

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**PREPARAÇÃO DE MEMBRANAS DE POLI(TEREFTALATO DE
ETILENO) (PET) PELA TÉCNICA DE INVERSÃO DE FASES**

Ígor Renz Cadore

Porto Alegre

2019

Ígor Renz Cadore

**PREPARAÇÃO DE MEMBRANAS DE POLI(TEREFTALATO DE ETILENO)
(PET) PELA TÉCNICA DE INVERSÃO DE FASES**

Tese de doutorado apresentada no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química como requisito para obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Área de concentração: Pesquisa e Desenvolvimento de Processos

Linha de Pesquisa: Fenômenos de Transporte e Operações Unitárias

Orientadores:

Prof^a. Dr^a. Isabel Cristina Tessaro

Prof. Dr. Nilo Sérgio Medeiros Cardozo

Colaborador:

Prof. Dr. Alan Ambrosi

Porto Alegre

2019

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA



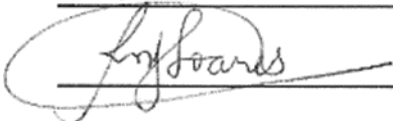
A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a tese de doutorado:
Preparação de membranas de poli(tereftalato de etileno) (PET) pela técnica de inversão de fases, elaborada por Ígor Renz Cadore, como requisito para obtenção do grau de Doutor em Engenharia Química.

Aprovado em: 24 de setembro de 2019.

Comissão examinadora:

1. Profa. Dra. Camila Baldasso – Departamento de Engenharia Química (UCS)
2. Prof. Dr. Carlos Arthur Ferreira – Departamento de Engenharia de Materiais (UFRGS)
3. Profa. Dra. Rosane Michele Duarte Soares – Instituto de Química (UFRGS)

Julgamento:

Assinatura	Parecer
 _____	<u>APROVADO</u>
 _____	<u>Aprovado</u>
 _____	<u>APROVADO</u>

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Rosani e Otacir, por estarem sempre ao meu lado, apoiando e aconselhando sempre que necessário e por me ensinarem que o conhecimento é um bem que ninguém pode lhe tirar.

Ao meu irmão, demais familiares e amigos de longa data que sempre me incentivaram e depositaram confiança sobre mim para seguir por esse difícil caminho.

Aos meus orientadores Isabel, Nilo e Alan pela dedicação, apoio, paciência e todos os ensinamentos transmitidos. Sinto-me imensamente honrado de ter realizado esse trabalho sob orientação desses professores.

Aos amigos dos laboratórios LASEM, LATEM e LPR pelas conversas científicas, momentos de descontração e demais lembranças que serão guardadas com muito carinho.

À Natalia, Adriano e Duda pelos incentivos, momentos felizes e imenso acolhimento que tive durante esta etapa.

Aos meus treinadores e amigos Hélio e Peter, por incansavelmente me ensinarem que nos momentos mais difíceis que é necessário ter foco para superar as adversidades e que a vitória pode estar a um pequeno passo antes de desistir.

Aos técnicos, docentes e demais servidores do DEQUI e da UFRGS, por trabalharem diariamente para atender as demandas solicitadas e transformarem essa instituição em uma das mais renomadas do país.

Aos órgãos de fomento CAPES e CNPq pelo suporte financeiro.

À sociedade brasileira por financiar através de impostos os recursos necessários à realização desse trabalho.

“Quando você considera o número quase infinito de bifurcações que levam uma única pessoa a nascer, deve ser grato pelo o que você é neste exato segundo. Pense no enorme número de potenciais universos alternativos, onde, por exemplo, seus antepassados nunca se encontraram e você nunca veio a existir. Além disso, você tem o prazer de viver em um planeta onde evoluímos para respirar o ar, beber a água e amar o calor da estrela mais próxima (Sol). Você está conectado com as gerações através do DNA e, ainda mais distante, com o universo, porque cada elemento que compõe as células do seu corpo foi formado no coração das estrelas. Nós somos poeira das estrelas.”

(Carl Edward Sagan)

RESUMO

As membranas comerciais disponíveis são, em sua maioria, produzidas através da técnica de inversão de fases e utilizam polímeros de alto desempenho, mas que possuem alto custo, como polissulfonas e poli-imidas. O poli(tereftalato de etileno) (PET) é um polímero mundialmente conhecido que vem emergindo como alternativa de matéria-prima na produção de membranas devido à excelente relação que possui entre suas propriedades e seu custo de produção. Entretanto, encontram-se poucos estudos que exploram o potencial do PET para essa aplicação. O objetivo geral deste trabalho é preparar membranas de PET virgem pela técnica de inversão de fases utilizando como solvente misturas de ácido trifluoracético (TFA) e diclorometano (DCM) em diferentes proporções volumétricas e relacionar as características das membranas produzidas às características termodinâmicas do sistema. Os resultados do estudo termodinâmico mostraram que o sistema PET/(TFA+DCM)/água possui as características necessárias de um sistema formador de membranas e que o aumento da proporção volumétrica de DCM no solvente causou maior instabilidade no sistema. A estrutura química e a hidrofiliidade das membranas não foram afetadas pela adição de DCM. As membranas apresentaram comportamento hidrofílico e, pelas micrografias, observa-se a formação de membranas porosas com estrutura esponja, fina camada de topo e alguns macrovazios, os quais parecem ser suprimidos com o aumento da concentração de DCM na solução inicial. A tensão de ruptura das membranas aumentou com a adição de DCM e com o aumento da concentração polimérica, sendo possível obter membranas de PET com boa resistência mecânica e sem o uso de aditivos. Os experimentos de filtração resultaram em fluxos permeados na faixa de micro e ultrafiltração, além de que o aumento de DCM melhorou a permeância hidráulica das membranas, embora tenha se observado uma tendência de diminuição da seletividade.

Palavras-chave: Equilíbrio Termodinâmico. Técnica de Inversão de Fases. Poli(tereftalato de etileno) (PET). Ácido Trifluoracético (TFA). Diclorometano (DCM).

ABSTRACT

Most commercial membranes are produced by the phase inversion technique using expensive high performance polymers such as polysulfones and polyimides. Poly (ethylene terephthalate) (PET) is a worldwide commercialized polymer that has been emerging as a raw material for membrane production due to the excellent balance between its properties and cost of production. However, there are few studies that explore the potential of PET for this application. The main objective of this work is to prepare virgin PET membranes by the phase inversion technique using as solvent mixtures of trifluoroacetic acid (TFA) and dichloromethane (DCM) in different volumetric proportions and to relate the characteristics of the prepared membranes to the system thermodynamics. The thermodynamic study showed that the PET / (TFA + DCM) / water system has the necessary characteristics of a membrane forming system and the DCM caused greater system instability. The chemical structure and hydrophilicity of the membranes were not affected by the addition of DCM. The membranes showed hydrophilic behavior and, by micrographs, the formation of sponge-like porous membranes with thin top layer and some tear-like macrovoids that appear to be suppressed with the increase of DCM in the initial solution. The tensile strength of the membranes increased with the addition of DCM and with the increasing of the polymeric concentration. It was possible to obtain PET membranes with good mechanical resistance without the incorporation of additives. The filtration experiments resulted in permeate fluxes between the micro and ultrafiltration range, and the increase of DCM improved the hydraulic permeability of the membranes, although a tendency of decreasing selectivity was observed.

Key-words: Thermodynamic Equilibrium. Phase Inversion Technique. Poly(ethylene terephthalate) (PET). Trifluoroacetic Acid (TFA). Dichloromethane (DCM).

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Estrutura química da unidade repetitiva (UR) do PET.....	24
Figura 2.2 – Mapa de solubilidade da poli (éter imida) (PEI) para diferentes solventes e não-solventes.	29
Figura 2.3 – Ilustração esquemática de um processo de separação por membrana.	30
Figura 2.4 – Ilustração esquemática dos principais tipos de morfologias de membranas.	32
Figura 2.5 – Ilustração esquemática dos modos de escoamento: filtração transversal e filtração tangencial.	33
Figura 2.6 – Etapas do processo de inversão de fases por evaporação e imersão em banho de não-solvente.	37
Figura 2.7 – Ilustração esquemática do fluxo difusivo de solvente e não-solvente no processo de inversão de fases por evaporação e por imersão.	37
Figura 2.8 – Ilustração esquemática de um diagrama ternário contendo um polímero (P), um solvente (S) e um não-solvente (NS).	39
Figura 2.9 – Representação ilustrativa da localização da curva de ponto de nuvem, obtida experimentalmente.	41
Figura 2.10 – Representação ilustrativa do efeito dos parâmetros "a" e "b" na curva de ponto de nuvem.	43
Figura 2.11 – Micrografias da seção transversal de membranas de PVDF formadas por diferentes mecanismos de separação de fases. (A) Separação L-L; (B) Separação S-L ou cristalização.	45
Figura 2.12 – Diferentes caminhos de precipitação percorridos na separação L-L durante o processo de inversão de fases: NC – nucleação e crescimento; DE – decomposição espinodal.	46
Figura 2.13 – Membranas de poli(metil metacrilato) (PMMA) formada a partir de diferentes mecanismos da separação L-L: (A) nucleação e crescimento; (B) decomposição espinodal.	47
Figura 2.14 – Ilustração esquemática do caminho de composições de uma solução polimérica espalhada em uma placa de vidro após a imersão em banho de não-solvente no processo de formação de membranas.	48
Figura 2.15 – Ilustração esquemática do processo de eletrofiação.	51

Figura 2.16 – Fotomicrografia da superfície de uma membrana de PET fabricada pela técnica de eletrofiação com concentração de polímero de 12,5%, vazão de solução polimérica de 10 mL/h e diâmetro médio de fibra de 2 μ m.	52
Figura 2.17 – Ilustração esquemática do preparo de membranas por irradiação.....	54
Figura 2.18 – Fotomicrografia da seção transversal de uma membrana de PET fabricada pela técnica de irradiação.....	56
Figura 2.19 – Fotomicrografia da seção transversal de uma membrana de PET fabricada pela técnica de inversão de fases por imersão com concentração polimérica de 20 %, usando como aditivos PVP e PEG 600 Da.	58
Figura 3.1 – Aparato experimental utilizado para determinação da curva de ponto de nuvem.	62
Figura 3.2 – Fluxograma simplificado da unidade de filtração de membranas.....	66
Figura 4.1 – Mapa de solubilidade do PET para os diferentes solventes, mistura de solventes e não-solvente (água está representada fora de escala).	69
Figura 4.2 – Aparência visual das soluções poliméricas de PET ao longo do tempo.	71
Figura 4.3 – Imagem ilustrativa do comportamento de uma solução de PET 7,5 % (m/m) no ponto de nuvem para diferentes solventes.	72
Figura 4.4 – Curvas de ponto de nuvem das soluções de PET para diferentes proporções volumétricas de TFA e DCM.	76
Figura 4.5 – CLPN das soluções de PET para diferentes proporções volumétricas de TFA e DCM.	77
Figura 4.6 – CLPN para o sistema TFA/DCM 100/0 e dados da literatura ⁽¹⁾	79
Figura 4.7 – Valores de pH para a água contida nos recipientes de armazenamento das membranas preparadas em diferentes proporções volumétricas de TFA e DCM.	81
Figura 4.8 – Espectro de FTIR do polímero virgem e das membranas de PET preparadas em diferentes condições.	82
Figura 4.9 – Fluxo de calor em função da temperatura para PET virgem e membranas. As condições de preparação estão indicadas abaixo de cada curva. ..	85
Figura 4.10 – Ângulo de contato ($^{\circ}$) das membranas de PET produzidas em diferentes condições.	88
Figura 4.11 – Absorção de vapor de solvente (AVS) das membranas de PET produzidas.....	89

Figura 4.12 – Micrografias da superfície de topo das membranas de PET preparadas em diferentes condições iniciais.....	90
Figura 4.13 – Micrografias da seção transversal das membranas de PET preparadas em diferentes condições iniciais (a seta vermelha localiza a camada de topo).....	91
Figura 4.14 – Propriedades mecânicas das membranas de PET preparadas em diferentes condições.	94
Figura 4.15 – Fluxo permeado de água das membranas de PET produzidas em diferentes condições.	97
Figura 4.16 – Retenção à dextrana e ao amido para as membranas de PET preparadas em diferentes condições.	99

LISTA DE QUADROS

Quadro 2.1 – Propriedades principais do PET.	25
Quadro 2.2 – Propriedades físico-químicas dos principais líquidos utilizados na solubilização do PET.	27
Quadro 2.3 – Estudos que utilizaram a técnica de irradiação para obtenção de membranas de PET.	55
Quadro 4.1 – Propriedades físico-químicas do TFA e DCM.	74
Quadro 4.2 – Bandas com modos vibratórios atribuídos ao espectro de FTIR das membranas de PET e do polímero virgem.	83

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1 – Parâmetros de solubilidade de Hansen para PET, solventes, mistura de solventes e água.	69
Tabela 4.2 – Composição dos pontos de nuvem (em % mássica de água) das soluções de PET utilizando TFA e DCM como solventes.	73
Tabela 4.3 – Parâmetros de ajuste da CLPN do sistema PET/(TFA+DCM)/água. ...	77
Tabela 4.4 – Razão entre as absorvâncias dos confôrmeros trans (A_{1340}) e gauche (A_{1370}) para o PET virgem e para as membranas produzidas em diferentes formulações.....	84
Tabela 4.5 – Transições térmicas e grau de cristalinidade das membranas de PET e da resina virgem.....	86
Tabela 4.6 – Propriedades mecânicas das membranas PET preparadas em diferentes condições (10 amostras por condição).	94
Tabela 4.7 – Permeância hidráulica (LMH/bar) das membranas de PET produzidas em diferentes condições	97
Tabela A.1 – Composições de pontos de nuvem (em fração mássica de água) para as diferentes proporções volumétricas entre os solventes (TFA e DCM) e diferentes concentrações de polímero (% PET).....	123
Tabela A.2 – Medidas de ângulo de contato ($^{\circ}$) das membranas de PET preparadas em diferentes condições iniciais.....	124
Tabela A.3 – Absorção de vapor de etanol (%) nas cinco amostras de membranas de PET.	125
Tabela A.4 – Absorção de vapor de hexano (%) nas cinco amostras de membranas de PET.	125
Tabela A.5 – Valores experimentais dos ensaios mecânicos realizados nas membranas de PET preparadas em diferentes condições iniciais.....	126
Tabela A.6 – Valores de fluxo permeado de água (LMH) para as membranas preparadas na proporção volumétrica TFA/DCM 100/0.	127
Tabela A.7 – Valores de fluxo permeado de água (LMH) para as membranas preparadas na proporção volumétrica TFA/DCM 80/20.	128
Tabela A.8 – Valores de fluxo permeado de água (LMH) para as membranas preparadas na proporção volumétrica TFA/DCM 50/50.	129

Tabela A.9 – Valores de retenção de dextrana e de amido para os diferentes pedaços de membranas (P1, P2 e P3) de PET preparadas em diferentes condições iniciais.	130
--	-----

LISTA DE ABREVIATURAS

AVS	Absorção de vapor de solvente
CA	Acetato de celulose
CLPN	Curva Linearizada de Ponto de Nuvem
DCM	Diclorometano
DE	Decomposição espinodal
DSC	Calorimetria Diferencial Exploratória
ED	Eletrodíalise
HFIP	Hexafluor-isopropanol
HFP	Hexafluorpropileno
L-L	Líquido-líquido
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MF	Microfiltração
NC	Nucleação e crescimento
NF	Nanofiltração
NS	Não-solvente
OI	Osmose inversa
P	Polímero
PA	Poli(amida)
PAN	Poli(acrilonitrila)
PEG	Poli(etileno glicol)
PEI	Poli(éter imida)
PES	Poli(éter sulfona)
PET	Poli(tereftalato de etileno)
PMMA	Poli(metil metacrilato)
PPES	Poli(ftalazina éter sulfona)
PSM	Processos de Separação por Membranas

PSU	Poli(sulfona)
PVA	Poli(vinil álcool)
PVDF	Poli(fluoreto de vinilideno)
PVP	Poli(vinil pirrolidona)
S	Solvente
SG	Separação de gases
S-L	Sólido-líquido
TCA	Ácido tricloroacético
TFA	Ácido trifluoracético
THF	Tetraidrofurano
UF	Ultrafiltração
UR	Unidade repetitiva

LISTA DE SÍMBOLOS

A	Área de membrana (cm ²)
a	Coeficiente linear da CLPN
A ₁₃₄₀	Absorbância no comprimento de onda de 1340 cm ⁻¹
A ₁₃₇₀	Absorbância no comprimento de onda de 1370 cm ⁻¹
b	Coeficiente angular da CLPN
C _f	Concentração mássica do soluto no permeado (g/L)
C _i	Concentração mássica do soluto na alimentação (g/L)
C _P	Concentração do soluto no permeado (mg/L)
C _R	Concentração do soluto no retido (mg/L)
J _{NS}	Fluxo difusivo de não-solvente (kmol.m ⁻² .s ⁻¹)
J _P	Fluxo permeado de água (L.m ⁻² .h ⁻¹ ou LMH)
J _S	Fluxo difusivo de solvente (kmol.m ⁻² .s ⁻¹)
K	Permeância hidráulica (L.m ⁻² .h ⁻¹ .bar ⁻¹)
K _{OW}	Coeficiente de partição octanol/água
m _f	massa final do pedaço após contato com vapor de solvente (mg)
m _i	massa final do pedaço antes do contato com vapor de solvente (mg)
M _w	Massa molar média ponderada (g/mol)
P _e	Pressão de entrada do módulo de membranas (bar)
P _s	Pressão de saída do módulo de membranas (bar)
R	Retenção da membrana (%)
R ²	Coeficiente de determinação
R _{MF}	Retenção na microfiltração (%)
R _{UF}	Retenção na ultrafiltração (%)
T	Temperatura (°C)
T _e	Temperatura de ebulição
T _f	Temperatura de fusão
T _g	Temperatura de transição vítrea

T_P	Turbidez do permeado (NTU)
T_R	Turbidez do retido (NTU)
x_i	Fração volumétrica do solvente i na mistura
δ_d	Parâmetro de solubilidade de Hansen de dispersão ($\text{MPa}^{1/2}$)
δ_h	Parâmetro de solubilidade de Hansen de ligação de hidrogênio ($\text{MPa}^{1/2}$)
ΔH_c	Entalpia de cristalização (J/g)
ΔH_f	Entalpia de fusão (J/g)
ΔH_f^0	Entalpia de fusão do PET 100 % cristalino (J/g)

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	21
2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	24
2.1 POLI(TEREFTALATO DE ETILENO) (PET)	24
2.1.1 Estrutura e propriedades	24
2.1.2 Aplicações, mercado brasileiro e reciclagem	25
2.1.3 Solventes e solubilidade.....	27
2.2 PROCESSOS DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS	29
2.2.1 Fundamentos básicos	30
2.2.2 Técnicas de filtração com membranas	32
2.2.3 Parâmetros de desempenho	34
2.2.4 Principais limitações dos processos com membranas	35
2.3 TÉCNICA DE INVERSÃO DE FASES.....	36
2.3.1 Aspectos termodinâmicos	38
2.3.2 Curva de ponto de nuvem	40
2.3.3 Curva Linearizada de Ponto de Nuvem.....	42
2.3.4 Mecanismos de formação de membranas	44
2.3.5 Outros fatores que afetam a morfologia da membrana	48
2.4 TÉCNICAS PARA PREPARO DE MEMBRANAS DE PET	50
2.4.1 Eletrofiação	50
2.4.2 Irradiação	54
2.4.3 Inversão de Fases.....	56
2.5 CONSIDERAÇÕES FINAIS SOBRE A REVISÃO BIBLIOGRÁFICA...58	
3 MATERIAL E MÉTODOS	60
3.1 MATERIAL	60
3.2 PREPARAÇÃO DAS SOLUÇÕES POLIMÉRICAS.....	60

3.3	MAPA DE SOLUBILIDADE	61
3.4	CURVA DE PONTO DE NUVEM	61
3.5	PREPARAÇÃO DAS MEMBRANAS POLIMÉRICAS	62
3.6	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	63
3.6.1	Estrutura química	63
3.6.2	Propriedades térmicas	63
3.6.3	Caráter hidrofílico	64
3.6.4	Morfologia.....	64
3.6.5	Propriedades mecânicas.....	65
3.6.6	Fluxo permeado e permeância hidráulica	65
3.6.7	Retenção a solutos.....	67
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	68
4.1	MAPA DE SOLUBILIDADE	68
4.2	ESTUDO TERMODINÂMICO: CURVA DE PONTO DE NUVEM.....	72
4.2.1	Curva Linearizada de Ponto de Nuvem (CLPN).....	76
4.3	PREPARAÇÃO DAS MEMBRANAS.....	80
4.3.1	Testes preliminares	80
4.3.2	Formação da membrana	80
4.4	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO.....	82
4.4.1	Estrutura química	82
4.4.2	Propriedades térmicas	85
4.4.3	Caráter hidrofílico	87
4.4.4	Morfologia.....	89
4.4.5	Propriedades mecânicas.....	93
4.4.6	Fluxo permeado e permeância hidráulica	96
4.4.7	Retenção a solutos.....	98

5 CONCLUSÕES	101
Referências Bibliográficas.....	103
Anexo A – Desenvolvimento da Curva Linearizada de Ponto de Nuvem.....	117
Apêndice A – Dados Experimentais.....	123

1 INTRODUÇÃO

Os processos de separação por membranas (PSM) tornaram-se técnicas de separação bem estabelecidas na indústria em consequência de suas vantagens diante dos processos convencionais de separação, como economia de energia, alta seletividade, modularidade e facilidade de escalonamento.

As membranas comerciais disponíveis são, em sua maioria, produzidas com materiais poliméricos através da técnica de inversão de fases. Esta técnica consiste em realizar a precipitação controlada de um polímero a partir da evaporação do solvente de uma solução polimérica e/ou da imersão desta em um banho contendo um não-solvente ao polímero. Das classes de polímeros utilizadas na fabricação de membranas, destacam-se as polissulfonas e poli-imidas, que apresentam altas resistências térmica, química e mecânica, sendo muitas vezes denominadas de polímeros tecnológicos, pelo seu alto desempenho e elevado custo.

Os poliésteres também possuem boas propriedades químicas e mecânicas, entretanto poucos estudos tratam da utilização desta categoria de polímeros na fabricação de membranas. O poli(tereftalato de etileno) (PET) é um poliéster aromático semicristalino bastante conhecido e mundialmente comercializado, largamente utilizado na produção de embalagens para bebidas carbonatadas, sucos, águas, alimentos, cosméticos, produtos de limpeza e higiene. Sua larga utilização está associada à excelente relação entre propriedades térmicas e mecânicas e seu custo de produção, assim como às boas propriedades estéticas, como brilho e transparência.

O uso do PET na fabricação de membranas pela técnica de inversão de fases é pouco explorado, possivelmente, pela alta resistência química deste polímero, sendo difícil encontrar solventes adequados para sua solubilização. Por outro lado, membranas de PET fabricadas através da técnica de eletrofiliação já são conhecidas e foram estudadas na filtração de proteínas e pesticidas, mostrando que este material possui potencial na área de tecnologia de membranas, inclusive pela possibilidade de uso do polímero reciclado para a fabricação de membranas.

Alguns trabalhos encontrados na literatura que abordam a produção de membranas de PET pela técnica de inversão de fases utilizam o polímero reciclado como matéria-prima. O PET é de difícil degradação e, devido a problemas na

disposição dos resíduos sólidos urbanos, esse polímero tende a contribuir de forma expressiva com a poluição ambiental em corpos aquáticos. Coincidentemente, esses trabalhos são provenientes de países do sudeste da Ásia, continente que abriga boa parte dos rios responsáveis pelos plásticos descarregados nos oceanos. A principal motivação desses autores é que o uso do polímero reciclado pode ajudar a reduzir o descarte inadequado do PET pós-consumo e o custo de fabricação das membranas.

Embora esses estudos indiquem uma boa perspectiva para o uso do PET reciclado em processos de separação, eles não se concentram em explicar as bases fenomenológicas envolvidas no processo de formação da membrana, uma vez que a fabricação de membranas pela técnica de inversão de fases exige um nível detalhado de conhecimento termodinâmico sobre o sistema em estudo. Na inversão de fases, as características termodinâmicas de um sistema multicomponente são de elevada importância para analisar os mecanismos de formação das membranas e estabelecer uma relação entre o equilíbrio termodinâmico do sistema e as propriedades das membranas obtidas.

Sendo assim, o objetivo geral desta tese de doutorado consiste em preparar membranas de PET virgem pela técnica de inversão de fases e relacionar as características das membranas produzidas às características termodinâmicas do sistema. Para atingir este objetivo, foram delineados os seguintes objetivos específicos:

- estudar as características termodinâmicas do sistema composto por PET, solvente e não-solvente. Neste trabalho, será estudado o equilíbrio termodinâmico de um sistema composto por PET, ácido trifluoracético (TFA), diclorometano (DCM) e água, a partir de diferentes concentrações poliméricas e diferentes proporções volumétricas de TFA e DCM;
- preparar membranas de PET virgem através da técnica de inversão de fases com evaporação e imersão em banho de não-solvente, partindo de soluções com diferentes concentrações poliméricas e diferentes proporções volumétricas entre os solventes;
- caracterizar as propriedades das membranas produzidas em função de sua estrutura química, propriedades térmicas e mecânicas, caráter hidrofílico, morfologia, permeabilidade e seletividade.

O trabalho está estruturado da seguinte forma: no Capítulo 2 são apresentados os fundamentos teóricos e uma revisão bibliográfica sobre os principais tópicos abordados no estudo; o Capítulo 3 descreve os materiais e métodos utilizados ao longo do trabalho; o Capítulo 4 apresenta os resultados e a discussão sobre o assunto proposto; o Capítulo 5 contém as conclusões decorrentes do estudo e algumas sugestões de trabalhos futuros.

2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

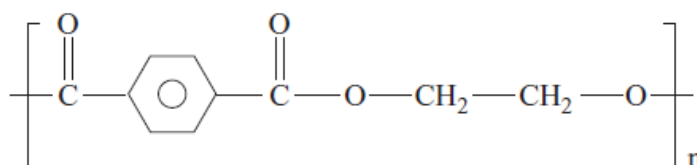
Neste capítulo são apresentados os fundamentos teóricos sobre os principais tópicos abordados no estudo, sendo eles: o material polimérico utilizado (PET); os processos de separação por membranas e os aspectos termodinâmicos envolvidos em um sistema multicomponente para formação de membranas poliméricas pela técnica de inversão de fases; as principais técnicas de fabricação de membranas de PET e aplicações. Após a exposição dos aspectos teóricos envolvidos, encontram-se as considerações finais sobre a revisão bibliográfica e a justificativa de realização deste trabalho.

2.1 POLI(TEREFTALATO DE ETILENO) (PET)

2.1.1 Estrutura e propriedades

Sintetizado em 1946 pelos cientistas Whinfield e Dickson (PAUL; GOODMAN; KROSCWITZ, 1985), o PET é um polímero da classe dos poliésteres de cor branca ou creme, com boa processabilidade, estabilidade térmica, resistência à tração e ao impacto e excelente resistência química (CALDICOTT, 1999). A estrutura da unidade repetitiva do PET é apresentada na Figura 2.1.

Figura 2.1 – Estrutura química da unidade repetitiva (UR) do PET.



Fonte: Adaptado de WYPYCH (2016).

Sendo composto por uma molécula linear, o PET é um polímero semicristalino, ou seja, uma porção de sua estrutura apresenta-se na forma amorfa e outra na forma cristalina, afetando diretamente no processamento do material e na capacidade de obtenção de um produto final com as características visuais desejadas (CHANDA; ROY, 2009).

O sucesso deste polímero está ligado à excelente relação entre propriedades mecânicas e térmicas e seu custo de produção (MACDONALD, 2002; ROMÃO; SPINACÉ; PAOLI, 2009). A característica mecânica do PET é considerada rígida mesmo acima de sua temperatura de transição vítrea, ao contrário de outros materiais poliméricos. A baixa flexibilidade desse material é resultante da presença do grupo etileno e do anel benzênico dissubstituído (AWAJA; PAVEL, 2005). Outra característica desse material é a sua massa específica maior que a da água, podendo gerar um sério problema de poluição em ambientes aquáticos quando descartado de forma incorreta (OLIVEIRA, 2011). Algumas das principais propriedades do PET podem ser visualizadas no Quadro 2.1.

Quadro 2.1 – Propriedades principais do PET.

Propriedade	Valor (unidade)
Massa molar da UR	192 (g/mol)
Massa molar média ponderada (M_w)	19.000 – 66.000 (g/mol)
Massa específica	cristalino – 1,45; amorfo – 1,33 (g/cm ³)
Índice de cristalinidade	20 – 50 (%)
Temperatura de transição vítrea (T_g)	60 – 85 (°C)
Temperatura de fusão (T_f)	245 – 265 (°C)
Resistência à tração	24 – 41 (MPa)

Fonte: WYPYCH (2016).

2.1.2 Aplicações, mercado brasileiro e reciclagem

O PET é considerado um dos mais importantes polímeros de engenharia das últimas duas décadas devido ao seu crescente uso em muitas aplicações. Esse

material é mundialmente utilizado em produtos como embalagens (garrafas), instrumentos elétricos e eletrônicos, utensílios domésticos, produtos automobilísticos e artigos esportivos (OLABISI, 1997).

No mercado brasileiro, a principal aplicação do PET é na produção de embalagens para bebidas e alimentos. O consumo total de PET no Brasil foi de 572 kton no ano de 2011, e segundo estimativas do mesmo ano, o consumo poderia atingir 840 kton em 2016, representando um crescimento médio de 8 % ao ano dentro do período 2011-2016 (ABIPET, 2013). Dentre as resinas termoplásticas mais consumidas no Brasil, o PET ocupou a 5ª posição e representou uma parcela de 8,1% do consumo total em 2016 (ABIPLAST, 2017).

O PET contribui com uma fração significativa no conteúdo de resíduo sólido urbano gerado, pois é usado em produtos com curta vida útil como as embalagens. Devido à variedade de aplicações e ao seu tempo de degradação relativamente longo, o PET pode ser considerado um inimigo ambiental por ocupar boa parte do volume de aterros. A reciclagem deste material pode ser a solução para minimizar esse impacto ambiental (ROMÃO; SPINACÉ; PAOLI, 2009).

No Brasil, a prática da reciclagem mecânica é predominante, alcançando, no ano de 2008, o 6º lugar em índice de reciclagem mecânica de polímeros no mundo. Em 2006, o Brasil ocupou o 2º lugar na reciclagem mundial de PET, perdendo apenas para o Japão (ROMÃO; SPINACÉ; PAOLI, 2009). Em 2015, mais da metade do volume de PET consumido foi reciclado, atingindo um percentual de reciclagem de 51% (ABIPET, 2016).

As principais aplicações do PET reciclável no mercado brasileiro estão na indústria têxtil, na produção de resinas insaturadas e alquídicas e na área de embalagens para alimentos ou não-alimentos, sendo que essas três áreas totalizam em torno de 80% de todas as aplicações do mercado. Os 20% restantes são representados pela utilização em lâminas e chapas, fitas de arquear e eletrônicos (ABIPET, 2016).

As propriedades do PET reciclável podem variar ao longo dos ciclos de reciclagem. Em um estudo sobre a reciclagem de PET pós-consumo proveniente de garrafas, o tempo de dosagem do plástico não sofreu alterações significativas nos três (3) primeiros ciclos de reciclagem. Entretanto, ao longo dos ciclos, percebeu-se uma contínua quebra de cadeias, ocasionando uma queda significativa na

resistência mecânica do material a partir do 3º ciclo de reciclagem (MANCINI; BEZERRA; ZANIN, 1998). Em outro estudo, sobre a aplicação de PET para construção de filtros em poços de petróleo, o PET reciclável apresentou a mesma resistência química que o material virgem, não sofrendo perda significativa de massa quando exposto a líquidos agressivos (PEREIRA; DELPECH, 2015).

2.1.3 Solventes e solubilidade

A resina PET possui uma alta estabilidade química, sendo resistente a ácidos, bases, solventes, óleos e gorduras (DEOPURA et al., 2008). Os solventes capazes de dissolver esse polímero são restritos e em sua maioria têm um alto custo, elevada toxicidade e difícil manipulação, requerendo medidas indispensáveis de segurança. As principais características desses solventes são apresentadas na Quadro 2.2.

Quadro 2.2 – Propriedades físico-químicas dos principais líquidos utilizados na solubilização do PET.

Solvente	T_f (°C)^{(a)(d)}	T_e (°C)^{(a)(d)}	Massa molar (g/mol)^(a)	Volume molar (cm³/mol)^(b)	Solubilidade (g/L)^{(a)(e)}
Ácido trifluoroacético (TFA)	-15	73	114,0	74,2	1000
Diclorometano (DCM)	-97	40	84,9	63,6 ^(c)	13
Fenol	41	182	94,1	87,5	83
m-Cresol	12	202	108,1	104,7	24
Hexafluor-isopropanol (HFIP)	-4	59	168,0	105,3	100
Ácido tricloroacético (TCA)	58	198	163,4	100,2	1200

Fonte: (a) NATIONAL INSTITUTES OF HEALTH (NIH) (2019); (b) HANSEN (2007); (c) VAN KREVELEN (2008).

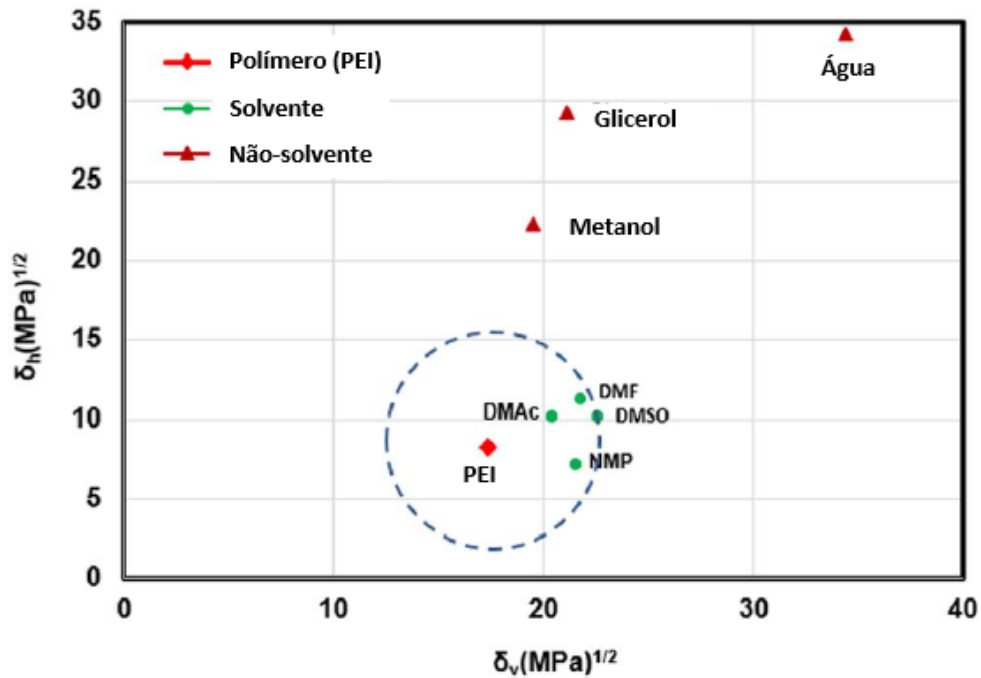
Legenda: T_f: temperatura de fusão; T_e: temperatura de ebulição; (d) Pressão de 760 mmHg; (e) Solubilidade em água a 25 °C.

Um dos sistemas de solvente mais utilizados é uma mistura de ácidos orgânicos fortes, como o TFA e o TCA, puros ou misturados com DCM. O sistema TFA/DCM aparenta ser um bom solvente ao PET e observa-se que uma pequena quantidade de ácido é necessária para realizar a solubilização do polímero (VELEIRINHO; REI; LOPES-DA-SILVA, 2008).

A solubilidade de um polímero em um determinado solvente ocorre se os parâmetros de solubilidade do polímero e do solvente têm valores iguais ou próximos. Hansen (HANSEN, 2007) deduziu três parâmetros de solubilidade para cada molécula, referindo-se às características de dispersão (δ_d), polaridade (δ_p) e ligações de hidrogênio (δ_h) de cada estrutura. A partir destes três parâmetros é possível obter graficamente uma região denominada “mapa de solubilidade”.

Essa região pode ser construída em um gráfico tridimensional, utilizando como coordenadas os parâmetros de solubilidade de Hansen (δ_d , δ_p e δ_h), ou em um gráfico bidimensional, a partir de uma abordagem mais simples (BAGLEY; NELSON; SCIGLIANO, 1971). Na abordagem em duas dimensões, os parâmetros de dispersão (δ_d) e polaridade (δ_p) formam um novo parâmetro δ_v (tal que $\delta_v^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2$). Assim, a região de solubilidade é construída com as coordenadas (δ_v , δ_h) do polímero sendo tomadas como o centro de um círculo de raio igual a 5 unidades de δ . No interior dessa região, a maioria dos solventes é capaz de dissolver o polímero, enquanto fora dessa região, a maioria dos solventes não dissolve o polímero. Um exemplo de mapa de solubilidade pode ser visualizado na Figura 2.2

Figura 2.2 – Mapa de solubilidade da poli (éter imida) (PEI) para diferentes solventes e não-solventes.



Fonte: Adaptado de MAZINANI et al. (2017).

Legenda: DMAC: dimetilacetamida; DMF: dimetilformamida; DMSO: dimetilsulfóxido; NMP: n-metil pirrolidona

2.2 PROCESSOS DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS

Os processos de separação por membranas são operações bem estabelecidas em diversos segmentos industriais, tais como alimentício, farmacêutico, petroquímico, biotecnológico, tratamento de efluentes, entre outros (PABBY; RIZVI; SASTRE, 2015).

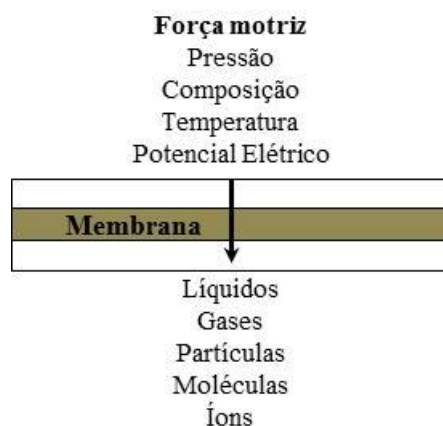
Esses processos destacam-se com relação aos processos convencionais de separação, como destilação, extração, centrifugação, pelas suas vantagens que incluem menor consumo energético, alta seletividade, facilidade de instalação, manutenção e aumento de escala (MULDER, 1996). Alguns conceitos importantes sobre esses processos são abordados nas próximas seções.

2.2.1 Fundamentos básicos

Uma membrana consiste em uma barreira semipermeável que restringe seletivamente o transporte de certas espécies, sendo capaz de fornecer correntes esgotadas ou concentradas em componentes específicos (SCOTT, 1998).

O transporte através da membrana ocorre quando há diferença de potencial químico ou elétrico entre os dois lados da membrana. Dessa forma, a força motriz do processo pode ser expressa em termos de diferença de pressão, de composição, de temperatura ou de potencial elétrico entre as correntes de alimentação e permeado. Na Figura 2.3 está apresentada uma ilustração esquemática de um processo de separação por membranas.

Figura 2.3 – Ilustração esquemática de um processo de separação por membrana.



Fonte: Adaptado de WANG *et al.*(2011).

As membranas podem ser fabricadas a partir de vários tipos de materiais, tanto inorgânicos quanto orgânicos. Para materiais inorgânicos, os metais, óxidos, cerâmicos e carbono são os mais comumente usados. Os polímeros são os principais representantes dos materiais orgânicos, sendo possível obter membranas com características bastante distintas a partir dos mais variados tipos de polímeros.

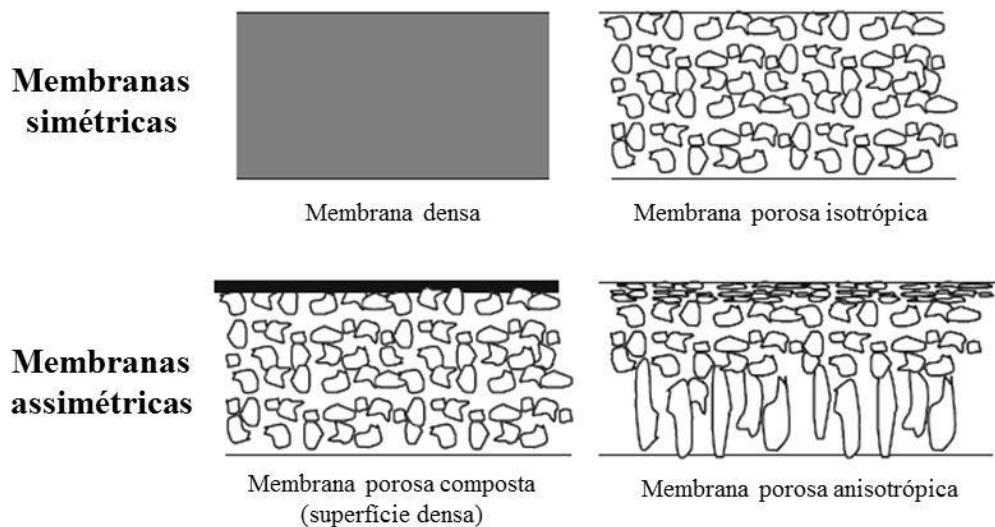
Os polímeros mais utilizados atualmente para a produção de membranas são a poli(sulfona) (PSU), a poli(éter sulfona) (PES), a poli(éter imida) (PEI), a

poli(acrilonitrila) (PAN), o acetato de celulose (CA) e o poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF), entre outros. Dentre esses materiais, a classe das polissulfonas (PSU e PES) e das poli-imidas (PEI) podem ser classificadas como polímeros de alto desempenho ou polímeros tecnológicos, devido às suas excelentes propriedades de resistência térmica, mecânica e química e alto custo de produção (VAN KREVELEN, 2008).

A fabricação de membranas poliméricas pode ser realizada através de vários métodos, variando de acordo com o material e com a aplicação desejada. Dentre alguns métodos, pode-se citar a inversão de fases, a polimerização interfacial, a irradiação e a eletrofiliação. Grande parte das membranas poliméricas comerciais é fabricada através da técnica de inversão de fases, discutida separadamente na seção 2.3.

Quanto à morfologia, as membranas podem ser classificadas como simétricas (isotrópicas) ou assimétricas (anisotrópicas). As membranas simétricas possuem uma estrutura uniforme ao longo de sua espessura, podendo ser densas (poros < 2 nm) ou porosas (poros na faixa de 2 nm a 10 µm). As membranas assimétricas podem ser porosas ou compostas (camada de topo densa de material diferente do suporte). A Figura 2.4 apresenta uma ilustração esquemática dos principais tipos de estrutura de membranas.

Figura 2.4 – Ilustração esquemática dos principais tipos de morfologias de membranas.



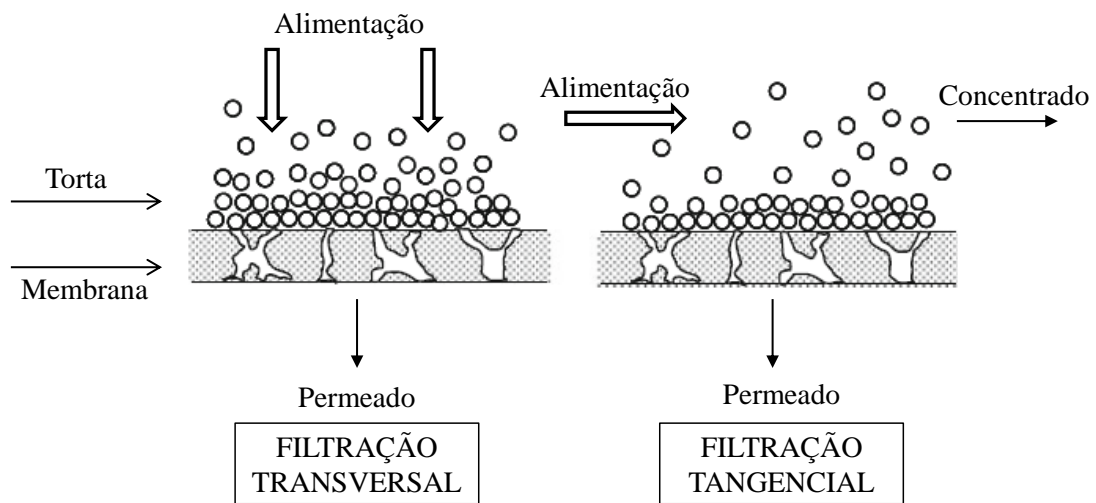
Fonte: Adaptado de BAKER (2004).

2.2.2 Técnicas de filtração com membranas

Os processos de separação por membranas podem apresentar duas configurações de escoamento: filtração transversal (*dead-end*) ou filtração tangencial (*cross-flow*). Na Figura 2.5 estão apresentadas de modo esquemático os modos de escoamento dos processos com membranas.

Na filtração transversal, a corrente de alimentação escoava perpendicularmente à superfície da membrana, formando uma torta sobre a superfície que ocasiona a diminuição acentuada do fluxo permeado ao longo do tempo. Na filtração tangencial, a alimentação escoava paralelamente à superfície da membrana, fazendo com que a formação de torta seja minimizada, mas gerando uma nova corrente de processo, o concentrado.

Figura 2.5 – Ilustração esquemática dos modos de escoamento: filtração transversal e filtração tangencial.



Fonte: Adaptado de WANG *et al.*(2011).

Os processos de separação com membranas com maior aplicação são aqueles que utilizam a diferença de pressão como força motriz, descritos brevemente a seguir (MULDER, 1996).

- **Microfiltração (MF)** – utilizada para filtração de sólidos suspensos, bactérias e fungos através de membranas com poros na faixa de 0,1 a 10 μm ; o mecanismo de separação é por exclusão de tamanhos e a diferença de pressão aplicada varia de 0,1 a 2 bar.
- **Ultrafiltração (UF)** – aplicada na remoção de vírus e macromoléculas, utilizando membranas com poros na faixa de 1 a 100 nm, com uma diferença de pressão de 1 a 10 bar.
- **Nanofiltração (NF)** – situa-se na faixa intermediária entre UF e OI, podendo empregar membranas porosas ou densas para retenção de pequenas moléculas (massa molar entre 200 e 5.000 Da) ou sais bivalentes; opera em uma faixa de pressão de 5 a 20 bar.
- **Osmose Inversa (OI)** – utiliza membranas densas para a retenção de sais monovalentes, sendo principalmente aplicada na desmineralização de águas; o transporte através da membrana acontece pelo mecanismo de solução-difusão e a pressão de operação varia de 5 a 100 bar.

- **Separação de Gases (SG)** – envolve principalmente o uso de membranas densas para fracionar misturas gasosas sob altas pressões; a separação ocorre pelo mecanismo de solução-difusão, cuja força motriz é a diferença de pressão parcial entre os lados da alimentação e do permeado.

2.2.3 Parâmetros de desempenho

Os processos de separação por membranas cuja força motriz é a diferença de pressão possuem dois parâmetros principais de medida de desempenho: a permeabilidade e a seletividade.

A permeabilidade consiste na capacidade que a membrana possui em permitir a passagem de um fluido com o aumento da diferença de pressão entre os lados da membrana. Para processos em fase líquida, a permeância hidráulica relaciona o fluxo permeado de água com a variação de pressão aplicada ao sistema através da Equação 2.1:

$$J_p = K \cdot \Delta P \quad (2.1)$$

em que J_p é o fluxo permeado através da membrana (L/(m².h) ou LMH), K é a permeância hidráulica (LMH/bar) e ΔP é a diferença de pressão transmembrana (bar). Sendo assim, a permeância hidráulica pode ser obtida a partir do coeficiente angular de um gráfico do fluxo permeado em função da pressão de operação.

A seletividade de uma membrana está relacionada à capacidade da mesma em promover a separação de compostos. A retenção, ou rejeição, é a grandeza utilizada para mensurar a seletividade de uma membrana em um processo que ocorre em fase líquida e está descrita pela Equação 2.2:

$$R = 100 \times \left(1 - \frac{C_f}{C_i}\right) \quad (2.2)$$

em que R é a retenção da membrana (%), C_f é a concentração mássica do soluto na corrente de permeado (g/L) e C_i é a concentração mássica do soluto na corrente de alimentação (g/L).

A estrutura da membrana influencia diretamente na permeabilidade e na seletividade dela. Geralmente, uma alta seletividade está associada a membranas com poros pequenos, distribuição estreita entre os tamanhos de poro e baixa permeabilidade. Altas permeabilidades são esperadas em membranas que possuem maior porosidade e menor espessura, diminuindo assim a resistência ao transporte de fluido (WANG *et al.*, 2011). As pesquisas avançam no sentido de se obter membranas com elevadas permeabilidades e seletividades.

2.2.4 Principais limitações dos processos com membranas

Os processos de separação com membranas possuem algumas vantagens com relação aos demais processos convencionais de separação. Entretanto, para processos cuja força motriz é a diferença de pressão, ocorre uma queda no desempenho ao longo do tempo, denotada pela diminuição do fluxo permeado da membrana. Os principais mecanismos responsáveis por essa queda são a polarização por concentração e o depósito de incrustações sobre a superfície ou no interior da estrutura da membrana (*fouling*).

O fenômeno da polarização por concentração se caracteriza pelo acúmulo de partículas de soluto próximas à superfície da membrana. Com uma maior concentração próxima à superfície, um fluxo difusivo de soluto em direção ao seio da alimentação pode ocorrer e provocar uma resistência adicional ao transporte através da membrana.

As principais consequências do fenômeno de polarização por concentração podem ser: (i) menor retenção, quando o soluto possuir uma baixa massa molar (sais); (ii) maior retenção para solutos com maior massa molar (macromoléculas); (iii) diminuição do fluxo permeado devido ao aumento da resistência ao transporte através da membrana (MULDER, 1996). A polarização por concentração pode ter seus efeitos minimizados com o aumento da velocidade de escoamento do fluido e com o uso de promotores de turbulência.

O depósito de incrustações na superfície ou no interior da estrutura da membrana (*fouling*) também é um fator limitante nos PSM, causando uma diminuição na permeabilidade da membrana. Este fenômeno pode ocorrer através do bloqueio dos poros ou da adsorção de partículas na superfície ou no interior da membrana, ocasionando uma redução no tamanho dos poros ou, até mesmo, o seu bloqueio total.

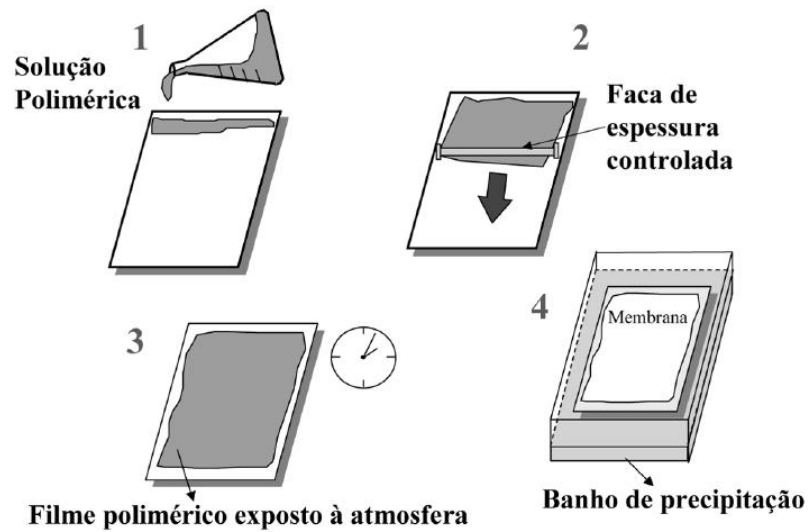
Diferentemente da polarização por concentração, o *fouling* permanece após cessada a operação do processo, podendo caracterizar-se como uma incrustação reversível ou irreversível (permanece mesmo após a limpeza química das membranas). Para reduzir o efeito das incrustações, recomenda-se o pré-tratamento da solução de alimentação, além disso, a escolha adequada das condições de processo e limpezas frequentes, como retrolavagem e limpeza química, também podem mitigar a formação de incrustações.

2.3 TÉCNICA DE INVERSÃO DE FASES

A técnica de inversão de fases é a mais conhecida e a mais importante para preparação de membranas comerciais (WANG *et al.*, 2011). Neste método, o polímero sofre uma transição do estado líquido para o estado sólido, de maneira controlada, formando uma membrana de estrutura porosa ou densa, simétrica ou assimétrica.

A precipitação do polímero (P) em solução pode ser provocada pela evaporação do solvente (S), pelo resfriamento da solução polimérica, pela absorção de vapor, pela imersão em banho de não-solvente (NS) para o polímero, ou ainda, pela associação dessas técnicas. O processo de inversão de fases por imersão consiste no espalhamento da solução polimérica em um suporte e posterior imersão em um banho de não-solvente, promovendo a difusão do não-solvente no interior da solução polimérica, o que causa a precipitação do polímero e a formação da membrana. Alternativamente, pode-se adicionar a etapa de evaporação parcial do solvente antes da imersão, expondo o filme líquido ao ar por determinado período. Na Figura 2.6 está apresentado um esquema com as etapas deste processo.

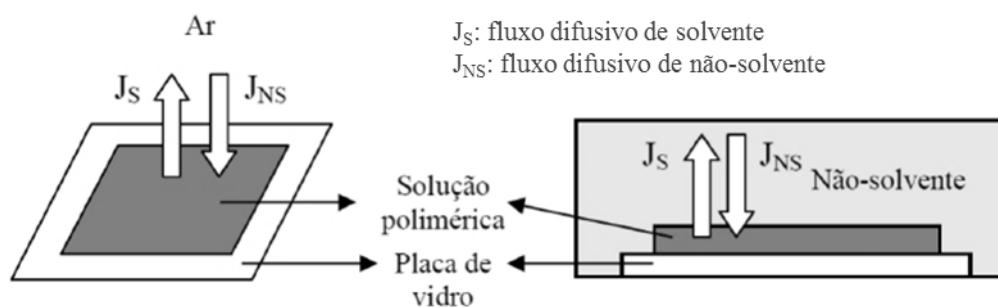
Figura 2.6 – Etapas do processo de inversão de fases por evaporação e imersão em banho de não-solvente.



Fonte: HABERT; BORGES; NOBREGA (2006).

Na Figura 2.7 está apresentada uma ilustração do processo de transferência de massa que ocorre entre solvente e não-solvente durante processo de inversão de fases por evaporação e por imersão.

Figura 2.7 – Ilustração esquemática do fluxo difusivo de solvente e não-solvente no processo de inversão de fases por evaporação e por imersão.



Fonte: GHIGGI (2014).

Na evaporação, o solvente evapora simultaneamente à absorção de umidade do ar pela solução polimérica. Na imersão, o solvente e o não-solvente migram,

respectivamente, para o banho e para a solução polimérica. O banho de imersão pode conter somente não-solvente ou uma mistura de não-solvente e solvente. Esta mistura pode ser utilizada para controlar a taxa de transferência de massa entre solvente e não-solvente, influenciando na estrutura final da membrana formada.

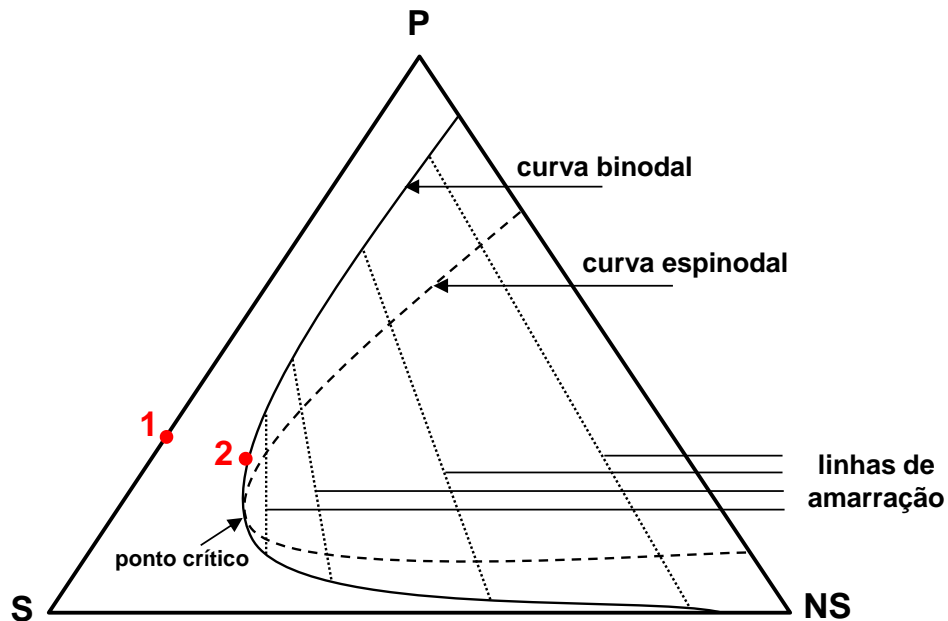
No processo de inversão de fases, a formação da membrana é influenciada tanto pelos aspectos termodinâmicos do sistema quanto pela cinética de transporte difusivo entre solvente e não-solvente. Os aspectos termodinâmicos do sistema incluem o equilíbrio de fases estabelecido entre as espécies envolvidas, que constitui uma peça muito importante na compreensão dos sistemas utilizados para a preparação de membranas; por isso mais detalhes são abordados na sequência.

2.3.1 Aspectos termodinâmicos

As características termodinâmicas de um sistema multicomponente formado por polímero, solvente e não-solvente são bastante importantes para analisar o processo de formação de membranas poliméricas a partir da técnica de inversão de fases.

Como ponto de partida pode-se considerar a representação de uma solução termodinamicamente estável no diagrama ternário de composições, que, após uma determinada perturbação, estabelece um novo equilíbrio termodinâmico. Na preparação de membranas pela técnica de inversão de fases por imersão, essa perturbação é representada pelo contato entre o não-solvente e a solução polimérica previamente espalhada sobre um suporte. Este contato entre as espécies promove a separação de fases no sistema: uma fase rica em polímero, responsável pela formação da estrutura da membrana, e uma fase pobre em polímero, que forma os poros da membrana (MULDER, 1996). O fenômeno de separação de fases que ocorre em sistemas multicomponentes pode ser analisado graficamente conforme apresentado na Figura 2.8.

Figura 2.8 – Ilustração esquemática de um diagrama ternário contendo um polímero (P), um solvente (S) e um não-solvente (NS).



Fonte: Adaptado de MULDER (1996).

Situado sobre o eixo polímero-solvente (P-S), o Ponto 1 representa a composição da solução polimérica a ser espalhada no suporte. Quando a solução é colocada no banho de imersão, inicia-se o processo de transferência entre o solvente presente na solução e o não-solvente presente no banho, o Ponto 1 tende a se deslocar em direção ao vértice do não-solvente (NS) até atingir a curva binodal (Ponto 2), fazendo com que ocorra a separação de fases. As fases formadas (pobre e rica em polímero) encontram-se em equilíbrio e estão conectadas pelas linhas de amarração. Quando o equilíbrio termodinâmico ocorre na região entre a curva binodal e a espinodal, trata-se de um equilíbrio metaestável. No interior da curva espinodal, o equilíbrio é tido como instável (MULDER, 1996). O ponto crítico representa o ponto de intersecção entre a curva binodal e a curva espinodal e o ponto onde as fases pobre e rica em polímero possuem composições iguais.

A localização da curva binodal é uma característica própria de cada sistema multicomponente, dependendo diretamente das espécies envolvidas e das suas interações entre as mesmas. Essa curva pode ser construída matematicamente a

partir da resolução das equações de Flory-Huggins para o equilíbrio termodinâmico estabelecido entre polímero (P), solvente (S) e não-solvente (NS) (WEI et al., 2006).

Para um determinado sistema ternário, a construção teórica da curva binodal representa uma ferramenta bastante útil para obter conhecimento da estrutura de membrana a ser formada no processo de inversão de fases (MOHSENPOUR *et al.*, 2016; YIN *et al.*, 2015).

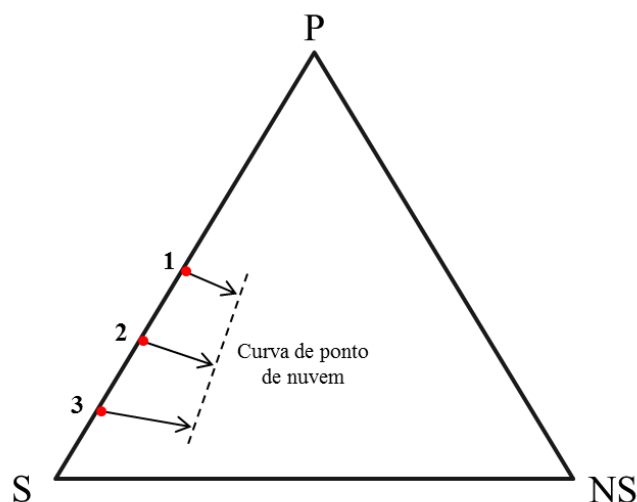
A resolução do sistema de equações que descrevem o equilíbrio termodinâmico exige um grande esforço computacional (envolve equações diferenciais de 1ª e 2ª ordem) e prévio conhecimento de parâmetros binários de interação entre as espécies envolvidas (polímero/solvente, solvente/não-solvente e polímero/não-solvente), tornando a construção teórica da curva binodal bastante trabalhosa. Entretanto, medidas experimentais podem ser realizadas com o intuito de se obter uma aproximação bastante confiável da curva binodal: a curva de ponto de nuvem.

2.3.2 Curva de ponto de nuvem

A curva de ponto de nuvem em sistemas ternários consiste em uma representação bastante próxima da curva binodal de equilíbrio. Para sistemas em que o polímero é monodisperso, a curva de ponto de nuvem coincide exatamente com a curva binodal; para sistemas em que o polímero é polidisperso, existe uma pequena discrepância entre as duas. Para ambos os casos, é possível afirmar que a curva de ponto de nuvem representa a fronteira entre as composições que são completamente estáveis das composições metaestáveis ou instáveis (BOOM et al., 1993).

Na Figura 2.9 está mostrada uma representação ilustrativa da localização da curva de ponto de nuvem. A obtenção dessa curva para um sistema polímero/solvente/não-solvente faz-se através da adição de não-solvente a soluções poliméricas com concentrações pré-definidas (Pontos 1, 2 e 3 na Figura 2.9), até que ocorra a separação de fases nas soluções. Assim, os pontos de nuvem consistem nas composições mássicas das espécies no equilíbrio e são usados para construir a curva de ponto de nuvem.

Figura 2.9 – Representação ilustrativa da localização da curva de ponto de nuvem, obtida experimentalmente.



Fonte: Próprio autor.

A distância entre a curva de ponto de nuvem e o eixo polímero-solvente (P-S) é conhecida como lacuna de miscibilidade (*miscibility gap*) (MOHSENPOUR; SAFEKORDI *et al.*, 2016). Quanto menor esta distância, maior será a força do não-solvente empregado e a instabilidade da solução polimérica na presença desse não-solvente (HAN *et al.*, 2009).

Algumas pesquisas reportam o uso da curva de ponto de nuvem para obter um melhor conhecimento a respeito das membranas fabricadas pelos materiais mais comuns. Entre elas, destacam-se:

- uso de diferentes solventes para preparação de membranas de PEI – verificou que a posição da curva de ponto de nuvem corroborou com as morfologias distintas obtidas e com as interações entre os componentes ternários do sistema (MAZINANI *et al.*, 2017);
- influência da distribuição da massa molar de PES na preparação de membranas – a comparação das curvas de ponto de nuvem dos diferentes polímeros com as morfologias obtidas permitiu verificar que as distribuições mais largas são mais instáveis termodinamicamente e resultam em membranas com mais macrovazios em sua estrutura (SHEN *et al.*, 2015);

- membranas de poli(amida) (PA) com características antioxidantes e anti-inflamatórias a partir da adição de um composto fitoquímico proveniente da manga (*Mangifera indica*) – as curvas de ponto de nuvem obtidas permitiram concluir que a adição do composto fitoquímico aumentou a região de separação de fases do sistema, levando a obtenção de membranas com superfície mais rugosa e poros em forma de dedos maiores (*finger-like*) (NEELAKANDAN; KYU, 2011).

Os trabalhos supracitados indicam que a curva de ponto de nuvem é uma ferramenta muito útil na preparação de membranas poliméricas a partir do conhecimento termodinâmico do sistema.

2.3.3 Curva Linearizada de Ponto de Nuvem

A Curva Linearizada de Ponto de Nuvem (CLPN) foi deduzida a partir das equações de Flory-Huggins para sistemas poliméricos e busca correlacionar as concentrações das espécies do sistema em uma fase homogênea que esteja no limite de estabilidade (BOOM et al., 1993). A CLPN é dada pela Equação 2.3:

$$\ln\left(\frac{\phi_1}{\phi_3}\right) = b \times \ln\left(\frac{\phi_2}{\phi_3}\right) + a \quad (2.3)$$

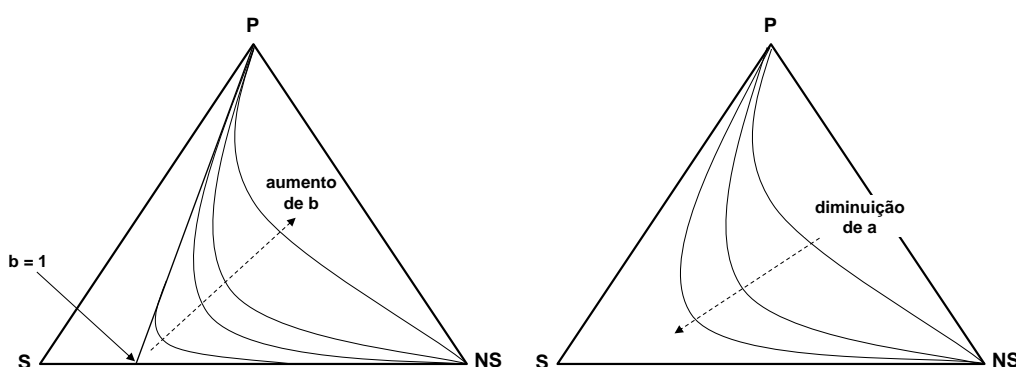
onde ϕ_i refere-se à fração mássica das espécies em solução, sendo (1) não-solvente, (2) solvente e (3) polímero; “a” e “b” são constantes adimensionais.

A CLPN (dedução demonstrada no Apêndice A) constitui uma ferramenta de análise das potencialidades de um sistema formador de membranas. Um bom ajuste das medidas de ponto de nuvem à CLPN permite afirmar que: (i) a separação líquido-líquido é o mecanismo predominante na separação de fases; (ii) o polímero e o não-solvente possuem uma alta incompatibilidade; (iii) o sistema ternário em questão possui as características necessárias para um sistema formador de membrana (BOOM et al., 1993).

Em sistemas ternários formadores de membrana, tem-se a presença de espécies líquidas e sólidas na solução, possibilitando que a separação de fases no ponto de nuvem seja uma separação do tipo líquido-líquido ou sólido-líquido. Se a separação sólido-líquido ocorrer simultaneamente à separação líquido-líquido, as composições dos pontos de nuvem não se ajustarão à CLPN. Esse mecanismo tem uma tendência maior de ocorrer à medida que a concentração polimérica na solução aumenta, causando um desvio no comportamento linear da CLPN (BOOM et al., 1993).

A relação dos parâmetros “a” e “b” com o formato da curva de ponto de nuvem no diagrama ternário está ilustrada na Figura 2.10. Com o aumento de “b”, o ponto crítico do sistema tende a se deslocar em direção ao eixo P-NS, sendo que para $b = 1$, o ponto crítico encontra-se sobre o eixo S-NS e a curva de ponto de nuvem é representada por uma reta. Com a diminuição de “a”, a curva de ponto de nuvem tende a se deslocar em direção ao eixo P-S, diminuindo o tamanho da região onde o sistema apresenta característica visual homogênea.

Figura 2.10 – Representação ilustrativa do efeito dos parâmetros “a” e “b” na curva de ponto de nuvem.



Fonte: Adaptado de BOOM et al.(1993).

Em trabalhos da literatura, a CLPN é empregada em diferentes sistemas poliméricos. Alguns exemplos de uso da CLPN são apresentados a seguir:

- estimativa da composição dos pontos de nuvem do sistema PAN/DMSO/água em concentrações poliméricas maiores que 8 % (TAN; LUI; PAN, 2009);
- análise do mecanismo de separação de fases envolvido na preparação de membranas de fibra oca de PAN com diferentes não-solventes (água e etanol), usando DMSO como solvente (ZHANG; ZHANG; ZHAO, 2011);
- conhecimento do mecanismo de separação de fases envolvido na preparação de membranas planas de PEI com diferentes não-solventes (água, metanol e glicerol) e NMP como solvente (MAZINANI et al., 2017);
- descrição do comportamento termodinâmico de soluções poliméricas de poli(ftalazina éter sulfona) (PPES) em um solvente composto por NMP e tetraidrofurano (THF) e a influência desses parâmetros com relação às propriedades de desempenho e à estrutura de membranas de fibra oca (HAN et al., 2009);
- indicativo da estabilidade termodinâmica em concentrações poliméricas elevadas do copolímero PVDF-HFP (hexafluorpropileno), utilizando NMP como solvente e água como não-solvente (SHI et al., 2007).

2.3.4 Mecanismos de formação de membranas

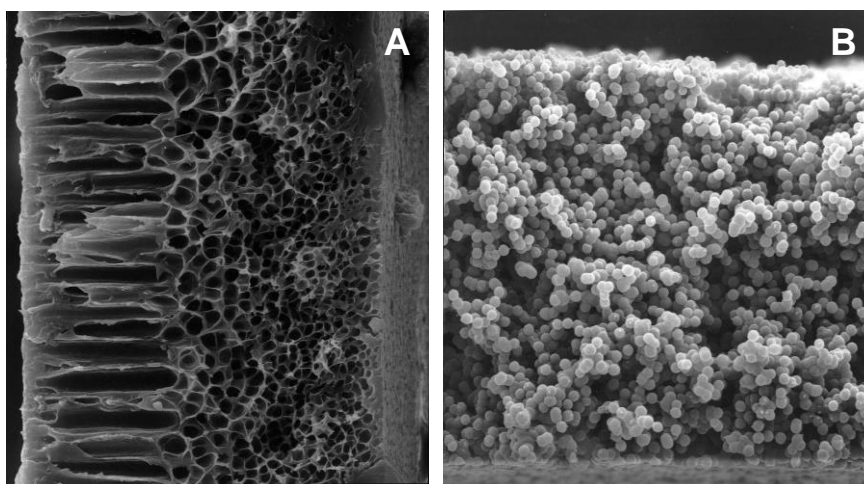
O processo de formação de uma membrana polimérica pela técnica de inversão de fases é bastante complexo e possui diferentes classificações quanto aos mecanismos que atuam na formação da membrana. A classificação desses mecanismos é realizada de acordo com a natureza da separação de fases entre as espécies envolvidas no sistema e ao tempo necessário para a precipitação do filme polimérico.

A separação de fases em um sistema multicomponente homogêneo, composto por um sólido (polímero) e um ou mais líquidos (solvente e não-solvente) pode ocorrer de duas maneiras distintas: separação líquido-líquido (L-L) ou separação sólido-líquido (S-L). A separação S-L, ou cristalização, pode exercer influência na formação de membranas especialmente em sistemas contendo polímeros semicristalinos, como o CA e o PVDF. A separação L-L ocorre tanto em sistemas contendo polímeros semicristalinos ou amorfos (NUNES; INOUE, 1996).

Em alguns sistemas, a curva binodal situa-se no interior da região de cristalização, tornando a separação S-L termodinamicamente mais favorável do que a separação L-L, apesar de ser um processo mais lento. Além disso, a separação S-L somente será competitiva com a separação L-L quando a solução polimérica possuir uma alta concentração de polímero (WIENK et al., 1996; YOUNG et al., 1999).

A estrutura da membrana formada por cada um destes dois tipos de mecanismos difere significativamente, conforme pode ser visualizado na Figura 2.11. A separação L-L frequentemente resulta em uma morfologia celular em que os poros (formados a partir da fase pobre em polímero) estão rodeados por uma sólida matriz polimérica (formada a partir da fase rica em polímero). A separação S-L é responsável pela formação de membranas que consistem em partículas cristalinas esféricas interligadas (LIU et al., 2011; YOUNG et al., 1999; ZHAO et al., 2018).

Figura 2.11 – Micrografias da seção transversal de membranas de PVDF formadas por diferentes mecanismos de separação de fases. (A) Separação L-L; (B) Separação S-L ou cristalização.

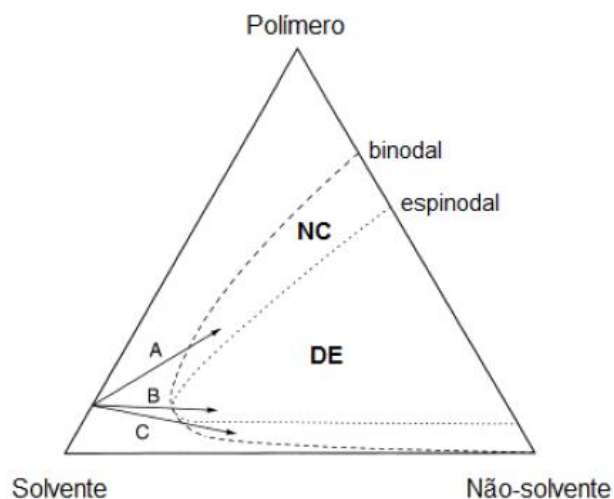


Fonte: YOUNG et al. (1999).

Em relação à separação L-L em sistemas ternários, esta pode ocorrer através de dois mecanismos distintos, conforme os caminhos de precipitação percorridos durante a inversão de fases (Figura 2.12).

Quando a inversão de fases ocorre dentro da região metaestável, entre as curvas binodal e espinodal (caminhos A e C), a formação dos poros ocorre pelo processo de nucleação e crescimento (NC). Pelo caminho A, a fase pobre em polímero forma núcleos e estes crescem à medida que a fase rica em polímero se solidifica pela troca difusiva entre solvente e não-solvente. Pelo caminho C não é possível que ocorra a formação da membrana, visto que os núcleos são formados pela fase rica em polímero. Quando a inversão de fases ocorre na região instável (caminho B), o mecanismo de formação dos poros é chamado de decomposição espinodal (DE). Na DE, uma súbita mudança de composição leva à separação espontânea da solução em pequenas regiões interconectadas de alta e baixa concentração polimérica, tornando-as completamente interligadas (WANG *et al.*, 2011; VAN DE WITTE *et al.*, 1996).

Figura 2.12 – Diferentes caminhos de precipitação percorridos na separação L-L durante o processo de inversão de fases: NC – nucleação e crescimento; DE – decomposição espinodal

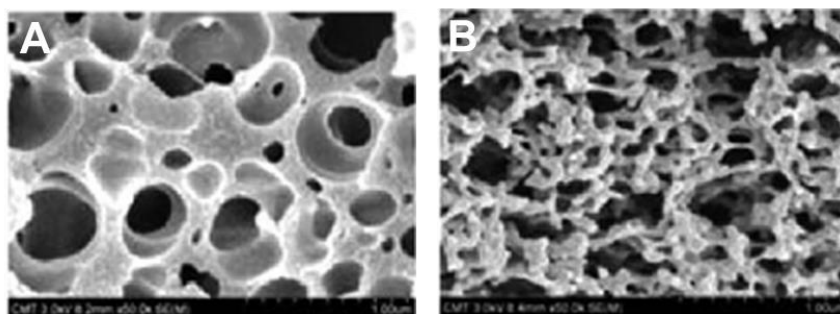


Fonte: GHIGGI (2014).

As estruturas formadas a partir dos mecanismos de NC e DE podem ser visualizadas na Figura 2.13. Na NC, os núcleos formados a partir da fase pobre em

polímero resultam em poros envoltos na matriz polimérica, formada pela fase rica em polímero; na DE, obtém-se uma estrutura bicontínua com poros interconectados.

Figura 2.13 – Membranas de poli(metil metacrilato) (PMMA) formada a partir de diferentes mecanismos da separação L-L: (A) nucleação e crescimento; (B) decomposição espinodal.

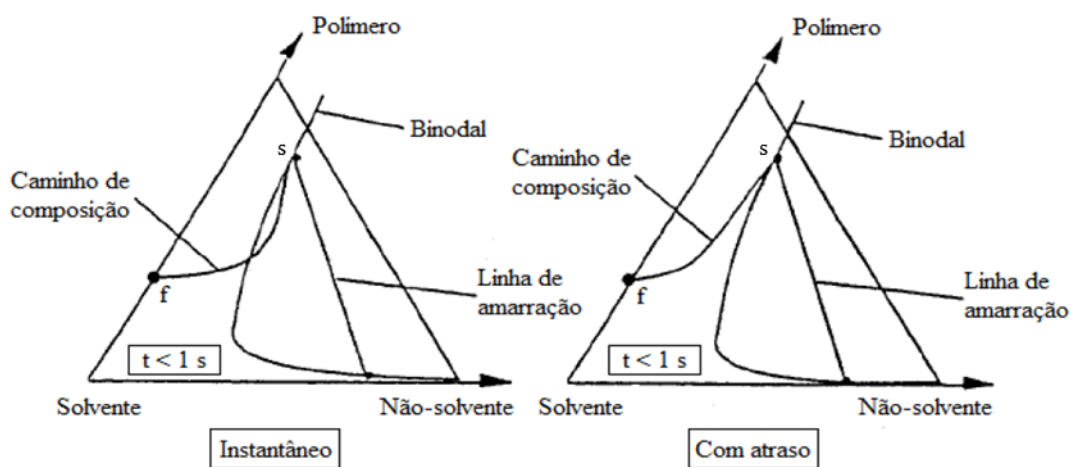


Fonte: SU; WANG; LAI (2017).

No processo de formação da membrana, ambos os mecanismos podem ocorrer e a predominância de um ou outro depende do tempo que a composição permanece em cada região do diagrama. A DE é mais provável de ocorrer próximo ao ponto crítico do sistema, onde a curva binodal e a curva espinodal se tocam, tornando a região metaestável bastante estreita e fazendo com que a composição entre diretamente na região instável. Com o aumento da concentração polimérica do sistema, a lacuna entre a curva binodal e espinodal aumenta, podendo aumentar o tempo na região metaestável e favorecer o mecanismo de NC (NUNES; INOUE, 1996; SU; WANG; LAI, 2017).

Com relação ao tempo para precipitação do filme polimérico, dois tipos de mecanismos de separação de fases podem ocorrer e resultam em diferentes estruturas de membranas. Na Figura 2.14 está apresentado um esquema ilustrativo com esses dois mecanismos, instantâneo e com atraso, mostrando o caminho de composição ao longo da espessura do filme após a imersão no banho de não-solvente. O ponto t representa a interface filme-banho e onde ocorre o início da difusão, enquanto o ponto f representa o ponto inferior do filme polimérico que está em contato com o suporte (placa de vidro).

Figura 2.14 – Ilustração esquemática do caminho de composições de uma solução polimérica espalhada em uma placa de vidro após a imersão em banho de não-solvente no processo de formação de membranas.



Fonte: Adaptado de MULDER (1996).

Legenda: s: topo (camada seletiva); f: fundo (em contato com a placa de vidro); t: tempo.

O mecanismo instantâneo ocorre quando as composições da camada superior do filme atravessam a binodal, fazendo com que a separação L-L ocorra imediatamente após a imersão. No mecanismo com atraso, as composições do topo do filme polimérico permanecem por um tempo na região homogênea, até que atinjam a curva binodal e a separação de fases se estabeleça.

Membranas formadas pelo mecanismo instantâneo geralmente apresentam estrutura altamente porosa, com a presença de macrovazios e uma camada de topo fina e porosa. O mecanismo com atraso é responsável pela formação de membranas com poros circulares na seção transversal (morfologia tipo esponja), sem macrovazios e com uma superfície mais densa e espessa (WIENK et al., 1996).

2.3.5 Outros fatores que afetam a morfologia da membrana

Além dos diferentes mecanismos de formação da membrana, a preparação de membranas poliméricas pela técnica de inversão de fases possui outros fatores que afetam a morfologia final da membrana. Alguns deles estão descritos a seguir.

- **Concentração do polímero** – o aumento da concentração polimérica na solução de espalhamento resulta em uma maior concentração de polímero na interface S-NS no momento da imersão, implicando em uma maior fração volumétrica do polímero e, conseqüentemente, uma menor porosidade na membrana tende a ser obtida. Quando a concentração de polímero é aumentada acima de determinado valor, a membrana resultante terá porosidade muito baixa e fluxo permeado de água próximo de zero. A variação da concentração inicial de polímero na solução altera o caminho de composição da solução percorrido até o momento da precipitação, provocando a formação de diferentes estruturas de membrana. Em baixas concentrações poliméricas, a membrana formada tende a ter uma estrutura digitiforme (*finger-like structure*), enquanto em concentrações poliméricas mais altas, a membrana apresenta estrutura esponjosa (*sponge-like structure*) (GUILLEN *et al.*, 2011; MULDER, 1996; STRATHMANN; KOCK, 1977).
- **Escolha do par S-NS** – a escolha do solvente e do não-solvente no processo de inversão de fases exerce uma forte influência nas propriedades finais da membrana. Geralmente, uma maior afinidade entre solvente e não-solvente acarreta membranas mais porosas. Em termos de equilíbrio termodinâmico, uma alta afinidade S-NS favorece a separação de fases, ou seja, a região de miscibilidade diminui e a curva de ponto de nuvem se aproxima do eixo polímero-solvente, resultando em uma menor quantidade de não-solvente necessária para promover a separação de fases. Uma alta afinidade (ou miscibilidade) do par S-NS também favorece o mecanismo instantâneo de separação de fases, em que ocorre a formação de membranas mais porosas e, algumas vezes, com a presença de macrovazios em sua estrutura. A baixa afinidade entre solvente e não-solvente pode provocar a formação de uma membrana com superfície de topo menos porosa, além de suprimir a formação de macrovazios na estrutura (BARZIN; SADATNIA, 2008; HOLDA *et al.*, 2013; LEBLANC *et al.*, 2001).
- **Composição do banho de imersão** – a precipitação da solução polimérica pode ser realizada em um banho de não-solvente puro ou em um banho de não-solvente e solvente. A adição de solvente ao banho de imersão tende a modificar o mecanismo de separação de fases de instantâneo para com atraso, ocasionando a formação de membranas com poros menores ou uma estrutura mais densa e com aparência esponjosa (MADAENI; BAKHTIARI, 2012; MULDER, 1996).

- **Aditivos** – a incorporação de aditivos na solução polimérica é bastante utilizada para modificar a morfologia e as propriedades da membrana, auxiliando na formação de poros e aumentando a interconectividade entre eles, suprimindo a formação de macrovazios, ou até mesmo modificando a hidrofiliabilidade da superfície da membrana. Dentre alguns aditivos, pode-se citar a poli(vinil pirrolidona) (PVP) e o poli(etileno glicol) (PEG) (GUILLEN et al., 2011; SADRZADEH; BHATTACHARJEE, 2013).

2.4 TÉCNICAS PARA PREPARO DE MEMBRANAS DE PET

A utilização de PET para a preparação de membranas não é tão comum, sendo mais frequente o uso de polímeros da classe das polissulfonas e poli-imidas. Na produção de membranas, o PET tem se mostrado um material atrativo para atuar como suporte de membranas poliméricas de outros materiais, como CA (LI *et al.*, 2016) e PEI (AINSCOUGH; OATLEY-RADCLIFFE; BARRON, 2017). Em membranas do tipo fibra oca de PVDF, o PET foi capaz de aumentar em até seis vezes a tensão máxima de ruptura do material (LIU *et al.*, 2009).

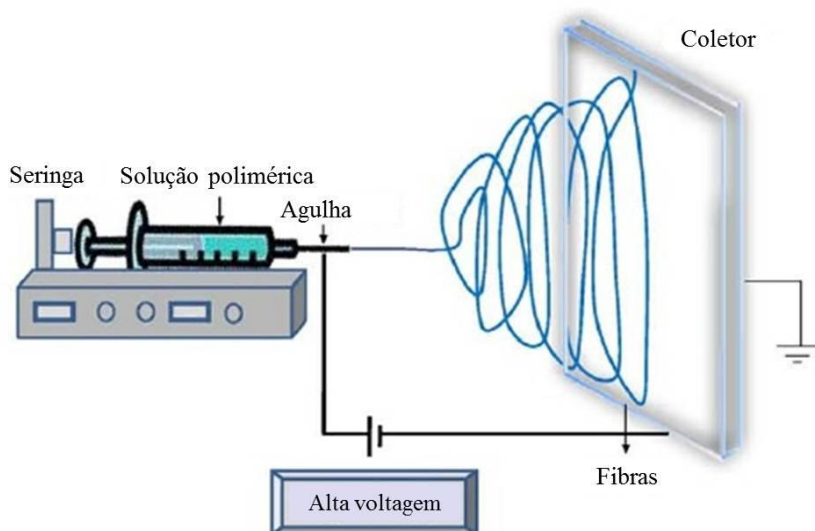
As principais técnicas de preparo de membranas que podem ser aplicadas com PET são a eletrofiação (*electrospinning*), a irradiação (*track-etching*) e a inversão de fases. Uma breve descrição de cada uma delas e exemplos são apresentados nas próximas seções.

2.4.1 Eletrofiação

A técnica de eletrofiação (*electrospinning*) consiste em promover a formação de fibras a partir do uso de forças eletrostáticas sobre uma solução polimérica. Na Figura 2.15 está apresentada uma ilustração esquemática da instalação de um dispositivo de eletrofiação. Esta técnica também pode ser realizada com o polímero fundido no interior da seringa, dispensando o uso de solventes, sendo chamada de eletrofiação do fundido (*melt-electrospinning*) (BHARDWAJ; KUNDU, 2010). Nesta técnica, os principais parâmetros que influenciam nas características das

fibras/membranas formadas estão relacionados à solução polimérica (viscosidade, concentração, condutividade elétrica e tensão superficial), às condições do processo (voltagem aplicada, distância entre a agulha e o coletor) e às condições do ambiente (umidade e temperatura).

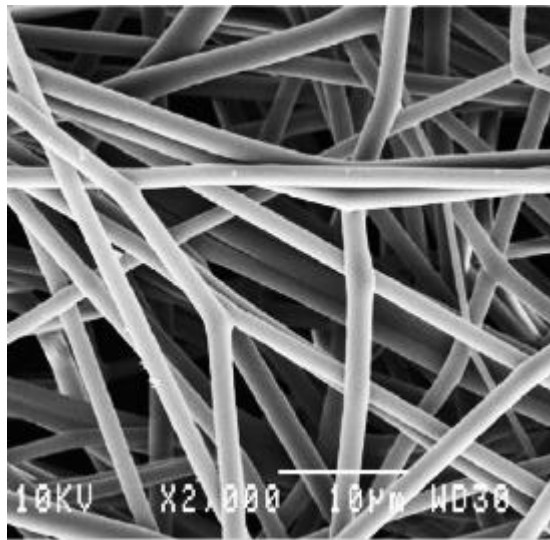
Figura 2.15 – Ilustração esquemática do processo de eletrofiação.



Fonte: Adaptado de BHARDWAJ; KUNDU (2010).

As fibras obtidas pela eletrofiação possuem diâmetros da ordem de micrômetros a nanômetros e formam membranas com porosidade em torno de 80%, maior área superficial efetiva (até 40 m²/g dependendo do diâmetro da fibra) e poros interconectados (KAUR *et al.*, 2007; WANG *et al.*, 2012). Na Figura 2.16 está apresentada uma fotomicrografia da superfície de uma membrana de PET fabricada pela técnica de eletrofiação. O polímero foi dissolvido em uma mistura de ácido trifluoracético (TFA) e diclorometano (DCM) (1:1 v/v) com concentração de 12,5 % (% mássico); a vazão da solução polimérica para confecção da membrana foi de 10 mL/h. A membrana de PET apresentou fibras não orientadas, com diâmetro médio de 2 µm e uma porosidade maior de 80%.

Figura 2.16 – Fotomicrografia da superfície de uma membrana de PET fabricada pela técnica de eletrofiação com concentração de polímero de 12,5%, vazão de solução polimérica de 10 mL/h e diâmetro médio de fibra de 2 μm .



Fonte: HADJIZADEH; AJJI; BUREAU (2011).

Várias pesquisas vêm estudando as propriedades e aplicações de filmes e membranas de PET fabricados pela eletrofiação. Algumas delas são destacadas a seguir:

- Comparação de membranas de eletrofiação com técnicas tradicionais de filtração, como ultrafiltração (UF) e clarificação convencional, em um processo de filtração de suco de maçã – o suco obtido pela filtração com membranas de eletrofiação apresentou características físico-químicas similares ao suco obtido pelos outros processos, além de que o processo de filtração apresentou fluxo permeado de 210 L/(m².h) e tempo total de tratamento de 6 min, enquanto as membranas de UF apresentaram fluxo permeado de 10 L/(m².h) e tempo total de tratamento de 35 min (VELEIRINHO; LOPES-DA-SILVA, 2009).
- Combinação de PET com quitosana na construção de tecidos para a área médica com propriedades antibacterianas – os filmes de PET/quitosana apresentaram uma taxa significativamente maior de inibição do crescimento microbiano e maior aderência de fibroblastos (células que ajudam na formação de fibras e tendões), demonstrando ter potencial para aplicação na área de engenharia de tecidos (JUNG et al., 2007).

- Preparação de membranas combinando PET e poli(vinil álcool) (PVA) – a adição de PVA resultou em uma maior hidrofiliçidade, maior fluxo permeado de água e melhores propriedades mecânicas (LI *et al.*, 2013).
- Modificação superficial de membranas de PET obtidas por eletrofiação com polímero de ciclodextrina para tratamento de soluções aquosas de fenantreno (hidrocarboneto aromático) – as membranas modificadas apresentaram melhores propriedades mecânicas e melhor desempenho em processos de adsorção do fenantreno, demonstrando que as fibras com a modificação superficial podem ser boas candidatas na construção de meios filtrantes para tratamentos de água (KAYACI; AYTAC; UYAR, 2013).
- Incorporação de PEG em membranas de PET – as membranas com adição de PEG apresentaram maiores resistência mecânica, hidrofiliçidade e retenção salina do que as membranas contendo apenas PET (WANG *et al.*, 2015).

Tendo em vista os trabalhos citados, observa-se que o PET é um material que vem sendo estudado na área de membranas para diferentes aplicações. Além disso, o PET reciclado tem se tornado uma matéria-prima atrativa para fabricação de membranas através da técnica de eletrofiação. Este material reciclado é proveniente principalmente de garrafas PET pós-consumo porque constituem uma fonte com menor custo do que a aquisição da resina de PET virgem proveniente da indústria.

Uma possível aplicação para membranas de PET reciclado é a filtração de gases. Alguns autores demonstraram que com o plástico proveniente das garrafas, foi possível obter uma membrana com diâmetro de fibra de 4,3 μm capaz de filtrar uma massa de partículas 10 vezes maior do que um filtro de cigarro comercial (STRAIN *et al.*, 2015).

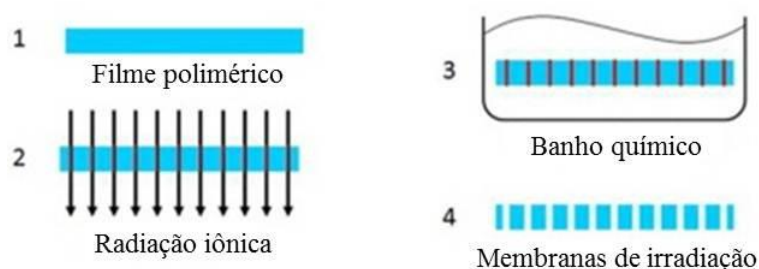
A incorporação de fibras lignocelulósicas de sisal já foi estudada no desenvolvimento de membranas de PET reciclado obtidas por eletrofiação para melhorar suas propriedades mecânicas, resultando em fibras mais rígidas (SANTOS *et al.*, 2015). Outro estudo com PET reciclado tratou da fabricação de membranas de microfiltração para tratamento de águas residuais, as quais apresentaram retenção maior de 90% para partículas de látex filtradas usando somente a força da gravidade como força motriz do processo (ZANDER; GILLAN; SWEETSER, 2016).

2.4.2 Irradiação

A irradiação (ou *Track-etching*) é uma técnica de preparação de membranas que permite obter membranas microporosas, com poros cilíndricos e de diâmetro uniforme. Esta técnica consiste em submeter um filme polimérico denso a um bombardeamento de partículas nucleares carregadas e posterior tratamento com uma solução química (ácida ou básica).

Na Figura 2.17 é apresentada uma ilustração esquemática da obtenção de membranas pela técnica de irradiação. O processo inicia-se com partículas que possuem elevada energia (raios laser, partículas nucleares, íons) atravessando a espessura do filme e provocando o enfraquecimento ou a quebra das ligações químicas nas cadeias poliméricas. As ligações enfraquecidas são mais suscetíveis ao ataque quando submetidas a um banho químico, ocasionando erosões na estrutura que dão origem a poros cilíndricos (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006).

Figura 2.17 – Ilustração esquemática do preparo de membranas por irradiação.



Fonte: Adaptado de ZHU *et al.*(2015).

A alta energia usada na técnica de irradiação por íons pode provocar modificações na estrutura química e nas propriedades físicas de polímeros, como adesão, rugosidade, hidrofiliicidade e compatibilidade biológica. A natureza dessas mudanças depende tanto das propriedades intrínsecas do polímero quanto da

energia dos íons incidentes, que pode atingir valores da ordem de 10 keV e uma densidade de irradiação de 10^{15} íons/cm² (DRABIK et al., 2007).

As membranas de PET produzidas pela técnica de irradiação por íons têm sido testadas para diversas aplicações, conforme exposto no Quadro 2.3.

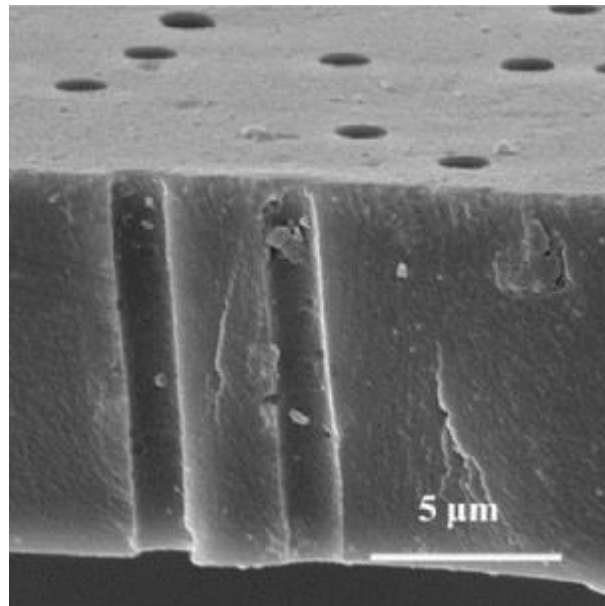
Quadro 2.3 – Estudos que utilizaram a técnica de irradiação para obtenção de membranas de PET.

Objetivo do estudo	Principais resultados
Melhoramento da hidrofiliidade e permeabilidade de água ⁽¹⁾	Pequena diminuição do ângulo de contato e aumento de 28% da permeabilidade hidráulica
Desenvolvimento de membranas de PET termossensíveis ⁽²⁾	Decréscimo no ângulo de contato e grafitação da superfície da membrana de PET com poli(N-isopropilacrilamida)
Funcionalização de membranas de PET com quitosana para remoção de cromo de efluentes ⁽³⁾	Melhor adsorção de cromo após tratamento com plasma e funcionalização com quitosana; manutenção de 90% da eficiência após cinco ciclos de adsorção/dessorção
Funcionalização com nanopartículas de paládio para separação de gases ⁽⁴⁾	Maior seletividade e permeabilidade ao hidrogênio (H ₂) comparado ao dióxido de carbono (CO ₂)

Fonte: (1) KOROLKOV et al.(2015); (2) GOLSHAEI; GÜVEN (2017); (3) KHORRAM; MOUSAVI; MEHRANBOD (2017); (4) KAMAKSHI et al. (2017).

Na Figura 2.18 está apresentada uma fotomicrografia da seção transversal de uma membrana de PET fabricada pela técnica da irradiação. Os poros foram obtidos pela irradiação de íons de bismuto sobre um filme de PET de 12 µm de espessura. Na figura, é possível observar a estrutura simétrica da membrana, com poros cilíndricos de aproximadamente 1 µm de diâmetro e com estreita distribuição de tamanhos.

Figura 2.18 – Fotomicrografia da seção transversal de uma membrana de PET fabricada pela técnica de irradiação.



Fonte: MO et al. (2014).

2.4.3 Inversão de Fases

A preparação de membranas de PET pela técnica de inversão de fases também tem sido estudada mas com menor frequência, possivelmente devido à alta resistência química do PET, dificultando sua solubilização em solventes orgânicos comumente utilizados para a preparação de membranas.

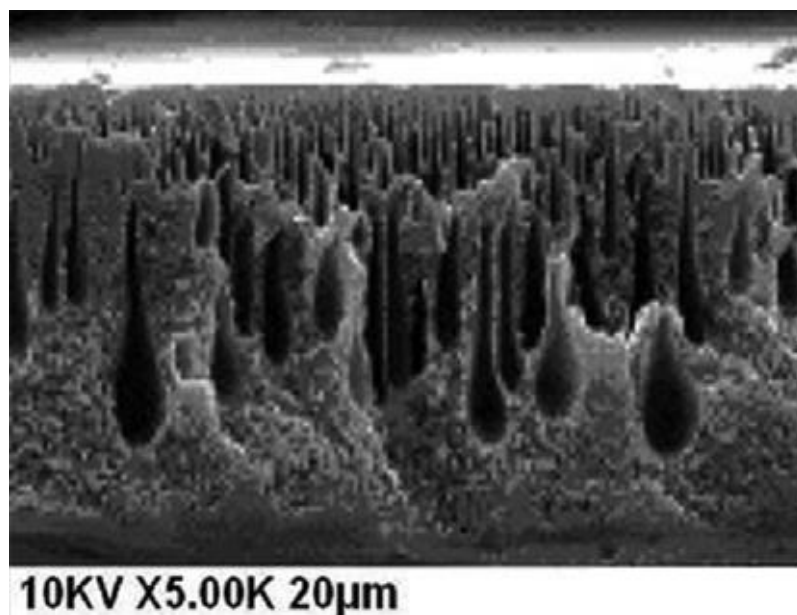
Um dos primeiros trabalhos encontrados na literatura sobre o tema corresponde ao trabalho de Rajesh e Murthy (RAJESH; MURTHY, 2014). Os autores avaliaram a produção de membranas de UF a partir de PET reciclado, utilizando como solvente o m-cresol, PVP e PEG como aditivos e água destilada como não-solvente. A técnica de inversão de fases foi utilizada somente com a etapa de imersão em banho de não-solvente. Os resultados mostraram que a presença de PVP na solução polimérica forneceu membranas com maior flexibilidade e a adição de PEG com altas massas molares aumentou o tamanho de macrovazios na estrutura da membrana e o fluxo permeado, além de diminuir a capacidade de retenção da membrana.

Outros estudos mostram o uso da técnica de inversão de fases por evaporação e imersão, como por exemplo:

- preparação de membranas compostas de PET proveniente de garrafas e partículas de arroz selvagem chinês (*Zizania caduciflora Turcz.*) para adsorção de corantes catiônicos, utilizando como solvente uma mistura de fenol e tetracloroetano – as membranas de PET puro não apresentaram valores de adsorção satisfatórios e as membranas compostas com as partículas de arroz mostraram uma eficiência de dessorção maior de 90% para alguns corantes, podendo ser reutilizadas consecutivas vezes em ciclos de adsorção/dessorção sem comprometer o índice de remoção (LIN *et al.*, 2015);
- avaliação do efeito do PVP nas características de membranas de PET reciclado aplicadas na remoção de ácido húmico, utilizando como solvente o fenol – as membranas modificadas com PVP tornaram-se menos permeáveis e mais seletivas, pois apresentaram uma queda no fluxo permeado e um aumento na retenção de ácido húmico (ARAHMAN *et al.*, 2017).
- influência da incorporação de sílica como agente formador de poros em membranas de PET reciclado e CA – a incorporação do aditivo foi capaz de melhorar o caráter hidrofílico da membrana e o desempenho da mesma, aumentando tanto a permeabilidade hidráulica e quanto a retenção ao ácido húmico. Como efeito negativo, a sílica provocou uma diminuição dos valores de tensão máxima de ruptura (MULYATI *et al.*, 2018).

Na Figura 2.19 é apresentada a fotomicrografia de uma membrana de PET fabricada pela técnica de inversão de fases por imersão. A imagem se refere a uma membrana fabricada a partir de uma solução com 10 % (m/m) de concentração de PET, adição de PVP e PEG (600 Da). É possível observar a estrutura assimétrica da membrana, assim como a presença de macrovazios em forma de dedos (*finger-like*) e em forma de lágrimas (*tear-like*).

Figura 2.19 – Fotomicrografia da seção transversal de uma membrana de PET fabricada pela técnica de inversão de fases por imersão com concentração polimérica de 20 %, usando como aditivos PVP e PEG 600 Da.



Fonte: RAJESH; MURTHY (2014).

2.5 CONSIDERAÇÕES FINAIS SOBRE A REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Diante das referências expostas na seção 2.4, o desenvolvimento de membranas de PET mostra-se como uma alternativa a ser explorada, uma vez que este material possui uma boa relação entre seu custo de produção e propriedades de resistência, assim como tem despertado interesse na área de fabricação de membranas através de diferentes técnicas, visando à aplicação em diversos tipos de processo de separação. Com relação a membranas de PET preparadas pela técnica de inversão de fases, observa-se uma boa perspectiva para o uso do polímero reciclado como matéria-prima, entretanto o conhecimento termodinâmico acerca dos sistemas utilizados no preparo das membranas ainda é escasso.

Outra lacuna a ser preenchida consiste no fato que, em um dos primeiros trabalhos publicados sobre o tema (RAJESH; MURTHY, 2014), os autores afirmam categoricamente, ao longo do texto, que “membranas de PET fabricadas sem o uso de aditivos são rígidas e possuem pouca resistência mecânica”. Essa afirmação,

embora citada no respectivo trabalho, não se comprova porque a referência bibliográfica indicada não trata deste tipo de assunto. Posteriormente, dois estudos da literatura sobre o mesmo tema (ARAHMAN et al., 2017; MULYATI et al., 2018) utilizaram a afirmação de Rajesh e Murthy sobre a baixa resistência mecânica de membranas de PET sem aditivos como premissa válida para partir diretamente para o preparo de membranas de PET com aditivos.

Sendo assim, justifica-se a realização deste trabalho, que engloba três tópicos de interesse em relação ao desenvolvimento de membranas de PET pelo processo de inversão de fases:

- estudo do equilíbrio termodinâmico e obtenção da curva de ponto de nuvem do sistema multicomponente formado por polímero, solvente e não-solvente;
- preparação de membranas de PET virgem pela técnica de inversão de fases utilizando diferentes condições de preparo;
- caracterização de membranas obtidas em relação à estrutura, propriedades térmicas e mecânicas e desempenho quanto aos parâmetros de separação.

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 MATERIAL

A resina virgem de PET foi adquirida da empresa Petpack Indústria de Plástico Ltda. (Brasil) em forma de pellets, com viscosidade intrínseca de 0,8 dL/g. Os solventes utilizados foram o ácido trifluoracético (TFA) da marca Neon (pureza 99,6 %) e o diclorometano (DCM) da marca Merck (pureza 99,8 %). Água destilada foi utilizada como não-solvente nas medidas de ponto de nuvem e na preparação das membranas. Para o teste de absorção de vapor de solvente foram utilizados etanol 95% (Dinâmica) e hexano 98,5 % (Exodo Científica). Amido de milho (diâmetro médio de partícula de 12,2 μm) e dextrana (500 kDa) foram utilizados nos testes de retenção a solutos, sendo adquiridos da Importadora Química Delaware (Brasil) e da Pharmacia Biotech (Suécia), respectivamente.

3.2 PREPARAÇÃO DAS SOLUÇÕES POLIMÉRICAS

Os grãos de PET foram colocados em um forno na temperatura de 40 °C para remoção da umidade residual. Para as medidas de ponto de nuvem, as soluções de PET foram preparadas em seis diferentes concentrações de polímero: 3; 5; 7,5; 10; 12,5 e 15 % (m/m). Para a etapa de preparação da membrana, as concentrações variaram entre 5 e 15 % (m/m). Os solventes foram utilizados nas seguintes proporções volumétricas (TFA/DCM v/v): 100/0, 80/20, 50/50 e 20/80.

As razões volumétricas entre os solventes foram escolhidas a partir de dados da literatura (VELEIRINHO; REI; LOPES-DA-SILVA, 2008), buscando compreender a maior variação possível que possibilitasse a solubilização do polímero. Para dissolução completa do polímero, a solução foi mantida sob agitação em frasco fechado por 24h na temperatura ambiente (~25°C). Após isso, a solução polimérica foi colocada em um banho de ultrassom (NI 1201D Nova Instruments, Brasil) por 15 min para remoção de bolhas.

3.3 MAPA DE SOLUBILIDADE

As afinidades dos diferentes líquidos utilizados para solubilização do PET (Quadro 2.2) e do não-solvente (água) foram avaliadas através do mapa de solubilidade. Os parâmetros de solubilidade de Hansen do polímero, dos solventes e da água foram extraídos de dados da literatura. Os parâmetros de solubilidade das misturas de solvente são calculados a partir da Equação 3.1:

$$\delta_{mista} = \sum x_i \delta_i \quad (3.1)$$

sendo δ_{mista} o parâmetro individual da mistura de solvente; x_i e δ_i a fração volumétrica e o parâmetro individual do solvente i na mistura, respectivamente (VAN KREVELEN, 2008).

3.4 CURVA DE PONTO DE NUVEM

A curva de ponto de nuvem foi construída com as composições de equilíbrio obtidas pelo método titulométrico. Cerca de 5 mL da solução polimérica, previamente pesados, foram mantidos sob agitação na temperatura de 24 °C, enquanto água pura foi adicionada com uma micropipeta de 100 µL (Brand, Alemanha) até o primeiro sinal visual de mudança de turbidez ou precipitação de polímero. O aparato instrumental utilizado para determinar as composições de equilíbrio está apresentado na Figura 3.1.

Considerou-se que o ponto de nuvem foi atingido quando a mudança visual observada se manteve por pelo menos 10 min. Foram realizadas nove medidas de ponto de nuvem para cada concentração de polímero e para cada composição de solvente. A comparação estatística entre as diferentes medidas de ponto de nuvem foi feita pelo teste de Tukey, com um nível de significância de 5%, usando o software Statistica 13 (Statsoft®). Os dados de ponto de nuvem foram ajustados à CLPN para determinar os parâmetros a e b da Equação 2.3 e os respectivos valores do coeficiente de determinação (R^2).

Figura 3.1 – Aparato experimental utilizado para determinação da curva de ponto de nuvem.



Fonte: Próprio autor.

Legenda: 1: Recipiente de solução polimérica; 2: Indicador de temperatura; 3: Banho termostático; 4: Recipiente de água destilada; 5: Recipiente titulométrico; 6: Agitador magnético.

3.5 PREPARAÇÃO DAS MEMBRANAS POLIMÉRICAS

A preparação das membranas de PET foi realizada através da técnica de inversão de fases por imersão em banho de não-solvente. Um filme de solução polimérica, com espessura de aproximadamente 210 μm , foi espalhado sobre uma placa de vidro com a ajuda de uma faca de espalhamento.

Após essa etapa, o filme polimérico espalhado ficou exposto ao ar ambiente por 30 s para permitir a evaporação parcial do solvente, e depois foi imerso por 30 min em um recipiente contendo 2 L de água destilada (não-solvente) a uma temperatura de 24 °C. A placa de vidro com o filme foi imersa novamente em um novo banho de não-solvente com o mesmo volume e pelo mesmo período para garantir a troca de solventes e a completa precipitação do polímero. Finalmente, a membrana foi armazenada em recipientes com água destilada, que era trocada

diariamente até a completa remoção do solvente. Considerou-se que a remoção de solvente foi atingida quando a água dos recipientes atingiu um valor de pH estável, entre 5,6 – 5,8 (pH da água destilada pura). O pH foi determinado a partir de um medidor de pH modelo DM 20 (Digimed, Brasil).

3.6 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

3.6.1 Estrutura química

A estrutura química das membranas de PET e da resina virgem foram determinadas qualitativamente através da análise de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier no modo de refletância total atenuada (FTIR-ATR). O espectrômetro utilizado foi um Frontier FT-IR/NIR (Perkin Elmer Inc., EUA), com faixa de transmitância de 4000-650 cm^{-1} e resolução de 4 cm^{-1} .

3.6.2 Propriedades térmicas

Para a resina virgem de PET e para as membranas produzidas, as temperaturas de transição vítrea, cristalização e fusão, assim como as diferenças de entalpia envolvidas nas mudanças de fase, foram avaliadas através da calorimetria diferencial exploratória (DSC), sendo o equipamento utilizado do modelo DSC 600 (Perkin Elmer Inc., EUA). As amostras foram aquecidas de 20 °C a 300 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C/min e atmosfera de nitrogênio gasoso com vazão de 20 mL/min.

O grau de cristalinidade das amostras (χ_c) foi estimado a partir da Equação 3.2 (KONG; HAY, 2002; VELEIRINHO; REI; LOPES-DA-SILVA, 2008):

$$\chi_c(\%) = \frac{\Delta H_f - \Delta H_c}{\Delta H_f^0} \times 100 \quad (3.2)$$

onde ΔH_f e ΔH_c , obtidos dos espectros de DSC, são, respectivamente, a entalpia de fusão e a entalpia de cristalização, e ΔH_f° é a entalpia de fusão do PET completamente cristalino ($\Delta H_f^\circ = 135,8$ J/g) (STARKWEATHER; ZOLLER; JONES, 1983).

3.6.3 Caráter hidrofílico

A hidrofiliabilidade das membranas foi avaliada a partir de medidas de ângulo de contato da água utilizando o equipamento Drop Shape Analyzer modelo DSA100 (Krüss, Alemanha). Água deionizada (5 μ L) foi gotejada na superfície das membranas utilizando uma microsseringa e os ângulos foram medidos com o método de Laplace-Young.

O caráter hidrofílico também foi avaliado a partir do teste de absorção de vapor de solvente. Para cada condição inicial de solução utilizada na preparação das membranas, cinco pedaços (2x2 cm) foram cortados, secos em estufa a vácuo (450 mmHg) por 24h e colocados em contato com o vapor de solvente em um recipiente fechado (dessecador) por 72 h. A absorção de vapor de solvente (AVS) foi medida a partir da Equação 3.3, dada por:

$$AVS (\%) = \frac{m_f - m_i}{m_f} \times 100 \quad (3.3)$$

onde m_i e m_f , são, respectivamente, a massa do pedaço antes e após o contato com o vapor de solvente. Esse teste foi realizado com 2 tipos de solventes: um polar, representado pelo etanol, e outro apolar, representado pelo hexano.

3.6.4 Morfologia

A morfologia da superfície e da seção transversal das membranas foi determinada a partir da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Para

preparação das amostras, foi utilizada a técnica de troca de solventes: as membranas armazenadas em água destilada foram imersas em etanol por uma hora, depois foram imersas em hexano por mais uma hora, seguindo então para a secagem à temperatura ambiente. Após a secagem, as membranas foram fraturadas em nitrogênio líquido para preservar as características da estrutura e posteriormente metalizadas. O equipamento utilizado na análise foi o microscópio eletrônico de varredura Jeol JSM 6060 (Jeol Ltda., Japão) na voltagem de aceleração de 5 kV.

3.6.5 Propriedades mecânicas

As propriedades mecânicas das membranas foram avaliadas através de ensaios de tração em um texturômetro modelo TA.XT2i (Stable Micro System Ltd, Reino Unido) de acordo com a ASTM (*American Society for Testing and Materials*) método D882-12.

Para cada formulação utilizada no processo de preparação, pelo menos dez amostras de membranas foram recortadas (25 mm de largura e 70 mm de comprimento) e inseridas no equipamento, com uma separação inicial das garras de 40 mm e uma velocidade de deslocamento de 0,8 mm/s.

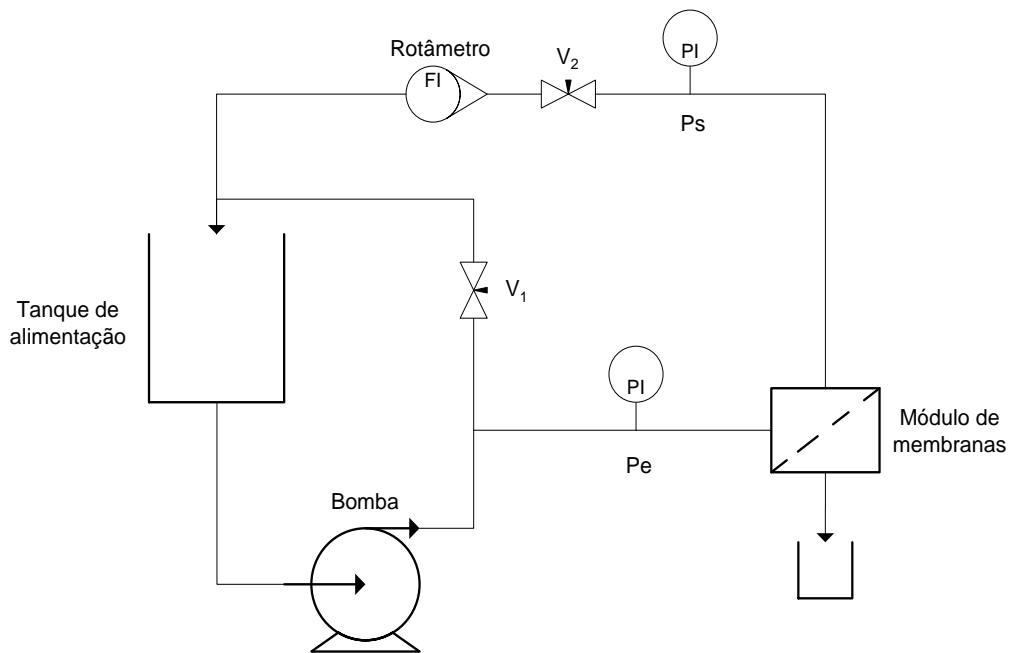
O equipamento fornece os dados de resistência à tração em função da deformação da amostra. Desse modo, é possível obter a tensão e a alongação máximas na ruptura, assim como o módulo de elasticidade (módulo de Young). O módulo de elasticidade é um indicador de rigidez do material, correspondendo à relação entre a resistência à tração e à deformação na região elástica do ensaio.

3.6.6 Fluxo permeado e permeância hidráulica

O fluxo permeado de água das membranas foi medido em uma unidade de bancada, conforme o esquema apresentado na Figura 3.2. A unidade é composta pelos seguintes elementos: tanque de alimentação encamisado, ligado a um banho termostático modelo RM 12 da marca Lauda (Lauda, Alemanha); bomba diafragma modelo 8030-813-293 da marca Shurflo (Peintair, EUA); módulo de filtração;

manômetros P_e e P_s (Manotécnica, Brasil) para indicação das pressões de entrada e saída, respectivamente; válvula de recirculação (V_1) à jusante da bomba; válvula (V_2) à jusante do módulo; rotâmetro para medida de vazão (Tecnofluid do Brasil Ltda., Brasil).

Figura 3.2 – Fluxograma simplificado da unidade de filtração de membranas.



Fonte: Próprio autor.

Legenda: V_1 e V_2 : válvulas de controle de pressão; P_e e P_s : manômetros que indicam a pressão de entrada e saída do módulo, respectivamente.

O teste de permeação com água foi realizado com o objetivo de avaliar o fluxo permeado na pressão de 4 bar e a permeância hidráulica das membranas na faixa de pressão de 4 a 2 bar, com intervalos de 0,5 bar. A vazão no rotâmetro foi fixada em 3 L/min, resultando em uma velocidade de escoamento de 216 cm/s e a temperatura estabelecida para o tanque de alimentação foi de 24 °C. O fluxo permeado foi calculado a partir da Equação 3.4:

$$J_p = \frac{\Delta V}{A \cdot \Delta t} \quad (3.4)$$

sendo J_p o fluxo permeado ($L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$ ou LMH), ΔV o volume coletado (fixado em 2, 5, 10 ou 25 mL), A a área de membrana (56 cm^2) e Δt o intervalo de tempo transcorrido durante a coleta de permeado.

3.6.7 Retenção a solutos

A seletividade das membranas de PET foi avaliada para diferentes processos a partir de experimentos de retenção a solutos. Para a UF, dextrana 500 kDa foi utilizada como soluto modelo e sua concentração foi determinada por um analisador de carbono orgânico total de líquidos, modelo VCSH-OCT (Shimadzu, Japão). A retenção na UF (R_{UF}) foi calculada de acordo com a Equação 3.5:

$$R_{UF} = 1 - \frac{C_P}{C_R} \quad (3.5)$$

onde C_P e C_R são a concentração do soluto (mg/L) no permeado e no retido, respectivamente. A concentração de dextrana na solução de alimentação foi de 1 g/L.

Para a MF, foi realizada a filtração de uma solução de amido de milho com concentração inicial de 0,25 g/L. A concentração de amido foi relacionada à turbidez da solução, a qual foi medida por um turbidímetro AP 2000 (Policontrol, Brasil). A retenção na MF (R_{MF}) foi calculada de acordo com a Equação 3.6:

$$R_{MF} = 1 - \frac{T_P}{T_R} \quad (3.6)$$

onde T_P e T_R são a turbidez do permeado e do retido (NTU), respectivamente.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos com o estudo do sistema para a preparação de membranas de PET. Na seção 4.1 é apresentado o mapa de solubilidade do PET e a localização dos respectivos solventes e misturas de solventes utilizados na solubilização do polímero. Na seção 4.2 estão apresentados os resultados relacionados ao estudo termodinâmico e à curva de ponto de nuvem dos sistemas estudados. Na seção 4.3 são discutidas algumas observações sobre os experimentos de preparação das membranas e na seção 4.4 são apresentados os resultados referentes à caracterização das membranas de PET preparadas em diferentes formulações. Os dados experimentais utilizados nos cálculos das médias e erros padrões podem ser encontrados no Apêndice B.

4.1 MAPA DE SOLUBILIDADE

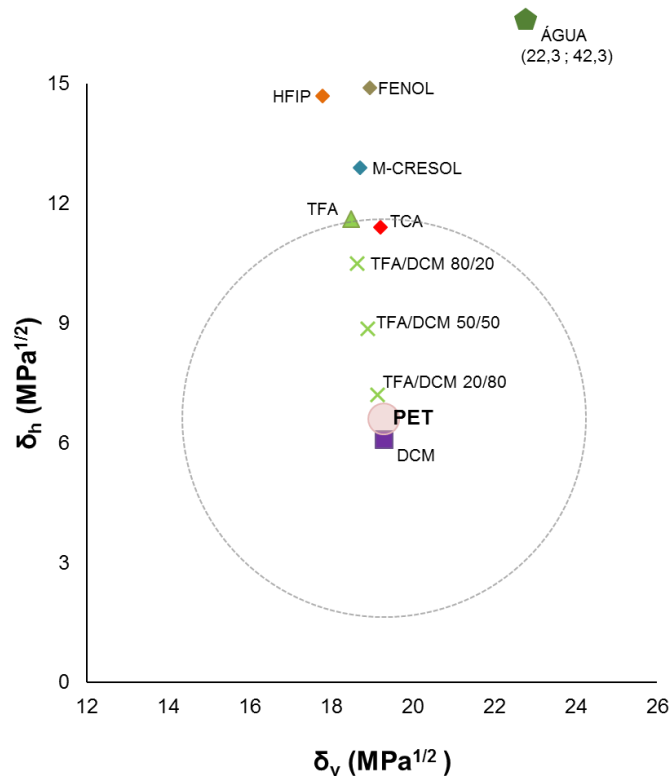
Os valores dos parâmetros de solubilidade de Hansen para polímero, solventes e não-solvente (água) extraídos da literatura e os parâmetros de solubilidade das misturas de solventes (Equação 3.1) estão apresentados na Tabela. Os dados da Tabela 4.1 foram usados para a construção do mapa de solubilidade apresentado na Figura 4.1.

Tabela 4.1 – Parâmetros de solubilidade de Hansen para PET, solventes, mistura de solventes e água.

Espécie	δ_d (MPa ^{1/2})	δ_p (MPa ^{1/2})	δ_v (MPa ^{1/2})	δ_h (MPa ^{1/2})
PET ^(a)	18,2	6,4	19,3	6,6
TFA ^(a)	15,6	9,9	18,5	11,6
DCM ^(b)	18,2	6,4	19,3	6,1
TFA/DCM 80/20 ^(c)	16,1	9,2	18,6	10,5
TFA/DCM 50/50 ^(c)	16,9	8,2	18,9	8,9
TFA/DCM 20/80 ^(c)	17,7	7,1	19,1	7,2
Água ^(a)	15,5	16,0	22,3	42,3
Fenol ^(a)	18,0	5,9	18,9	14,9
M-cresol ^(a)	18,0	5,1	18,7	12,9
HFIP ^(a)	17,2	4,5	17,8	14,7
TCA ^(a)	18,3	5,8	19,2	11,4

Fonte: (a) HANSEN, 2007; (b) VAN KREVELEN, 2008; (c) Equação 3.1.

Figura 4.1 – Mapa de solubilidade do PET para os diferentes solventes, mistura de solventes e não-solvente (água está representada fora de escala).

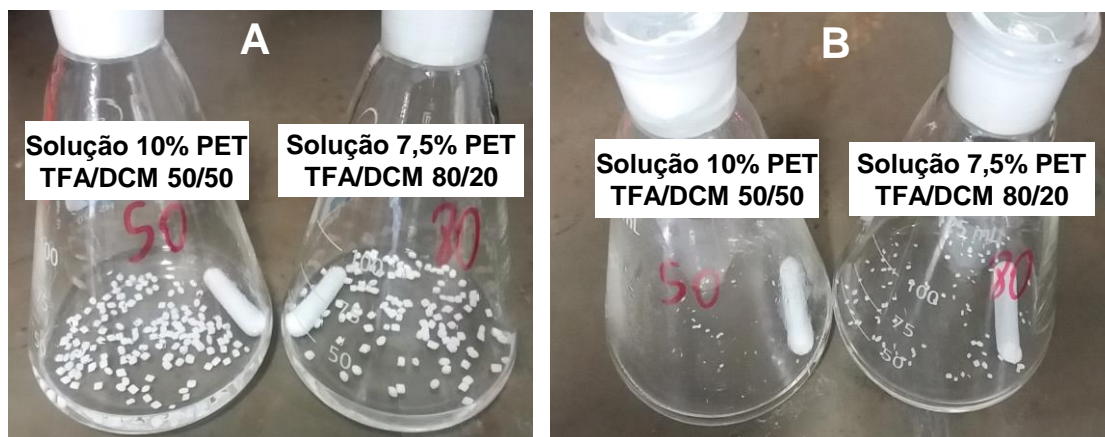


No mapa de solubilidade do PET é possível observar que: (i) TCA, TFA, DCM e as misturas TFA/DCM estão próximas da fronteira da região circular ou no interior da mesma, representando possíveis solventes do PET; (ii) HFIP, fenol e m-cresol estão fora da região circular, indicando uma menor afinidade destes líquidos com o polímero; (iii) a água possui coordenadas que estão bem distantes da circunferência que delimita a região de solubilidade, consistindo assim em uma alta incompatibilidade com o PET.

O TFA puro e suas misturas com DCM são largamente utilizados como solventes para o PET (HADJIZADEH; AJJI; BUREAU, 2011; KAYACI; AYTAC; UYAR, 2013; STRAIN *et al.*, 2015; WANG *et al.*, 2015). Uma vantagem é que não há necessidade de aquecimento para solubilizar o polímero. Essa mistura de solventes é bastante empregada em soluções de PET para produção de membranas pela técnica de eletrofição, uma vez que, com diferentes proporções volumétricas de TFA e DCM, tanto a viscosidade quanto a tensão superficial da solução polimérica são modificadas, provocando alterações estruturais nas membranas (BHARDWAJ; KUNDU, 2010; VELEIRINHO; REI; LOPES-DA-SILVA, 2008).

Apesar de o DCM mostrar uma alta afinidade pelo PET no mapa de solubilidade, experimentalmente não foi possível solubilizar o polímero com o DCM puro nas condições empregadas (concentração de polímero, temperatura e agitação). Entretanto, a partir do procedimento de solubilização do PET, foi possível observar visualmente que, mesmo com uma maior concentração polimérica, o uso do solvente com maior quantidade de DCM resultou em um menor tempo para dissolver os grãos de polímero (Figura 4.2). Nesse sentido, o DCM atua como um cossolvente para o PET quando misturado em diferentes proporções com o TFA.

Figura 4.2 – Aparência visual das soluções poliméricas de PET ao longo do tempo.



Legenda: (A) t = 0 min; (B) t = 25 min.

As misturas de TCA e DCM também são usadas para solubilização do PET (HONG; KANG, 2006; RAVANDI et al., 2013), uma vez que não é possível utilizar o TCA puro pois é sólido à temperatura ambiente, necessitando um leve aquecimento para mistura completa dos solventes. Outras possíveis vantagens do uso dessa mistura para solubilização do PET visando à preparação de membranas pela técnica de inversão de fases são o baixo custo e uma maior solubilidade do TCA comparada aos demais solventes, facilitando o processo de troca entre solvente e não-solvente no banho de imersão.

O fenol também se encontra na fase sólida à temperatura ambiente, fazendo com que a solubilização do PET somente seja possível a partir do aquecimento do sistema (ARAHMAN et al., 2017; LIN et al., 2015; MULYATI et al., 2018; WANG; LEE; JAO, 2014). Esse solvente, assim como o m-cresol, também possui uma baixa solubilidade em água, podendo prejudicar a troca entre solvente e não-solvente durante o processo de formação da membrana pela técnica de inversão de fases. O HFIP, apesar de comumente utilizado como solvente do PET (CHEN; LIU; CEBE, 2009; JUNG et al., 2007; ZANDER; GILLAN; SWEETSER, 2016), possui um alto custo de aquisição, tornando-se inviável economicamente perante os demais solventes.

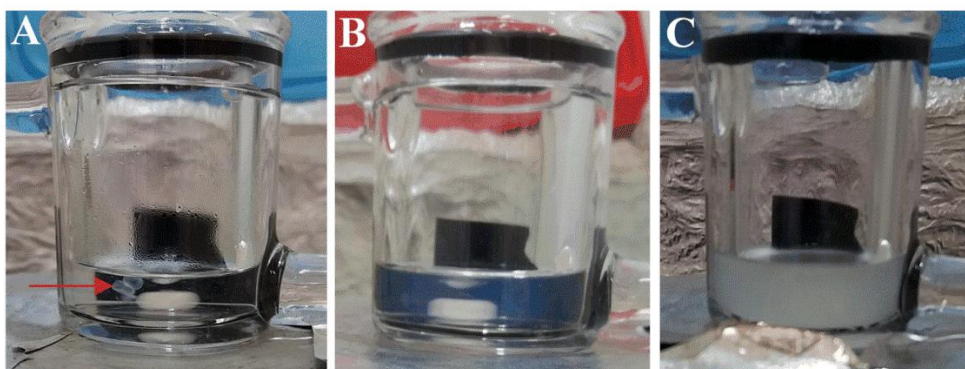
A facilidade em dissolver o polímero também pode estar associada ao volume molar do solvente utilizado. A termodinâmica de soluções poliméricas é descrita pela teoria de Flory-Huggins (FLORY, 1953) e considera que a entropia de mistura do

processo de solubilização de um polímero aumenta à medida que o volume molar do solvente diminui. Com um volume molar menor, o solvente é capaz de penetrar mais facilmente nas cadeias do polímero, aumentando o número de combinações possíveis entre os arranjos moleculares que compõem o sistema. Com um maior número de combinações, a diferença de entropia entre o estado inicial e o estado final é maior, provocando uma diminuição da energia livre de Gibbs do sistema e uma maior espontaneidade no processo. Os volumes molares do TFA e do DCM puros são, respectivamente, $74,2 \text{ cm}^3/\text{mol}$ e $63,6 \text{ cm}^3/\text{mol}$ (Quadro 2.2). Na hipótese de a mistura entre os dois líquidos não apresentar um forte desvio da idealidade, existe a tendência de diminuição do volume molar do solvente com o aumento de DCM, podendo tornar o processo de solubilização mais espontâneo.

4.2 ESTUDO TERMODINÂMICO: CURVA DE PONTO DE NUVEM

O método titulométrico mostrou-se eficaz para a determinação das curvas de ponto de nuvem das soluções de PET, porque foi possível observar o comportamento distinto das soluções poliméricas com os solventes e as proporções volumétricas empregadas. Na Figura 4.3 está apresentada uma imagem ilustrativa do comportamento de uma solução de PET na concentração de 7,5 % com diferentes solventes no processo de titulação.

Figura 4.3 – Imagem ilustrativa do comportamento de uma solução de PET 7,5 % (m/m) no ponto de nuvem para diferentes solventes.



Legenda: A: TFA/DCM 100/0; B: TFA/DCM 80/20; C: TFA/DCM 20/80.

Com TFA puro, a adição de água provocou uma precipitação local do polímero em forma de grãos (aglomerado branco indicado por uma seta vermelha na Figura 4.3A). Para as soluções contendo DCM como cossolvente, o sistema começou a apresentar turbidez com a adição de água, até se tornar totalmente branca (Figura 4.3C). Conforme mencionado, assumiu-se que o ponto de nuvem foi atingido quando o aglomerado branco ou a turbidez permaneceu estável após 10 minutos, mantendo-se a solução em agitação. Para as soluções contendo uma menor quantidade de DCM como cossolvente, a mudança visual de turbidez da solução foi menos acentuada (Figura 4.3B). A diferença observada também se refletiu na quantidade de água utilizada para atingir o ponto de nuvem, conforme dados apresentados na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 – Composição dos pontos de nuvem (em % mássica de água) das soluções de PET utilizando TFA e DCM como solventes.

Concentração de polímero (% m/m)	TFA/DCM 100/0 v/v	TFA/DCM 80/20 v/v	TFA/DCM 50/50 v/v	TFA/DCM 20/80 v/v
3,0	21,5 ± 0,19 ^l	20,4 ± 0,27 ^l	16,3 ± 0,13 ^{j,k}	4,3 ± 0,18 ^a
5,0	16,7 ± 0,17 ^k	16,4 ± 0,17 ^{i,k}	15,1 ± 0,38 ^{i,j}	4,2 ± 0,10 ^a
7,5	15,6 ± 0,20 ^{j,k}	15,4 ± 0,23 ^{i,j}	13,8 ± 0,16 ^{g,h}	4,5 ± 0,16 ^a
10,0	14,3 ± 0,37 ^{h,i}	13,1 ± 0,24 ^{f,g,h}	12,7 ± 0,08 ^{e,f,g}	4,4 ± 0,12 ^a
12,5	12,6 ± 0,16 ^{d,e,f,g}	12,5 ± 0,44 ^{c,d,e,f}	11,6 ± 0,42 ^{b,c,d,e}	3,9 ± 0,03 ^a
15,0	11,4 ± 0,18 ^{b,c}	10,6 ± 0,33 ^b	11,4 ± 0,34 ^{b,c,d}	Insolúvel

Nota: Valores de médias acompanhados com letras diferentes são significativamente diferentes entre si pelo teste de Tukey ($p < 0,05$).

As medidas de ponto de nuvem apresentaram diferenças significativas com relação à concentração de PET, principalmente entre os solventes TFA/DCM 100/0 e TFA/DCM 50/50. A quantidade de água para atingir o ponto de nuvem diminuiu com o aumento da concentração polimérica, uma vez que a presença do não-solvente diminui o poder do solvente enquanto há um aumento nas interações polímero-polímero e o solvente precisa acomodar mais moléculas, levando a uma

maior instabilidade termodinâmica (AROON et al., 2010; WONGCHITPHIMON et al., 2011).

A menor quantidade de água no ponto de nuvem para as soluções contendo mais DCM pode ser explicada devido a algumas diferenças observadas nas propriedades físico-químicas dos solventes, conforme mostrado no Quadro 4.1.

Quadro 4.1 – Propriedades físico-químicas do TFA e DCM.

Propriedade	Ácido Trifluoracético (TFA)	Diclorometano (DCM)
Densidade a 25 °C ⁽¹⁾	1,49	1,33
Pressão de vapor a 25 °C (mbar) ⁽¹⁾	143	466
Viscosidade a 25 °C (cP) ⁽¹⁾	0,81	0,43
Log K _{OW} ⁽²⁾	-2,1	1,3

Fonte: (1) FLICK, 1998; (2) INTERNATIONAL LABOUR ORGANIZATION, 2019.

Legenda: K_{ow}: coeficiente de partição octanol/água.

A viscosidade do DCM puro é menor que a do TFA puro, logo, para uma mesma concentração polimérica, há uma tendência de que a viscosidade da solução diminua conforme a quantidade de DCM aumenta na mistura de solventes. Resultados de outros trabalhos confirmam essa tendência (DUZYER; HOCKENBERGER; ZUSSMAN, 2011; KIM et al., 2004; WANG; LEE; WU, 2012). Com uma menor viscosidade à medida que DCM é adicionado, a resistência do processo de transferência de massa entre a solução e o não-solvente (água) é menor, fazendo com que uma menor quantidade de água seja necessária para promover a separação de fases.

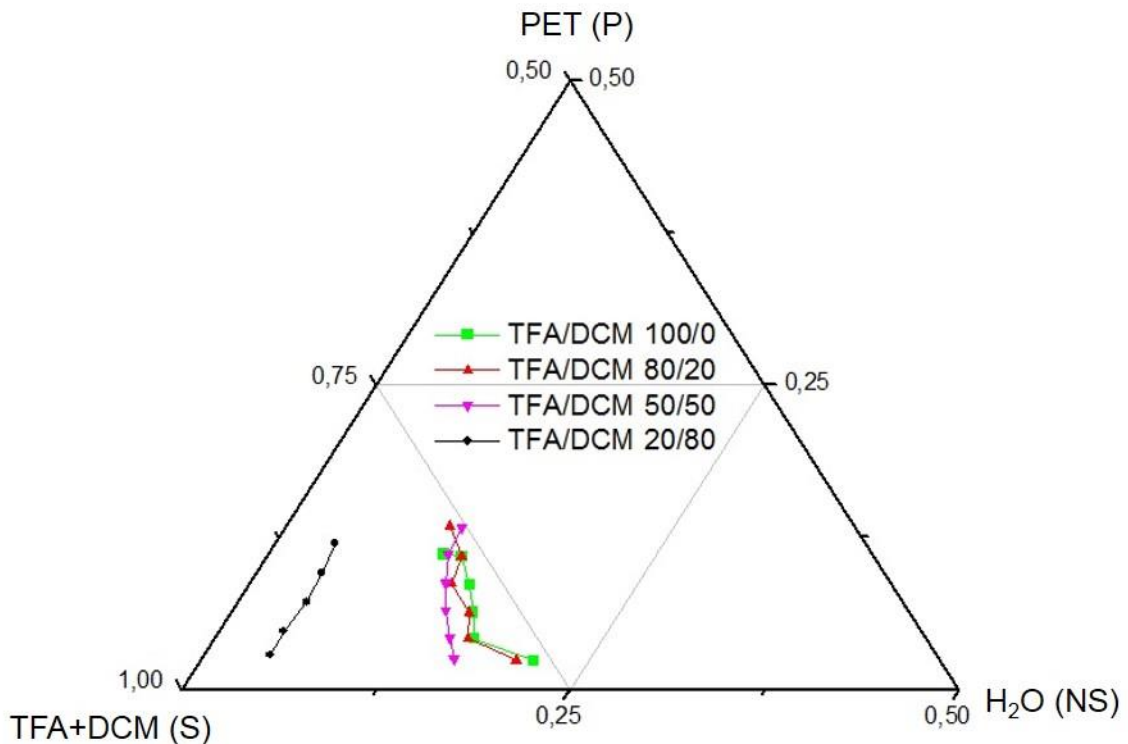
Além disso, como o solvente da solução consiste em uma mistura de TFA e DCM, a transferência individual por difusão de cada um será diferente em um sistema contendo água devido aos seus respectivos valores de log K_{OW}. Este coeficiente de partição está relacionado à hidrofobicidade de um líquido. Altos valores desse coeficiente indicam que a espécie é mais miscível em um solvente orgânico do que em um solvente aquoso. O DCM é muito menos miscível na água

do que o TFA (Quadro 2.2), desse modo, à medida que água é adicionada à solução, o TFA se transfere mais rapidamente que o DCM para o banho de coagulação.

Conforme observado no mapa de solubilidade (Figura 4.1) e na Figura 4.2, o DCM atua como um cossolvente, pois ajuda a dissolver o polímero quando misturado com TFA, porém não é capaz de dissolvê-lo quando puro. Com o aumento da proporção de cossolvente, ao se adicionar certa quantidade de água, o TFA migra mais rapidamente que o DCM para a fase aquosa, e, dessa forma, diminui a quantidade de TFA na mistura de solventes que é capaz de manter a solubilização do polímero. Além disso, quando há mais DCM na mistura de solventes, o número de moléculas de TFA em torno das cadeias de polímero é reduzido, logo a solução consegue acomodar menos moléculas de não-solvente e a termodinâmica do sistema torna-se mais instável (HAN et al., 2009).

As curvas de ponto de nuvem estão representadas no diagrama de fases ternário da Figura 4.4. A região situada à esquerda da curva de ponto de nuvem indica a presença de uma fase homogênea e estável e, à direita, a região de separação de fases. As curvas de ponto de nuvem tendem a se aproximar do eixo P-S à medida que a quantidade de DCM na solução aumenta. Além disso, o DCM e a água possuem miscibilidade muito baixa, tornando a lacuna de miscibilidade menor à medida que a proporção de DCM no solvente aumenta. Os resultados mostram que a água atua como um não-solvente mais forte para as soluções que contêm DCM em sua composição e que a estabilidade dessas soluções poliméricas na presença do não-solvente é menor (HAN et al., 2009).

Figura 4.4 – Curvas de ponto de nuvem das soluções de PET para diferentes proporções volumétricas de TFA e DCM.



Nota: temperatura de 24 °C.

4.2.1 Curva Linearizada de Ponto de Nuvem (CLPN)

Na Figura 4.5 está apresentado o gráfico da linearização realizada com as medidas de ponto de nuvem para as soluções de PET com as quatro proporções volumétricas de solventes estudadas. Os valores dos parâmetros “a” e “b” e dos coeficientes de determinação (R^2) estão apresentados na Tabela 4.3.

Os dados de ponto de nuvem apresentaram um bom ajuste à CLPN, sendo possível afirmar que: (i) o mecanismo de separação líquido-líquido ocorreu durante a separação de fases; (ii) o polímero e o não-solvente possuem uma alta incompatibilidade; (iii) o sistema PET/(TFA+DCM)/água possui as características necessárias para um sistema formador de membrana (BOOM et. al.,1993).

Analisando os parâmetros da CLPN apresentados na Tabela 4.3, observa-se uma tendência clara de diminuição do parâmetro “b” com o aumento da proporção

de DCM no solvente. Todas os sistemas apresentaram valores maiores que 1, exceto quando o solvente TFA/DCM 20/80 foi utilizado.

Figura 4.5 – CLPN das soluções de PET para diferentes proporções volumétricas de TFA e DCM.

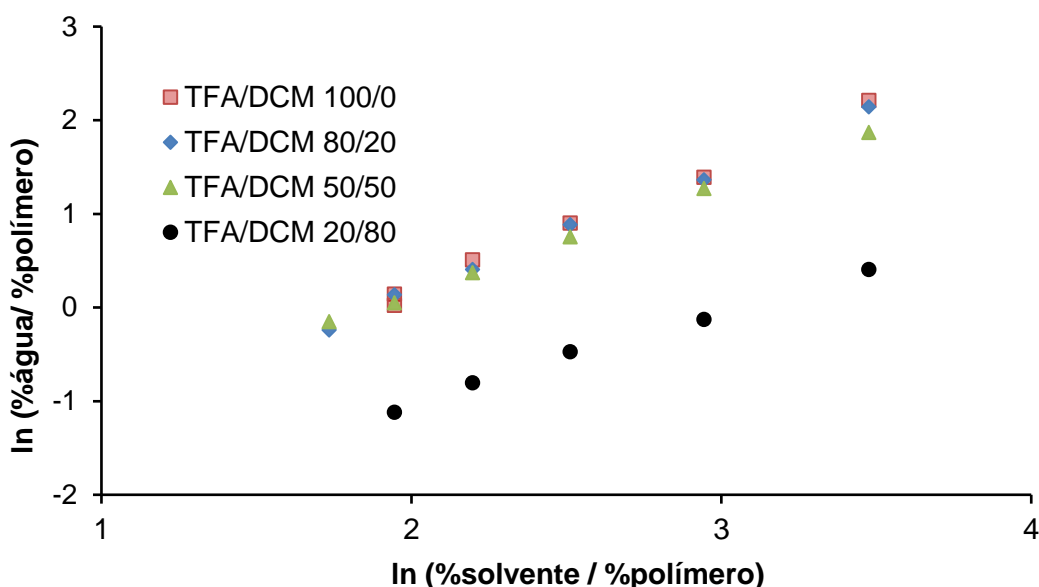


Tabela 4.3 – Parâmetros de ajuste da CLPN do sistema PET/(TFA+DCM)/água.

Solvente	Inclinação (b)	Interceptação (a)	Coeficiente de Determinação (R ²)
TFA/DCM 100/0	1,36 ± 0,050	-2,54± 0,128	0,9947
TFA/DCM 80/20	1,33± 0,034	-2,51± 0,086	0,9975
TFA/DCM 50/50	1,18± 0,014	-2,21± 0,035	0,9995
TFA/DCM 20/80	0,97± 0,036	-2,96± 0,097	0,9958

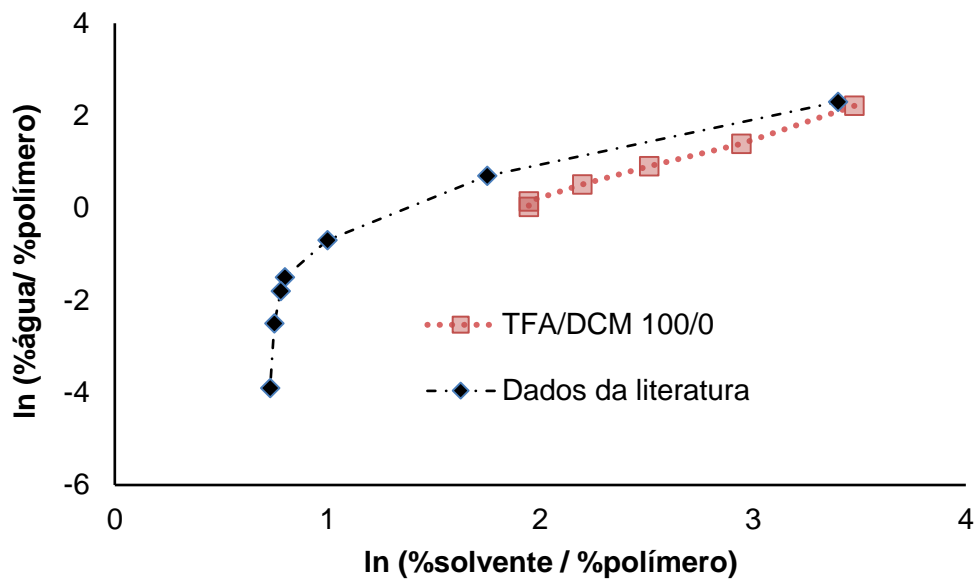
Os valores de “b” obtidos para cada uma das curvas linearizadas estão de acordo com as curvas mostradas no diagrama ternário da Figura 4.4, uma vez que, com exceção do sistema TFA/DCM 20/80 cujo valor de “b” é menor que 1, apresentam mudança de curvatura acima do eixo S-NS. Apesar da possibilidade de

um sistema formador de membrana com $b < 1$ não ter sido mencionada no trabalho de Boom e colaboradores (BOOM et al., 1993), outros pesquisadores (REN; ZHOU; DENG, 2010) obtiveram membranas com estrutura do tipo dedos (*finger-like*) mesmo com “b” igual a 0,97 para um sistema composto por PEI/NMP/água. Sendo assim, para a solução de PET utilizando o solvente TFA/DCM 20/80, a possibilidade de formação da membrana pela precipitação por imersão não pode ser excluída.

Os valores do parâmetro “a” da CLPN na Tabela 4.3 não mostraram uma relação direta de decréscimo com o aumento de DCM, porém o solvente com maior proporção de DCM foi o que apresentou o menor valor de “a”, indicando que esse sistema é o mais instável e sua curva de ponto de nuvem é mais próxima do eixo P-S. O parâmetro “a” da CLPN relaciona-se aos efeitos entálpicos do sistema e à distância entre a curva de ponto de nuvem e o eixo P-S (lacuna de miscibilidade). Quanto menor o valor de a, menor será a lacuna de miscibilidade e maior será a tendência de formação do ponto de nuvem com a adição de não-solvente (BOOM et al., 1993).

Em um olhar mais aproximado para a CLPN do sistema TFA/DCM 100/0, observa-se que, para a concentração de 15 % de PET, a curva começa a desviar de seu comportamento linear. Boom e colaboradores (BOOM et al., 1993) explicam que essa situação ocorre quando o processo de cristalização do polímero torna-se competitiva com a separação L-L, causando um desvio na CLPN, como pode ser visto na Figura 4.6.

Figura 4.6 – CLPN para o sistema TFA/DCM 100/0 e dados da literatura⁽¹⁾.



Fonte: (1) BOOM et al. (1993); WIJMANS; RUTTEN; SMOLDERS (1985).

A cristalização em um sistema multicomponente pode ocorrer especialmente na presença de polímeros semicristalinos, como CA, PVDF e PET. Nesses sistemas, a curva binodal pode estar localizada no interior da região de cristalização, ou seja, a cristalização é termodinamicamente mais favorável, embora seja um processo mais lento. Além disso, a cristalização somente pode ser competitiva com a separação L-L se a solução possui uma alta concentração polimérica ou um certo grau de supersaturação (WIENK et al., 1996; YOUNG et al., 1999).

No caso do sistema TFA/DCM 100/0 com 15 % de PET, a solução mostra-se altamente viscosa. Logo, a resistência à difusão entre a solução e o não-solvente é alta, podendo fazer com que a separação L-L demore mais tempo para se estabelecer e torne-se competitiva com a cristalização. Como os dados de ponto de nuvem para este sistema se ajustaram adequadamente à CLPN, ainda considera-se que, para esta concentração de 15 % de PET, o fenômeno de separação de fases ocorrido é a separação L-L, uma vez que este ajuste fornece de uma maneira simples e rápida como distinguir a separação L-L da cristalização (BOOM et al., 1993). O começo de desvio a partir deste ponto pode indicar que, em concentrações maiores que 15 % de PET no sistema TFA/DCM 100/0, a cristalização poderia prevalecer sobre a separação L-L.

4.3 PREPARAÇÃO DAS MEMBRANAS

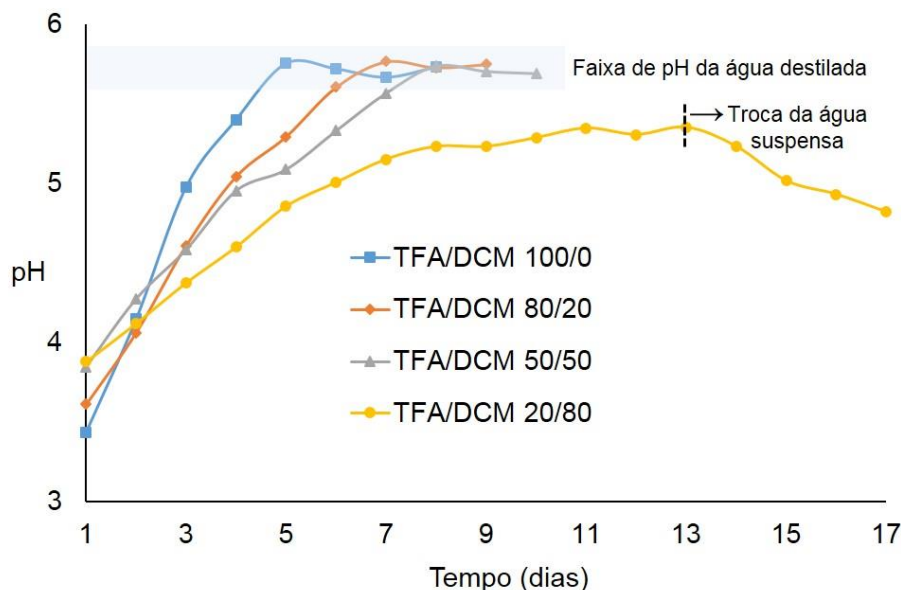
4.3.1 Testes preliminares

Testes preliminares de preparo de membranas indicaram que o uso de soluções poliméricas com concentração de PET menor que 10 % resultava em filmes poliméricos com defeitos. Essas amostras apresentaram passagem de água sem a aplicação de pressão quando inseridas no módulo para o teste da permeância hidráulica. Nenhuma outra análise foi conduzida com essas amostras e procedeu-se à preparação de membranas com as concentrações poliméricas de 10, 12,5 e 15 %, exceto para a proporção TFA/DCM 20/80 em que não foi possível solubilizar o polímero na maior concentração de PET.

4.3.2 Formação da membrana

Após a preparação das membranas, as mesmas eram armazenadas em recipientes com água destilada até a completa remoção dos traços de solvente. Essa remoção era mensurada a partir do pH da água destilada do reservatório. O comportamento do pH ao longo dos dias pode ser observado na Figura 4.7.

Figura 4.7 – Valores de pH para a água contida nos recipientes de armazenamento das membranas preparadas em diferentes proporções volumétricas de TFA e DCM.



Nota: As linhas que ligam os pontos foram adicionadas apenas para facilitar a visualização do comportamento.

Na Figura 4.7, observa-se que o pH da água atingiu a estabilidade em torno de 5 a 7 dias, exceto quando o solvente TFA/DCM 20/80 foi utilizado. Nesta condição, a estabilização do pH foi observada após 10 dias, porém em um valor menor que o comumente observado para a água destilada, indicando que, mesmo com a troca diária da água do recipiente, havia ainda uma certa liberação do solvente. Decidiu-se interromper a troca de água após o 13º dia, e observou-se que o pH diminuiu continuamente. Este comportamento pode indicar que a membrana preparada nessa condição ainda não se formou completamente e demoraria um tempo muito maior que as demais condições.

Uma maior proporção de DCM no solvente torna a troca difusiva entre solvente e não-solvente mais lenta no processo de formação da membrana. Para o solvente TFA/DCM 20/80, a transferência de massa parece demorar um tempo muito mais longo que as demais condições e necessitaria um período bastante extenso para garantir que a membrana estivesse completamente formada. Sem tempo hábil para confirmar essa hipótese, optou-se por não utilizar nos testes de caracterização

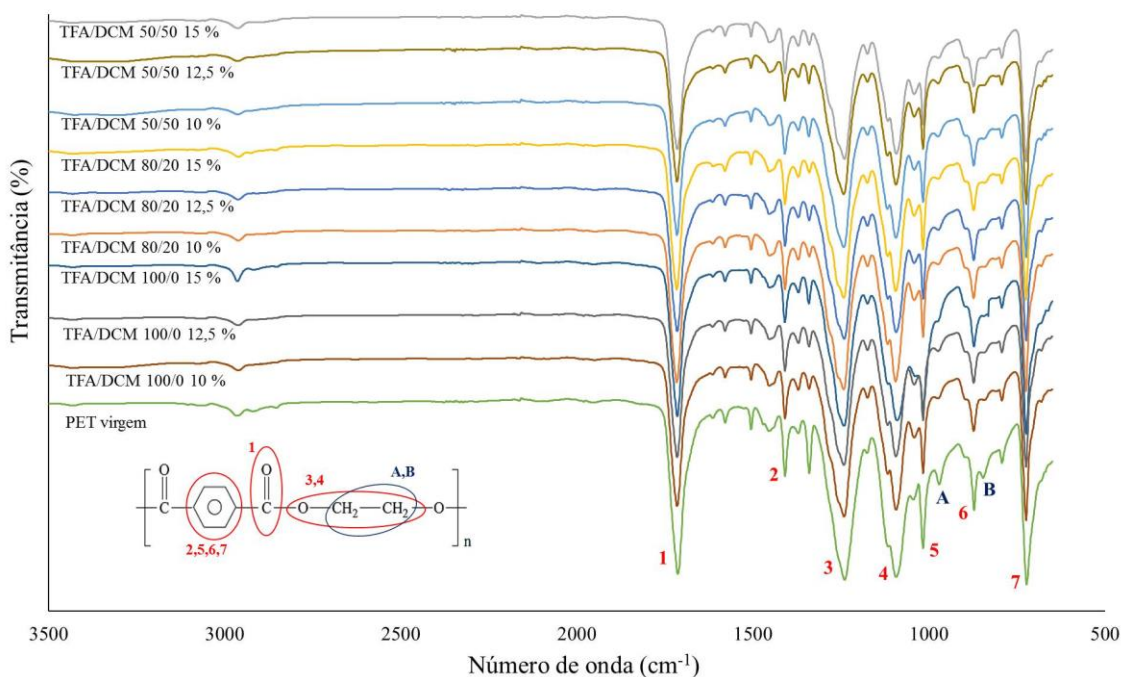
e permeação as membranas preparadas na proporção volumétrica de TFA/DCM 20/80.

4.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

4.4.1 Estrutura química

A estrutura química do material da membrana e da resina virgem de PET pode ser observada nos espectrogramas apresentados na Figura 4.8. As principais frequências de vibração que surgiram tanto nos espectros das membranas de PET quanto na resina polimérica virgem estão listadas no Quadro 4.2. Resultados similares podem ser encontrados na literatura para membranas de PET fabricadas por outras técnicas (CHEN; HAY; JENKINS, 2013; KHAYET; NASEF; MENGUAL, 2005; SANTOS *et al.*, 2015; STRAIN *et al.*, 2015).

Figura 4.8 – Espectro de FTIR do polímero virgem e das membranas de PET preparadas em diferentes condições.



Quadro 4.2 – Bandas com modos vibratórios atribuídos ao espectro de FTIR das membranas de PET e do polímero virgem.

Número de onda	Banda
1 – 1716 cm ⁻¹	Estiramento da ligação –C=O do grupo éster
2 – 1409 cm ⁻¹	Anel benzênico dissubstituído
3 – 1242 cm ⁻¹	Estiramento assimétrico da ligação –C–C–O
4 – 1095 cm ⁻¹	Estiramento assimétrico da ligação –O–C–C
5 – 1017 cm ⁻¹	Presença do anel aromático
6 – 873 cm ⁻¹	Anel aromático parassubstituído
7 – 725 cm ⁻¹	Vibrações C–H de estruturas aromáticas

As bandas de vibração representadas pelas letras A (791 cm⁻¹) e B (847 cm⁻¹) na Figura 4.8 estão presentes somente no espectro da resina virgem de PET. Essas bandas correspondem à vibração do grupo CH₂ da cadeia de etileno glicol com conformação trans (BULLIONS et al., 2002; LIN; KOENIG, 1982; MIYAKE, 1959; PRASAD; DE; DE, 2011; SCHMIDT, 1963). Esta conformação é predominante na estrutura cristalina do PET, podendo indicar que a resina virgem possui um maior índice de cristalinidade que as membranas produzidas.

Outra estimativa qualitativa sobre a fração cristalina presente na estrutura das membranas de PET e da resina virgem pode ser feita a partir das medidas de absorvância nos comprimentos de onda 1340 cm⁻¹ e 1370 cm⁻¹. A razão entre essas absorvâncias é proporcional à razão entre o etileno glicol com conformação trans (fase cristalina) e o etileno glicol com conformação gauche (fase amorfa) (BULLIONS et al., 2002; CHEN; LIU; CEBE, 2009; CHEN; HAY; JENKINS, 2013; COLE et al., 1994), podendo então sugerir alguma relação entre o índice de cristalinidade das amostras. Esses valores podem ser conferidos na Tabela 4.4.

Tabela 4.4 – Razão entre as absorvâncias dos confôrmeros trans (A_{1340}) e gauche (A_{1370}) para o PET virgem e para as membranas produzidas em diferentes formulações.

Amostra		A_{1340}/A_{1370}
PET Virgem		2,41
TFA/DCM 100/0	10%	0,98
	12,5%	1,07
	15%	1,37
TFA/DCM 80/20	10%	0,93
	12,5%	1,06
	15%	1,09
TFA/DCM 50/50	10%	1,02
	12,5%	1,07
	15%	1,10

Pelos valores apresentados, observa-se que o PET virgem apresentou a maior relação entre os confôrmeros trans e gauche, corroborando com o aparecimento das bandas A e B no espectro da Figura 4.8. As membranas apresentaram valores menores para essa razão e uma tendência de crescimento da razão com o aumento da concentração polimérica. A membrana preparada na condição de 15 % de PET e solvente TFA/DCM 100/0 apresentou o maior valor para essa razão, talvez devido ao fenômeno de separação de fases nessa condição estar próximo da fronteira entre a separação L-L e a cristalização (Figura 4.6).

Um indício de que houve remoção completa dos solventes nas amostras de membranas é a inexistência de picos relacionados a traços do solvente nos espectrogramas. O TFA seria visível na região de $1250 - 1180 \text{ cm}^{-1}$ devido aos estiramentos das ligações C–F, enquanto o DCM poderia aparecer na região de $875 - 775 \text{ cm}^{-1}$ devido às ligações C–Cl (STRAIN et al., 2015).

4.4.2 Propriedades térmicas

As curvas de DSC do PET virgem e das membranas preparadas com diferentes concentrações poliméricas e diferentes proporções entre os solventes estão apresentadas na Figura 4.9. Os parâmetros relacionados às transições térmicas ocorridas nas amostras estão listados na Tabela 4.5.

Figura 4.9 – Fluxo de calor em função da temperatura para PET virgem e membranas. As condições de preparação estão indicadas abaixo de cada curva.

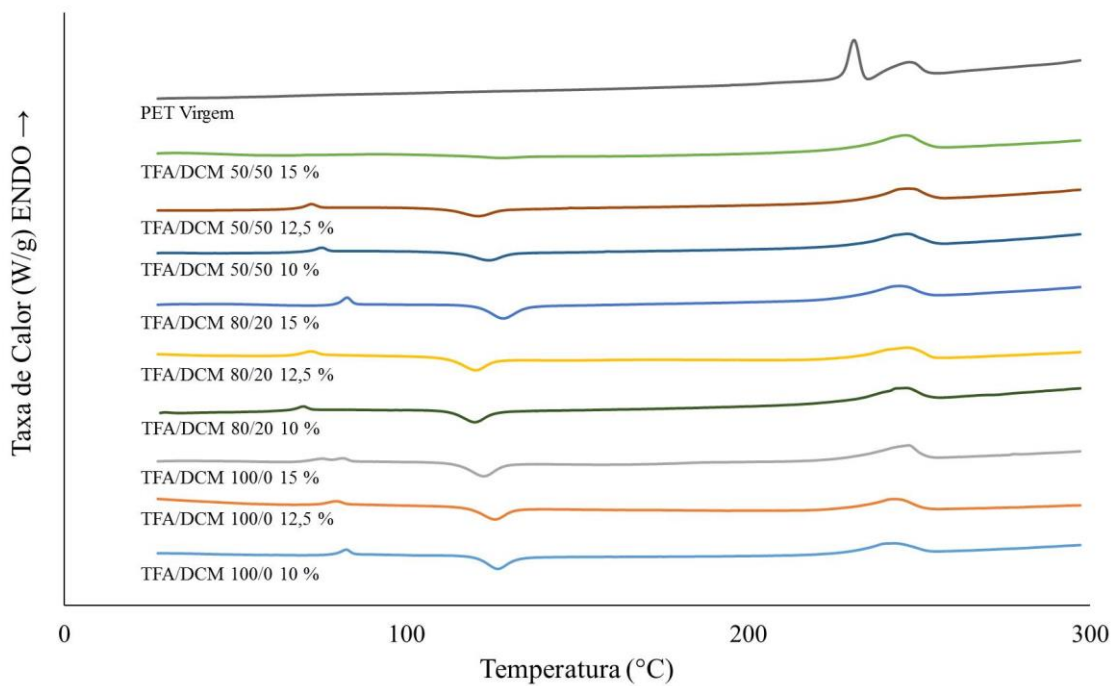


Tabela 4.5 – Transições térmicas e grau de cristalinidade das membranas de PET e da resina virgem.

	% PET	ΔH_c (J/g)	ΔH_f (J/g)	T_f (°C)	χ_c (%)
TFA/DCM 100/0	10	19,2	24,7	242,7	4,1
	12,5	18,2	26,9	243,3	6,4
	15	20,6	32,8	246,8	9,0
TFA/DCM 80/20	10	17,8	28,1	243,1	6,1
	12,5	18,3	29,4	246,5	8,2
	15	22,8	29,2	243,6	4,8
TFA/DCM 50/50	10	16,6	29,4	246,3	9,4
	12,5	16,1	27,6	246,1	8,5
	15	-	36,6	245,8	27,0
PET Virgem	100	-	55,7	237,9	41,0

Legenda: ΔH_c : entalpia de cristalização (J/g); ΔH_f : entalpia de fusão (J/g); T_f : temperatura de fusão (°C); χ_c : índice de cristalinidade (%)

As curvas de DSC das membranas apresentaram uma descontinuidade em torno de 70 – 80 °C correspondente à temperatura de transição vítrea (T_g), uma transição exotérmica em torno de 120 – 130 °C devido à cristalização, e um pico endotérmico de fusão na faixa de 230 – 250 °C. A ocorrência de transição vítrea e de cristalização durante o aquecimento mostra que há partes amorfas e cristalinas na estrutura das membranas de PET (MCLAUCHLIN; GHITA, 2016). Os valores de grau de cristalinidade apresentados na Tabela 4.5 confirmam esta hipótese uma vez que esse valor ficou entre 4 e 10 % para a maioria das amostras.

O PET virgem e a membrana preparada na condição TFA/DCM 50/50 15 % PET não apresentaram pico de transição vítrea nem pico de cristalização, o que poderia evidenciar uma porção cristalina significativa na estrutura do material (MCLAUCHLIN; GHITA, 2016). De fato, para a amostra de membrana nessa condição o grau de cristalinidade listado na Tabela 4.5 é o maior de todos (27 %), enquanto para o polímero virgem esse índice foi de 41 %. Essa condição de preparação da membrana poderia favorecer a formação de uma fração cristalina significativa devido ao efeito combinado entre os fatores termodinâmicos e cinéticos, uma vez que o solvente TFA/DCM 50/50 e o não-solvente (água) possuem uma baixa miscibilidade e a concentração de 15 % de PET resulta em uma alta

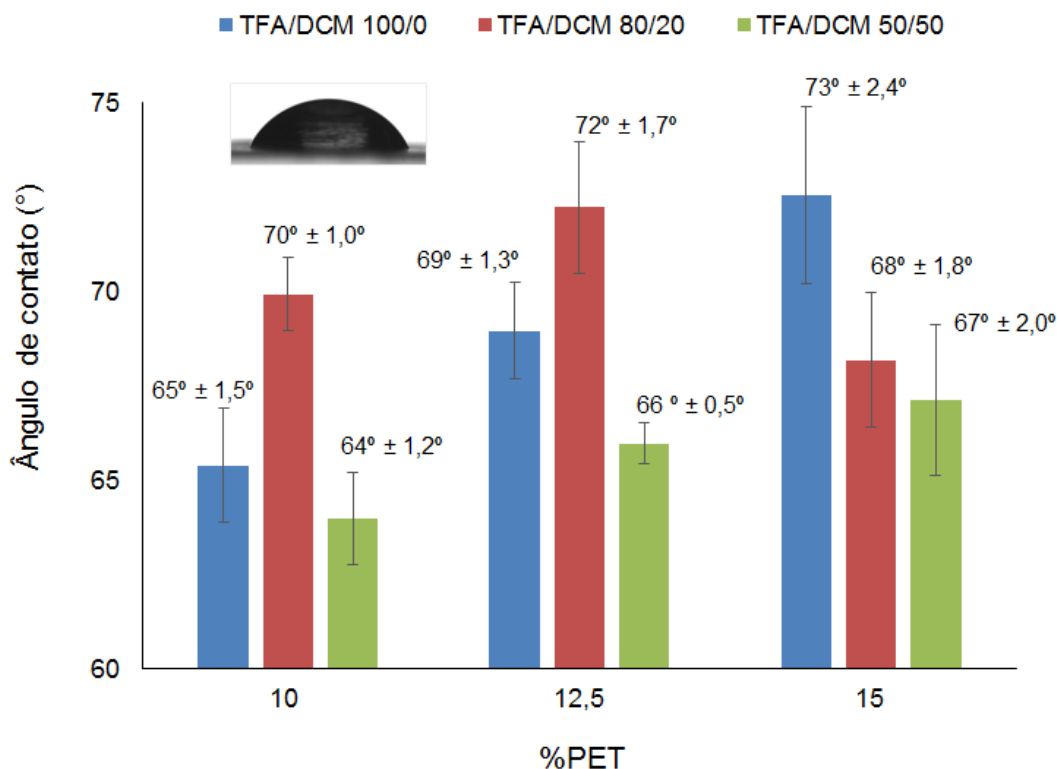
viscosidade, dificultando, assim, a transferência de massa entre solvente e não-solvente.

A curva de DSC do PET virgem também apresentou pico de fusão duplo. Na literatura, outros autores também se depararam com esse resultado (BELL; MURAYAMA, 1969; CHEN; PYDA; CEBE, 2009; MINAKOV; MORDVINTSEV; SCHICK, 2004). Uma explicação é que pode ter ocorrido um processo de fusão-recristalização-fusão, em que a menor temperatura de fusão ocorre devido à fusão dos cristais originais da amostra, e a maior temperatura de fusão está relacionada à fusão dos cristais que recristalizaram durante o aquecimento após a fusão dos cristais originais (CHEN; PYDA; CEBE, 2009; MINAKOV; MORDVINTSEV; SCHICK, 2004). Quando o PET virgem é analisado em DSC, os cristais formados em baixas temperaturas passam por um processo contínuo de reorganização como resultado de uma fusão parcial e recristalização durante o aquecimento. De forma geral, isto leva a um aumento na cristalinidade da estrutura, e, como a temperatura está mudando continuamente durante a varredura de DSC, é razoável supor que o aumento na organização dos cristais é resultado de um processo contínuo de fusão e recristalização. Logo, em alguma temperatura intermediária específica, os cristais menos organizados poderiam se fundir (menor temperatura de fusão) e subsequentemente recristalizarem para fundir-se em uma temperatura maior (maior temperatura de fusão) (HOLDSWORTH; TURNER-JONES, 1971).

4.4.3 Caráter hidrofílico

A molhabilidade das membranas de PET produzidas foi avaliada por medidas de ângulo de contato da água, cujos resultados estão apresentados na Figura 4.10. Os valores ficaram em torno de 60° – 80° e não apresentaram diferenças significativas com o aumento de DCM na solução polimérica, indicando que as diferentes condições de preparação resultaram em membranas cuja superfície possui caráter hidrofílico.

Figura 4.10 – Ângulo de contato ($^{\circ}$) das membranas de PET produzidas em diferentes condições.



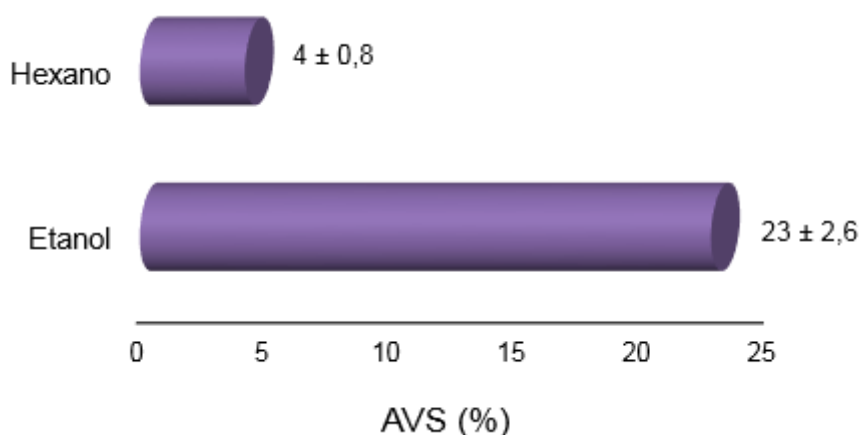
Nota: Valores médios e barras de erro para 8 medidas por condição.

Na literatura, as membranas de PET produzidas pela técnica de eletrofição apresentaram características hidrofóbicas, com ângulos de contato entre 105° e 134° (LI et al., 2013; SANTOS et al., 2015; WANG et al., 2015). Nesses trabalhos citados, afirma-se categoricamente que o PET é um material hidrofóbico, entretanto outros trabalhos da literatura (ERBIL et al., 1999; KAMINSKA; KACZMAREK; KOWALONEK, 2002; KOLAHCHI; AJJI; CARREAU, 2015; MORENT; DE GEYTER; LEYS, 2008) mostram que o filme de PET apresenta ângulos de contato em torno de 80° , mostrando assim que esse polímero pode originar materiais cuja superfície tem uma boa afinidade com a água.

Neste trabalho, as características hidrofílicas das membranas de PET produzidas podem representar uma vantagem em relação às membranas de PET produzidas pela técnica de eletrofição, uma vez a hidrofiliabilidade é algo desejável para processos de separação que envolvem soluções aquosas e solutos hidrofóbicos (DING et al., 2019; DRAŽEVIĆ et al., 2013; ZHAO et al., 2019a).

Com relação ao caráter hidrofílico das membranas, também foi realizado o teste de absorção de vapor de solvente (AVS) para um solvente polar (etanol) e outro apolar (hexano). Os resultados desse teste podem ser visualizados na Figura 4.11, onde não foi observada diferença significativa no índice de AVS com relação às diferentes condições de preparação das membranas.

Figura 4.11 – Absorção de vapor de solvente (AVS) das membranas de PET produzidas.



Nota: Valores médios e erros para 45 amostras por solvente.

As membranas de PET mostraram uma diferença significativa na absorção de um solvente polar (etanol) em comparação a um solvente apolar (hexano). Essa diferença está associada à presença de grupos hidrofílicos na estrutura das membranas (YUAN et al., 2018), corroborando com os resultados encontrados na análise de ângulo de contato. A maior capacidade de absorção de solventes polares também facilita a permeação dos mesmos através das membranas (ABADIKHAH et al., 2019).

4.4.4 Morfologia

As estruturas das membranas de PET podem ser visualizadas nas micrografias da Figura 4.12 (superfície) e da Figura 4.13 (seção transversal).

Figura 4.12 – Micrografias da superfície de topo das membranas de PET preparadas em diferentes condições iniciais.

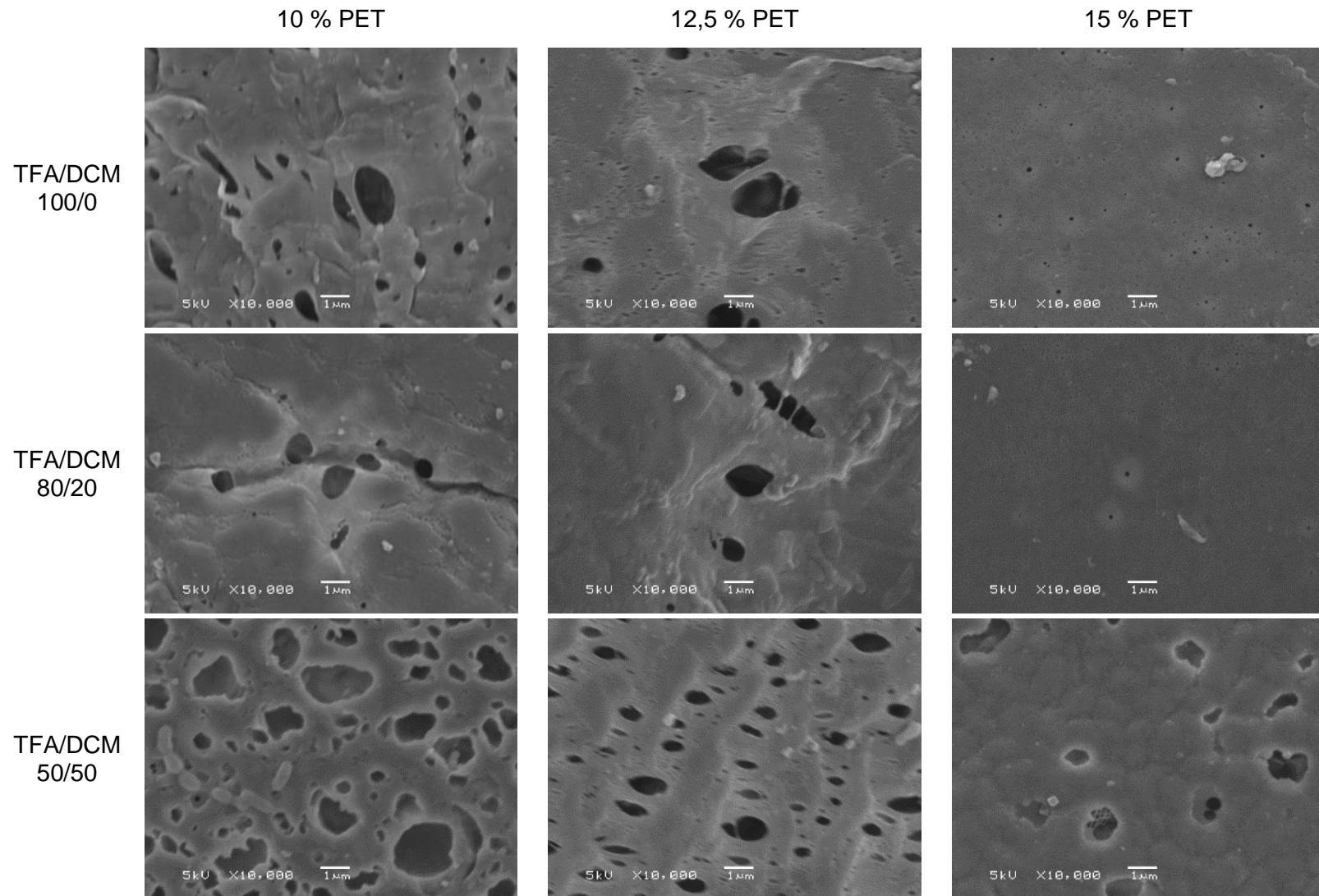
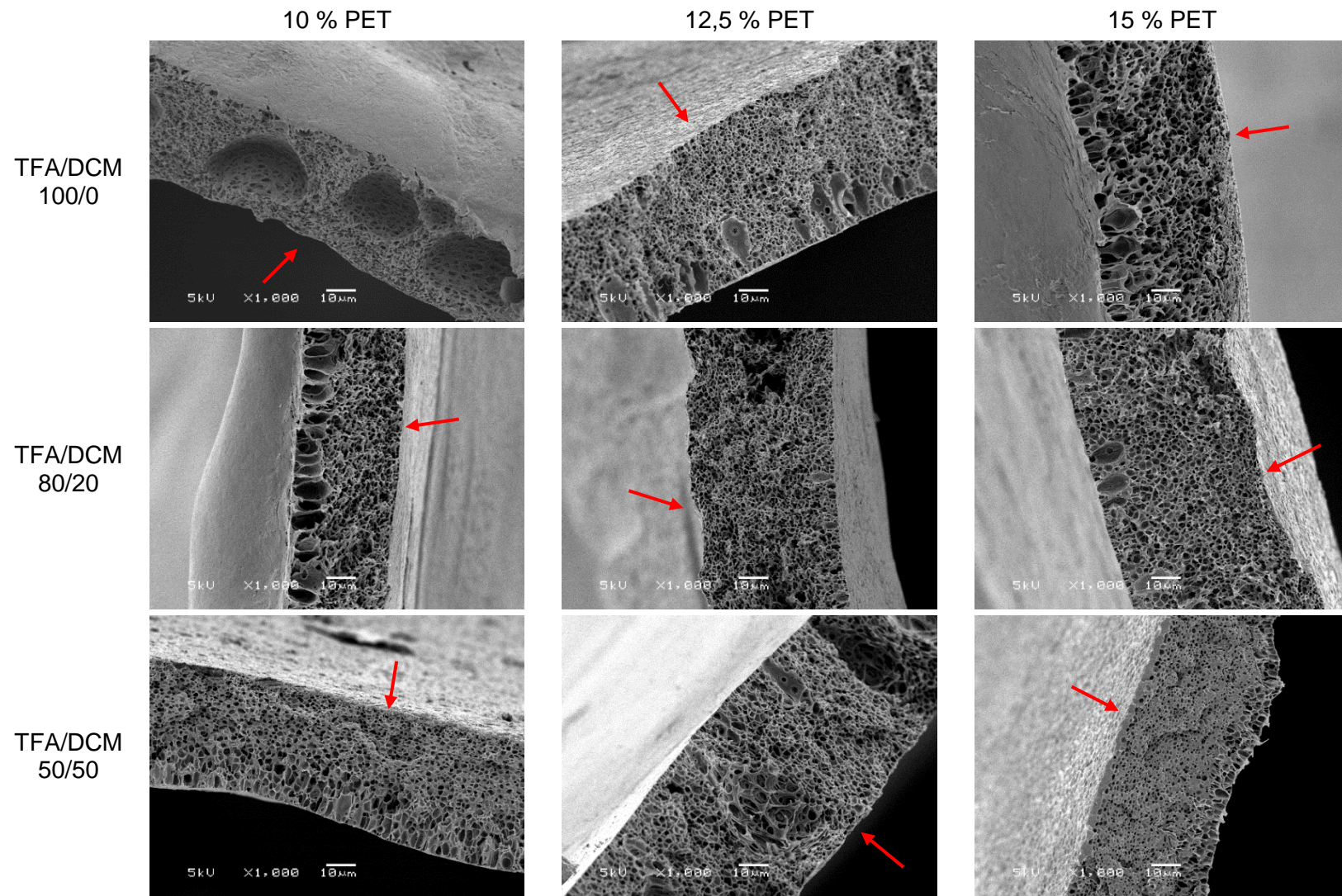


Figura 4.13 – Micrografias da seção transversal das membranas de PET preparadas em diferentes condições iniciais (a seta vermelha localiza a camada de topo).



Pelas imagens da superfície, as membranas aparentemente mostraram uma larga distribuição de tamanhos de poro, exceto para a concentração de 15 % de PET com os solventes TFA/DCM 100/0 e 80/20. Pelas micrografias da seção transversal, observa-se que as membranas possuem uma estrutura porosa, fina camada de topo e alguns macrovazios em forma de lágrimas (*tear-like macrovoids*) na superfície inferior, os quais parecem ser moderadamente suprimidos tanto com o aumento de DCM quanto com o aumento da concentração polimérica. As membranas também apresentaram: (i) estrutura esponjosa, em que, no processo de formação da membrana, é característica da ocorrência do mecanismo com atraso (HAN et al., 2009; MADAENI; BAKHTIARI, 2012; ZHANG et al., 2017); (ii) poros circulares e interconectados, indicando, respectivamente, os mecanismos de NC e DE (NUNES; INOUE, 1996; SU; WANG; LAI, 2017; VAN DE WITTE et al., 1996).

Os macrovazios da superfície inferior podem ser uma consequência da evaporação inicial do solvente, que promove uma precipitação polimérica na superfície de topo impedindo a entrada de não-solvente por este caminho, e assim, facilitando a formação de macrovazios na superfície de fundo. Destaca-se também o fato de que, na placa de vidro imersa no banho de não-solvente, as regiões do filme polimérico mais próximas da borda tendem a precipitar antes que as regiões centrais, podendo dobrar-se e separar-se do suporte, enquanto as áreas centrais continuam aderidas a ele, formando assim uma lacuna entre a superfície inferior do filme polimérico e a placa de vidro. Assim, o não-solvente do banho de imersão poderia penetrar nessa lacuna e a transferência de massa ocorreria através da superfície inferior do filme polimérico (TIAN et al., 2014).

A ocorrência de macrovazios em concentrações poliméricas menores é esperada, uma vez que uma menor viscosidade da solução de espalhamento facilita a penetração de não-solvente durante a inversão de fases e aumenta a possibilidade de formação de macrovazios (HILAL; ISMAIL; WRIGHT, 2015; MAZINANI et al., 2017). A aparente supressão dos macrovazios com a adição de DCM poderia estar ocorrendo devido à baixa afinidade entre o solvente e não-solvente. DCM e água possuem uma afinidade muito baixa pois são pouco miscíveis (Quadro 2.2) e, é sabido que a formação de macrovazios é suprimida quando há uma baixa miscibilidade entre solvente e não-solvente (BARZIN; SADATNIA, 2008; MAZINANI et al., 2017). Também é possível relacionar a formação de macrovazios com a

posição da curva de ponto de nuvem, em que sistemas com uma maior lacuna de miscibilidade (distância entre a curva de ponto de nuvem e o eixo P-S) possuem uma maior probabilidade de formar macrovazios (HOLDA et al., 2013).

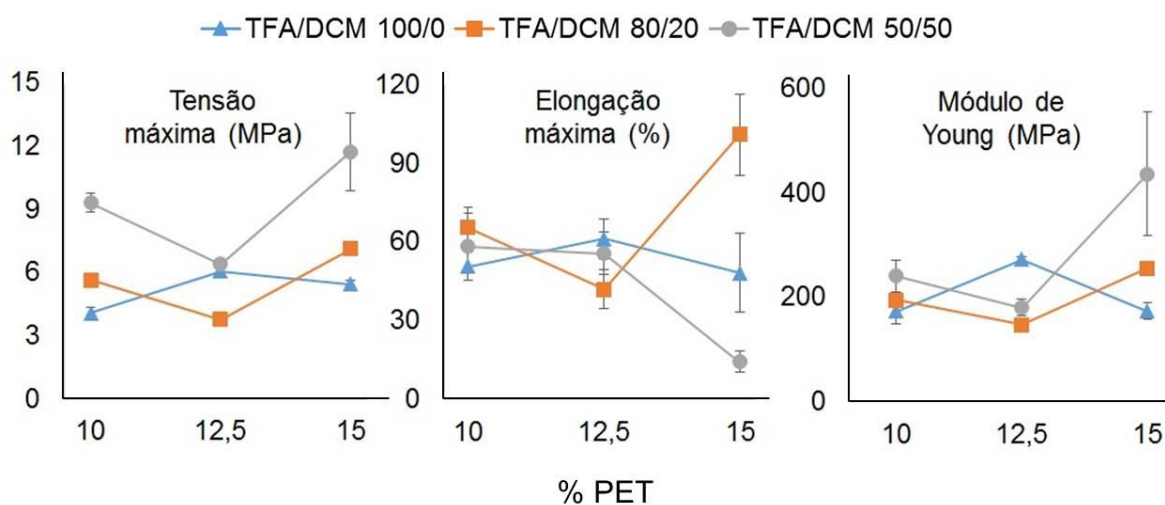
As estruturas apresentadas nas micrografias da seção transversal correspondem a membranas formadas pelo mecanismo de separação L-L, o que corrobora com os resultados obtidos no estudo termodinâmico do sistema PET/(TFA+DCM)/água e com o bom ajuste obtido na CLPN. Até mesmo para a concentração de 15 % PET com o solvente TFA/DCM 100/0, que apresentou um leve desvio na CLPN, a estrutura obtida foi característica da separação L-L, confirmando que esse foi o mecanismo predominante durante a formação da membrana e que a CLPN é uma boa ferramenta para determinar a natureza da separação de fases.

4.4.5 Propriedades mecânicas

As propriedades mecânicas das membranas de PET preparadas em diferentes concentrações de polímero e diferentes proporções volumétricas de TFA e DCM foram avaliadas por ensaios de tração. Os resultados podem ser visualizados na Figura 4.14 e os valores estão listados na Tabela 4.6.

As propriedades mecânicas das membranas apresentaram uma grande variação com relação às condições iniciais de preparação das membranas. Na Tabela 4.6, para a elongação máxima e o módulo de Young, não é possível observar uma relação direta e significativa dessas propriedades com a concentração polimérica e a proporção TFA/DCM. Para a tensão máxima de ruptura, mesmo com uma certa variação, existe uma tendência de aumento significativo na resistência mecânica com o aumento da concentração polimérica e o aumento de DCM.

Figura 4.14 – Propriedades mecânicas das membranas de PET preparadas em diferentes condições.



Nota: Valores médios e erros para 10 amostras por condição.

Tabela 4.6 – Propriedades mecânicas das membranas PET preparadas em diferentes condições (10 amostras por condição).

Solvente	% PET	Tensão máxima (MPa)	Elongação máxima (%)	Módulo de Young (MPa)
TFA/DCM 100/0	10	4,1 ± 0,25 ^a	51 ± 5,3 ^{a,b}	172 ± 22,9 ^a
	12,5	6,1 ± 0,14 ^{a,b}	61 ± 7,7 ^{a,c}	272 ± 5,7 ^{a,b}
	15	5,5 ± 0,20 ^{a,b}	48 ± 15,1 ^{a,b}	173 ± 15,3 ^a
TFA/DCM 80/20	10	5,7 ± 0,27 ^{a,b}	65 ± 8,0 ^{a,c}	194 ± 9,3 ^a
	12,5	3,8 ± 0,15 ^a	42 ± 7,4 ^{a,b}	146 ± 11,9 ^a
	15	7,1 ± 0,17 ^{b,c}	101 ± 15,5 ^c	254 ± 9,6 ^{a,b}
TFA/DCM 50/50	10	9,3 ± 0,46 ^{c,d}	58 ± 13 ^{a,b,c}	240 ± 30,7 ^a
	12,5	6,4 ± 0,13 ^{a,b,c}	56 ± 8,2 ^{a,b,c}	179 ± 16,2 ^a
	15	11,8 ± 1,82 ^d	14 ± 4,1 ^b	436 ± 118,7 ^b

Nota: Valores de médias acompanhados com letras diferentes são significativamente diferentes entre si pelo teste de Tukey ($p < 0,05$).

O aumento da concentração polimérica comumente provoca um aumento da tensão de ruptura (JEON et al., 2018; SUKITPANEENIT; CHUNG, 2009; ZHAO et

al., 2018a). Isso pode ocorrer devido a um aumento na espessura da camada de topo das membranas, melhorando a resistência mecânica das mesmas (JEON et al., 2018). Pelas micrografias apresentadas na seção anterior, não se pode afirmar que houve aumento significativo na espessura da camada de topo para as diferentes condições.

A resistência mecânica também pode sofrer influência da termodinâmica das diferentes soluções e dos mecanismos ocorridos durante a formação das membranas. Alguns autores afirmam que, se o mecanismo de separação de fases mais predominante for a cristalização, isso pode ocasionar a formação de partículas esféricas e diminuir a tensão máxima suportada pelas membranas (SUKITPANEENIT; CHUNG, 2009; ZHAO et al., 2018a, 2018b).

O aumento significativo da tensão máxima de ruptura com a adição de cossolvente também é corroborado por outros autores (KIM; LE; NUNES, 2016; ZHAO et al., 2019b), uma vez que esta tornou a solução polimérica mais instável e melhorou a tensão de ruptura das membranas resultantes. Uma menor lacuna de miscibilidade também acarreta em uma melhora nas propriedades mecânicas, uma vez que a água atua como um não-solvente mais forte na presença das soluções que contêm mais DCM (SUKITPANEENIT; CHUNG, 2009). Além disso, conforme visto anteriormente nas micrografias da seção transversal (Figura 4.13), o aumento da concentração polimérica e de DCM tendem a suprimir os macrovazios, e a literatura aponta que a presença de macrovazios diminui a resistência mecânica da membrana, uma vez que eles podem agir como pontos de aumento local de tensão (JEON et al., 2018; JUNG et al., 2016; MCKELVEY; KOROS, 1996).

Na literatura, os trabalhos publicados na área de membranas de PET preparadas a partir da técnica de inversão de fases contêm poucos resultados referentes às propriedades mecânicas. Uma comparação dos resultados obtidos neste trabalho com a literatura indica que as membranas de PET preparadas pela técnica de inversão de fases apresentaram valores de tensão máxima de ruptura maiores que membranas de PET preparadas pela técnica de eletrofiação. Para membranas de PET puro, os valores foram em torno de 1 MPa. Mesmo com a incorporação de aditivos para melhorar as propriedades mecânicas, tais como PVA (LI et al., 2013) e PEG (WANG et al., 2015), esses valores não foram superiores a 4 MPa.

No trabalho de Mulyati e colaboradores (MULYATI et al., 2018), que estudaram a adição de CA e sílica em membranas de PET, foram apresentados valores de tensão máxima em torno de 300 MPa para membranas contendo aditivos. Valores de tensão para o PET puro não foram apresentados, pois foi afirmado pelos autores que não se justificava a produção de membranas com o polímero puro devido à sua baixa resistência mecânica. No trabalho de Rajesh e Murthy (RAJESH; MURTHY, 2014), os autores afirmam categoricamente ao longo do texto que “membranas de PET fabricadas sem o uso de aditivos são rígidas e possuem pouca resistência mecânica”. Tais afirmações desses dois trabalhos não se confirmam, uma vez que esses autores não trazem referências bibliográficas que contenham resultados de tensão máxima para membranas de PET puro. Além disso, os resultados aqui apresentados mostram que é possível obter membranas de PET sem o uso de aditivos e com boa resistência mecânica.

Comparando com membranas preparadas a partir da técnica de inversão de fases e outros materiais, as membranas de PET apresentaram resistência próxima a membranas de PEI (XU et al., 2003) e menor que membranas de PES (ANAHIDZADE et al., 2018), cujos valores foram, respectivamente, 12 e 63 MPa.

4.4.6 Fluxo permeado e permeância hidráulica

Os resultados do fluxo permeado de água para as membranas de PET preparadas são apresentados na Figura 4.15 e a permeância hidráulica das mesmas são listadas na Tabela 4.7. Esses testes foram realizados com três diferentes pedaços de membrana para cada condição da solução polimérica inicial, e cada pedaço de membrana foi testado três vezes.

Figura 4.15 – Fluxo permeado de água das membranas de PET produzidas em diferentes condições.

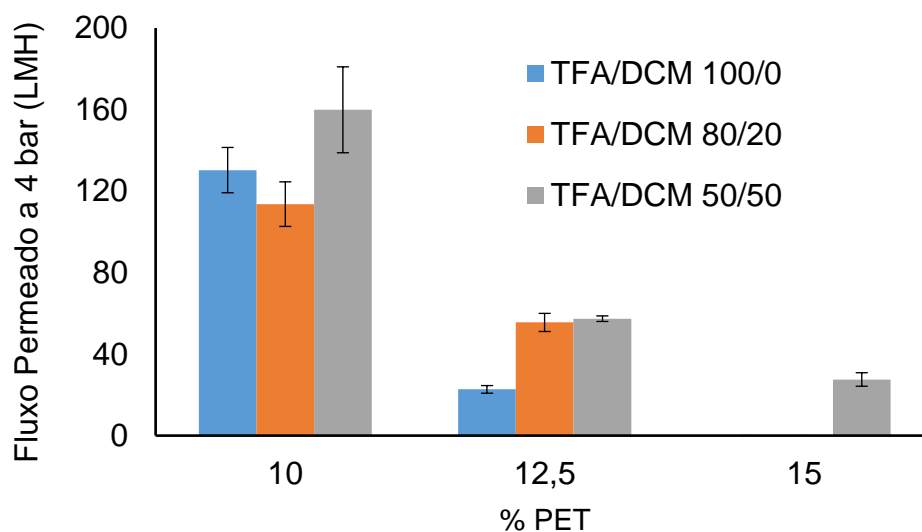


Tabela 4.7 – Permeância hidráulica (LMH/bar) das membranas de PET produzidas em diferentes condições .

% PET	TFA/DCM 100/0	TFA/DCM 80/20	TFA/DCM 50/50
10	32,4 ± 2,84 ^{a,b}	28,3 ± 2,70 ^b	40,5 ± 5,75 ^a
12,5	5,5 ± 0,50 ^{c,d}	13,7 ± 1,17 ^c	13,5 ± 0,39 ^c
15	-	-	6,8 ± 0,87 ^{c,d}

Nota: Valores de médias acompanhados com letras diferentes são significativamente diferentes entre si pelo teste de Tukey ($p < 0,05$).

As membranas preparadas com concentração de 15 % de PET e solventes TFA/DCM 100/0 e 80/20 não apresentaram fluxo permeado. O motivo disso pode estar associado à característica da superfície (Figura 4.12), uma vez que se observa poros muito menores para essas condições de solvente comparado ao solvente TFA/DCM 50/50. Apesar de as micrografias da seção transversal das membranas (Figura 4.13) apresentarem uma estrutura visivelmente porosa, estes poros podem não estar conectados entre si (poros inativos), impedindo a passagem de água através da membrana.

A variação observada nos valores de fluxo permeado para diferentes pedaços de membrana preparados nas mesmas condições (mesma concentração polimérica e mesma proporção volumétrica entre solventes) foi maior para a concentração de 10 % de PET. Essa variabilidade experimental é comum também em membranas comerciais (BERNARDO, 2017).

Pelos valores na Tabela 4.7, é possível afirmar que a incorporação de DCM ao solvente provocou um efeito de aumento da permeância hidráulica nas concentrações mais altas de PET (12,5 % e 15 %). Este resultado pode estar ligado aparentemente ao maior tamanho de poro que as membranas de PET apresentam com a adição de DCM, principalmente para a concentração de 15 %. Nas micrografias da superfície, para o solvente TFA/DCM 50/50, o aumento da concentração polimérica parece ter uma menor influência na porosidade superficial comparando-se com as outras composições de solvente. Além disso, a porosidade total da membrana é influenciada pelo equilíbrio termodinâmico estabelecido no sistema, de forma que, se a curva de ponto de nuvem está mais próxima do eixo P-S, a membrana tende a ser mais porosa e, conseqüentemente, seu fluxo permeado é maior (KIM; LE; NUNES, 2016; MOHSENPOUR et al., 2016b; MOUSAVI; ZADHOUSH, 2017; ROY; BHUNIA; DE, 2017).

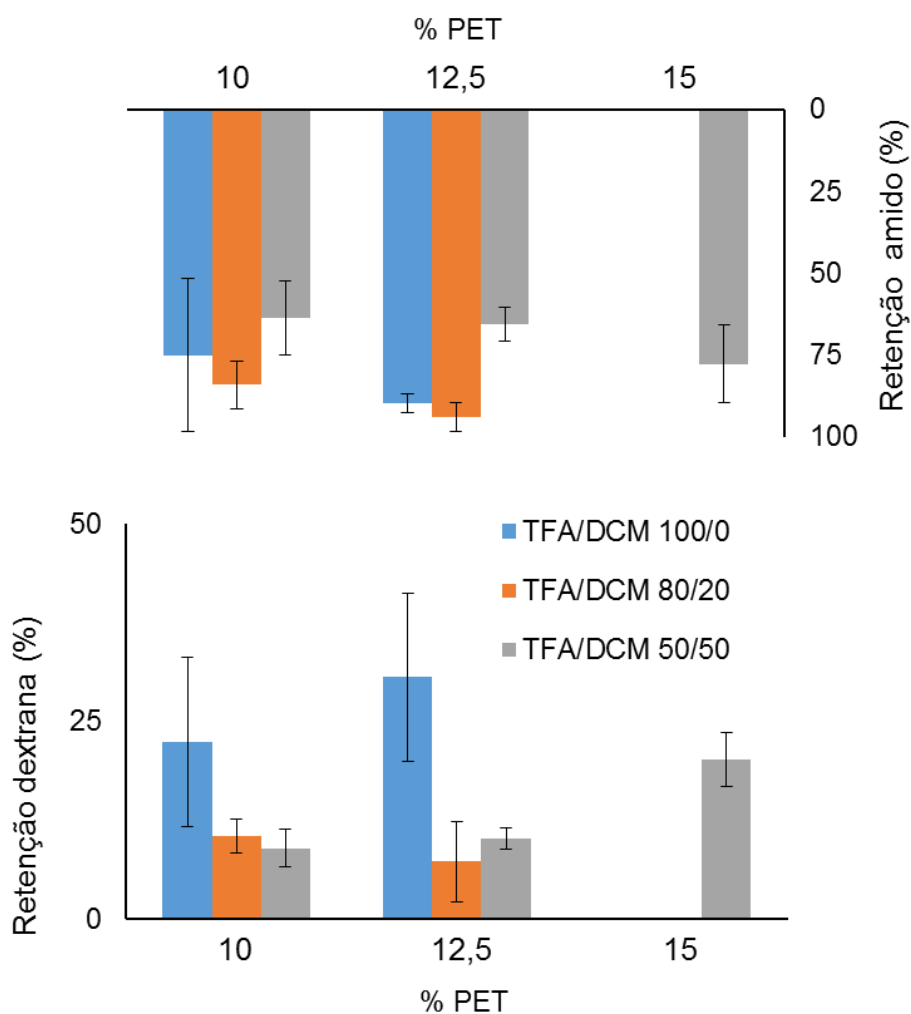
Comparando-se o desempenho hidráulico obtido com aquele de membranas de PET da literatura, pode-se entender que os resultados são satisfatórios, uma vez que os autores utilizam aditivos como PEG (RAJESH; MURTHY, 2014), PVP (ARAHMAN et al., 2017) e sílica (MULYATI et al., 2018) como agentes formadores de poros e maiores concentrações de PET na solução polimérica. Mesmo assim, seus resultados de fluxo permeado foram menores ou da mesma ordem de grandeza, atingindo valores máximos de 120 LMH. É importante destacar também que o DCM é mais barato que o TFA, portanto é possível obter uma membrana de PET mais permeável utilizando um solvente com menor custo.

4.4.7 Retenção a solutos

A seletividade das membranas a solutos-padrão geralmente utilizados para testes de membranas de UF e MF pode ser avaliada a partir dos resultados de

retenção expostos na Figura 4.16. Os experimentos de retenção foram realizados uma vez para cada amostra de membrana, exceto para as membranas preparadas com 15 % de PET com os solventes TFA/DCM 100/0 e 80/20 que não apresentaram fluxo permeado de água.

Figura 4.16 – Retenção à dextrana e ao amido para as membranas de PET preparadas em diferentes condições.



Os testes de retenção demonstraram alta variação entre as amostras e apontam, aparentemente, que a adição de DCM diminui a seletividade das membranas para ambos os solutos utilizados. Conforme demonstrado na Tabela 4.7, o aumento de DCM influencia positivamente a permeância hidráulica das

membranas. A consequência desse efeito pode ter sido o aumento no tamanho dos poros e na porosidade, de forma que as membranas preparadas com uma maior quantidade de DCM no solvente tornam-se mais permeáveis. Sendo assim, com poros maiores, as membranas são mais propensas a ter uma menor seletividade aos solutos, permitindo mais facilmente a passagem das espécies dissolvidas.

Na concentração de 10 %, a permeância hidráulica das membranas ficou na faixa de membranas de UF. Apesar disso, a retenção à dextrana foi baixa, atingindo valores menores que 50 %. Até mesmo para maiores concentrações de PET, como 12,5 % e 15 %, onde a permeância hidráulica de água apresentou valores na faixa de membranas de NF, a retenção não foi satisfatória. Provavelmente, o processo de formação da membrana provocou a ocorrência de defeitos ou poros muito grandes na estrutura, e conseqüentemente, uma baixa retenção a macromoléculas.

Para os testes de retenção de amido, os valores foram mais satisfatórios, porém ainda pequenos para membranas que possuem fluxo permeado de água na faixa de membranas de UF. Por exemplo, para a concentração de 15 % com o solvente TFA/DCM 50/50, uma alta concentração polimérica foi utilizada e, mesmo assim, valores em torno de 75 % de retenção ao amido de milho foram encontrados. Essa baixa retenção é mais um indicativo de que o processo de formação da membrana provoca defeitos ou poros muito grandes.

Comparando esses resultados de retenção com os trabalhos publicados na literatura de membranas de PET, nota-se que a incorporação de aditivos poderia melhorar a seletividade das membranas de PET preparadas nesse trabalho. No trabalho de Rajesh e Murthy (RAJESH; MURTHY, 2014), embora não tenham testado a seletividade de membranas de PET puro, os autores obtiveram retenções entre 70 e 100 % para dextrana 500 kDa usando membranas de PET modificadas com PVP e PEG. No trabalho de Arahman e colaboradores (ARAHMAN et al., 2017), a incorporação de PVP em membranas de PET fez a retenção de ácido húmico atingir valores da ordem de 70 %, uma melhora visível quando comparada à membrana preparada com PET puro, que obteve valores de retenção próximos a 30 %. Já em outro trabalho (MULYATI et al., 2018), a adição de sílica a uma membrana composta por PET e CA não pareceu exercer influência significativa na retenção de ácido húmico, pois mesmo dobrando a quantidade de aditivo na solução polimérica inicial, a retenção ficou em torno de 60 %.

5 CONCLUSÕES

Este trabalho teve o objetivo de preparar membranas de PET virgem pela técnica de inversão de fases e relacionar as características das membranas produzidas às características termodinâmicas do sistema.

Diante dos resultados obtidos, as seguintes conclusões podem ser delineadas:

1. o mapa de solubilidade mostrou que a mistura entre TFA e DCM possui uma boa afinidade com o PET, constituindo um bom solvente a esse polímero. Além disso, essa ferramenta corroborou com as observações experimentais do processo de solubilização, uma vez que o DCM adicionado ao TFA faz com que o PET seja dissolvido em um menor intervalo de tempo;
2. o estudo do equilíbrio termodinâmico do sistema PET/(TFA+DCM)/água foi satisfatoriamente realizado pelo método titulométrico, sendo possível a construção do diagrama ternário de fases e das respectivas curvas de ponto de nuvem dos sistemas constituídos de diferentes proporções volumétricas entre TFA e DCM e diferentes concentrações poliméricas. O ajuste dos dados de ponto de nuvem à CLPN foi verificado para todas as condições, permitindo inferir que o mecanismo de separação de fases predominante é o mecanismo de separação líquido-líquido (L-L) e que o sistema PET / (TFA+DCM) / água constitui um sistema formador de membranas;
3. a preparação de membranas de PET pela técnica de inversão confirmou os resultados obtidos no estudo termodinâmico, uma vez que essas apresentaram estrutura contendo poros circulares e interconectados, que caracterizam a ocorrência do mecanismo de separação L-L. As membranas de PET também apresentaram fina camada de topo e a presença de macrovazios, os quais parecem ser suprimidos com o aumento da concentração de DCM e com o aumento da concentração polimérica.
4. as membranas de PET apresentaram boa hidrofiliabilidade na superfície, uma vez que os valores médios de ângulo de contato não ultrapassaram 75 °. Além disso, houve uma maior absorção de vapor para o solvente polar, indicando a presença de grupos hidrofílicos na estrutura;
5. a tensão máxima de ruptura das membranas aumentou significativamente com o aumento de DCM e com o aumento da concentração de PET;

6. os experimentos de permeação mostraram que a adição de DCM aumentou significativamente a permeância hidráulica das membranas, embora tenha se observado uma tendência de diminuição da seletividade das mesmas com o aumento de DCM.

Diante de uma literatura escassa em relação a membranas de PET preparadas pela técnica de inversão de fases, a realização desse trabalho demonstrou que é possível produzir membranas de PET puro com boas propriedades mecânicas e boa afinidade com a água, tornando possível uma futura aplicação em processos de separação de soluções aquosas. Além disso, o estudo termodinâmico mostrou-se relevante, pois a partir desses resultados é possível relacionar o mecanismo de separação de fases com as diferentes características das membranas obtidas.

As melhores condições de preparação dentre todas as testadas são representadas pela concentração de 10 % PET com os solventes TFA/DCM 80/20 e TFA/DCM 50/50, em que foi possível obter permeabilidades hidráulicas satisfatórias utilizando uma mistura de solventes com menor custo. Todavia, a seletividade obtida deve ser melhorada para que haja uma maior retenção de macromoléculas dissolvidas e de sólidos suspensos presentes na alimentação.

Uma vez que alguns aspectos não foram completamente elucidados ao longo do desenvolvimento desta tese, sugere-se como trabalhos futuros:

- determinação dos parâmetros de interação das espécies envolvidas no sistema PET / (TFA+DCM) / água, construção da respectiva curva binodal teórica e comparação com as curvas de ponto de nuvem obtidas experimentalmente;
- estudo da influência de outros parâmetros da técnica de inversão de fases na estrutura das membranas, tais como tempo de evaporação inicial e composição do banho de não-solvente;
- modificação das membranas de PET puro com aditivos, visando melhorar a permeabilidade e a seletividade das mesmas;
- preparação e caracterização de membranas de PET reciclado e comparação com as membranas de PET virgem.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABADIKHAH, H. et al. High flux thin film nanocomposite membrane incorporated with functionalized TiO₂@reduced graphene oxide nanohybrids for organic solvent nanofiltration. **Chemical Engineering Science**, v. 204, p. 99–109, 2019.

ABIPET. **Indústria do PET no Brasil**. 2013. Disponível em: <[http://www.abipet.org.br/uploads/File/Market Overview 2013.pdf](http://www.abipet.org.br/uploads/File/Market_Overview_2013.pdf)>. Acesso em: 6 ago. 2019.

ABIPET. **Censo de Reciclagem de PET no Brasil**. 2016. Disponível em: <<http://www.abipet.org.br/index.html?method=mostrarDownloads&categoria.id=3>>. Acesso em: 6 ago. 2019.

ABIPLAST. **Cadeia Produtiva e Aplicações do Material Plástico**. 2017. Disponível em: <<http://file.abiplast.org.br/file/download/2018/Perfil-2017.pdf>>. Acesso em: 6 ago. 2019.

AINSCOUGH, T. J.; OATLEY-RADCLIFFE, D. L.; BARRON, A. R. Parametric optimisation for the fabrication of polyetherimide-sPEEK asymmetric membranes on a non-woven support layer. **Separation and Purification Technology**, v. 186, p. 78–89, 2017.

ANAHIDZADE, N. et al. Metal-organic framework anchored sulfonated poly(ether sulfone) as a high temperature proton exchange membrane for fuel cells. **Journal of Membrane Science**, v. 565, p. 281–292, 2018.

ARAHMAN, N. et al. Effect of PVP on the characteristic of modified membranes made from waste PET bottles for humic acid removal. **F1000Research**, v. 6, p. 668, 2017.

AROON, M. A. et al. Morphology and permeation properties of polysulfone membranes for gas separation: Effects of non-solvent additives and co-solvent. **Separation and Purification Technology**, v. 72, p. 194–202, 2010.

AWAJA, F.; PAVEL, D. Recycling of PET. **European Polymer Journal**, v. 41, p. 1453–1477, 2005.

BAGLEY, E. B.; NELSON, T. P.; SCIGLIANO, J. M. Three-dimensional solubility parameters and their relationship to internal pressure measurements in polar and hydrogen bonding solvents. **Journal of Paint Technology**, v. 43, p. 35–42, 1971.

BAKER, R. W. **Membrane technology and applications**. 2a edição ed. New York: Wiley, 2004.

BARZIN, J.; SADATNIA, B. Correlation between macrovoid formation and the ternary phase diagram for polyethersulfone membranes prepared from two nearly similar solvents. **Journal of Membrane Science**, v. 325, p. 92–97, 2008.

BELL, J. P.; MURAYAMA, T. Relations between dynamic mechanical properties and melting behavior of nylon 66 and poly(ethylene terephthalate). **Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics**, v. 7, p. 1059–1073, 1969.

BERNARDO, G. L. **Avaliação da variabilidade experimental nos parâmetros de resposta de membranas de ultrafiltração**. 2017. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2017.

BHARDWAJ, N.; KUNDU, S. C. Electrospinning: A fascinating fiber fabrication technique. **Biotechnology Advances**, v. 28, p. 325–347, 2010.

BOOM, R. M. et al. Linearized cloudpoint curve correlation for ternary systems consisting of one polymer, one solvent and one non-solvent. **Polymer**, v. 34, p. 2348–2356, 1993.

BULLIONS, T. A. et al. Reorganization of the structures, morphologies, and conformations of bulk polymers via coalescence from polymer-cyclodextrin inclusion compounds. **Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics**, v. 40, p. 992–1012, 2002.

CALDICOTT, R. J. The basics of stretch blow molding PET containers. In: **Plastic Engineering**. Brookfield, USA: Society of Plastic Engineering, 1999. p. 35.

CHANDA, M.; ROY, S. K. **Industrial polymers, specialty polymers**. 4a ed. ed. Florida - EUA: Editora CRC Press, 2009.

CHEN, H.; LIU, Z.; CEBE, P. Chain confinement in electrospun nanofibers of PET

with carbon nanotubes. **Polymer**, v. 50, p. 872–880, 2009.

CHEN, H.; PYDA, M.; CEBE, P. Non-isothermal crystallization of PET/PLA blends. **Thermochimica Acta**, v. 492, n. 1–2, p. 61–66, 2009.

CHEN, Z.; HAY, J. N.; JENKINS, M. J. The thermal analysis of poly(ethylene terephthalate) by FTIR spectroscopy. **Thermochimica Acta**, v. 552, p. 123–130, 2013.

COLE, K. C. et al. Characterization of surface orientation in poly(ethylene terephthalate) by front-surface reflection infrared spectroscopy. **Applied Spectroscopy**, v. 48, n. 12, p. 1513–1521, 1994.

DEOPURA, B. L. et al. (EDS.). **Polyesters and Polyamides**. 1a. ed. [s.l.] : Woodhead Publishing, 2008.

DING, Y. et al. Superhydrophilic and mechanical robust PVDF nanofibrous membrane through facile interfacial Span 80 welding for excellent oil/water separation. **Applied Surface Science**, v. 485, p. 179–187, 2019.

DRABIK, M. et al. Surface modification of PET membrane by ion implantation. **Vacuum**, v. 81, p. 1348–1351, 2007.

DRAŽEVIĆ, E. et al. Coating layer effect on performance of thin film nanofiltration membrane in removal of organic solutes. **Separation and Purification Technology**, v. 118, p. 530–539, 2013.

DUZYER, S.; HOCKENBERGER, A.; ZUSSMAN, E. Characterization of Solvent-Spun Polyester Nanofibers. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 120, p. 759–769, 2011.

ERBIL, H. Y. et al. Determination of the Receding Contact Angle of Sessile Drops on Polymer Surfaces by Evaporation. **Langmuir**, v. 15, p. 7378–7385, 1999.

FLICK, E. W. **Industrial Solvents Handbook**. Noyes Data Corporation, 1998.

FLORY, P. J. **Principles of Polymer Chemistry**. Ithaca: Cornell University Press, 1953.

GHIGGI, F. F. **Preparo e caracterização de membranas de ultrafiltração de polietersulfona/ftaloil-quitosana com propriedades antifouling.** 2014. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2014.

GOLSHAEI, P.; GÜVEN, O. Chemical modification of PET surface and subsequent graft copolymerization with poly(N-isopropylacrylamide). **Reactive and Functional Polymers**, v. 118, p. 26–34, 2017.

GUILLEN, G. R. et al. Preparation and characterization of membranes formed by nonsolvent induced phase separation: A review. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 50, p. 3798–3817, 2011.

HABERT, A. C.; BORGES, C. P.; NOBREGA, R. **Processos de Separação com membranas.** Rio de Janeiro: E-papers, 2006.

HADJIZADEH, A.; AJJI, A.; BUREAU, M. N. Nano/micro electro-spun polyethylene terephthalate fibrous mat preparation and characterization. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, v. 4, p. 340–351, 2011.

HAN, J. et al. Effects of dope compositions on the structure and performance of PPES hollow fiber ultrafiltration membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 345, p. 257–266, 2009.

HANSEN, C. M. **Hansen Solubility Parameters: A User's Handbook.** 2a. ed. Nova York: CRC Press, 2007.

HILAL, N.; ISMAIL, A. F.; WRIGHT, C. J. **Membrane Fabrication.** 1a ed. Boca Raton: CRC Press, 2015.

HOLDA, A. K. et al. Study of polymer concentration and evaporation time as phase inversion parameters for polysulfone-based SRNF membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 442, p. 196–205, 2013.

HOLDSWORTH, P. J.; TURNER-JONES, A. The melting behaviour of heat crystallized poly(ethylene terephthalate). **Polymer**, v. 12, n. 3, p. 195–208, 1971.

HONG, K. H.; KANG, T. J. Hydraulic permeabilities of PET and nylon 6 electrospun fiber webs. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 100, p. 167–177, 2006.

INTERNATIONAL LABOUR ORGANIZATION. **International Chemical Safety Cards (ICSCs)**. 2019. Disponível em: <<https://www.ilo.org/dyn/icsc/showcard.listCards3>>. Acesso em: 17 jul. 2019.

JEON, S. et al. Novel preparation and fundamental characterization of polyamide 6 self-supporting hollow fiber membranes via thermally induced phase separation (TIPS). **Journal of Membrane Science**, v. 546, p. 1–14, 2018.

JUNG, J. T. et al. Understanding the non-solvent induced phase separation (NIPS) effect during the fabrication of microporous PVDF membranes via thermally induced phase separation (TIPS). **Journal of Membrane Science**, v. 514, p. 250–263, 2016.

JUNG, K. et al. Preparation and Antibacterial Activity of PET / Chitosan Nanofibrous Mats Using an Electrospinning Technique. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 105, p. 2816–2823, 2007.

KAMAKSHI et al. Palladium nanoparticle binding in functionalized track etched PET membrane for hydrogen gas separation. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, p. 16186–16194, 2017.

KAMINSKA, A.; KACZMAREK, H.; KOWALONEK, J. The influence of side groups and polarity of polymers on the kind and effectiveness of their surface modification by air plasma action. **European Polymer Journal**, v. 38, p. 1915–1919, 2002.

KAUR, S. et al. Plasma-induced graft copolymerization of poly(methacrylic acid) on electrospun poly(vinylidene fluoride) nanofiber membrane. **Langmuir**, v. 23, p. 13085–13092, 2007.

KAYACI, F.; AYTAC, Z.; UYAR, T. Surface modification of electrospun polyester nanofibers with cyclodextrin polymer for the removal of phenanthrene from aqueous solution. **Journal of Hazardous Materials**, v. 261, p. 286–294, 2013.

KHAYET, M.; NASEF, M. M.; MENGUAL, J. I. Radiation grafted poly(ethylene terephthalate)-graft-polystyrene pervaporation membranes for organic/organic separation. **Journal of Membrane Science**, v. 263, p. 77–95, 2005.

KHORRAM, M.; MOUSAVI, A.; MEHRANBOD, N. Chromium removal using adsorptive membranes composed of electrospun plasma-treated functionalized

polyethylene terephthalate (PET) with chitosan. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, p. 2366–2377, 2017.

KIM, D.; LE, N. L.; NUNES, S. P. The effects of a co-solvent on fabrication of cellulose acetate membranes from solutions in 1-ethyl-3-methylimidazolium acetate. **Journal of Membrane Science**, v. 520, p. 540–549, 2016.

KIM, K. W. et al. The effect of molecular weight and the linear velocity of drum surface on the properties of electrospun poly(ethylene terephthalate) nonwovens. **Fibers and Polymers**, v. 5, p. 122–127, 2004.

KOLAHCHI, A. R.; AJJI, A.; CARREAU, P. J. Enhancing hydrophilicity of poly(ethylene terephthalate) surface through melt blending. **Polymer Engineering and Science**, v. 55, p. 349–358, 2015.

KONG, Y.; HAY, J. N. The measurement of the crystallinity of polymers by DSC. **Polymer**, v. 43, p. 3873–3878, 2002.

KOROLKOV, I. V. et al. Enhancing hydrophilicity and water permeability of PET track-etched membranes by advanced oxidation process. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms**, v. 365, p. 651–655, 2015.

LEBLANC, N. et al. Influence of solvent and non-solvent on polyimide asymmetric membranes formation in relation to gas permeation. **Separation and Purification Technology**, v. 22–23, p. 277–285, 2001.

LI, G. et al. Super hydrophilic poly(ethylene terephthalate) (PET)/poly(vinyl alcohol) (PVA) composite fibrous mats with improved mechanical properties prepared via electrospinning process. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 436, p. 417–424, 2013.

LI, G. et al. Fabrication and performance of PET mesh enhanced cellulose acetate membranes for forward osmosis. **Journal of Environmental Sciences**, v. 45, p. 7–17, 2016.

LIN, C.-H. et al. Cationic dye adsorption using porous composite membrane prepared from plastic and plant wastes. **Journal of the Taiwan Institute of**

Chemical Engineers, v. 51, p. 119–126, 2015.

LIN, S.-B.; KOENIG, J. L. Spectroscopic characterization of the rotational conformations in the disordered phase of poly(ethylene terephthalate). **Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition**, v. 20, n. 12, p. 2277–2295, 1982.

LIU, F. et al. Progress in the production and modification of PVDF membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 375, p. 1–27, 2011.

LIU, J. et al. Preparation of PET threads reinforced PVDF hollow fiber membrane. **Desalination**, v. 249, p. 453–457, 2009.

MACDONALD, W. A. New advances in poly(ethylene terephthalate) polymerization and degradation. **Polymer International**, v. 51, p. 923–930, 2002.

MADAENI, S. S.; BAKHTIARI, L. Thermodynamic-based predictions of membrane morphology in water/dimethylsulfoxide/polyethersulfone systems. **Polymer**, v. 53, p. 4481–4488, 2012.

MANCINI, S. D.; BEZERRA, M. N.; ZANIN, M. Reciclagem de PET Advindo de Garrafas de Refrigerante Pós-Consumo. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 8, p. 68–75, 1998.

MAZINANI, S. et al. Phase separation analysis of Extem/solvent/non-solvent systems and relation with membrane morphology. **Journal of Membrane Science**, v. 526, p. 301–314, 2017.

MCKELVEY, S. A.; KOROS, W. J. Phase separation, vitrification, and the manifestation of macrovoids in polymeric asymmetric membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 112, p. 29–39, 1996.

MCLAUHLIN, A. R.; GHITA, O. R. Studies on the thermal and mechanical behavior of PLA-PET blends. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 133, n. 43, p. 1–11, 2016.

MINAKOV, A. A.; MORDVINTSEV, D. A.; SCHICK, C. Melting and reorganization of poly(ethylene terephthalate) on fast heating (1000 K/s). **Polymer**, v. 45, n. 11, p. 3755–3763, 2004.

MIYAKE, A. The infrared spectrum of polyethylene terephthalate. I The effect of crystallization. **Journal of Polymer Science**, v. 38, p. 479–495, 1959.

MO, D. et al. Fabrication of different pore shapes by multi-step etching technique in ion-irradiated PET membranes. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms**, v. 333, p. 58–63, 2014.

MOHSENPOUR, S. et al. The role of thermodynamic parameter on membrane morphology based on phase diagram. **Journal of Molecular Liquids**, v. 224, p. 776–785, 2016. a.

MOHSENPOUR, S. et al. Comparison of the membrane morphology based on the phase diagram using PVP as an organic additive and TiO₂ as an inorganic additive. **Polymer**, v. 97, p. 559–568, 2016. b.

MORENT, R.; DE GEYTER, N.; LEYS, C. Effects of operating parameters on plasma-induced PET surface treatment. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms**, v. 266, p. 3081–3085, 2008.

MOUSAVI, S. M.; ZADHOUSH, A. Investigation of the relation between viscoelastic properties of polysulfone solutions, phase inversion process and membrane morphology: The effect of solvent power. **Journal of Membrane Science**, v. 532, p. 47–57, 2017.

MULDER, M. **Basic Principles of Membrane Technology**. 2a. ed. Dordrecht: Kluwer Academic Publisher, 1996.

MULYATI, S. et al. Fabrication of hydrophilic and strong PET-based membrane from wasted plastic bottle. **Rasayan Journal of Chemistry**, v. 11, p. 1609–1617, 2018.

NATIONAL INSTITUTES OF HEALTH (NIH). **PubChem - Open Chemistry Database**. 2019.

NEELAKANDAN, C.; KYU, T. Membrane morphology and phase diagrams of mangiferin modified poly(amide)/poly(vinyl pyrrolidone) blends. **Journal of**

Membrane Science, v. 367, p. 240–248, 2011.

NUNES, S. P.; INOUE, T. Evidence for spinodal decomposition and nucleation and growth mechanisms during membrane formation. **Journal of Membrane Science**, v. 111, p. 93–103, 1996.

OLABISI, O. **Handbook of thermoplastics**. Nova York, EUA.

OLIVEIRA, A. K. R. **Modificação superficial do poli(tereftalato de etileno) (PET) para beneficiamento na reciclagem**. 2011. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2011.

PABBY, A. K.; RIZVI, S. S. H.; SASTRE, A. M. **Handbook of Membrane Separations: Chemical, Pharmaceutical, Food and Biotechnological Applications**. 2a. ed. Boca Raton: CRC Press, 2015.

PAUL, D.; GOODMAN, I.; KROSCSWITZ, J. I. Polyesters to Polypeptide Synthesis. In: **Encyclopedia of Polymer Science and Engineering**. J. I. Kroschwitz, 1985.

PEREIRA, A. Z. I.; DELPECH, M. C. Evaluation of chemical and mechanical resistance of virgin and recycled poly (ethylene terephthalate) and poly(methylene oxide) when applied as gravel pack in petroleum wells. **Polímeros**, v. 25, p. 344–350, 2015.

PRASAD, S. G.; DE, A.; DE, U. Structural and Optical Investigations of Radiation Damage in Transparent PET Polymer Films. **International Journal of Spectroscopy**, v. 2011, p. 1–7, 2011.

RAJESH, S.; MURTHY, Z. V. P. Ultrafiltration membranes from waste polyethylene terephthalate and additives: synthesis and characterization. **Química Nova**, v. 37, p. 653–657, 2014.

RAVANDI, S. A. H. et al. Nanofibrous Membrane of Sulfonated Poly (ethylene terephthalate) for Removal of Metal Ions. **Current Nanoscience**, v. 9, p. 648–653, 2013.

REN, J.; ZHOU, J.; DENG, M. Morphology transition of asymmetric polyetherimide flat sheet membranes with different thickness by wet phase-inversion process.

Separation and Purification Technology, v. 74, p. 119–129, 2010.

ROMÃO, W.; SPINACÉ, M. A. S.; PAOLI, M. A. Poli(tereftalato de etileno), PET: uma revisão sobre os processos de síntese, mecanismos de degradação e sua reciclagem. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 19, p. 121–132, 2009.

ROY, A.; BHUNIA, P.; DE, S. Solvent effect and macrovoid formation in cellulose acetate phthalate (CAP)–polyacrylonitrile (PAN) blend hollow fiber membranes. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 134, p. 1–12, 2017.

SADRZADEH, M.; BHATTACHARJEE, S. Rational design of phase inversion membranes by tailoring thermodynamics and kinetics of casting solution using polymer additives. **Journal of Membrane Science**, v. 441, p. 31–44, 2013.

SANTOS, R. P. O. et al. Bio-based materials from the electrospinning of lignocellulosic sisal fibers and recycled PET. **Industrial Crops and Products**, v. 72, p. 69–76, 2015.

SCHMIDT, P. G. Polyethylene terephthalate structural studies. **Journal of Polymer Science Part A: General Papers**, v. 1, p. 1271–1292, 1963.

SCOTT, K. **Handbook of Industrial Membranes**. 2a. ed. Oxford: Elsevier Advanced Technology, 1998.

SHEN, L. et al. Effects of molecular weight distribution (M_w) on the performances of the polyethersulfone (PES) ultrafiltration membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 490, p. 220–226, 2015.

SHI, L. et al. Fabrication of poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) (PVDF-HFP) asymmetric microporous hollow fiber membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 305, p. 215–225, 2007.

STARKWEATHER, H. W.; ZOLLER, P.; JONES, G. A. The heat of fusion of poly(ethylene terephthalate). **Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition**, v. 21, n. 2, p. 295–299, 1983.

STRAIN, I. N. et al. Electrospinning of recycled PET to generate tough mesomorphic fibre membranes for smoke filtration. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 3, p.

1632–1640, 2015.

STRATHMANN, H.; KOCK, K. The formation mechanism of phase inversion membranes. **Desalination**, v. 21, p. 241–255, 1977.

SU, S.-L.; WANG, D.-M.; LAI, J.-Y. Critical residence time in metastable region – a time scale determining the demixing mechanism of nonsolvent induced phase separation. **Journal of Membrane Science**, v. 529, p. 35–46, 2017.

SUKITPANEENIT, P.; CHUNG, T. S. Molecular elucidation of morphology and mechanical properties of PVDF hollow fiber membranes from aspects of phase inversion, crystallization and rheology. **Journal of Membrane Science**, v. 340, p. 192–205, 2009.

TAN, L.; LUI, S.; PAN, D. Water effect on the gelation behavior of polyacrylonitrile/dimethyl sulfoxide solution. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 340, p. 168–173, 2009.

TIAN, X. et al. The influence of the nonsolvent intrusion through the casting film bottom surface on the macrovoid formation. **Journal of Membrane Science**, v. 464, p. 8–19, 2014.

VAN DE WITTE, P. et al. Phase separation processes in polymer solutions in relation to membrane formation. **Journal of Membrane Science**, v. 117, p. 1–31, 1996.

VAN KREVELEN, D. W. **Properties of polymers. Their correlation with chemical structure: their numerical estimation and prediction from additive group contributions**. 4a. ed. Amsterdam: Endeavour, 2008.

VELEIRINHO, B.; LOPES-DA-SILVA, J. A. Application of electrospun poly(ethylene terephthalate) nanofiber mat to apple juice clarification. **Process Biochemistry**, v. 44, p. 353–356, 2009.

VELEIRINHO, B.; REI, M. F.; LOPES-DA-SILVA, J. A. Solvent and Concentration Effects on the Properties of Electrospun Poly(ethylene terephthalate) Nanofiber Mats. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer physics**, v. 46, p. 460–471, 2008.

WANG, C.; LEE, M. F.; JAO, C. H. Phase transition of poly(ethylene terephthalate) in

nanofibers electrospun from phenol-based solution. **European Polymer Journal**, v. 52, p. 127–136, 2014.

WANG, C.; LEE, M.; WU, Y. Solution-electrospun poly(ethylene terephthalate) fibers: processing and characterization. **Macromolecules**, v. 45, p. 7939–7947, 2012.

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

WANG, L. N. et al. Electrospun PET/PEG Fibrous Membrane with Enhanced Mechanical Properties and Hydrophilicity for Filtration Applications. **Arabian Journal for Science and Engineering**, v. 40, p. 2889–2895, 2015.

WANG, R. et al. Electrospun nanofibrous membranes for high flux microfiltration. **Journal of Membrane Science**, v. 392–393, p. 167–174, 2012.

WEI, Y. M. et al. Mathematical calculation of binodal curves of a polymer/solvent/nonsolvent system in the phase inversion process. **Desalination**, v. 192, p. 91–104, 2006.

WIENK, I. M. et al. Recent advances in the formation of phase inversion membranes made from amorphous or semi-crystalline polymers. **Journal of Membrane Science**, v. 113, p. 361–371, 1996.

WIJMANS, J. G.; RUTTEN, H. J. J.; SMOLDERS, C. A. Phase separation phenomena in solutions of poly(2,6-dimethyl-1,4-phenyleneoxide) in mixtures of trichloroethylene, 1-octanol, and methanol: Relationship to membrane formation. **Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition**, v. 23, n. 9, p. 1941–1955, 1985.

WONGCHITPHIMON, S. et al. Effect of polyethylene glycol (PEG) as an additive on the fabrication of polyvinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene (PVDF-HFP) asymmetric microporous hollow fiber membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 369, p. 329–338, 2011.

WYPYCH, G. **Handbook of Polymers**. 2a. ed. Toronto: ChemTec Publishing, 2016.

XU, Z. K. et al. Ultrafiltration hollow fiber membranes from poly(ether imide):

preparation, morphologies and properties. **Journal of Membrane Science**, v. 223, p. 105–118, 2003.

YIN, C. et al. Ternary phase diagram and fiber morphology for nonsolvent/DMAc/polyamic acid systems. **Polymer Bulletin**, v. 72, p. 1039–1054, 2015.

YOUNG, T. H. et al. Mechanisms of PVDF membrane formation by immersion-precipitation in soft (1-octanol) and harsh (water) nonsolvents. **Polymer**, v. 40, p. 5315–5323, 1999.

YUAN, Z. et al. Carbon dots-incorporated composite membrane towards enhanced organic solvent nanofiltration performance. **Journal of Membrane Science**, v. 549, p. 1–11, 2018.

ZANDER, N. E.; GILLAN, M.; SWEETSER, D. Recycled PET nanofibers for water filtration applications. **Materials**, v. 9, 2016.

ZHANG, J.; ZHANG, Y.; ZHAO, J. Thermodynamic study of non-solvent/dimethyl sulfoxide/polyacrylonitrile ternary systems: Effects of the non-solvent species. **Polymer Bulletin**, v. 67, p. 1073–1089, 2011.

ZHANG, Y. et al. The performance of integrally skinned polyetherimide asymmetric nanofiltration membranes with organic solvents. **Journal of Membrane Science**, v. 544, p. 119–125, 2017.

ZHAO, J. et al. Preparation of PVDF/PTFE hollow fiber membranes for direct contact membrane distillation via thermally induced phase separation method. **Desalination**, v. 430, p. 86–97, 2018a.

ZHAO, J. et al. Hydrophilic and anti-fouling PVDF blend ultrafiltration membranes using polyacryloylmorpholine-based triblock copolymers as amphiphilic modifiers. **Reactive and Functional Polymers**, v. 139, p. 92–101, 2019a.

ZHAO, J. et al. Explorations of combined nonsolvent and thermally induced phase separation (N-TIPS) method for fabricating novel PVDF hollow fiber membranes using mixed diluents. **Journal of Membrane Science**, v. 572, p. 210–222, 2019b.

ZHAO, Q. et al. Preparation of high strength poly(vinylidene fluoride) porous membranes with cellular structure via vapor-induced phase separation. **Journal of Membrane Science**, v. 549, p. 151–164, 2018b.

ZHU, X. R. et al. Preparation of Ag/Cu Janus nanowires: Electrodeposition in track-etched polymer templates. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms**, v. 356–357, p. 57–61, 2015.

ANEXO A – DESENVOLVIMENTO DA CURVA LINEARIZADA DE PUNTO DE NUVEM

Esta seção apresenta o desenvolvimento da equação da Curva Linearizada de Ponto de Nuvem (CLPN) a partir da teoria de Flory-Huggins. Maiores detalhes podem ser encontrados no trabalho de Boom e colaboradores (BOOM et al., 1993).

Segundo a teoria de Flory-Huggins, a energia livre de Gibbs de mistura (ΔG_m) de um sistema ternário é dada por:

$$\frac{\Delta G_m}{RT} = n_1 \ln \phi_1 + n_2 \ln \phi_2 + n_3 \ln \phi_3 + (v_1 g_{12} n_1 \phi_2 + v_1 g_{13} n_1 \phi_3 + v_2 g_{23} n_2 \phi_3) \quad (\text{A1})$$

em que n_i e ϕ_i são, respectivamente, o número de mols e a fração mássica do componente i . O componente 1 é o não-solvente, 2 é o solvente e 3 é o polímero. A quantidade v_i é o volume molar (m^3/mol) do componente i . As variáveis g_{ij} são os parâmetros de interação de Flory-Huggins, ou seja, uma medida da interação entálpica entre os componentes i e j . Esses parâmetros podem ser constantes ou, usualmente, funções das concentrações das espécies presentes no sistema. Em grande parte das situações, pode-se assumir que g_{ij} apenas depende das concentrações de i e j , e não de outros componentes presentes. Isto pode ser escrito formalmente como:

$$g_{12} = g_{12}(u_2); \quad u_2 = \frac{\phi_2}{\phi_1 + \phi_2} \quad g_{23} = g_{23}(v_2); \quad v_2 = \frac{\phi_2}{\phi_1 + \phi_2} \quad (\text{A2})$$

O parâmetro de interação g_{13} assume valores independentes da concentração. Os potenciais químicos de mistura $\Delta\mu_i$ podem ser obtidos derivando em relação ao número de mols de cada componente, tendo:

$$\frac{\Delta\mu_1}{v_1 RT} = \frac{\ln \phi_1}{v_1} - \frac{\phi_1}{v_1} - \frac{\phi_2}{v_2} - \frac{\phi_3}{v_3} + \frac{1}{v_1} + (g_{12}\phi_2 + g_{13}\phi_3)(1 - \phi_1) - g_{23}\phi_2\phi_3 - \phi_2 g'_{12}$$

$$\begin{aligned}
\frac{\Delta\mu_2}{v_2RT} &= \frac{\ln \phi_2}{v_2} - \frac{\phi_1}{v_1} - \frac{\phi_2}{v_2} - \frac{\phi_3}{v_3} + \frac{1}{v_2} + (g_{12}\phi_1 + g_{23}\phi_3)(1 - \phi_2) - g_{13}\phi_1\phi_3 - \phi_1g'_{12} \\
&\quad + \phi_3g'_{23} \\
\frac{\Delta\mu_3}{v_3RT} &= \frac{\ln \phi_3}{v_3} - \frac{\phi_1}{v_1} - \frac{\phi_2}{v_2} - \frac{\phi_3}{v_3} + \frac{1}{v_3} + (g_{23}\phi_2 + g_{13}\phi_1)(1 - \phi_3) - g_{12}\phi_1\phi_2 \\
&\quad - \phi_2g'_{23}
\end{aligned}
\tag{A3}$$

As derivadas dos parâmetros de interação dependentes da concentração são definidas como:

$$g'_{12} = u_2(1 - u_2) \left(\frac{\partial g_{12}}{\partial u_2} \right); \quad g'_{23} = v_2(1 - v_2) \left(\frac{\partial g_{23}}{\partial v_2} \right) \tag{A4}$$

Duas combinações lineares dos potenciais químicos são calculadas. As relações resultantes quando os termos logarítmicos são isolados no lado esquerdo da igualdade são:

$$\begin{aligned}
\frac{\ln \left(\frac{\phi_1}{\phi_2} \right)}{v_1 - v_2} &= \left\{ \frac{\Delta\mu_1 - \Delta\mu_2}{(v_1 - v_2)RT} \right\} \\
&\quad + \sum_1^3 \frac{\phi_i}{v_i} - \frac{1}{v_1 - v_2} \{ g_{12}(v_1\phi_2(1 - \phi_1) - v_2\phi_1(1 - \phi_2)) \\
&\quad - g'_{12}(v_1\phi_2 + v_2\phi_1) + g_{13}(v_1\phi_3(1 - \phi_1) + v_2\phi_1\phi_3) \\
&\quad + g_{23}(-v_1\phi_2\phi_3 - v_2\phi_3(1 - \phi_2)) - g'_{23}v_2\phi_3 \}
\end{aligned}
\tag{A5}$$

$$\begin{aligned}
\frac{\ln\left(\frac{\phi_3}{\phi_2}\right)}{v_3 - v_2} &= \left\{ \frac{\Delta\mu_3 - \Delta\mu_2}{(v_3 - v_2)RT} \right\} \\
&+ \sum_1^3 \frac{\phi_i}{v_i} - \frac{1}{v_3 - v_2} \{g_{23}(v_3\phi_2(1 - \phi_3) - v_2\phi_3(1 - \phi_2)) \\
&- g'_{23}(v_3\phi_2 + v_2\phi_3) + g_{13}(v_1\phi_3(1 - \phi_1) + v_2\phi_1\phi_3) \\
&+ g_{12}(-v_3\phi_2\phi_1 - v_2\phi_1(1 - \phi_2)) - g'_{12}v_2\phi_1\}
\end{aligned} \tag{A6}$$

Subtraindo essas duas expressões, tem-se:

$$\begin{aligned}
\frac{1}{v_1 - v_2} \ln \frac{\phi_1}{\phi_2} - \frac{1}{v_3 - v_2} \ln \frac{\phi_3}{\phi_2} &= \left\{ \frac{\Delta\mu_1 - \Delta\mu_2}{(v_1 - v_2)RT} - \frac{\Delta\mu_3 - \Delta\mu_2}{(v_3 - v_2)RT} \right\} \\
&+ (g_{12} + g'_{12})(\alpha\phi_1 + \beta_1\phi_2) + g_{13}(\beta_1\phi_3 - \beta_3\phi_1) \\
&+ (g_{23} + g'_{23})(\alpha\phi_3 + \beta_3\phi_2)
\end{aligned} \tag{A7}$$

em que:

$$b = \frac{v_3 - v_1}{v_3 - v_2}; \quad \alpha = \frac{v_2}{v_3 - v_2} \left(\frac{b}{b - 1} \right); \quad \beta_1 = \frac{v_1}{v_1 - v_2}; \quad \beta_3 = \frac{v_3}{v_3 - v_2} \tag{A8}$$

Para duas composições em equilíbrio entre si, o potencial químico de cada componente em uma fase deve ser igual ao potencial químico na outra fase:

$$\Delta\mu_i^{fase A} = \Delta\mu_i^{fase B} \tag{A9}$$

Esta igualdade também se aplica às combinações lineares entre os potenciais químicos. Quando a diferença entre duas fases é considerada, a diferença entre uma combinação linear dos potenciais químicos nas duas fases é zero:

$$\left\{ \frac{\Delta\mu_1 - \Delta\mu_2}{(v_1 - v_2)RT} - \frac{\Delta\mu_3 - \Delta\mu_2}{(v_3 - v_2)RT} \right\}^{fase A} = \left\{ \frac{\Delta\mu_1 - \Delta\mu_2}{(v_1 - v_2)RT} - \frac{\Delta\mu_3 - \Delta\mu_2}{(v_3 - v_2)RT} \right\}^{fase B} \quad (A10)$$

Sendo assim, da equação (A7) obtém-se que:

$$\begin{aligned} \Delta \left\{ \frac{1}{v_1 - v_2} \ln \frac{\phi_1}{\phi_2} - \frac{1}{v_3 - v_2} \ln \frac{\phi_3}{\phi_2} \right\} \\ = \Delta \{ (g_{12} + g'_{12})(\alpha\phi_1 + \beta_1\phi_2) + g_{13}(\beta_1\phi_3 - \beta_3\phi_1) \\ + (g_{12} + g'_{12})(\alpha\phi_3 + \beta_3\phi_2) \} \end{aligned} \quad (A11)$$

em que Δ representa a diferença das expressões entre as duas fases em equilíbrio. Multiplicando por um fator $v_1 - v_2$, e rearrajando ambos os lados da equação, tem-se:

$$\begin{aligned} \Delta \left\{ \ln \frac{\phi_1}{\phi_3} - b \ln \frac{\phi_2}{\phi_3} \right\} \\ = \Delta \{ (g_{12} + g'_{12})(-v_2 b \phi_1 + v_1 \phi_2) + g_{13}(v_1 \phi_3 - v_3(1 - b)\phi_1) \\ + (g_{12} + g'_{12})(-v_2 b \phi_3 + v_3(1 - b)\phi_2) \} \end{aligned} \quad (A12)$$

em que:

$$b = \frac{v_1 - v_3}{v_2 - v_3} \quad (A13)$$

Como pode-se notar, a CLPN resulta em uma reta se o termo de diferença do lado direito de (A12) for igual a zero.

A diferença entre as duas fases em equilíbrio do termo em (A12):

$$\begin{aligned} & (g_{12} + g'_{12})(-v_2 b \phi_1 + v_1 \phi_2) + g_{13}(v_1 \phi_3 - v_3(1 - b)\phi_1) \\ & + (g_{12} + g'_{12})(-v_2 b \phi_3 + v_3(1 - b)\phi_2) \end{aligned} \quad (A14)$$

deve ser igual a zero. Dessa forma, o termo de (A14) deve ser constante ao longo da CLPN.

Isto pode ser melhor visualizado considerando a equação de uma reta, descrita por:

$$y = bx + a \quad (A15)$$

Reescrevendo:

$$y - bx = a \quad (A16)$$

Comparando com (A12), pode-se escrever:

$$\Delta(y - bx) = \Delta a \quad (A17)$$

Para cada ponto, o parâmetro “a” deve ser constante. O valor deste parâmetro pode ser avaliado pela soma sobre as duas fases:

$$\sum_{\text{duas fases}} (y - bx) = \sum_{\text{duas fases}} a \quad (A18)$$

O valor de “a” é a parte da equação (A17) ao lado direito do sinal de igualdade dividido por 2. Então, aplicando isto à equação (A12):

$$\begin{aligned}
& \sum^{duas\ fases} \left\{ \ln \frac{\phi_1}{\phi_3} - b \ln \frac{\phi_2}{\phi_3} \right\} \\
&= \sum^{duas\ fases} \left\{ (g_{12} + g'_{12})(-v_2 b \phi_1 + v_1 \phi_2) + g_{13}(v_1 \phi_3 - v_3(1-b)\phi_1) \right. \\
&\quad \left. + (g_{12} + g'_{12})(-v_2 b \phi_3 + v_3(1-b)\phi_2) \right\} \tag{A19}
\end{aligned}$$

Dessa forma, o coeficiente linear “a” pode ser escrito como:

$$\begin{aligned}
a = \frac{1}{2} \left\{ (g_{12} + g'_{12})(-v_2 b \phi_1 + v_1 \phi_2) + g_{13}(v_1 \phi_3 - v_3(1-b)\phi_1) \right. \\
\left. + (g_{12} + g'_{12})(-v_2 b \phi_3 + v_3(1-b)\phi_2) \right\} \tag{A20}
\end{aligned}$$

que é uma relação explícita de “a” em função dos parâmetros de interação e dos volumes molares.

Pode-se notar que se as partes que envolvem os termos entálpicos (termos com os g_{ij}) dos potenciais químicos forem substituídas por uma simples constante para cada potencial químico, a CLPN seguirá as interpretações de Flory-Huggins para o equilíbrio do sistema.

APÊNDICE A – DADOS EXPERIMENTAIS

Este capítulo apresenta todos os dados experimentais utilizados no cálculo de médias e erros apresentados no Capítulo 4.

Tabela A.1 – Composições de pontos de nuvem (em fração mássica de água) para as diferentes proporções volumétricas entre os solventes (TFA e DCM) e diferentes concentrações de polímero (% PET).

	% PET	1	2	3	4	5	6	7	8	9
TFA/DCM 100/0	3	0,214	0,222	0,205	0,213	0,222	0,216	0,209	0,220	0,214
	5	0,172	0,166	0,171	0,161	0,176	0,159	0,169	0,168	0,165
	7,5	0,159	0,160	0,161	0,158	0,149	0,145	0,163	0,156	0,156
	10	0,143	0,133	0,124	0,147	0,142	0,136	0,161	0,154	0,147
	12,5	0,124	0,124	0,121	0,137	0,127	0,122	0,126	0,129	0,124
	15	0,119	0,118	0,101	0,117	0,114	0,115	0,112	0,112	0,114
TFA/DCM 80/20	3	0,190	0,203	0,204	0,213	0,207	0,202	0,194	0,201	0,216
	5	0,162	0,162	0,161	0,165	0,167	0,153	0,165	0,172	0,166
	7,5	0,165	0,157	0,149	0,159	0,156	0,147	0,158	0,149	0,145
	10	0,132	0,140	0,140	0,131	0,131	0,124	0,133	0,128	0,118
	12,5	0,122	0,118	0,113	0,151	0,130	0,111	0,122	0,140	0,118
	15	0,107	0,105	0,095	0,118	0,106	0,098	0,122	0,106	0,093
TFA/DCM 50/50	3	0,165	0,169	0,164	0,162	0,165	0,163	0,156	0,158	0,164
	5	0,156	0,127	0,167	0,150	0,153	0,153	0,141	0,158	0,157
	7,5	0,145	0,136	0,143	0,143	0,134	0,139	0,134	0,132	0,133
	10	0,129	0,125	0,124	0,128	0,127	0,128	0,125	0,124	0,131
	12,5	0,116	0,120	0,114	0,117	0,122	0,121	0,125	0,127	0,085
	15	0,117	0,114	0,118	0,123	0,120	0,088	0,115	0,115	0,118
TFA/DCM 20/80	3	0,047	0,036	0,043	0,041	0,048	0,049	0,048	0,034	0,043
	5	0,047	0,040	0,044	0,040	0,039	0,039	0,046	0,042	0,042
	7,5	0,051	0,047	0,051	0,044	0,048	0,045	0,037	0,040	0,040
	10	0,046	0,041	0,047	0,048	0,044	0,045	0,044	0,038	0,039
	12,5	0,039	0,041	0,041	0,039	0,038	0,040	0,039	0,038	0,038

Tabela A.2 – Medidas de ângulo de contato ($^{\circ}$) das membranas de PET preparadas em diferentes condições iniciais.

TFA/DCM 100/0			TFA/DCM 80/20			TFA/DCM 50/50		
10 %	12,5 %	15 %	10 %	12,5 %	15 %	10 %	12,5 %	15 %
64,5	72,0	73,5	69,6	75,4	73,0	68,4	65,8	67,1
60,3	70,6	65,7	67,4	77,7	75,4	66,1	66,3	61,6
68,6	75,0	67,8	73,9	77,8	64,7	62,0	65,8	67,7
70,7	67,5	64,8	68,8	75,0	65,2	64,4	67,1	71,4
72,0	70,0	73,1	68,2	68,2	65,7	61,2	64,7	68,8
63,1	64,4	72,7	67,6	75,9	66,6	60,7	65,3	72,1
62,1	64,6	84,8	68,8	69,0	62,7	68,1	64,9	64,6
67,9	67,6	77,9	70,0	67,6	63,7	66,9	67,8	62,2

Tabela A.3 – Absorção de vapor de etanol (%) nas cinco amostras de membranas de PET.

TFA/DCM	% PET	1	2	3	4	5
100/0	10	33,3	11,2	8,1	44,2	29,8
	12,5	27,8	4,2	3,1	19,6	26,0
	15	6,3	4,4	12,7	8,2	11,6
80/20	10	6,6	16,8	24,8	10,3	17,4
	12,5	97,9	47,2	52,0	36,9	16,8
	15	14,1	6,2	24,0	29,5	13,1
50/50	10	26,9	22,0	15,9	13,5	14,7
	12,5	25,3	35,5	23,5	3,4	14,5
	15	41,4	25,7	53,2	26,5	19,8

Tabela A.4 – Absorção de vapor de hexano (%) nas cinco amostras de membranas de PET.

TFA/DCM	% PET	1	2	3	4	5
100/0	10	16,2	2,8	1,7	1,8	0,8
	12,5	0,9	1,5	1,5	1,6	0,8
	15	29,7	0,7	1,9	6,3	0,0
80/20	10	8,1	10,0	1,6	1,6	0,0
	12,5	7,5	4,1	1,8	5,1	1,3
	15	3,4	16,4	1,4	2,1	4,8
50/50	10	2,9	2,6	8,0	0,8	5,9
	12,5	3,6	2,9	2,7	2,8	4,2
	15	3,4	1,9	7,5	0,0	2,2

Tabela A.5 – Valores experimentais dos ensaios mecânicos realizados nas membranas de PET preparadas em diferentes condições iniciais.

% PET	TFA/DCM 100/0			TFA/DCM 80/20			TFA/DCM 50/50		
	10 %	12,5 %	15 %	10 %	12,5 %	15 %	10 %	12,5 %	15 %
Tensão Máxima (Mpa)	3,6	5,8	5,5	6,0	3,4	7,6	9,0	6,1	19,5
	4,0	6,8	5,5	5,5	3,3	8,0	8,1	6,4	7,7
	3,1	6,4	4,3	4,8	4,1	7,5	10,6	6,8	7,4
	4,1	5,7	5,2	4,9	3,9	6,4	10,0	6,4	17,5
	3,9	6,3	5,4	6,9	3,6	6,9	8,2	5,6	18,3
	3,8	6,0	5,3	5,8	3,3	6,7	8,5	6,6	7,6
	5,6	6,2	5,9	5,0	4,8	7,1	7,8	6,4	11,3
	4,5	6,1	5,6	5,6	3,9	6,9	10,4	6,3	3,2
	3,3	5,3	6,8	7,2	3,9	6,7	8,5	6,9	8,3
	5,2	6,3	5,1	5,0	3,8	7,7	12,4	6,8	16,8
Elongação (%)	64	74	10	99	12	134	51	89	12
	71	96	20	59	54	154	50	80	17
	55	57	38	46	61	156	150	93	10
	70	9	6	56	33	86	92	40	2
	26	65	46	57	22	41	40	25	21
	40	69	107	61	4	13	62	70	45
	44	71	83	61	64	115	59	30	23
	28	33	14	80	40	106	10	30	3
	43	78	145	111	72	66	6	62	5
	66	59	13	24	57	140	62	38	6
Módulo de Young (Mpa)	141	254	202	202	138	223	354	143	685
	122	263	203	180	125	266	250	201	167
	69	270	42	149	156	256	299	166	153
	151	288	173	163	133	256	356	202	1193
	152	276	173	231	143	299	315	103	887
	206	273	160	186	159	287	144	171	161
	293	297	188	181	58	196	95	204	262
	227	260	206	200	182	262	237	122	76
	97	242	197	247	178	268	243	283	249
	260	295	184	199	188	232	103	202	524

Tabela A.6 – Valores de fluxo permeado de água (LMH) para as membranas preparadas na proporção volumétrica TFA/DCM 100/0.

		10 % PET								
		PEDAÇO 1			PEDAÇO 2			PEDAÇO 3		
Pressão (bar)		Teste 1	Teste 2	Teste 3	Teste 1	Teste 2	Teste 3	Teste 1	Teste 2	Teste 3
4		165,5	178,3	175,1	101,1	92,1	117,1	108,5	112,3	122,5
3,5		147,1	160,5	160,3	90,8	79,9	99,8	94,2	93,9	108,6
3		115,0	132,8	141,6	80,6	70,8	69,3	81,6	76,5	98,5
2,5		102,0	102,9	117,8	71,3	65,2	55,6	68,7	62,7	78,5
2		93,7	74,5	84,9	62,1	55,9	42,4	51,9	50,5	55,9

		12,5 % PET								
		PEDAÇO 1			PEDAÇO 2			PEDAÇO 3		
Pressão (bar)		Teste 1	Teste 2	Teste 3	Teste 1	Teste 2	Teste 3	Teste 1	Teste 2	Teste 3
4		28,8	32,1	19,9	14,5	17,6	22,9	22,6	19,6	26,1
3,5		24,1	29,0	18,1	12,9	14,3	21,1	19,2	16,5	24,9
3		19,5	24,5	15,3	9,9	10,2	18,3	16,9	13,1	18,9
2,5		17,3	20,4	12,8	7,8	8,9	15,8	11,3	10,6	15,7
2		13,9	16,3	10,2	5,2	6,7	10,2	7,9	7,9	10,7

		15 % PET								
		PEDAÇO 1			PEDAÇO 2			PEDAÇO 3		
Pressão (bar)		Teste 1	Teste 2	Teste 3	Teste 1	Teste 2	Teste 3	Teste 1	Teste 2	Teste 3
4		0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
3,5		0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
3		0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
2,5		0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
2		0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

Tabela A.7 – Valores de fluxo permeado de água (LMH) para as membranas preparadas na proporção volumétrica TFA/DCM 80/20.

		10 % PET								
		PEDAÇO 1			PEDAÇO 2			PEDAÇO 3		
Pressão (bar)		Teste 1	Teste 2	Teste 3	Teste 1	Teste 2	Teste 3	Teste 1	Teste 2	Teste 3
4		87,5	80,8	93,1	99,4	110,3	85,7	165,0	158,4	141,9
3,5		78,3	72,1	81,1	90,5	99,8	79,7	149,2	148,7	132,4
3		64,5	64,9	77,3	72,4	82,8	62,3	127,0	110,4	102,0
2,5		52,6	48,2	58,0	63,1	59,4	51,2	105,4	92,9	75,6
2		36,5	36,9	44,3	53,8	55,2	47,7	80,9	69,9	55,7

		12,5 % PET								
		PEDAÇO 1			PEDAÇO 2			PEDAÇO 3		
Pressão (bar)		Teste 1	Teste 2	Teste 3	Teste 1	Teste 2	Teste 3	Teste 1	Teste 2	Teste 3
4		62,5	61,3	60,0	44,5	41,0	31,1	69,7	62,1	67,6
3,5		53,1	52,6	51,5	38,9	33,7	27,6	64,7	54,2	59,0
3		48,7	47,8	39,2	31,6	26,8	22,9	59,6	46,2	50,3
2,5		42,0	39,5	30,8	28,4	23,5	18,5	46,6	35,4	38,6
2		37,2	33,1	25,7	18,5	18,5	14,6	33,6	24,6	26,8

		15 % PET								
		PEDAÇO 1			PEDAÇO 2			PEDAÇO 3		
Pressão (bar)		Teste 1	Teste 2	Teste 3	Teste 1	Teste 2	Teste 3	Teste 1	Teste 2	Teste 3
4		0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
3,5		0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
3		0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
2,5		0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
2		0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

Tabela A.8 – Valores de fluxo permeado de água (LMH) para as membranas preparadas na proporção volumétrica TFA/DCM 50/50.

10 % PET									
	PEDAÇO 1			PEDAÇO 2			PEDAÇO 3		
Pressão (bar)	Teste 1	Teste 2	Teste 3	Teste 1	Teste 2	Teste 3	Teste 1	Teste 2	Teste 3
4	86,5	93,1	81,5	140,6	175,5	169,5	243,5	219,6	228,8
3,5	72,2	76,9	70,0	115,0	151,7	140,0	216,5	200,1	198,4
3	64,1	63,6	58,4	109,0	126,2	130,5	197,2	179,2	181,6
2,5	55,8	53,8	42,5	92,5	109,2	105,9	172,0	155,8	158,0
2	47,9	45,6	33,7	69,9	91,5	81,2	143,8	118,5	133,5

12,5 % PET									
	PEDAÇO 1			PEDAÇO 2			PEDAÇO 3		
Pressão (bar)	Teste 1	Teste 2	Teste 3	Teste 1	Teste 2	Teste 3	Teste 1	Teste 2	Teste 3
4	55,9	50,9	58,1	63,9	61,1	59,7	52,9	55,2	58,5
3,5	48,9	43,7	48,6	54,5	54,1	45,5	44,8	42,2	43,0
3	41,7	31,8	36,4	44,3	44,9	34,5	36,7	39,9	38,8
2,5	34,1	24,9	29,3	37,3	36,7	28,5	32,8	31,5	35,0
2	25,9	17,2	24,4	28,9	28,5	20,1	28,8	22,2	32,8

15 % PET									
	PEDAÇO 1			PEDAÇO 2			PEDAÇO 3		
Pressão (bar)	Teste 1	Teste 2	Teste 3	Teste 1	Teste 2	Teste 3	Teste 1	Teste 2	Teste 3
4	27,3	24,2	23,2	14,5	20,2	20,2	38,1	45,1	35,2
3,5	23,3	20,0	19,1	12,9	17,6	18,7	31,5	40,9	30,2
3	20,3	17,8	15,0	10,3	14,9	17,2	26,5	37,5	26,6
2,5	18,5	15,0	13,3	7,0	12,6	10,9	21,2	33,8	19,2
2	15,6	11,9	10,9	4,7	10,0	8,6	15,1	23,2	14,5

Tabela A.9 – Valores de retenção de dextrana e de amido para os diferentes pedaços de membranas (P1, P2 e P3) de PET preparadas em diferentes condições iniciais.

	% PET	Retenção dextrana			Retenção amido		
		P1	P2	P3	P1	P2	P3
TFA/DCM 100/0	10	2,3	39,0	25,9	28,0	99,7	97,3
	12,5	51,8	17,9	22,3	93,2	84,2	91,5
	15	-	-	-	-	-	-
TFA/DCM 80/20	10	10,2	6,9	14,5	97,8	73,2	81,2
	12,5	3,8	17,4	0,6	99,4	97,5	85,0
	15	-	-	-	-	-	-
TFA/DCM 50/50	10	13,7	7,0	6,2	84,8	45,5	60,8
	12,5	11,2	7,4	12,0	63,8	58,0	75,6
	15	18,1	26,9	15,7	57,8	98,5	76,8