio de corrente de N₂ saturado (5cm³/s) com ácido acrílico a 50°C. Antes das lâmpadas serem ligadas e após o seu desligamento, o sistema era purgado com a passagem da corrente de N₂ saturada com ácido acrílico por 15 min.

A foto polimerização do ácido acrílico sob radiação UV é amplamente conhecida e base para diversas aplicações, como recobrimentos de polímeros, tintas e cura de resinas^{53,31,55}.

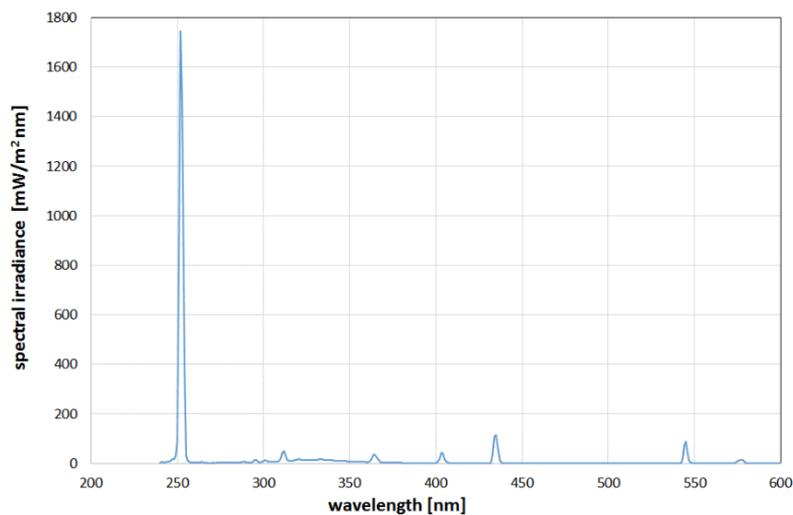


Figura 18 – Espectro de emissão típico de lâmpadas de vapor de Hg de baixa pressão. Adaptado de⁷⁰.

4.7.2 Lâmpada VUV

As membranas funcionalizadas por exposição à radiação VUV foram dispostas perpendicularmente ao feixe de fótons em reator de aço inox (Figura 19). A lâmpada utilizada foi a L10366 (HAMAMATSU PHOTONICS, 140 W). Trata-se de uma lâmpada de arco de deutério, equipada com janela de MgF₂, com forte emissão em 160nm e espectro contínuo até aproximadamente 115nm (Figura 20).

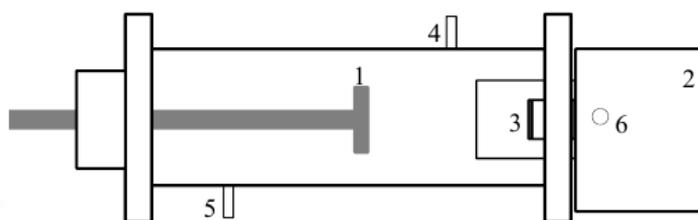


Figura 19 – Representação do sistema reacional utilizado na funcionalização com radiação VUV. 1) Porta amostra; 2) Reator da lâmpada; 3) Janela de MgF₂; 4) Entrada do gás; 5) Saída do gás; 6) Lâmpada de D₂. Adaptado de ⁶⁹.

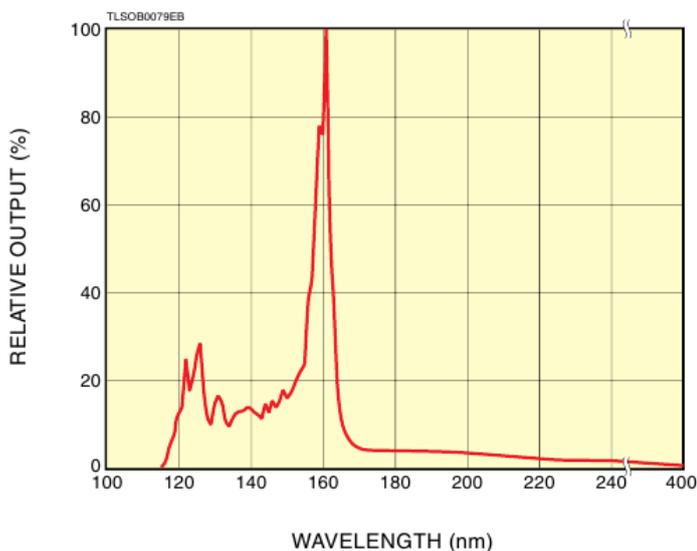


Figura 20 – Espectro de emissão típico da lâmpada de D₂. Reproduzido de ⁷¹.

A alta energia dos fótons na região VUV, associada a elevados coeficientes de extinção em materiais poliméricos^{54,13,69,51}, é suficiente para a cisão da maioria das

ligações presentes na cadeia polimérica do PVA , resultando em uma formação muito eficiente de radicais na superfície. Dado à alta absorção do O_2 abaixo de 200nm, a atmosfera reacional deve ser substituída por vácuo ou algum gás inerte a esta faixa de comprimentos de onda. Para esta funcionalização, o gás escolhido foi nitrogênio de alta pureza (99,9%; 5 cm^3/s).

Previamente à irradiação, o sistema reacional foi purgado de O_2 , através da passagem de fluxo de N_2 por 15 min. Após este período, a lâmpada era ligada e a amostra irradiada a diferentes tempos (0, 30 e 60 min). Transcorrido o tempo, a lâmpada o fluxo de N_2 eram encerrados e O_2 de alta pureza (99,5 %; 5 cm^3/s) era admitido no reator por 15 min, afim de neutralizar as espécies radicalares formadas na superfície e inserir grupamentos oxigenados na superfície do material

As amostras funcionalizadas foram guardadas em dessecador até os testes de pervaporação/análises superficiais.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Curva de calibração água-glicerol

O índice de refração de amostras com concentração conhecidas de glicerol foi medido em triplicado, obtendo-se a curva mostrada na Figura 21. O valor elevado de coeficiente de determinação ($R^2=0,997$) mostra que o modelo linear é apropriado para descrever a dependência do índice de refração das soluções glicerol com o teor de cada espécie presente no meio. Ainda, os dados obtidos experimentalmente mostram boa concordância com os obtidos na literatura²⁹.

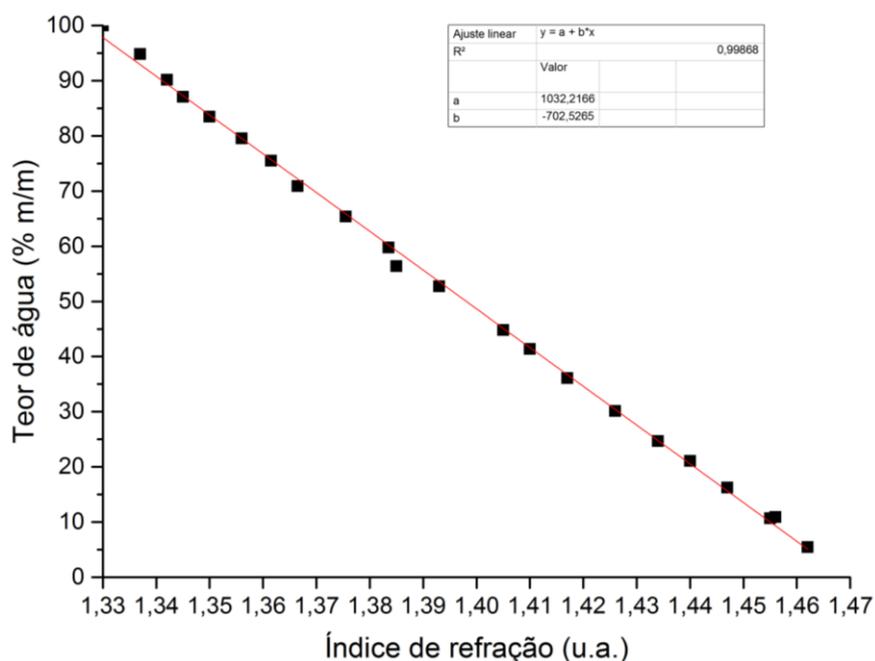


Figura 21 – Curva de calibração para medidas de índice de refração em relação a concentração de água presente na solução.

5.2 Testes de estabilidade/sorção de água

A primeira fase de testes, foram preparados filmes poliméricos dos 3 PVA's, contendo as concentrações de 3, 6 e 9% (m/m) em relação à massa de polímero. O objetivo desta etapa foi averiguar qual a influência da massa molar do polímero nos filmes formados. Ainda que tenha sido possível formar filmes homogêneos com as 3

versões do PVA, todos os filmes do PVA de menor distribuição de massa molar (24-50kDa) se dissolveram durante o teste de estabilidade da membrana. Assim, este polímero se mostrou inadequado para utilização como membranas para desidratação de glicerol e foi retirado do planejamento experimental. A seguir foram determinadas quais as massas necessárias para que o filme formado houvesse 100% de estabilidade frente à água (isto é, que não ocorresse perda de massa no filme formado). Figura 22 e Figura 23 mostram que para ambos os polímeros a concentração mínima que não houvesse perda de massa foi 15% em massa dos ácidos orgânicos.

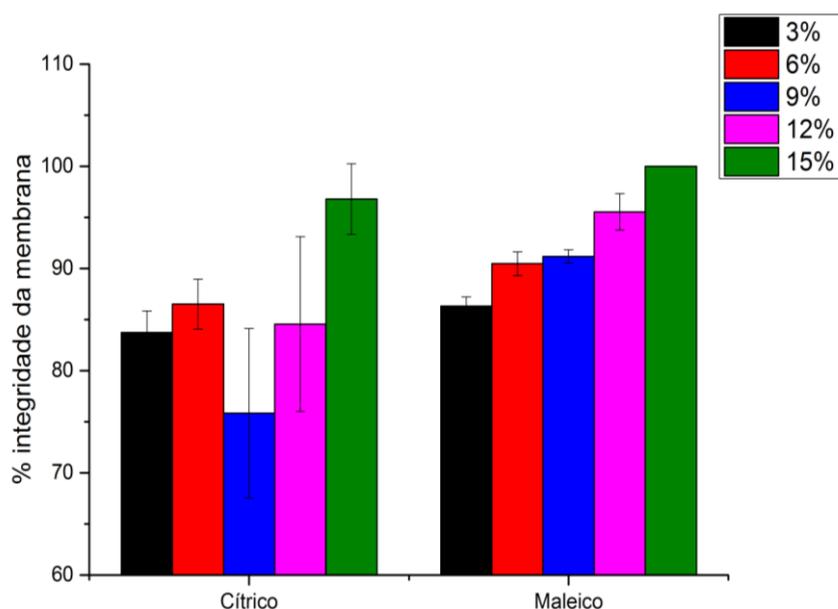


Figura 22 - Integridade das membranas de PVA com massas molares 85-124kDa, reticuladas com diferentes proporções dos ácidos maleico e cítrico, medida em água deionizada.

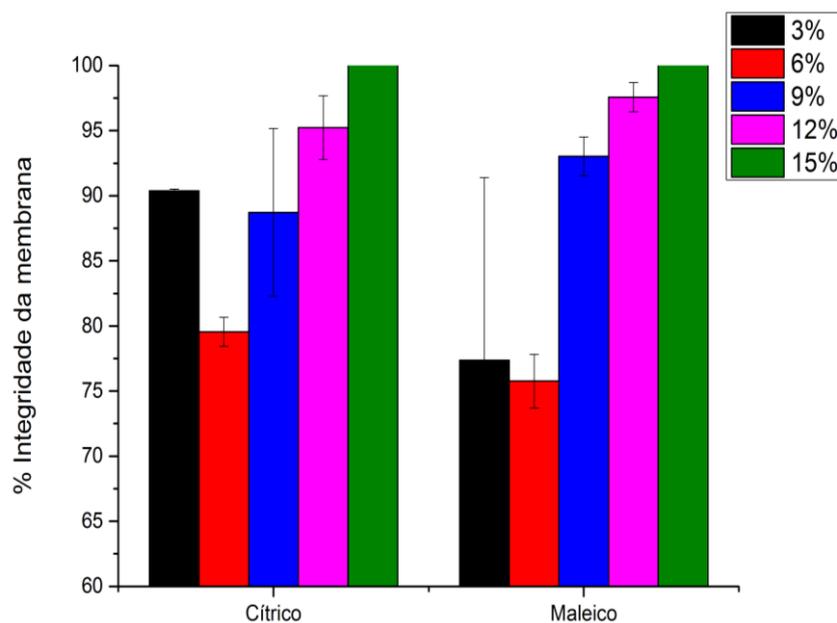


Figura 23 - Integridade das membranas de PVA com massas molares 146-186kDa, reticuladas com diferentes proporções dos ácidos maleico e cítrico, medida em água deionizada.

A sorção de água é outro parâmetro muito importante no momento da escolha da membrana. A adição de reticulante tem com objetivos garantir a estabilidade química do material e também inibir a sorção de água. Caso a membrana conserve elevada capacidade de sorção de água, o processo de separação pode vir a ser prejudicado, devido à ocorrência do fenômeno de inchamento da membrana, causando dilatação na estrutura polimérica e prejudicando suas características desejadas para um eficiente processo de separação.

O inchamento da membrana é especialmente danoso para a seletividade quando existe diferença substancial entre os volumes das moléculas, pois devido ao maior espaçamento entre as cadeiras poliméricas, as moléculas de maior diâmetro passam a ter maior mobilidade no interior da membrana, acarretando em um aumento do fluxo difusivo (e conseqüente aumento no coeficiente de difusão aparente). Em casos extremos, o inchamento dos poros da membrana pode conduzir a regime de escoamento viscoso ao invés de escoamento puramente difusivo.

Como pode ser visto na Figura 24, para o PVA com massas molares de 85-124kDa, a adição de ácido cítrico como agentes de reticulação provocou um aparente aumento da

capacidade de sorção de água no interior do polímero. Uma possível explicação para este efeito pode ser que, devido a sua estrutura (com 3 grupamentos carboxilas e uma hidroxila livre) o ácido cítrico esteja mais propenso a estabelecer ligações de hidrogênio aumentando assim a capacidade de retenção de água. Como elemento a favor desta hipótese, pode-se observar que a adição de ácido maleico inibiu a sorção de água com muito maior eficácia. O ácido maleico, sendo bifuncional e não tendo grupamentos polares livres, após o processo de reticulação se torna incapaz de reter moléculas de água via ligações de hidrogênio.

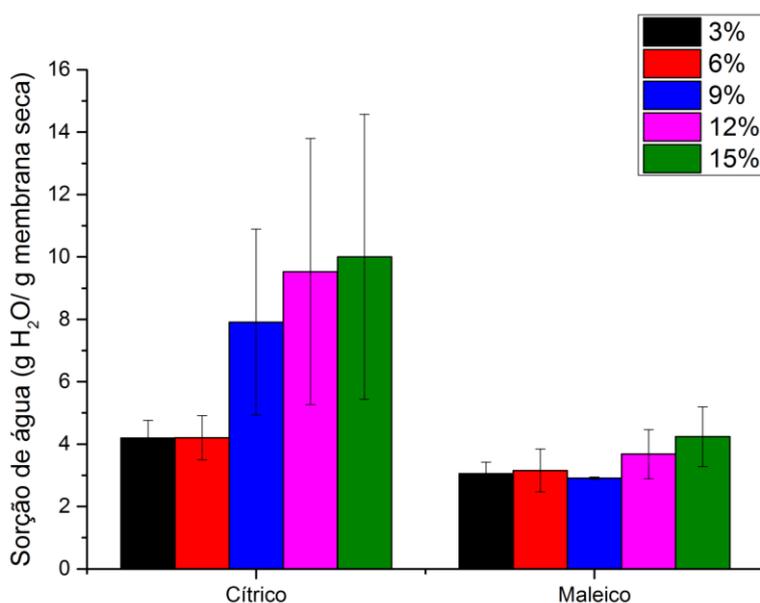


Figura 24- Sorção de água das membranas de PVA com massas molares 85-124kDa, reticuladas com diferentes proporções dos ácidos maleico e cítrico, medida em água deionizada.

Comportamento semelhante foi observado com o PVA de maior massa molar (Figura 25), sendo as altas dispersões de dados referentes às amostras onde ácido cítrico foi utilizado como agente de reticulação um indicativo que a água no interior da membrana se encontra adsorvida na estrutura do material via ligações de hidrogênio com o ácido orgânico. Novamente, o ácido maleico demonstrou boa capacidade de suprimir a sorção de água pelo PVA.

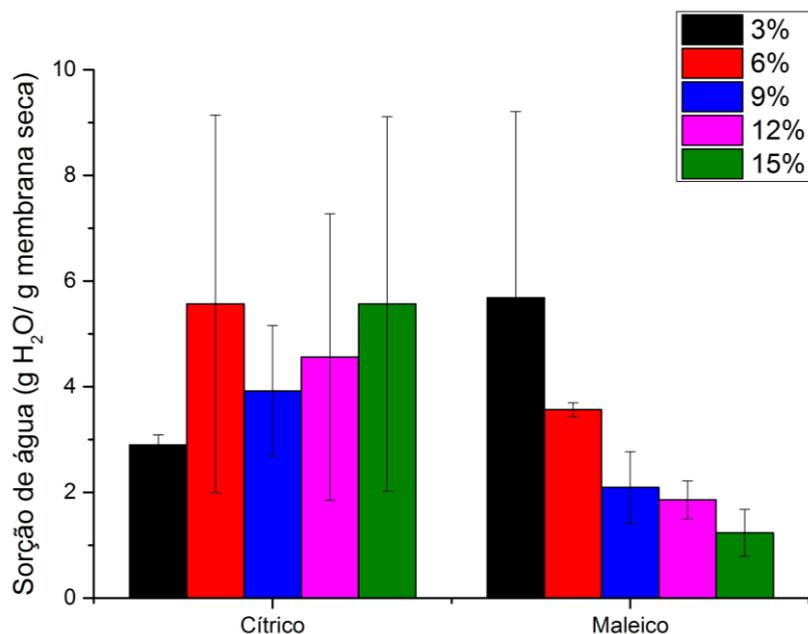


Figura 25 – Sorção de água das membranas de PVA com massas molares 146-186kDa, reticuladas com diferentes proporções dos ácidos maleico e cítrico, medida em água deionizada.

5.1 Ângulo de contato em água (WCA)

O ângulo de contato da água fornece valiosa informação sobre a superfície do material. Para ambos os polímeros e agentes reticulantes, o aumento da concentração de reticulante induziu um leve aumento de ângulo de contato (Figura 25 e Figura 26), saindo de aproximadamente 40° no caso do polímero reticulado com 3% (m/m) para aproximadamente 60° para os polímeros reticulados com 15 % (m/m).

Este aumento no ângulo de contato está associado ao consumo dos grupos hidroxilas livres da cadeia polimérica durante a reação de esterificação necessária para que a reticulação ocorra. Assim, o processo de reticulação substitui grupos hidroxila, altamente polares, por grupamentos ésteres entre as cadeias poliméricas, menos polares, acarretando em diminuição da hidrofiliabilidade superficial. Entretanto, mesmo com este consumo de grupos hidroxilas, a superfície do material continuou hidrofílica.

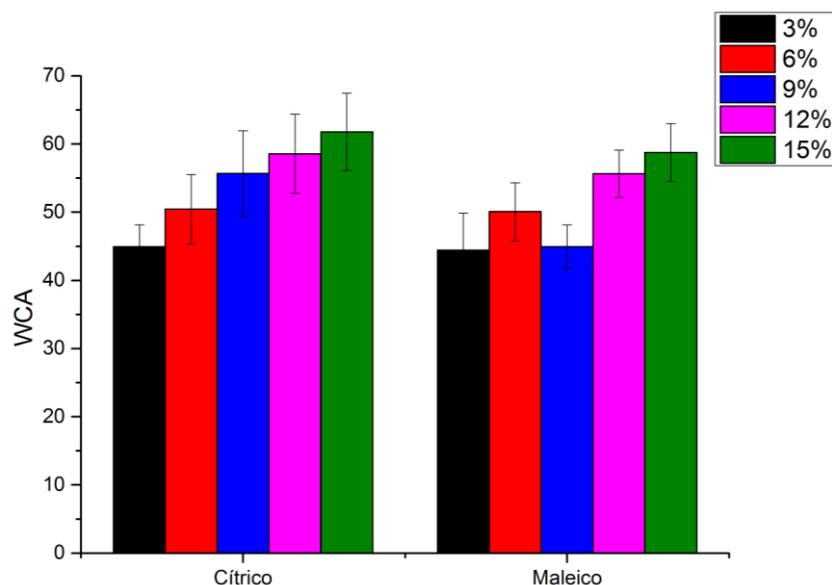


Figura 26 - Ângulos de contato medidos na membranas de PVA com massas molares 85-124kDa, reticuladas com diferentes proporções dos ácidos maleico e cítrico.

Visto que o ácido cítrico, mesmo tendo demonstrado ser capaz de reticular a membrana via reação de esterificação dos grupos hidroxilas do polímero e assim prevenindo a dissolução dos PVA's de massas 85-124kDa e 146-186kDa, não foi efetivo em inibir a sorção de água no polímero reticulado, ele foi também removido dos testes subsequentes.

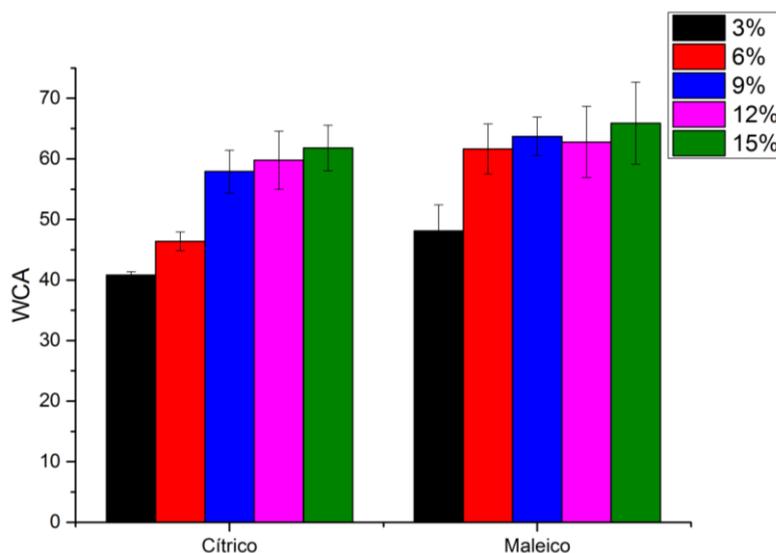


Figura 27 - Ângulos de contato medidos nas membranas de PVA com massas molares 146-186kDa, reticuladas com diferentes proporções dos ácidos maleico e cítrico.

5.2 Testes de pervaporação das membranas não funcionalizadas

Para os testes de caracterização das membranas via pervaporação, inicialmente foram utilizadas membranas preparadas via *casting* de duas etapas de ambos PVA's, utilizando teor de 15% (m/m) de ácido maleico como agente de reticulação a partir de soluções contendo 10% do polímero dissolvido em água deionizada.

Contrário ao esperado, as membranas de feitas com PVA de massas molares 85-124kDa não suportaram os ensaios de pervaporação de soluções glicerol-água (concentração de água na alimentação=20%(m/m), T=50°C), vindo a se romper eventualmente durante os testes. Um possível motivo para este comportamento inesperado pode residir na estrutura do suporte poroso e em sua interação com a solução polimérica: a hidrofiliçidade do vidro, associado a uma menor viscosidade da solução polimérica (comparada com o polímero de maior massa molar) podem ter acarretada a uma alta permeação da solução de casting para dentro dos poros do material, favorecendo a formação de defeitos na camada polimérica, que resultaram no rompimento das membranas durante os testes de pervaporação.

Desta forma, apenas o polímero de maior massa molar (146-186kDa) foi escolhido para os ensaios de caracterização de desempenho no processo de pervaporação.

5.2.1 Influência do reticulante

Afim de estudar o efeito do grau de reticulação nas características das membranas formada, foram testadas diferentes concentrações de ácido maleico (12, 15, 18 e 21%(m/m)).

Visualmente, nota-se (Figura 28) que o aumento da concentração de agente reticulante conduz a filmes poliméricos de tonalidade amarelo/vermelho. Este comportamento é esperado, visto que o processo de reticulação insere grupamentos carboxila na cadeia polimérica. Estes novos grupos normalmente absorvem radiação na região de 400nm (devido a transições $n \rightarrow \pi^*$ do grupo carbonila), conferindo tipicamente um aspecto amarelado ao polímero.

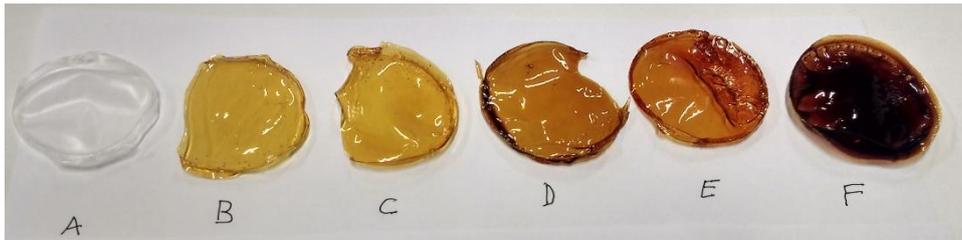


Figura 28 – Filmes poliméricos formados por casting de PVA com massas molares 146-186kDa, reticulados com diferentes concentrações de ácido maleico. A) 0%; B) 12%; C) 15%; D) 18%; E) 21%; F) 24%(m/m).

O surgimento de grupamentos carbonila é confirmado pela deconvolução dos espectros de alta resolução de C1s, obtidos via XPS, do polímero sem agente reticulante (Figura 29) e após o processo de reticulação com 15% de ácido maleico (Figura 30).

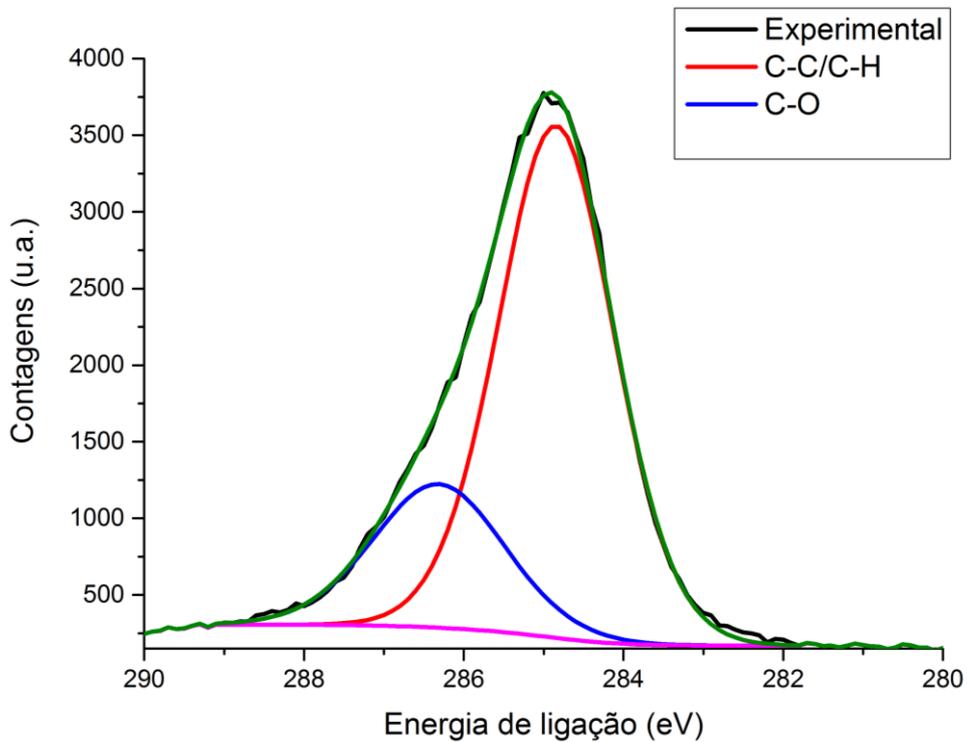


Figura 29 – Deconvolução do espectro de C1s do PVA sem reticulante.

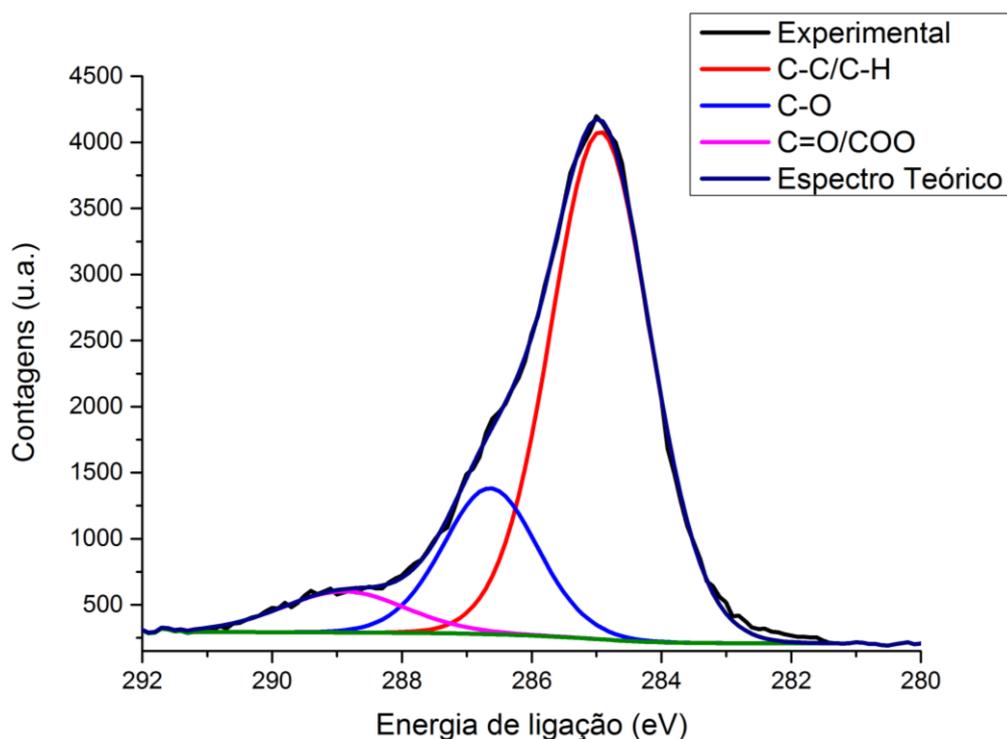


Figura 30 - Deconvolução do espectro de C1s do PVA após reticulação com 15% (m/m) de ácido maleico.

Em relação à influência do reticulante no desempenho das membranas, percebe-se na

Figura 31 um aumento brusco no teor de água no permeado ao se passar da concentração de 15% de ácido maleico em relação à concentração de 12%. Este comportamento pode ser explicado a partir dos dados da Figura 23, onde se observa que as membranas não são totalmente estáveis e estão sujeitas a perda de integridade por dissolução do polímero na solução de alimentação. Assim, nesta condição a membrana não se mostra capaz de reter glicerol através da permeação seletiva da água. Este comportamento é evidenciado pela seletividade desprezível da membrana.

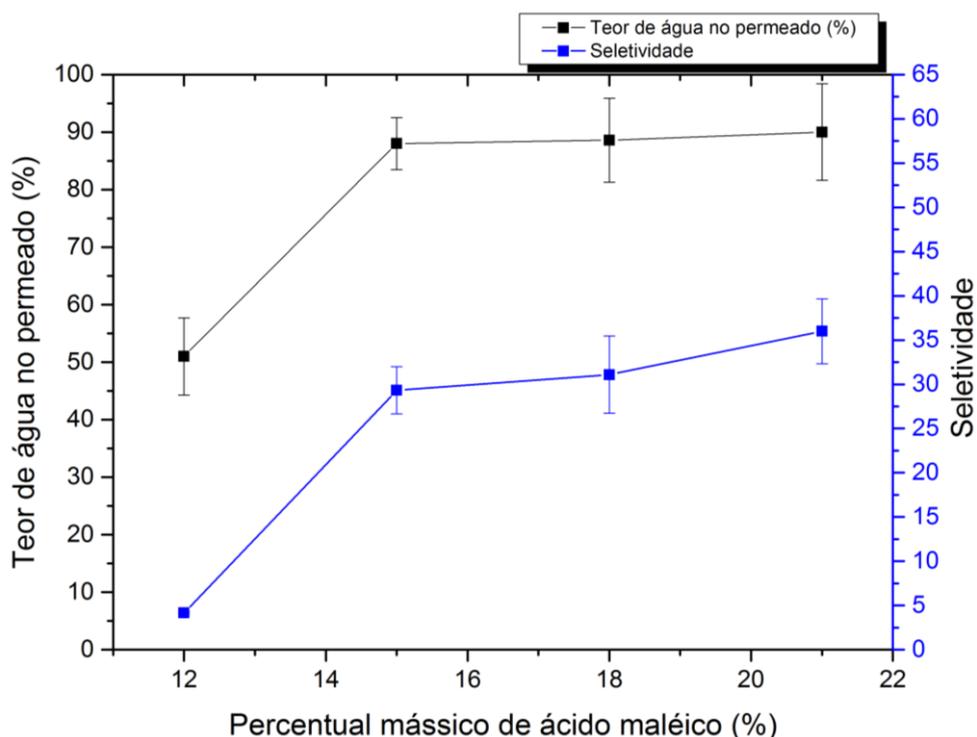


Figura 31 - Influência do teor de ácido maleico no teor de água no permeado e seletividade para água. Temperatura :50°C, teor de água na alimentação: 20%

Acima de teor de ácido maleico de 15%, ocorre uma estabilização no teor de água no permeado e um leve aumento na seletividade. Esta tendência pode ser melhor entendida observando os valores de fluxos (total e de água) apresentados na Figura 32. Percebe-se que o aumento da concentração de reticulante leva a diminuição do fluxo através da membrana. Esta diminuição reflete a inibição da liberdade de movimentação das cadeias poliméricas imposta pelo processo de reticulação³¹.

Devido ao processo de reticulação diminuir a liberdade de movimentação das cadeias poliméricas, os componentes da mistura passam a sofrer maior resistência ao transporte de massa por difusão. Ainda, esta inibição ao transporte difusivo é acentuada para a molécula de glicerol devido ao fato dela apresentar maior tamanho em relação à água. Assim, ambas as moléculas têm seu transporte dificultado, porém o fluxo de glicerol é mais afetado que o da água, resultado em aumento aparente na seletividade da membrana.

Assim, a concentração de ácido maleico ficou fixada em 15%(m/m), devido ser a concentração mínima para as membranas apresentarem total estabilidade frente a água e acima deste valor ocorrer a redução do fluxo de permeado.

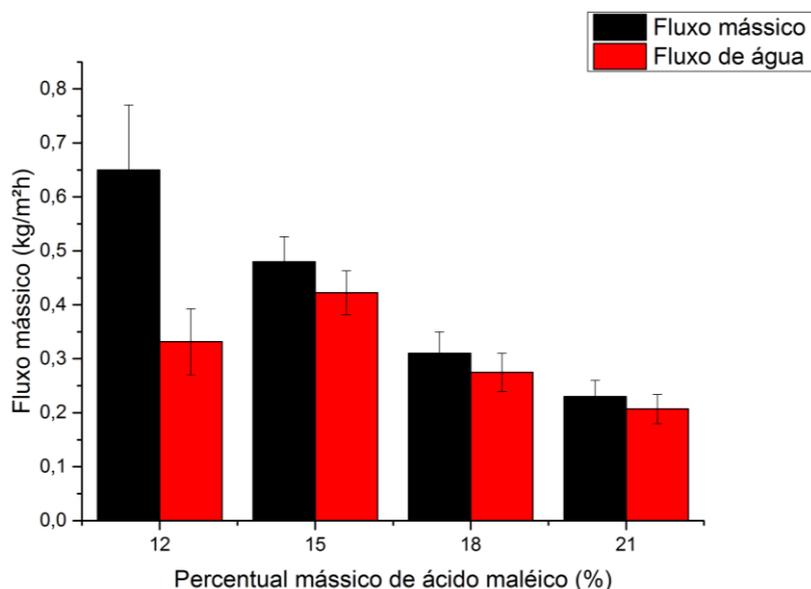


Figura 32 - Influência do teor de ácido maleico no fluxo mássico total e parcial de água no permeado. Temperatura: 50°C, teor de água na alimentação: 20%

5.2.2 Influência da temperatura

A influência da temperatura no processo de pervaporação também foi investigada. Foram avaliadas cinco temperaturas (30, 40, 50, 60 e 70°C), a fim de estabelecer a temperatura ótima para o processo de pervaporação.

A partir dos dados da

Figura 33, observa-se que o aumento da temperatura acarreta em aumento de fluxo total de permeado, às custas de diminuição na seletividade da membrana. Novamente, este comportamento pode ser entendido em termos termodinâmicos como o reflexo do aumento de liberdade de movimentação das cadeias poliméricas. Com o aumento da temperatura, as cadeias passam a apresentar maior volume livre entre elas, além do fato das moléculas permeantes ganharem maior energia cinéticas para se difundirem³¹.

Assim, maior quantidade de glicerol consegue permear a cadeia polimérica, provocando o recuo na seletividade da membrana. Este comportamento é também explica os dados visualizados na

Figura 34, onde observa-se claramente redução no teor de água do permeado, redução esta acarretada pela maior quantidade de glicerol que consegue vencer a barreira à transporte de massa imposta pela membrana, conforme pode ser visto na estabilização do fluxo de água através da membrana a partir da temperatura de 50°C.

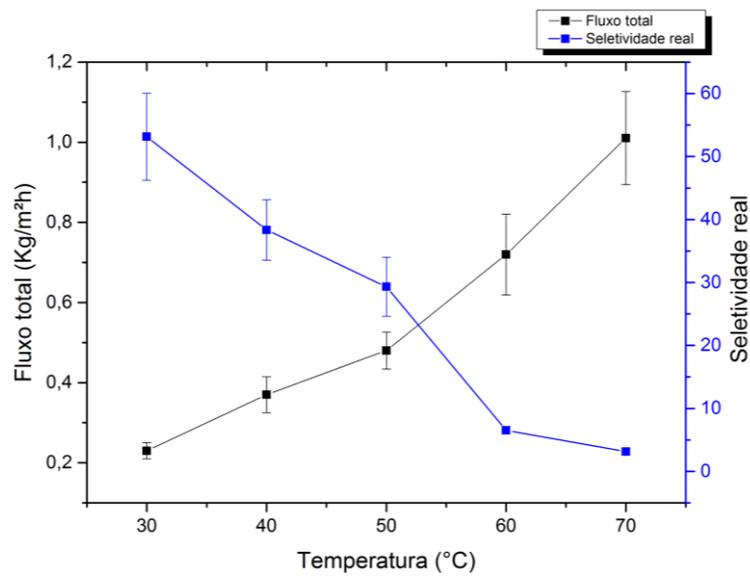


Figura 33 - Influência da temperatura no fluxo mássica de permeado total e de água. Teor de ácido maleico: 15%; teor de água na alimentação: 20%

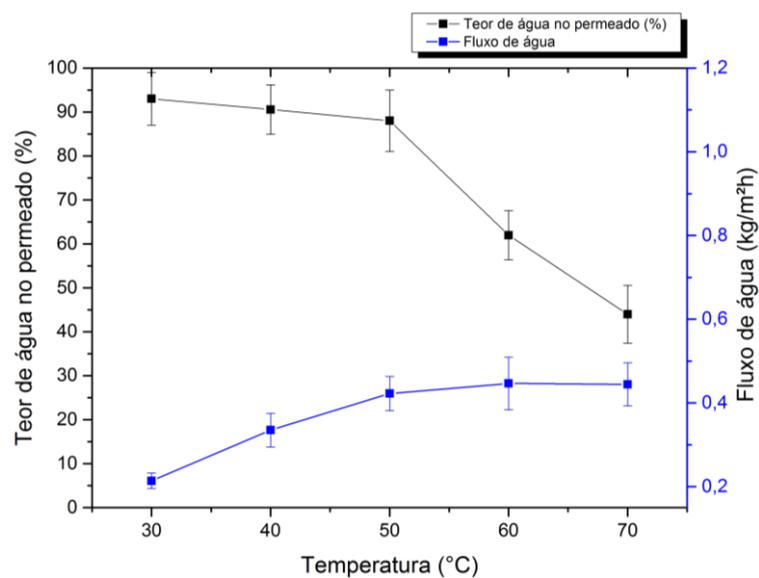


Figura 34 - Influência da temperatura no teor de água no permeado e fluxo mássico parcial de água. Teor de ácido maleico: 15%; teor de água na alimentação: 20%

Desta forma, a temperatura foi fixada em 50°C, devido ao fato de temperaturas mais elevadas não acarretarem em ganho no fluxo de água e a ocorrência da redução de seletividade da membrana em temperaturas acima desta.

Ainda, os dados de fluxo de permeado em função da temperatura podem ser usados para estimar a energia de ativação do processo de pervaporação. Conforme a inclinação da curva $\ln J$ vs T^{-1} , vistos na Figura 35, a energia de ativação para o processo de pervaporação pode ser estimada em 31,4kJ/mol. Este valor é compatível com os encontrados por outros autores^{34,36} e indica que o processo é termicamente ativado, sendo o fluxo de permeado favorecido por aumento de temperatura.

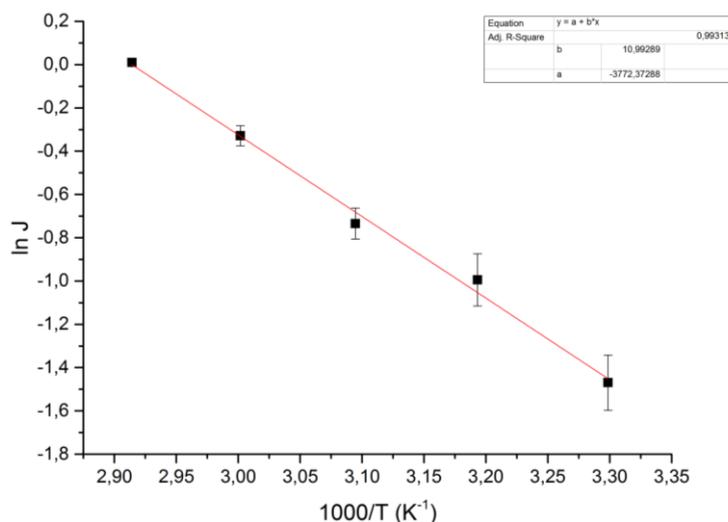


Figura 35 - Ajuste linear dos dados de fluxo mássico total vs temperatura

5.2.3 Influência do teor de água de alimentação

Também foi investigada a influência do teor de água na alimentação no desempenho das membranas. Para a obtenção destes dados, os coeficientes de atividade da água do glicerol foram estimadas o modelo termodinâmico COSMO-SAC 2. Pode-se observar (Figura 36) que a mistura glicerol-água apresenta desvios negativos da idealidade (evidenciado por coeficientes de atividade menores que a unidade). Este desvio negativo

é devido à capacidade das moléculas de glicerol e água serem capazes de formar ligações de hidrogênio entre si, apresentando fortes forças intermoleculares^{72, 73}.

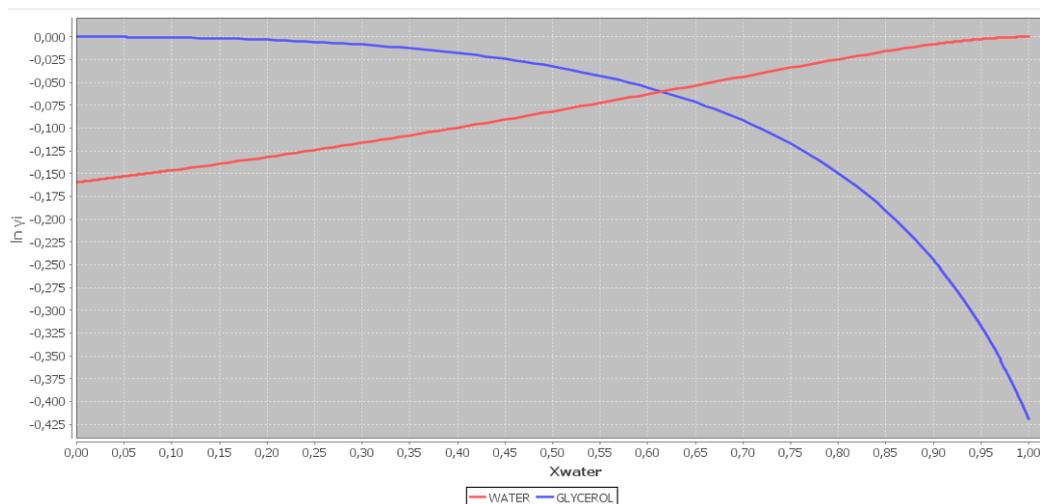


Figura 36– Logaritmo natural dos coeficientes de atividade calculados através do modelo termodinâmico COSMO-SAC2 para o sistema glicerol-água. T=50°C.

Como pode ser visto na Figura 37, o aumento do teor de água na alimentação acarreta em aumentos nos fluxos de permeado e parcial de água. Porém, como pode-se observar pela diferença de inclinação entre as curvas, o fluxo mássica aumenta com maior intensidade que o fluxo de água quando o teor de água na alimentação é elevado. A explicação para este comportamento pode ser dada devido ao inchamento da membrana, que possibilita a passagem de maior quantidade de glicerol pelas cadeias poliméricas devido ao aumento do volume livre entre as mesmas. Assim, mesmo que este aumento de volume livre beneficie as duas moléculas, a permeação do glicerol é mais afetada, devido a seu maior tamanho em relação à água.

É importante notar que em concentrações elevadas de água, a seletividade tem forte queda (Figura 38), justamente pelo fato das cadeias estarem muito mais afastadas entre si. Esta queda na seletividade é acompanhada pela diminuição do teor de água no permeado justamente pelo fato de grandes quantidades de glicerol estarem permeando junto com a água.

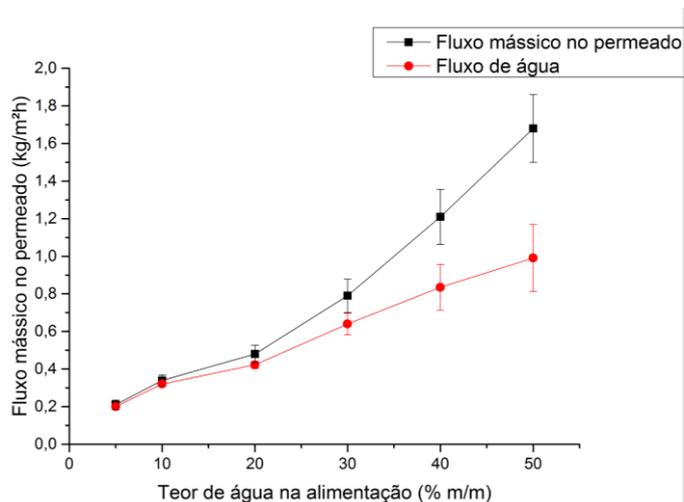


Figura 37 - Influência da composição da alimentação nos fluxos total e parcial de água no permeado. Teor de ácido maleico: 15%; temperatura: 50°C.

A partir dos dados de fluxo de permeado em função da atividade de água na solução de alimentação foram calculadas as permeâncias da água e glicerol (membrana reticulada com 15%(m/m) de ácido maleico e temperatura de alimentação de 50°C). O modelo linear de sorção difusão estabelece que a inclinação da curva J_i vs atividade do componente na alimentação deve ser a permeância. A partir dos dados da Figura 39, observa-se boa adequação do modelo linear para o caso da água em todo o intervalo de concentração estudado, sendo a permeância da água para nestas condições calculada em $1,5\text{Lm}^{-2}\text{h}^{-1}$.

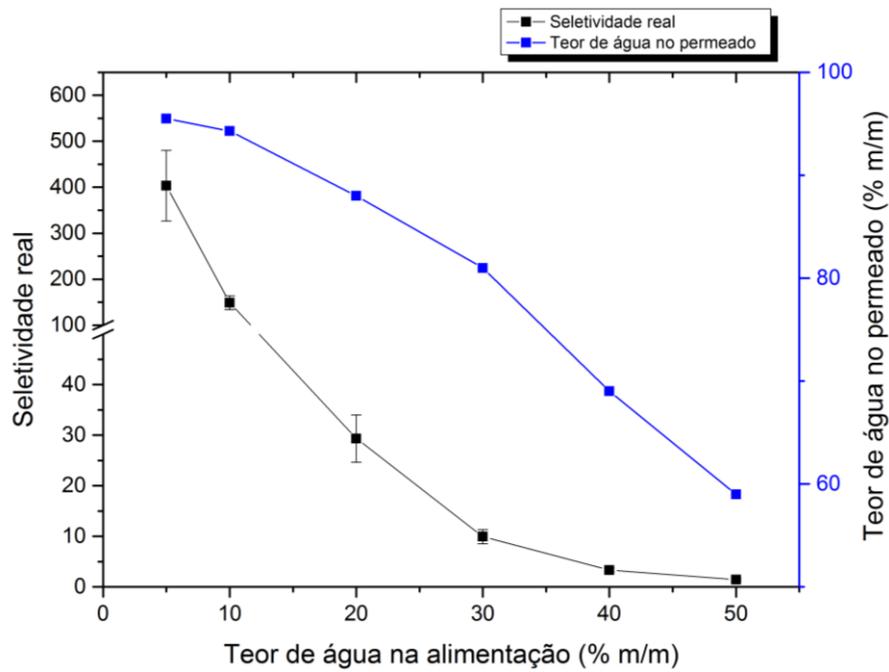


Figura 38 - Influência da composição da alimentação na seletividade e teor de água no permeado. Teor de ácido maleico: 15%; temperatura: 50°C.

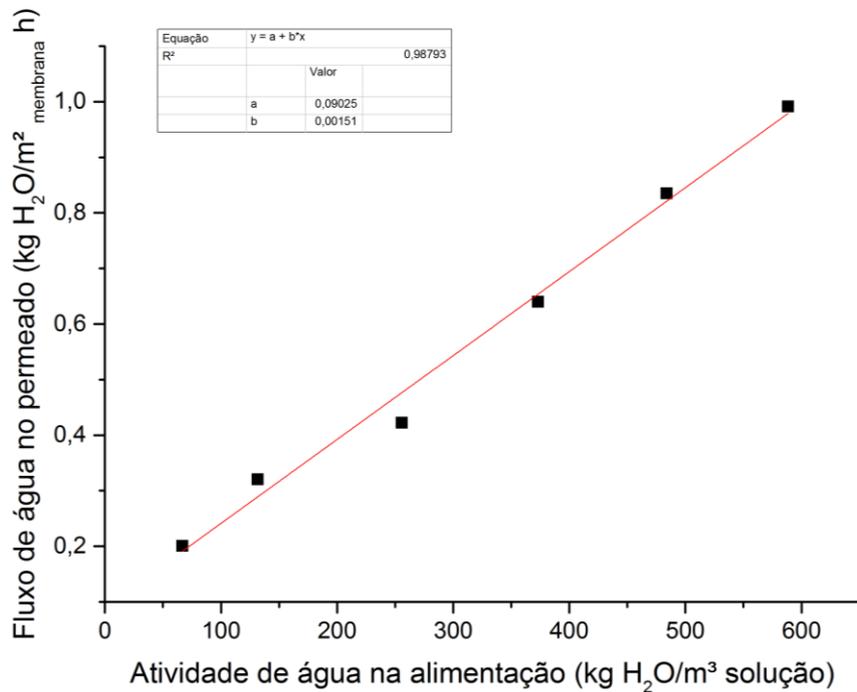


Figura 39 – Fluxo de água no permeado em função da atividade de água na alimentação utilizando o modelo COSMO-SAC 2 a 50°C.

Porém, no caso do glicerol (Figura 40), observa-se que os dados não são ajustados adequadamente por um único modelo linear. Entretanto, pode-se perceber que existem dois regimes diferentes de permeação de glicerol em função da atividade de água na alimentação (Figura 41). Quando a atividade de água na alimentação é baixa (alimentação rica em glicerol, atividade de água < 250 kg/m³), a membrana apresenta baixa permeância para o glicerol (0,21 Lm⁻²h⁻¹) e seletiva em relação a água ($\alpha_{\text{água/glicerol}}^{\text{ideal}} = 5,8$). Já para atividades superiores 250 kg/m³, a situação se inverte, com a membrana passando a apresentar maior permeância para o glicerol (1,98 Lm⁻²h⁻¹) e sendo mais seletiva para o glicerol em relação à água ($\alpha_{\text{água/glicerol}}^{\text{ideal}} = 0,6$).

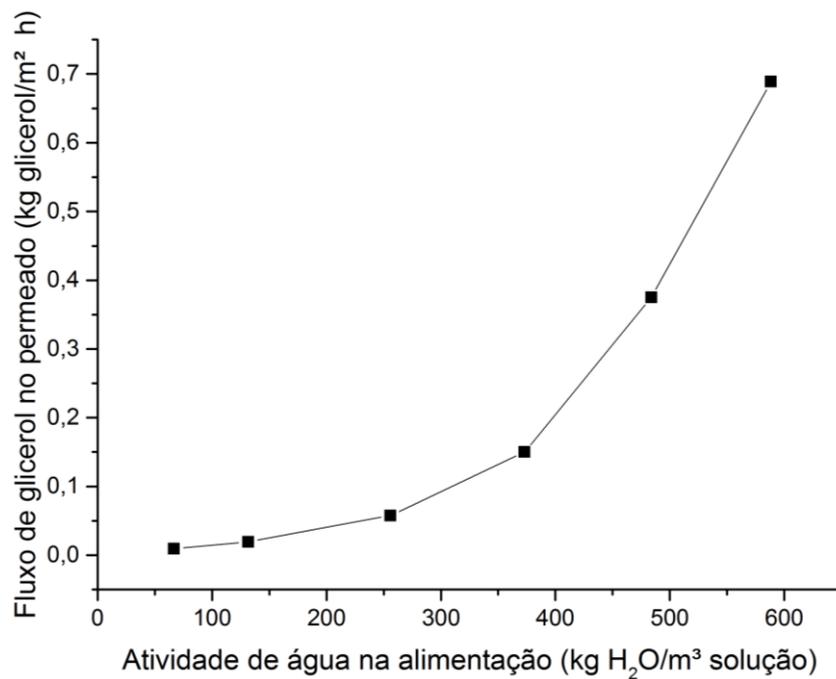


Figura 40 - Fluxo de glicerol no permeado em função da atividade de água na alimentação utilizando o modelo COSMO-SAC 2 a 50°C.

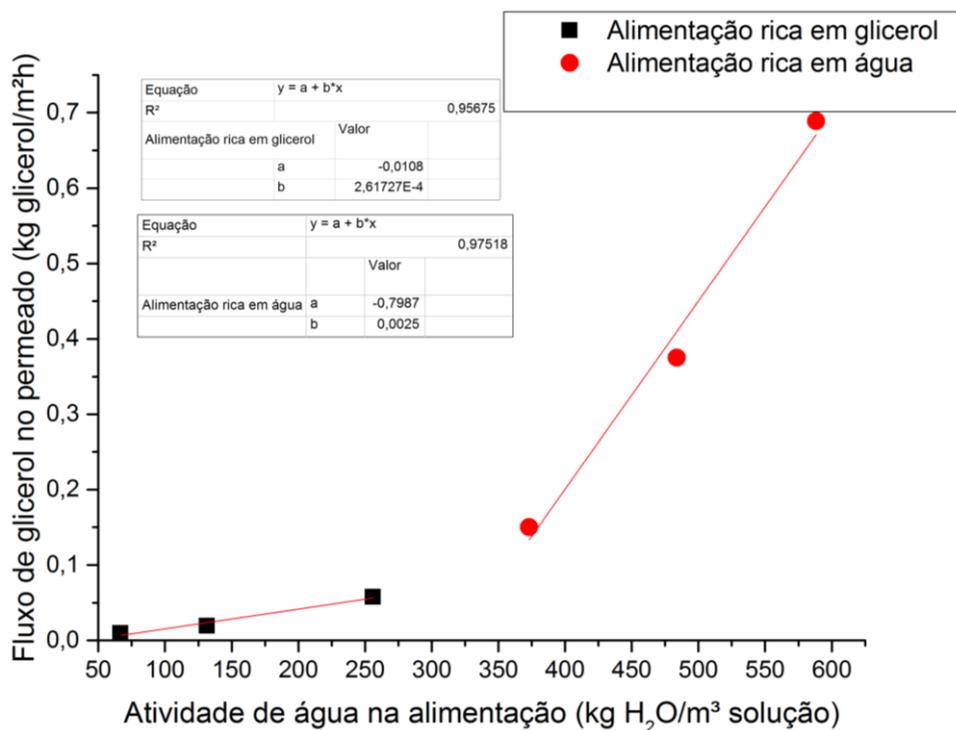


Figura 41 - Fluxo de glicerol no permeado em função da atividade de água na alimentação utilizando o modelo COSMO-SAC 2 a 50°C e utilizando o modelo linear.

Esta aparente discrepância dos dados é devida à violação da hipótese que a estrutura da membrana se mantém intacta durante o processo de pervaporação (hipótese inerente ao modelo de solução-difusão simplificado). Porém, como foi observado a partir dos dados de Figura 37 e Figura 38, o inchamento sofrido pelas cadeias poliméricas em altas concentrações de água na alimentação reduz fortemente a capacidade da membrana de distinguir os componentes da solução, acarretando em escoamento viscoso através do polímero, ao invés de escoamento puramente difusivo.

5.3 Funcionalização com radiação VUV

Nesta seção serão apresentados e discutidos os dados referentes a caracterização superficial por ângulo de contato de água (WCA), FTIR-ATR, perfilometria ótica e XPS das amostras (previamente reticuladas com 15%(m/m) de ácido maleico) e funcionalizadas em atmosfera de N₂ com a lâmpada de D₂ (emissora de radiação VUV) a diferentes tempos (30 e 60 minutos).

5.3.1 Ângulo de contato de água (WCA)

A evolução do ângulo de contato das amostras para os diferentes tempos de irradiação VUV (Figura 42) mostra um que o tratamento é capaz de induzir um estado de superhidrofilicidade na superfície do polímero com 30 minutos de tratamento. Esta forte redução no ângulo de contato (de 57° para aproximadamente 10°) é resultado da inserção de grupamentos polares oxigenados na cadeia polimérica, devido a reação dos radicais formados durante o processo de irradiação com o O₂ ao qual as amostras são expostas após o tratamento fotoquímico. A posterior irradiação da superfície até 1h de tratamento sugere um leve decréscimo no ângulo de contato.

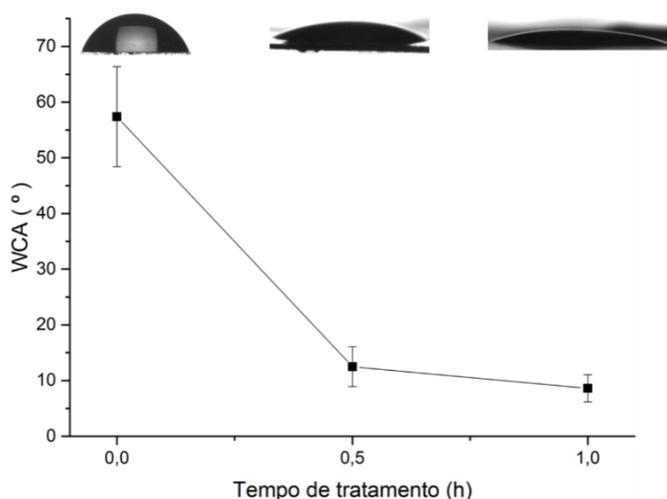


Figura 42 – Evolução do ângulo de contato em filmes de PVA reticulados com 15% de ácido maleico, após diferentes tempos de irradiação VUV em atmosfera de N₂.

5.3.2 Espectroscopia no Infravermelho (FTIR-ATR)

Os espectros de FTIR – ATR (Figura 43) mostram a presença de grupamentos hidroxila no filme reticulado sem tratamento e após o tratamento. Pode-se observar o alargamento da banda referente a carbonila de éster, indicativo de que houve a inserção de grupos carbonila na superfície do polímero após o tratamento fotoquímico.

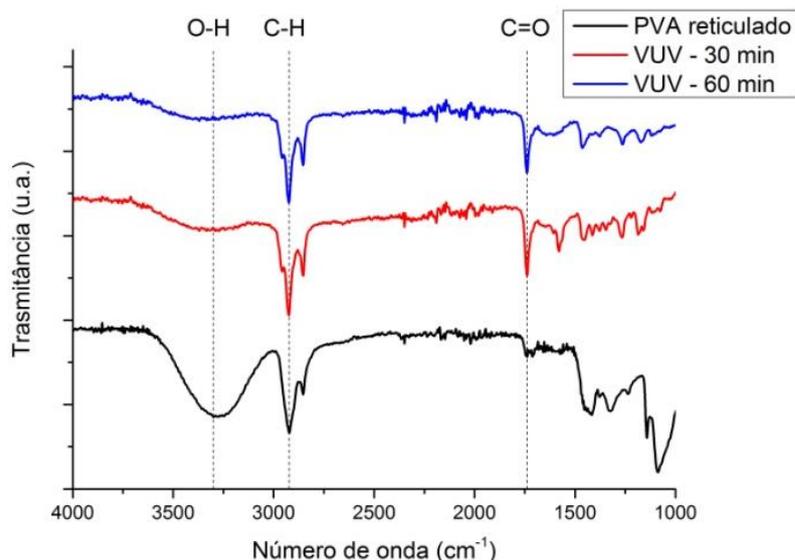


Figura 43 - Espectros de FTIR-ATR das amostra de PVA reticulada com ácido maleico 15%(m/m) e após 30 e 60 minutos de tratamento com radiação VUV em atmosfera de N₂.

5.3.3 Perfilometria ótica

Os resultados de análise de perfilometria das amostras funcionalizadas com radiação VUV a diferentes tempos permitem concluir que o processo de funcionalização tem capacidade de alterar a morfologia da superfície. Comparando a amostra tratada por 30 minutos (Figura 45) com a não tratada (Figura 44), observa-se o surgimento de diferentes padrões topográficos na superfície, composta agora por picos e alguns declives. Esta tendência é acentuada na amostra tratada por 60 minutos (Figura 46), cuja perfilometria sugere que a superfície foi danificada pela irradiação prolongada com fótons de alta energia, acarretando na formação de largos poros na superfície do material, resultantes da foto oxidação das cadeiras poliméricas¹⁷.

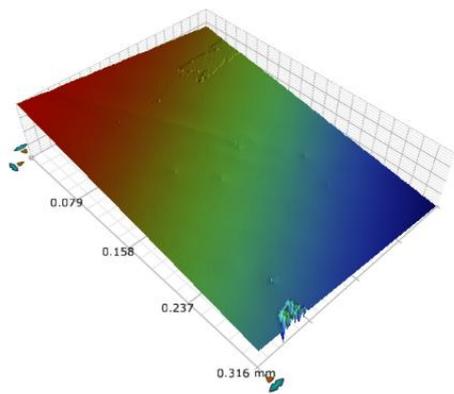


Figura 44 - Perfilometria da superfície de filme de PVA reticulado com 15% de ácido maleico.

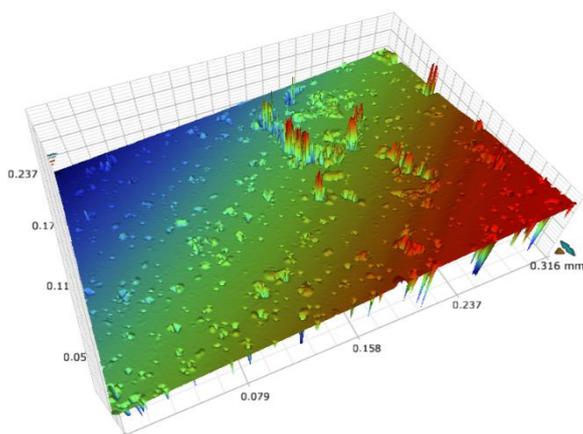


Figura 45 - Perfilometria da superfície de filme de PVA reticulado com 15% de ácido maleico, após 30 minutos de irradiação VUV em atmosfera de N₂.

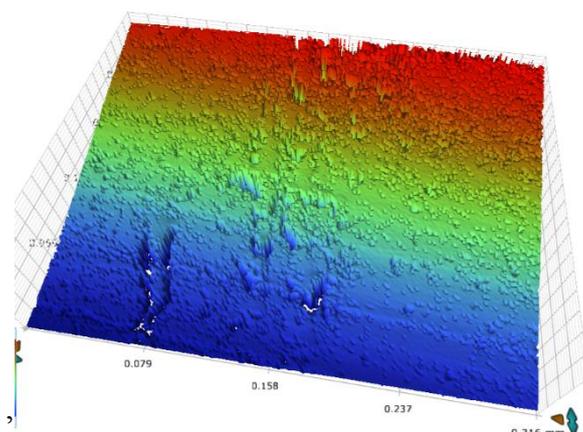


Figura 46 - Perfilometria da superfície de filme de PVA reticulado com 15% de ácido maleico, após 60 minutos de irradiação VUV em atmosfera de N₂.

Outro reflexo desta tendência de destruição da superfície é observado na drástica redução dos valores de rugosidade da superfície (R_a e R_q) após 60 minutos de tratamento (Figura 47). Este comportamento de modificação na morfologia superficial por irradiação prolongada com fótons de alta energia foi reportado por outros estudos^{13,17,51}. A causa deste efeito é a associação da alta energia dos fótons incidentes e elevados coeficientes de extinção da matriz polimérica nesta faixa de radiação. Assim, uma elevada quantidade de energia deve ser dissipada numa fina camada superficial, gerando grande quantidade de espécies radiculares na superfície. Assim, quando a superfície é exposta ao oxigênio, os radicais formados prontamente reagem com o gás seguindo, provavelmente, uma série de reações rápidas até a completa oxidação da superfície.

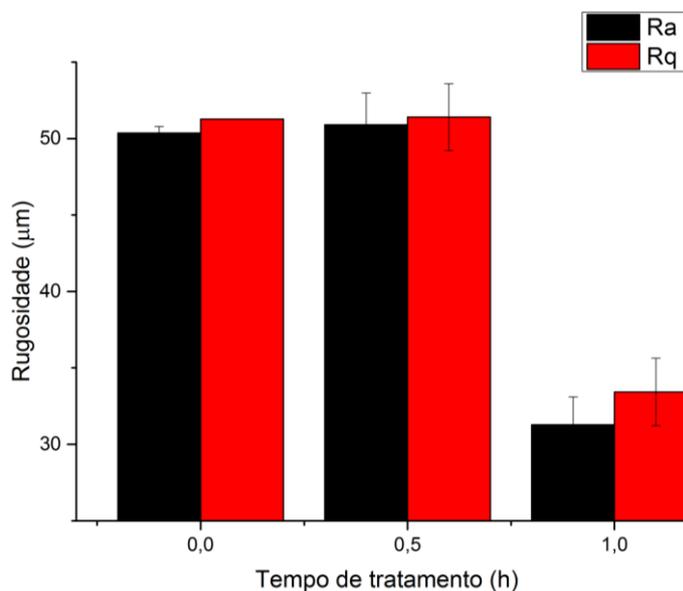


Figura 47 - Evolução dos parâmetros de rugosidade superficial para amostras tratadas por 30 e 60 minutos com radiação VUV.

5.3.4 XPS

A partir dos dados de composição atômica superficial, obtidos a partir do espectro *survey* de XPS (Tabela 6), observação que o teor de oxigênio aumentou em 30 minutos de tratamento (de 17,47 para 22,26%), com concomitante redução na concentração total

de carbono. Ainda, observa-se o aparecimento de silício (10,69%) após a irradiação. Dado que o XPS é uma técnica muito sensível ao ambiente químico superficial, presume-se que o aparecimento deste elemento pode ser devido à contaminação superficial acidental.

Tabela 6 – Composição atômica superficial da amostra não tratada e da irradiada por 30 minutos.

Composição atômica	0h	0,5h
%C	82,53	67,42
%O	17,47	22,26
%Si	-	10,69

A deconvolução do espectro de alta resolução do C 1s mostra ao aumento das espécies oxigenadas (C-O e COO) de (33,4% para 47,8%), às custas da redução das ligações saturadas da cadeia polimérica (de 66,51% para 52,2%).

Tabela 7 – Contribuição de cada ligação, obtida da deconvolução do espectro de alta resolução de C 1s, para a amostra não funcionalizada e após 30 minutos de tratamento.

Contribuição da ligação no espectro C1s	Energia de ligação	0h	0,5h
%C-C/C-H	284,99 eV	66,6	52,20
%C-O	286,53 eV	27,24	41,11
%C=O	288,16 eV	6,16	6,69

A análise conjunta dos dados referentes à funcionalização com radiação VUV em diferentes tempos (Figura 42, Figura 43, Figura 47, Tabela 6 e Tabela 7) permitem inferir que a irradiação provocam forte alteração superficial, devido a inserção de grupos oxigenados na superfície. Tal inserção provoca a redução drástica da hidrofobicidade da superfície, chegando próximo de regime de superhidrofobicidade em apenas 30 minutos. Irradiação prolongada (até 60 minutos) não muda significativamente a molhabilidade da superfície, ocorrendo dano superficial por degradação das cadeias poliméricas.

5.4 Funcionalização com radiação UV C e vapor de ácido acrílico

5.4.1 Ângulo de contato de água (WCA)

A evolução do ângulo de contato das amostras para os diferentes tempos de irradiação UV C e vapor de ácido acrílico (Figura 48) mostra que o tratamento é capaz de induzir um estado de superhidrofobicidade na superfície do polímero com 3h de tratamento. Esta forte redução no ângulo de contato médio (de 57° para aproximadamente 7°) é resultado da formação de filme fino de poli(ácido acrílico) e também pela excitação direta desta cadeia formada⁵⁵. Como forma de comprovar a participação do ácido acrílico na modificação da superfície, uma amostra de PVA reticulado foi irradiada por 3h apenas com a lâmpada e na presença de N₂, aparentando um leve decréscimo no ângulo de contato médio (de 57° para 53°). Este comportamento é devido à baixa presença de grupos cromóforos na cadeia do polímero reticulado e baixos coeficientes de extinção. Assim, a maior parte da radiação atravessa o polímero e uma baixa quantidade de espécies radiculares provenientes da cadeia de PVA consegue se formar na superfície. Por outro lado, a presença de grupos carbonila tanto no monômero como na cadeia de poli(ácido acrílico) formada permite a eficiente absorção de fótons e formação de espécies reativas na superfície do polímero.

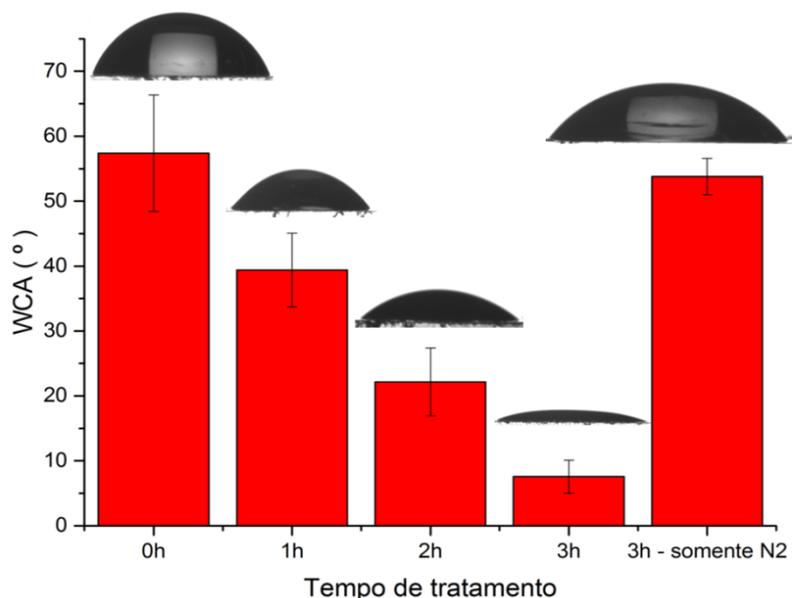


Figura 48 – Evolução dos ângulos de contato em água para diferentes tempos de tratamento fotoquímico na presença de vapor de ácido acrílico (0-3h) e apenas irradiação com radiação de 254nm, em atmosfera de N₂.

5.4.2 Energia livre de superfície

Com os dados de WCA da Figura 48 e medidas adicionais de ângulo de contato de diíometano, foi possível estimar valores para as componentes polar e dispersiva, bem como a energia livre de superfície total (Figura 49).

Pode-se ver que o tratamento com irradiação UV C na presença de vapor de ácido acrílico afeta principalmente a componente polar da superfície, sendo que a componente dispersiva pouco se altera. Além disso, a remoção do vapor de ácido acrílico do meio reacional mostra que a apenas a radiação UV C não é capaz de modificar a componente dispersiva e consegue provar uma leve alteração na componente polar após 3h de irradiação. Ainda, o aumento da energia livre de superfície é coerente com a indução de regime superhidrofílico observado na (Figura 48).

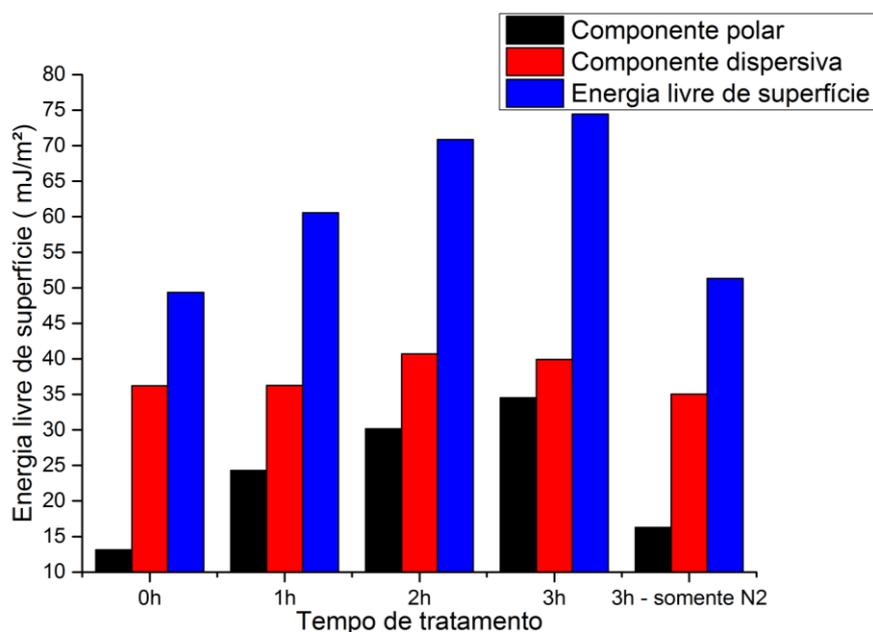


Figura 49 - Evolução da energia livre de superfície e suas componentes polar e dispersiva para diferentes tempos de tratamento fotoquímico na presença de vapor de ácido acrílico (0-3h) e apenas irradiação com radiação de 254nm, em atmosfera de N₂.

5.4.3 Perfilometria ótica

Os resultados de análise de perfilometria das amostras funcionalizadas com radiação irradiação UV C na presença de vapor de ácido acrílico a diferentes tempos permitem concluir que o processo de funcionalização não modifica significativamente a morfologia da superfície. Este comportamento é devido a deposição de finas camadas de poli(ácido acrílico), que durante o processo de formação seguem a topografia natural da superfície.

Após 2h de tratamento, há o indício visual que a topografia da superfície começa a passar por alteração, com aparecimento de relevo diferente. Porém, não houve grande variação entres as medidas de rugosidade da superfície entre todo o intervalo medido (Figura 51), indicando que caso haja alguma alteração real da superfície com esse tratamento, seriam necessários tempos maiores de irradiação para detectar mudança de rugosidade por esta técnica.

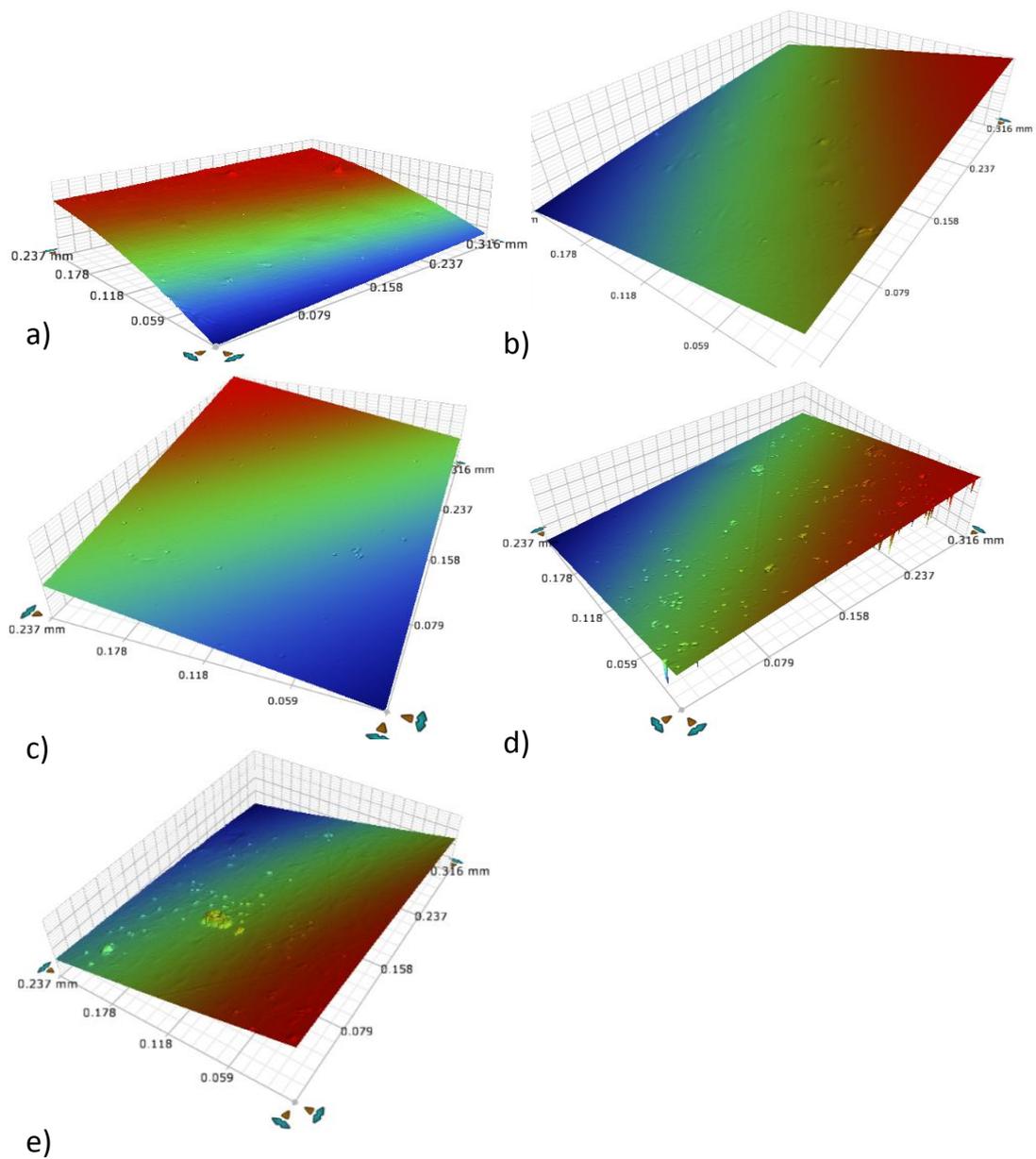


Figura 50 - Perfilometria da superfície de filmes de PVA reticulado com 15% de ácido maleico e expostas a irradiação em 254 nm, na presença de vapores de ácido acrílico a diferentes tempos: a) 0 minutos; b) 30 minutos; c) 60 minutos; d) 120 minutos; e) 180 minutos.

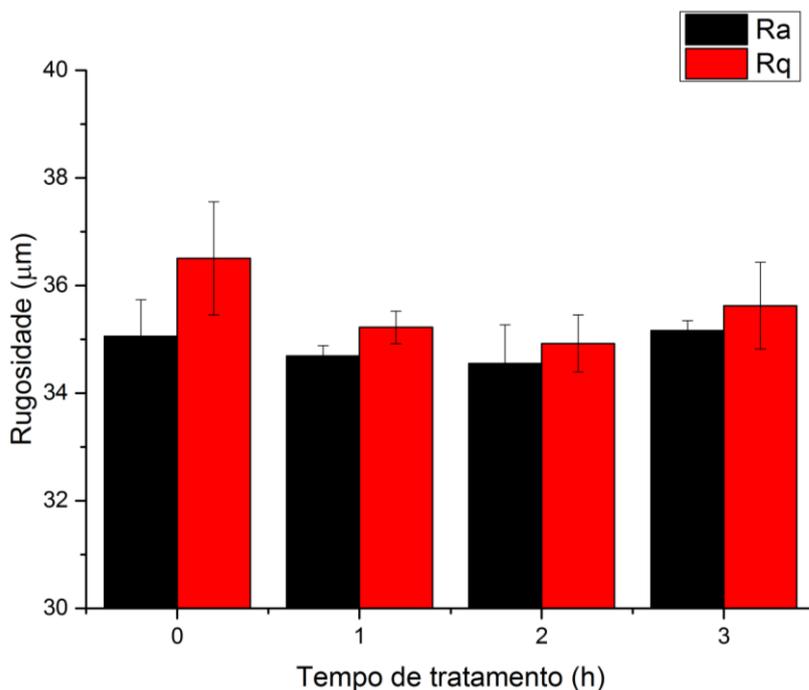


Figura 51 – Evolução da rugosidade média (Ra) e rugosidade média quadrática (Rq), obtidas via perfilometria da superfície de filmes de PVA reticulado com 15% de ácido maleico e expostas a irradiação em 254 nm, na presença de vapores de ácido acrílico a diferentes tempos.

5.4.4 XPS

Os dados de composição atômica superficial, obtidos a partir do espectro *survey* de XPS (Figura 52), mostram um rápido crescimento no teor atômico de oxigênio na superfície da membrana (de 17% para 25%), com concomitante redução no teor de carbono (de 83 % para 75%), durante os primeiros 30 minutos de tratamento fotoquímico. Após este período inicial, a concentração de ambos oscila levemente nas outras amostras, mas com aparente tendência de estabilização.

Este comportamento pode ser devido ao fato de no período inicial ocorrer a deposição de um filme com características distintas do material do substrato. Logo após, ocorre deposições de outras camadas de filme e eventuais remanejo dos grupos químicos, mas sem haver grande modificação no ambiente químico superficial.

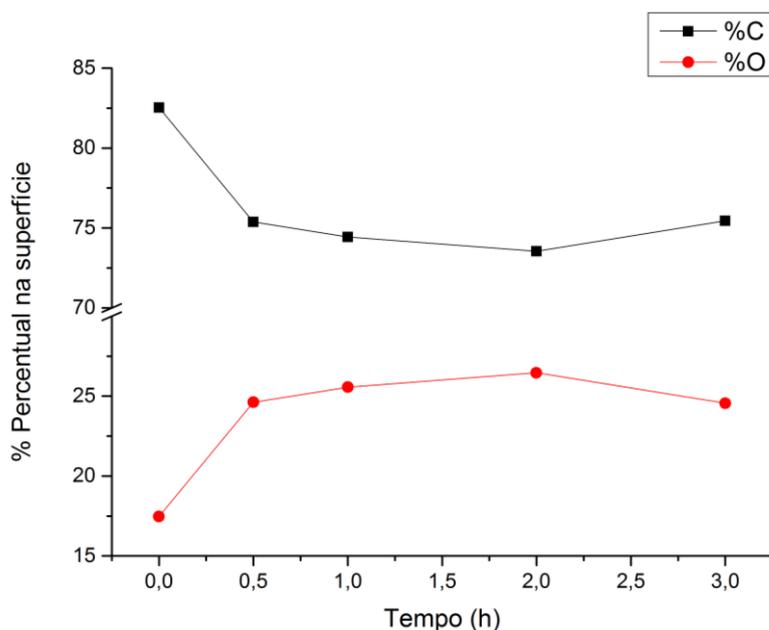


Figura 52 – Evolução da composição atômica superficial obtida via XPS de amostras de PVA reticuladas com ácido maleico (15% m/m) após diferentes tempos de tratamento fotoquímico na presença de vapor de ácido acrílico.

Ainda, a deconvolução dos espectro de alta resolução do C 1s (

Figura 53 -Figura 55) mostra o aumento das espécies oxigenadas, principalmente influenciada pelo aumento de concentração de ligações C=O. Também é possível perceber a presença de uma quarta componente (C-X), não sendo possível fazer a exata atribuição desta ligação, sendo provavelmente resultado da contaminação da superfície por algum elemento metálico em baixa quantidade.

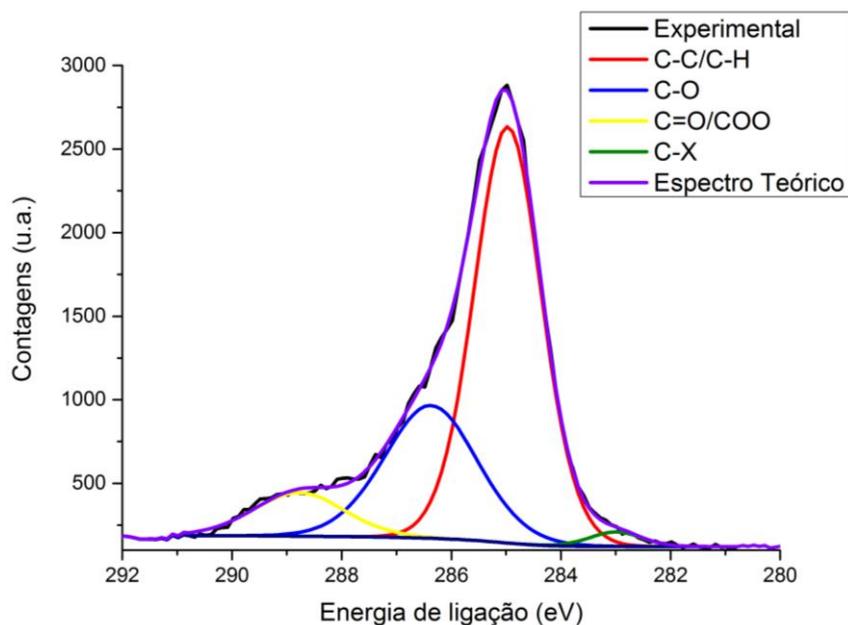


Figura 53 - Deconvolução de espectro de alta resolução no carbono 1s via XPS de amostras de PVA reticuladas com ácido maleico (15% m/m) após 0,5h de tratamento fotoquímico na presença de vapor de ácido acrílico.

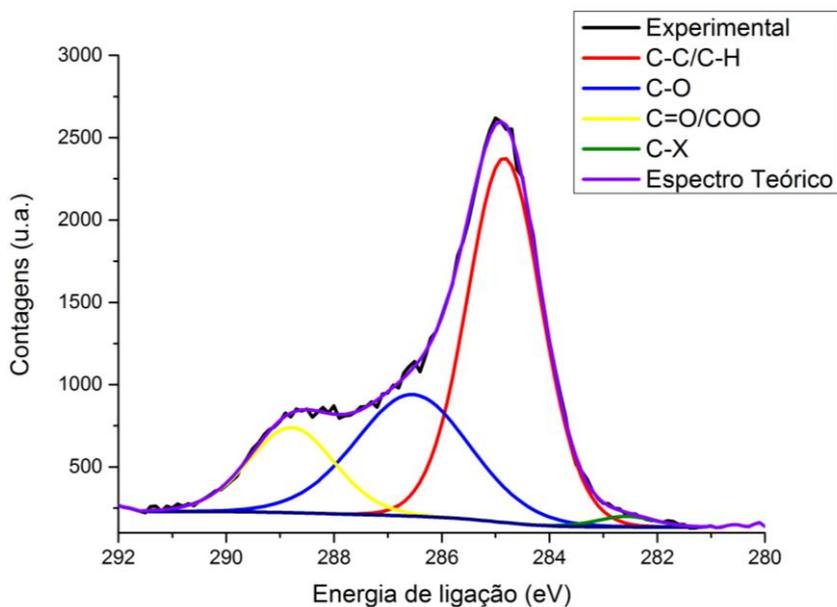


Figura 54 - Deconvolução de espectro de alta resolução no carbono 1s via XPS de amostras de PVA reticuladas com ácido maleico (15% m/m) após 2h de tratamento fotoquímico na presença de vapor de ácido acrílico.

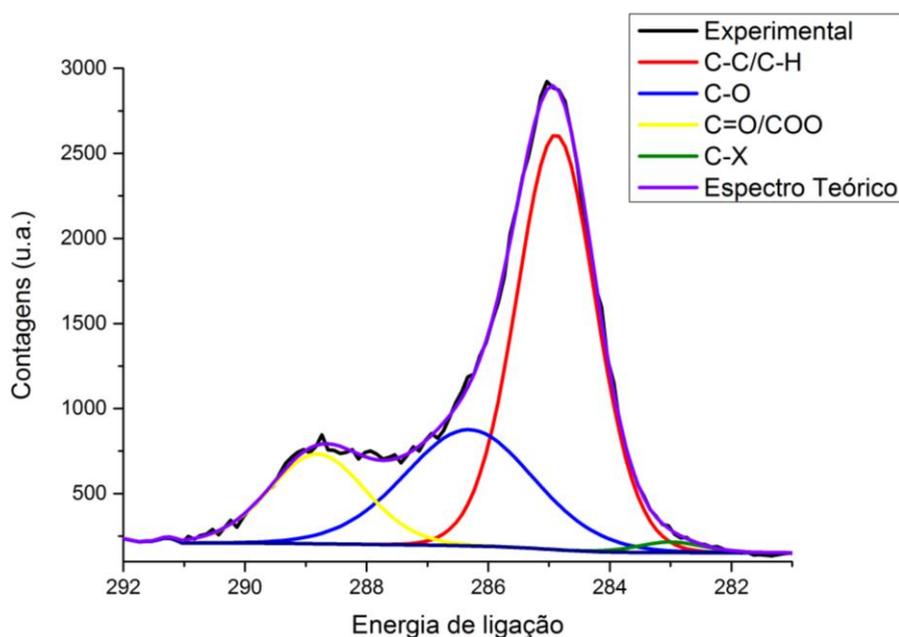


Figura 55 - Deconvolução de espectro de alta resolução no carbono 1s via XPS de amostras de PVA reticuladas com ácido maleico (15% m/m) após 3h de tratamento fotoquímico na presença de vapor de ácido acrílico.

A análise dos dados (Figura 48 - Figura 56) permite concluir que o efeito do tratamento fotoquímico com radiação UV C na presença de vapor de ácido acrílico conduziu à redução de ângulo de contato em água, chegando em regime de superhidrofilicidade em 3 horas de tratamento.

Esta deposição de camadas com grupos polares contribuiu para o aumento da energia livre total de superfície, devido ao aumento da componente polar, tendo a componente dispersiva permanecido aproximadamente constante. Também não houve modificação perceptível no parâmetro de rugosidade superficial obtido via perfilometria, assumindo-se que a deposição dos filmes seguiu o relevo natural da superfície.

Ainda, o papel importante do ácido acrílico no processo fotoquímico superficial que ocorreu na superfície foi comprovado devido ao fato da irradiação da lâmpada somente em atmosfera de N_2 por 3h não ter sido suficiente para provocar alteração significativa nos valores de ângulo de contato em água e energia livre de superfície.

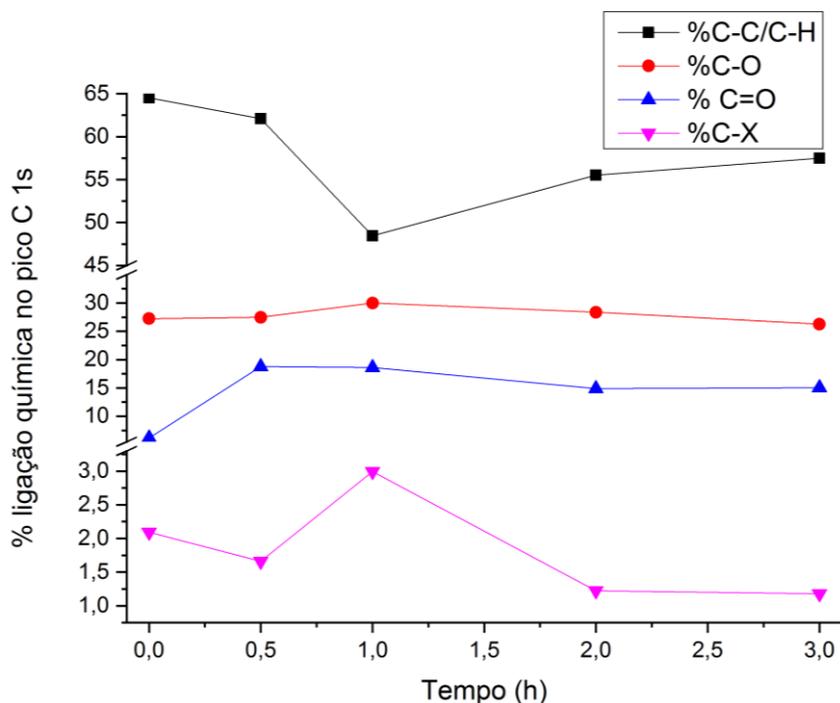


Figura 56 - Contribuições das ligações eletrônicas calculadas através da deconvolução de espectro de alta resolução no carbono 1s via XPS de amostras de PVA reticuladas com ácido maleico (15% m/m) após diferentes tempos de tratamento fotoquímico na presença de vapor de ácido acrílico.

5.5 Teste de pervaporação das membranas funcionalizadas

Por fim, as membranas funcionalizadas foram testadas na pervaporação de soluções aquosas de glicerol, contendo concentração de 20% de água (concentração escolhida visando evitar inchamento elevado dos poros da membrana, com consequente perda de seletividade), reticulação com ácido maleico (15% em massa) e temperatura de operação fixa em 50°C e o desempenhos delas foi comparada com o da membrana nas mesmas condições sem os tratamentos fotoquímicos.

No caso da funcionalização com radiação VUV, foram testadas as membranas com tempo de tratamento de 30 e 60 minutos (nomeadas VUV 30min e 1h, respectivamente), visto que ambas apresentaram diferenças importantes em relação à morfologia

superficial, ainda que o ângulo de contato fosse similar (superhidrofílico). Para a funcionalização feita com radiação UV C na presença de ácido acrílico, foi escolhida a membrana funcionalizada com 3h de irradiação (nomeada AA 254nm 3h), visto que foi a primeira condição que apresentou comportamento de superhidrofilicidade.

Em relação ao teor de água no permeado (Figura 58), todas as membranas funcionalizadas apresentaram melhoria na capacidade de recuperar água pelo processo de pervaporação, em relação à membrana não funcionalizada. A membrana funcionalizada na presença de ácido acrílico apresentou o permeado composto praticamente por água (99%), seguido pelo tratamento por radiação VUV por 30 minutos.

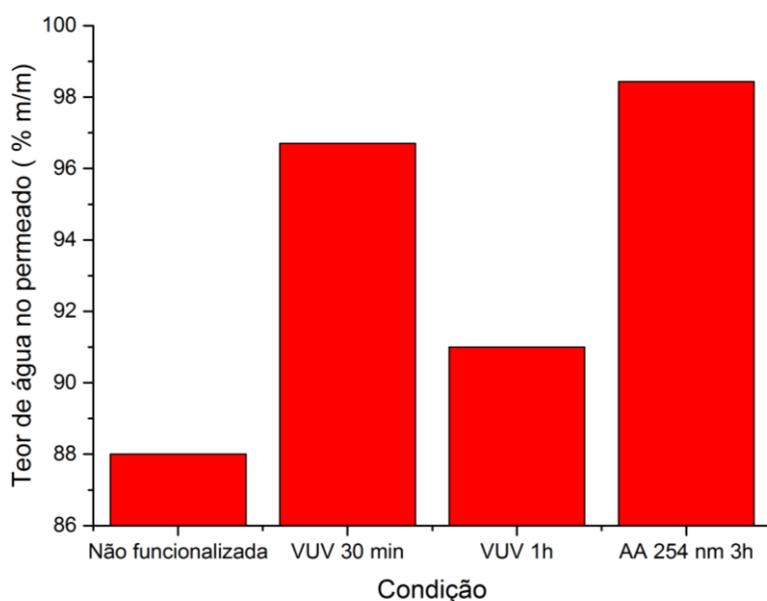


Figura 57 – Composição do permeado de membranas de PVA no processo de pervaporação submetidas a diferentes tratamentos de modificação superficial. T: 50°C; reticulante : ácido maleico (15%(m/m)); teor de água na alimentação: 20%(m/m).

Os diferentes tratamentos aplicados tiveram grande influência na seletividade real da membrana para a água (Figura 58). Novamente, o tratamento feito com ácido acrílico permitiu um aumento superior a 800%, em relação a membrana não funcionalizada (250 vs 29). As seletividades da membrana tratada com radiação VUV foi melhorada também

(120), enquanto o tratamento com radiação VUV por 1h teve como efeito uma melhoria modesta (40).

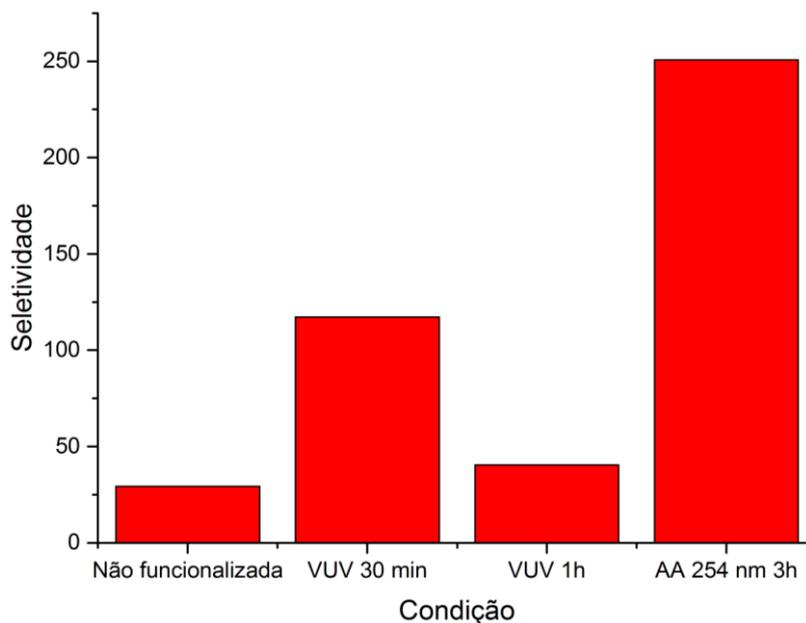


Figura 58–Desempenho da seletividade real de membranas de PVA no processo de pervaporação submetidas a diferentes tratamentos de modificação superficial. T: 50°C; reticulante : ácido maleico (15%(m/m)); teor de água na alimentação: 20%(m/m).

Já para o fluxo mássico de permeado (total e parcial de água), o tratamento que garantiu maiores fluxos foi a irradiação VUV por 1h, seguido pelo tratamento por 30 minutos (Figura 59). O tratamento com ácido acrílico por 3h teve como efeito a redução drástica dos fluxos de permeado, sendo inferior à membrana sem funcionalização fotoquímica. A possível causa para este comportamento do tratamento com ácido acrílico reside no fato que este tratamento causar a deposição de filmes poliméricos sobre a superfície do material. Esta deposição está associada à deposição de uma nova membrana composta de poli (ácido acrílico), o que causou aumento da resistência à transferência de massa. Por outro lado, o dano causado pela radiação VUV à superfície foi provavelmente o motivo pelo aumento de fluxo de permeado e perda de seletividade.

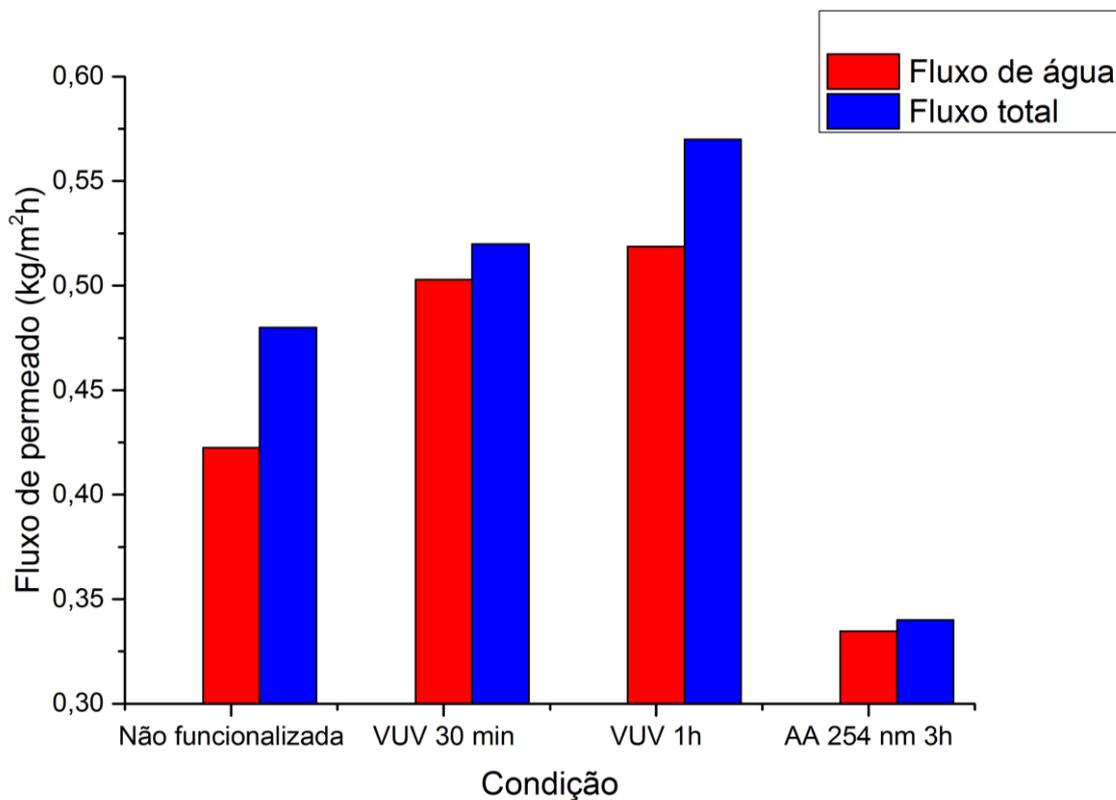


Figura 59 - Fluxo mássico de permeado de membranas de PVA no processo de pervaporação submetidas a diferentes tratamentos de modificação superficial. T: 50°C; reticulante : ácido maleico (15%(m/m)); teor de água na alimentação: 20%(m/m).

Ainda, combinando os dados das figuras Figura 58e Figura 59, foi possível calcular o PSI (*pressure separation index*) das membranas(Figura 60). Esta medida associa a seletividade real com o fluxo total de permeado, fornecendo uma forma rápida quantitativa de comparação entre o desempenho de diferentes membranas ou diferentes condições de processo.

Desta forma, observa-se que todas a membranas apresentaram PSI superior ao da membrana não funcionalizada, tendo, portanto, desempenho superior a esta. Por esta metodologia, o melhor tratamento para essa aplicação, nestas condições de processo, foi a funcionalização com radiação UV C na presença de ácido acrílico por 3 horas, seguido pela irradiação com radiação VUV por 30 minutos.

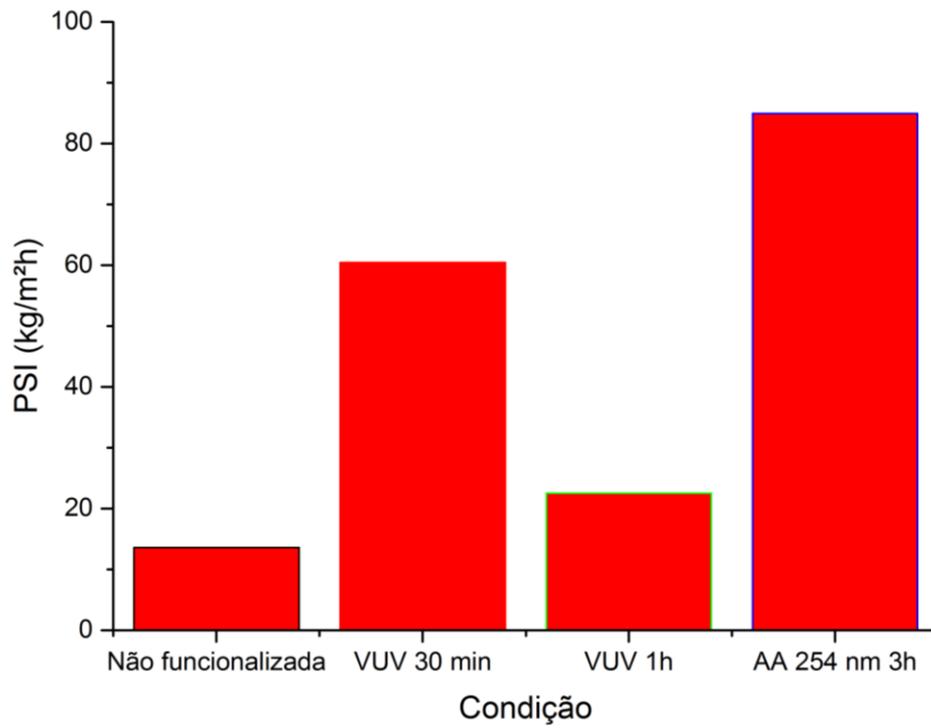


Figura 60 – PSI de membranas de PVA no processo de pervaporação submetidas a diferentes tratamentos de modificação superficial. T: 50°C; reticulante: ácido maleico (15%(m/m)); teor de água na alimentação: 20%(m/m).

6 CONCLUSÕES

Este trabalho mostra que técnicas de modificação superficial baseadas na utilização de radiação eletromagnética (irradiação VUV ou irradiação com UV C na presença de vapor de ácido acrílico) podem ser utilizadas para melhorar as características de membranas densas de poli(vinil álcool) na separação de misturas glicerol/água por pervaporação.

Em relação à síntese das membranas, os resultados indicam que as melhores condições de obtenção consistem em utilizar o polímero de maior massa molar (146-186kDa) e ácido maleico (teor mássico de 15%) como agente de reticulação.

Quanto às condições de operação nos testes de pervaporação, as melhores condições foram encontradas utilizando temperatura na alimentação de 50°C e teor máximo de água de 20% na alimentação.

No tocante à funcionalização com radiação VUV, foi possível a obtenção de regime superhidrofílico com apenas 30 minutos de tratamento. A indução deste comportamento foi devido a inserção de grupamentos oxigenados na estrutura polimérica, confirmado pelas técnicas de FTIR-ATR e XPS. Ainda, imagens obtidas via perfilometria ótica indicam provável dano causado pela irradiação prolongada da superfície, com alteração extensa da rugosidade da membrana .

Já para ao tratamento com radiação UV C e ácido acrílico, o mecanismo de modificação foi através da polimerização de filmes de poli(ácido acrílico) fotoinduzida. A deposição dos filmes seguiu o relevo natural da membrana, não alterando de forma mensurável a rugosidade superficial. Ainda, o caráter fortemente hidrofílico dos filmes formados conferiu à superfície comportamento superhidrofílico após 3 horas de tratamento. Este comportamento superhidrofílico resultou do aumento da energia livre superficial, sendo que o tratamento afetou fortemente a componente polar, tendo pouco efeito sobre a componente dispersiva. Os espectros de XPS obtidos para este tratamento mostraram uma importante modificação na composição superficial na primeira meia hora, seguida de estabilização no teores de carbono e oxigênio após este período. Este resultado é indicativo que ocorreu uma deposição inicial de filme polimérico na superfície do substrato, seguido pela deposição de sucessivas novas camadas semelhantes às anteriores.

Comparando o PSI para as três condições de funcionalização com o da não funcionalizada, o melhor resultado foi com o tratamento com ácido acrílico, havendo uma melhoria superior a 500% em relação à membrana não funcionalizada.

Estes resultados ilustram a importância da caracterização de membranas em diferentes condições de processo, afim de obter condições otimizadas. Ainda, ressaltam a utilização de técnicas de modificação superficial induzida por radiação eletromagnética como formas simples e promissoras para a melhoria de propriedades de membranas, preservando as características intrínsecas do polímero.

7 Referências Bibliográficas

1. Feng, X. & Huang, R. Y. M. Liquid Separation by Membrane Pervaporation: A Review. *Ind. Eng. Chem. Res.* **36**, 1048–1066 (1997).
2. Luis, P. & Van Der Bruggen, B. The driving force as key element to evaluate the pervaporation performance of multicomponent mixtures. *Sep. Purif. Technol.* **148**, 94–102 (2015).
3. Lundstrom, J. E. Sorption, desorption and diffusion processes in membrane permeation. *J. Memb. Sci.* **486**, 138–150 (2015).
4. Semenova, S. I., Ohya, H. & Soontarapa, K. Hydrophilic membranes for pervaporation: An analytical review. *Desalination* **110**, 251–286 (1997).
5. Chen, J. H., Dong, X. F. & He, Y. S. Investigation into glutaraldehyde crosslinked chitosan/cardo-poly-etherketone composite membrane for pervaporation separation of methanol and dimethyl carbonate mixtures. *RSC Adv.* **6**, 60765–60772 (2016).
6. Prasad, N. S., Moulik, S., Bohra, S., Rani, K. Y. & Sridhar, S. Solvent resistant chitosan/poly(ether-block-amide) composite membranes for pervaporation of n-methyl-2-pyrrolidone/water mixtures. *Carbohydr. Polym.* **136**, 1170–1181 (2016).
7. Xu, Y. *et al.* Highly Stable MIL-101(Cr) Doped Water Permeable Thin Film Nanocomposite Membranes for Water Treatment. *RSC Adv.* **6**, 82669–82675 (2016).
8. Moulik, S., Kumar, K. P., Bohra, S. & Sridhar, S. Pervaporation performance of PPO membranes in dehydration of highly hazardous mmh and udmh liquid propellants. *J. Hazard. Mater.* **288**, 69–79 (2015).
9. Baudot, A. & Marin, M. Improved Recovery of an Ester Flavor Compound by Pervaporation Coupled with a Flash Condensation. *Ind. Eng. Chem. Res.* **38**, 4458–4469 (1999).

10. Díaz, V. H. G. & Tost, G. O. Butanol production from lignocellulose by simultaneous fermentation, saccharification, and pervaporation or vacuum evaporation. *Bioresour. Technol.* **218**, 174–182 (2016).
11. Zhang, M., Chen, L., Jiang, Z. & Ma, J. Effects of Dehydration Rate on the Yield of Ethyl Lactate in a Pervaporation-Assisted Esterification Process. *Ind. Eng. Chem. Res.* **54**, 6669–6676 (2015).
12. Fan, L. T. *et al.* Price-targeting through iterative flowsheet syntheses in developing novel processing equipment: Pervaporation. *Ind. Eng. Chem. Res.* **47**, 1556–1561 (2008).
13. Weibel, D. E. *Polymer Assisted Surface Modification by Photons*. (Nova Science Publishers, 2011).
14. Tong, B., Cheng, C., Khan, M. I., Wu, Y. & Xu, T. Double cross-linking PVA-SiO₂ hybrid membranes for alkali recovery. *Sep. Purif. Technol.* **174**, 203–211 (2017).
15. Xie, Z. *et al.* Sol-gel derived poly(vinyl alcohol)/maleic acid/silica hybrid membrane for desalination by pervaporation. *J. Memb. Sci.* **383**, 96–103 (2011).
16. Sonker, A. K., Tiwari, N., Nagarale, R. K. & Verma, V. Synergistic effect of cellulose nanowhiskers reinforcement and dicarboxylic acids crosslinking towards polyvinyl alcohol properties. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **54**, 2515–2525 (2016).
17. Belmonte, G. K., Charles, G., Strumia, M. C. & Weibel, D. E. Permanent hydrophilic modification of polypropylene and poly(vinyl alcohol) films by vacuum ultraviolet radiation. *Appl. Surf. Sci.* **382**, 93–100 (2016).
18. Weibel, D. E., Vilani, C., Habert, A. C. & Achete, C. A. Surface modification of polyurethane membranes using RF-plasma treatment with polymerizable and non-polymerizable gases. *Surf. Coatings Technol.* **201**, 4190–4194 (2006).
19. Luo, X., Ge, X., Cui, S. & Li, Y. Value-added processing of crude glycerol into

- chemicals and polymers. *Bioresour. Technol.* **215**, 144–154 (2016).
20. Hejna, A., Kosmela, P., Formela, K., Piszczyk, Ł. & Haponiuk, J. T. Potential applications of crude glycerol in polymer technology—Current state and perspectives. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **66**, 449–475 (2016).
 21. Anitha, M., Kamarudin, S. K. & Kofli, N. T. The potential of glycerol as a value-added commodity. *Chem. Eng. J.* **295**, 119–130 (2016).
 22. Ardi, M. S., Aroua, M. K. & Hashim, N. A. Progress, prospect and challenges in glycerol purification process: A review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **42**, 1164–1173 (2015).
 23. CNPE. *Lei 11.097. 13/01/2005* (2005).
 24. CNPE (Conselho Nacional de Política Energética). *Resolução nº 16, de 29 de outubro de 2018, do Conselho Nacional de Política Energética - CNPE (In portuguese). Diario oficial da União* 1–5 (2018).
 25. Chol, C. G., Dhabhai, R., Dalai, A. K. & Reaney, M. Purification of crude glycerol derived from biodiesel production process: Experimental studies and techno-economic analyses. *Fuel Process. Technol.* **178**, 78–87 (2018).
 26. Tan, H. W., Abdul Aziz, A. R. & Aroua, M. K. Glycerol production and its applications as a raw material: A review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **27**, 118–127 (2013).
 27. Geris, R. *et al.* Biodiesel de soja: reação de transesterificação para aulas práticas de química orgânica. *Química Nova* **30**, 1369–1373 (2007).
 28. Garlapati, V. K., Shankar, U. & Budhiraja, A. Bioconversion technologies of crude glycerol to value added industrial products. *Biotechnol. Reports* **9**, 9–14 (2016).
 29. Takamura, K., Fischer, H. & Morrow, N. R. Physical properties of aqueous

- glycerol solutions. *J. Pet. Sci. Eng.* **98–99**, 50–60 (2012).
30. Quispe, C. A. G., Coronado, C. J. R. & Carvalho, J. A. Glycerol: Production, consumption, prices, characterization and new trends in combustion. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **27**, 475–493 (2013).
 31. Mulder, M. *Basic Principles of Membrane Technology*. (Publishers, Kluwer Academic, 1996).
 32. Kober, P. A. Pervaporation, perstillation and percrystallization. *J. Memb. Sci.* **100**, 61–64 (1917).
 33. Zuo, J. *et al.* Recent membrane development for pervaporation processes. *Prog. Polym. Sci.* **57**, 1–31 (2016).
 34. Burshe, M. C., Sawant, S. B. & Pangarkar, V. G. Dehydration of Glycerine-Water Mixtures by Pervaporation. *JAOCS, J. Am. Oil Chem. Soc.* **76**, 209–214 (1999).
 35. Biswas, K. *et al.* Dehydration of glycerol-water mixtures using pervaporation: Influence of process parameters. *Sep. Sci. Technol.* **35**, 1391–1408 (2000).
 36. Khairnar, D. B. & Pangarkar, V. G. Dehydration of glycerin/water mixtures by pervaporation using homo and copolymer membranes. *JAOCS, J. Am. Oil Chem. Soc.* **81**, 505–510 (2004).
 37. Pandey, L. K., Saxena, C. & Dubey, V. Studies on pervaporative characteristics of bacterial cellulose membrane. *Sep. Purif. Technol.* **42**, 213–218 (2005).
 38. Dogan, H. & Hilmioglu, N. D. Zeolite-filled regenerated cellulose membranes for pervaporative dehydration of glycerol. *Vacuum* **84**, 1123–1132 (2010).
 39. Sunitha, K., Nikhitha, P., Satyanarayana, S. V. & Sridhar, S. Recovery of hydrazine and glycerol from aqueous solutions by membrane separation techniques. *Sep. Sci. Technol.* **46**, 2418–2426 (2011).
 40. Mah, S. K., Chai, S. P. & Wu, T. Y. Dehydration of glycerin solution using

- pervaporation: HybSi and polydimethylsiloxane membranes. *J. Memb. Sci.* **450**, 440–446 (2014).
41. Cai, B.-X. Permselectivity of polyamide composite membrane modified by solvent. *J. Appl. Polym. Sci.* **92**, 1005–1010 (2004).
 42. Tripathi, B. P., Kumar, M., Saxena, A. & Shahi, V. K. Bifunctionalized organic-inorganic charged nanocomposite membrane for pervaporation dehydration of ethanol. *J. Colloid Interface Sci.* **346**, 54–60 (2010).
 43. Le, N. L. & Chung, T. S. High-performance sulfonated polyimide/polyimide/polyhedral oligosilsesquioxane hybrid membranes for ethanol dehydration applications. *J. Memb. Sci.* **454**, 62–73 (2014).
 44. Zhao, C. *et al.* High pervaporation dehydration performance of the composite membrane with an ultrathin alginate/poly(acrylic acid)-Fe₃O₄ active layer. *Ind. Eng. Chem. Res.* **53**, 1606–1616 (2014).
 45. Wang, H., Tanaka, K., Kita, H. & Okamoto, K. I. Pervaporation of aromatic/non-aromatic hydrocarbon mixtures through plasma-grafted membranes. *J. Memb. Sci.* **154**, 221–228 (1999).
 46. Dreux, F., Marais, S., Poncin-Epaillard, F., Métayer, M. & Labbé, M. Surface modification by low-pressure plasma of polyamide 12 (PA12). Improvement of the water barrier properties. *Langmuir* **18**, 10411–10420 (2002).
 47. Wang, Z. G., Wan, L. S. & Xu, Z. K. Surface engineering of polyacrylonitrile-based asymmetric membranes towards biomedical applications: An overview. *J. Memb. Sci.* **304**, 8–23 (2007).
 48. Weibel, D. E., Vilani, C., Habert, A. C. & Achete, C. A. Surface modification of polyurethane membranes using acrylic acid vapour plasma and its effects on the pervaporation processes. *J. Memb. Sci.* **293**, 124–132 (2007).
 49. Lo, C. H. *et al.* Plasma deposition of tetraethoxysilane on polycarbonate membrane for pervaporation of tetrafluoropropanol aqueous solution. *J. Memb.*

- Sci.* **329**, 138–145 (2009).
50. Wandera, D., Wickramasinghe, S. R. & Husson, S. M. Stimuli-responsive membranes. *J. Memb. Sci.* **357**, 6–35 (2010).
 51. Guilherme Kretzmann Belmonte. Modificação superficial de polímeros fotoinduzida por radiação UV, VUV e EUV. (UFRGS, 2015).
 52. Wardle, B. *Principles and Applications of Photochemistry*. (Wiley, 2009).
 53. Phillips, R. *Sources and Applications of Ultraviolet Radiation*. (Academics Press, 1983).
 54. Skurat, V. Vacuum ultraviolet photochemistry of polymers. *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms* **208**, 27–34 (2003).
 55. KESSLER, F. Funcionalização Superficial De Materiais Poliméricos Induzida Por Radiação Eletromagnética Em Presença De Gases E Vapores Reativos. (UFRGS, 2010).
 56. Huang, R. Y. M. & Xu, Y. F. Pervaporation separation of ethanol-water mixtures using grafted poly(acrylic acid)-nylon 6 membranes. *Eur. Polym. J.* **24**, 927–931 (1988).
 57. Ulbricht, M. & Schwarz, H. H. Novel high performance photo-graft composite membranes for separation of organic liquids by pervaporation. *J. Memb. Sci.* **136**, 25–33 (1997).
 58. Georgiev, G. S., Mincheva, Z. P. & Georgieva, V. T. Generation of a selective layer on polyacrylonitrile membrane supports for separation of aromatic/non-aromatic hydrocarbon mixtures by pervaporation. *Macromol. Symp.* **164**, 269–276 (2001).
 59. Yanagishita, H. *et al.* Preparation of photo-induced graft filling polymerized membranes for pervaporation using polyimide with benzophenone structure. *J. Memb. Sci.* **203**, 191–199 (2002).

60. Gong, L. *et al.* In situ ultraviolet-light-induced TiO₂ nanohybrid superhydrophilic membrane for pervaporation dehydration. *Sep. Purif. Technol.* **122**, 32–40 (2014).
61. Rulison, C. Two-Component Surface Energy Characterization As a Predictor of Wettability and Dispersability. **49**,
62. Żenkiewicz, M. Methods for the calculation of surface free energy of solids. *J. Achiev. Mater. Manuf. Eng.* **24**, 137–145 (2007).
63. Borghi, D. F., Abreu, C. R. A. & Guirardello, R. Use of COSMO-SAC to determine the activity coefficient and predict phase equilibrium of binary systems involving methanol, glycerol and water. *Chem. Eng. Trans.* **43**, 1879–1884 (2015).
64. Fingerhut, R. *et al.* Comprehensive Assessment of COSMO-SAC Models for Predictions of Fluid-Phase Equilibria. *Ind. Eng. Chem. Res.* **56**, 9868–9884 (2017).
65. Vasiliu, M., Jones, A. J., Guynn, K. & Dixon, D. A. Prediction of the thermodynamic properties of key products and intermediates from biomass. II. *J. Phys. Chem. C* **116**, 20738–20754 (2012).
66. Soares, R. D. P. The combinatorial term for COSMO-based activity coefficient models. *Ind. Eng. Chem. Res.* **50**, 3060–3063 (2011).
67. Truong, Y. B. *et al.* Functional Cross-Linked Electrospun Polyvinyl Alcohol Membranes and Their Potential Applications. *Macromol. Mater. Eng.* **302**, 1–9 (2017).
68. Shameli, A. & Ameri, E. Synthesis of cross-linked PVA membranes embedded with multi-wall carbon nanotubes and their application to esterification of acetic acid with methanol. *Chem. Eng. J.* **309**, 381–396 (2017).
69. Wanke, C. H. Tratamento superficial do polipropileno visando controle da molhabilidade. (UFRGS, 2012).

70. Legionella, U. Von, Schmid, J., Hoenes, K., Rath, M. & Vatter, P. UV-C inactivation of *Legionella rubrilucens*. **12**, 1–6 (2017).
71. Brightness, H. LIGHT VUV LIGHT SOURCE UNIT SOURCE L10366 SERIES - Material de referência. **4**,
72. da Silva, F. R. *et al.* Liquid–liquid and vapor–liquid equilibrium data for biodiesel reaction–separation systems. *Fuel* **108**, 269–276 (2013).
73. Prieto, N. M. C. T. *et al.* Liquid glycerol: Experimental densities at pressures of up to 25 MPa, and some derived thermodynamic properties. *J. Chem. Thermodyn.* **101**, 64–77 (2016).