UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

ESCOLA DE ENGENHARIA

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

ENG07053 - TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE MEMBRANAS COMPOSTAS DE TRIACETATO DE CELULOSE ATRAVÉS DA TÉCNICA DE *ELECTROSPINNING*

Adriana Both Engel

Orientadores:

Profª. Drª. Isabel Cristina Tessaro

Prof. Dr. Nilo Sérgio Medeiros Cardozo

Porto Alegre, Julho de 2011

Dedico este trabalho aos meus pais, Milton e Neusa, que sempre deram prioridade ao estudo e possibilitaram a minha formação em uma universidade de tamanha qualidade.

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos professores Isabel e Nilo pela imensa dedicação e auxílio na realização deste trabalho.

Agradeço também aos professores Annelise Alves e Carlos Bergmann, do Laboratório de Materiais Cerâmicos, pela oportunidade de aprendizado, e por possibilitarem a realização dos ensaios de *electrospinning,* sem os quais a realização deste trabalho não seria possível.

Agradeço à minha família por todo o apoio ao longo da realização do curso de Engenharia Química, que foi um desafio para todos nós.

Agradeço ao Leonardo pelo companheirismo, incentivo constante e por ser um exemplo de engenheiro para mim.

Agradeço aos amigos e colegas pelos bons momentos na universidade.

RESUMO

A técnica de *electrospinning* vem recebendo atenção de pesquisadores por tornar possível a produção de fibras em escala nanométrica de um modo simples e eficaz. Devido às propriedades de alta porosidade e pequeno diâmetro das fibras produzidas por esta técnica, tem-se um material promissor para emprego como membrana de filtração. Neste contexto, foi realizado um estudo experimental sobre a síntese de membranas de triacetato de celulose pela técnica de *electrospinning*. As membranas foram sintetizadas sobre um suporte poroso que não oferece resistência ao fluxo, mas provê maior integridade mecânica à camada de topo. Três suportes distintos foram testados. Foram empregados como aditivos o ácido maleico e a polivinilpirrolidona. As membranas foram caracterizadas através de microscopia eletrônica de varredura, permeabilidade à água e retenção às moléculas orgânicas dextrana e polietilenoglicol. Os resultados mostram que as membranas sintetizadas têm potencial para uso como membranas de ultrafiltração, porém, ainda são necessários mais estudos para superar alguns fatores como: aderência entre camada de topo e suporte, tipo de suporte e mecanismo de proteção da camada de topo.

Palavras-chave: síntese de membranas, membrana composta, *electrospinning*, triacetato de celulose, ultrafiltração.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO..... 1

2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA..... 2

2.1 PROCESSOS DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS..... 2
2.2 MEMBRANAS DE TRIACETATO DE CELULOSE..... 6
2.3 USO DOS ADITIVOS PVP E ÁCIDO MALEICO NA SÍNTESE DE MEMBRANAS..... 8
2.4 SÍNTESE DE MEMBRANAS POR *ELECTROSPINNING*..... 9
2.4.1 *Descrição do Processo*..... 11
2.4.2 *Parâmetros Operacionais Importantes na Síntese de Fibras por Electrospinning*..... 12
2.4.3 *Aplicação de Fibras Sintetizadas por Electrospinning como Membranas de Filtração*..... 15

3 METODOLOGIA..... 17

3.1 SOLUÇÃO POLIMÉRICA PRECURSORA..... 17
3.2 SÍNTESE DAS MEMBRANAS NO APARATO DE *ELECTROSPINNING*..... 18
3.3 CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS..... 20
3.3.1 *Permeabilidade*..... 20
3.3.2 *Retenção*..... 22
3.3.3 *Microscopia Eletrônica de Varredura das Membranas*..... 23

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO..... 24

4.1 MEMBRANAS SINTETIZADAS..... 24
4.2 CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS..... 26
4.2.1 *Permeabilidade*..... 26
4.2.2 *Retenção*..... 28
4.2.3 *MEV das membranas antes do uso*..... 28
4.2.4 *MEV das membranas após o uso*..... 33
4.3 INFLUÊNCIA DOS FATORES EXPERIMENTAIS..... 34
4.3.1 *Parâmetros de síntese em electrospinning*..... 34
4.3.2 *Suporte Poroso*..... 34
4.3.3 *Falta de aderência das fibras ao Suporte*..... 35
4.3.4 *Proteção da Camada de Topo*..... 35
4.3.5 *Concentração dos aditivos*..... 36

5 CONCLUSÃO E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS..... 37

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... 38

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Representação esquemática de um sistema de duas fases separado por uma membrana..... 2

Figura 2.2: Classificação de membranas de acordo com a morfologia..... 3

Figura 2.3: Estrutura química da celulose..... 6

Figura 2.4: Estrutura química do triacetato de celulose..... 7

Figura 2.5: Representação da molécula de ácido maleico..... 8

Figura 2.6: Representação do produto da reação entre PVA e ácido maleico, ilustrando a capacidade deste ácido em formar *crosslinking* entre cadeias do polímero..... 9

Figura 2.7: Diagrama esquemático do processo de *electrospinning* em suas duas configurações clássicas: a) na vertical, b) na horizontal..... 12

Figura 2.8: Representação da formação do cone de Taylor, seguida da ejeção do jato que formará uma fibra..... 12

Figura 3.1: Seringa contendo solução polimérica acoplada ao tubo de vidro e à agulha metálica..... 18

Figura 3.2: Diagrama esquemático do equipamento de *electrospinning* utilizado no LACER..... 19

Figura 3.3: Esquema do corte transversal da estrutura das membranas compostas produzidas..... 20

Figura 3.4: Diagrama esquemático do sistema de filtração utilizado no LASEM..... 21

Figura 3.5: Esquema dos testes de retenção. A linha diagonal no interior do módulo representa a membrana. *Cp* e *Cb* são obtidos através de análises de concentração..... 22

Figura 4.1: Curvas de compactação das membranas PVPB (acima) e AM-PVPA-1 (abaixo), realizadas sob pressão constante de 2,5 bar, com passagem de água pura..... 26

Figura 4.2: Gráficos de fluxo versus pressão na saída da membrana, com os quais foi possível o cálculo da permeabilidade das membranas PVPB (acima) e AM-PVPA-1 (abaixo)..... 27

Figura 4.3: Fotomicrografias de MEV da membrana Sem Aditivo, nos aumentos de 1000 e 5000 vezes, à esquerda e à direita, respectivamente..... 29

Figura 4.4: Fotomicrografias de MEV das membranas cujo aditivo é ácido maleico, com aumentos de 1000 e 5000 vezes..... 29
Figura 4.5: Fotomicrografias de MEV das membranas cujo aditivo é PVP de alta e baixa massa molar, acima e abaixo, respectivamente, e com aumentos de 1000 e 5000 vezes..... 30
Figura 4.6: Fotomicrografias de MEV das membranas cujo aditivo é ácido maleico e PVP de alta e baixa massa molar, com aumentos de 1000 e 5000 vezes..... 31
Figura 4.7: Fotomicrografias de MEV da membrana *Sem Aditivo*, com destaque para os poros superficiais..... 32
Figura 4.8: Fotomicrografias de MEV das membranas após uso em módulo de filtração, onde se pode observar a exposição do suporte (fibras de maior diâmetro)..... 33

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Processos com membrana..... 5

Tabela 3.1: Composição das diversas soluções precursoras: porcentual de polímero, relação volumétrica entre solventes e aditivos..... 18

Tabela 3.2: Condições de processamento por *electrospinning*..... 19

Tabela 4.1: Composições das soluções precursoras que originaram membranas adequadas aos testes posteriores: porcentual de polímero, relação volumétrica entre solventes e aditivos..... 25

LISTA DE ABREVIATURAS

AM	Ácido maleico
Cb	Concentração de rejeito ou concentrado (concentração *bulk*) (g/L)
Cp	Concentração do permeado (g/L)
DQO	Demanda química de oxigênio (g/L)
DMF	Dimetilformamida
LACER	Laboratório de Materiais Cerâmicos
LASEM	Laboratório de Separação por Membranas
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
PEG	Polietilenoglicol
PET	Poli (etileno tereftalato)
PP	Polipropileno
PVA	Polivinil álcool
PVP	Polivinilpirrolidona
PVPA	Polivinilpirrolidona de alta massa molar
PVPB	Polivinilpirrolidona de baixa massa molar
R	Retenção (%)
TAC	Triacetato de celulose
$V_{clorofórmio}$	Volume de clorofórmio
V_{DMF}	Volume de DMF
ΔC	Diferença de concentração
ΔE	Diferença de potencial elétrico
ΔP	Diferença de pressão
ΔT	Diferença de temperatura

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

Os processos de separação com membranas vêm ganhando importância no meio industrial devido às suas vantagens em relação aos processos de separação convencionais. É um desafio a esta tecnologia o desenvolvimento de membranas com as características de fluxo e seletividade adequados. As membranas podem ser sintetizadas a partir de diversos materiais e técnicas que devem ser selecionadas em função da aplicação desejada.

Electrospinning é o nome dado ao processo de fabricação contínua de fibras com tamanho micro a nanométrico através da aplicação de um campo elétrico em uma solução polimérica. Neste processo alta tensão (5 a 30 kV) é aplicada em um capilar contendo uma solução polimérica, e quando a tensão é alta o suficiente para superar a tensão superficial de uma gota da solução na saída do capilar, finos jatos são ejetados em direção à um alvo, o coletor das fibras. Estes jatos são estirados e alongados antes de atingir o coletor, e tem seu solvente parcialmente removido. Quando chegam ao coletor, os jatos juntam-se a outras fibras, formando uma rede fibrosa, também chamada de não-tecido.

Devido ao fato de a rede de fibras resultante do processo ser altamente porosa, com poros interconectados e tamanho de poros na ordem de grandeza dos diâmetros das fibras, tem-se um material promissor para aplicação como membrana de filtração. A alta porosidade ocasiona alta permeabilidade, o que faz com que este tipo de membrana seja menos afetado por *fouling*. Além disso, como o tamanho dos poros é menor, espera-se maior retenção.

Neste trabalho empregou-se o polímero triacetato de celulose para a síntese das membranas por *electrospinning*. Este polímero é bastante comum como matéria prima de membranas por apresentar alta resistência à decomposição biológica, resistência ao cloro livre e baixo custo.

Os objetivos do presente trabalho resumem-se na síntese das membranas por *electrospinning,* testes das mesmas com relação à permeabilidade à água pura e retenção às moléculas orgânicas dextrana e polietilenoglicol. Objetiva-se também a análise da estrutura das membranas produzidas através de microscopia eletrônica de varredura como modo de se relacionar a estrutura das membranas com os desempenhos obtidos e as condições de síntese empregadas.

CAPÍTULO 2

FUNDAMENTOS TEÓRICOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo é apresentado o estudo da literatura acerca de processos de separação por membranas, síntese de membranas e em especial a síntese de membranas com a técnica de *electrospinning*. Ainda, apresenta-se um estudo em membranas de triacetato de celulose e o uso de aditivos em membranas.

2.1. PROCESSOS DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS

Uma membrana é uma barreira permoseletiva ou interface entre duas fases. Esta definição, apesar de sucinta, resume a principal característica que insere as membranas como dispositivos capazes de promover a separação de substâncias. Mais detalhadamente, uma membrana é uma barreira ou interface pois impede o contato entre as fases presentes em cada lado; e é permoseletiva pois restringe total ou parcialmente a passagem de uma ou mais espécies presentes nas fases, de modo que as substâncias incapazes de atravessar a membrana sejam excluídas da corrente permeada.

Devido à permoseletividade, os objetivos para o uso de membranas são separar, purificar, fracionar ou concentrar soluções, sejam elas líquidas ou gasosas. A Figura 2.1 mostra uma representação esquemática da separação através de uma membrana.

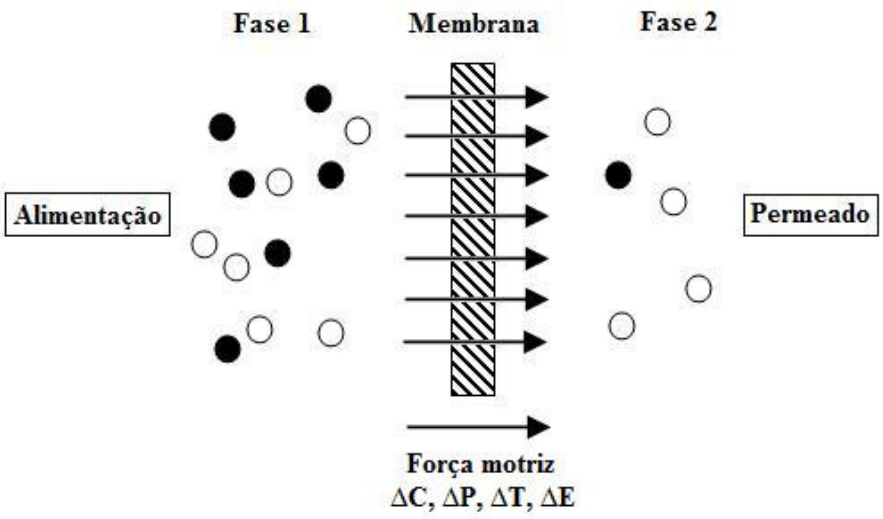

Figura 2.1. Representação esquemática de um sistema de duas fases separado por uma membrana. *Fonte: adaptado de Mulder (1996).*

A separação é possível, pois a membrana tem a habilidade de transportar um componente da solução de alimentação mais prontamente do que os outros componentes presentes nesta solução. Com isso, a eficiência de uma dada membrana em realizar a sua função é determinada por dois parâmetros: seletividade e fluxo permeado através da membrana.

Uma membrana pode ser espessa ou fina, sua estrutura pode ser homogênea ou heterogênea, e o transporte através dela pode ser ativo ou passivo. Para que ocorra o transporte através da membrana é necessária uma força motriz, que pode ser o potencial químico ou elétrico, e no caso de ser químico, ele pode ser movido pela pressão, concentração ou diferença de temperatura. Além disso, membranas podem ser naturais ou sintéticas, neutras ou carregadas. Membranas sintéticas são subdivididas em orgânicas (poliméricas ou líquidas) ou inorgânicas (cerâmicas ou metálicas).

Através da morfologia e estrutura, as membranas podem ser classificadas em densas ou porosas, simétricas ou assimétricas. A separação em membranas densas ocorre basicamente devido às interações físico-químicas entre os componentes a serem permeados e o material da membrana. É o tipo de membrana com maior seletividade. Já nas membranas porosas, a separação é atingida mecanicamente, por exclusão de tamanhos, onde o material rejeitado pode estar tanto dissolvido como em suspensão, dependendo do seu tamanho em relação ao tamanho do poro da membrana. Os poros nesse tipo de membrana podem ser uniformes ao longo da seção transversal da membrana, no caso das membranas simétricas, ou aumentarem seu tamanho ao longo da seção transversal, no caso das membranas assimétricas. Na Figura 2.2 mostra-se esquematicamente a subdivisão dos tipos de membrana.

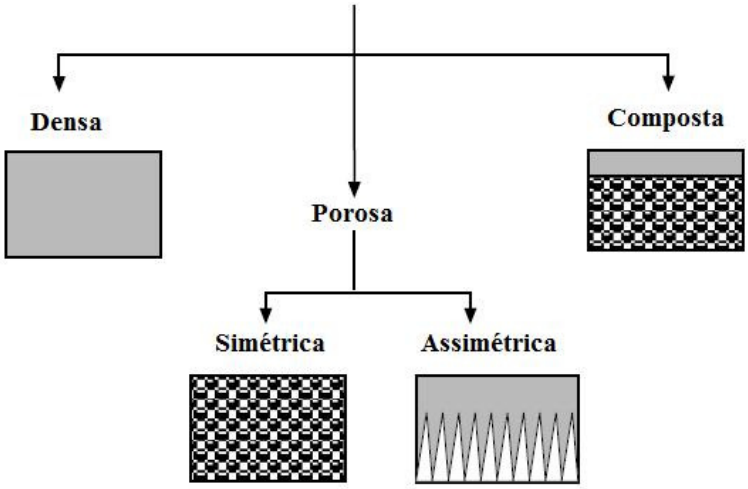

Figura 2.2. Classificação de membranas de acordo com a morfologia. *Fonte: adaptado de Nunes e Peinemann (2001).*

Judd e Jefferson (2003) destacam três vantagens da técnica de separação por membranas sobre as técnicas convencionais empregadas para o mesmo fim:

- a separação é obtida sem necessidade de mudança de fase, com isso ela se torna energeticamente mais eficiente do que a destilação;
- pouco ou nenhum acúmulo ocorre no processo, e esse opera continuamente em estado estacionário, sem necessidade de ciclos de regeneração, ao contrário do que ocorre nos processos de adsorção;
- pouco ou nenhum aditivo químico é utilizado, ao contrário de técnicas convencionais de clarificação, que geralmente dependem da adição de coagulantes e floculantes químicos.

Quanto aos benefícios qualitativos do uso de membranas, destacam-se os seguintes:

- a separação ocorre continuamente;
- o processo de membranas é facilmente combinado com outros processos;
- o aumento da escala do processo é fácil de ser realizado;
- a separação pode ser conduzida sob condições moderadas (de pressão e temperatura, por exemplo, ao contrário do que ocorre na destilação);
- não é necessário o uso de aditivos que possam contaminar a solução de alimentação, ou levar a uma etapa posterior de purificação do produto.

Além disso, membranas de alta seletividade são capazes de separar substâncias que pelos processos convencionais seriam muito difíceis ou até impossíveis de separar, como é o caso de isômeros, misturas que formam azeótropos ou misturas cujos componentes possuem pontos de ebulição muito próximos. A simplicidade de operação de módulos de membrana é outra vantagem que merece ser mencionada.

Cabe ressaltar que também existem alguns inconvenientes em relação ao uso de membranas:

- ocorrência de polarização por concentração (*fouling*) da membrana (entupimento da estrutura da membrana);
- baixo tempo de vida da membrana;
- baixa seletividade ou fluxo.

Esses inconvenientes, porém, não devem ser considerados como desvantagens, pois são fenômenos inerentes ao processo. Dentre estes fenômenos, o *fouling* é o maior

responsável pela queda no tempo de vida da membrana. Ele é definido como a deposição de partículas retidas, colóides, emulsões, suspensões, macromoléculas, sais, etc. dentro ou sobre a superfície da membrana. Isto inclui adsorção, bloqueio de poros, precipitação e formação de torta. O *fouling* é considerado reversível quando puder ser removido através de limpeza química e/ou mecânica, caso contrário é considerado irreversível.

Outro fenômeno capaz de reduzir o fluxo permeado através de uma membrana, é a compactação. Ela consiste no adensamento da microestrutura da membrana quando esta for operada sob pressão.

De acordo com o tamanho de poros das membranas, distinguem-se os principais processos de separação: microfiltração (poros na faixa de 1000Å até 10µm), ultrafiltração (poros na faixa de 50Å até 1000Å), nanofiltração (poros em torno de 10Å a 50Å) e osmose inversa (poros na faixa de 1Å a 10Å). A filtração convencional opera com faixa de poros de cerca de 10µm a 100µm. As fronteiras de cada processo se confundem. Por exemplo, um processo de microfiltração com poros em torno de 1000Å pode também ser considerado como uma ultrafiltração, de modo que estas distinções de faixas de tamanho de poro são qualitativas.

Conforme o processo de filtração apresenta poros menores, são necessárias pressões maiores para que a separação possa ser efetuada. Por exemplo, na nanofiltração trabalha-se com pressões de cerca de 15 bar, enquanto que na osmose inversa a pressão pode chegar até a 80 bar. Na Tabela 2.1 são apresentadas as principais aplicações de cada processo de separação.

Tabela 2.1. Processos de separação com membrana. *Fonte: adaptado de Judd e Jefferson (2003).*

Processo	**Objetivo principal**
Microfiltração	Remoção de sólidos suspensos, incluindo microrganismos.
Ultrafiltração	Remoção de macromoléculas dissolvidas, e partículas coloidais suspensas.
Nanofiltração	Remoção seletiva de íons multivalentes e certas moléculas carregadas ou polares.
Osmose inversa	Remoção de íons monovalentes inorgânicos.
Eletrodiálise e diálise	Extração seletiva de íons da água e/ou concentração.
Pervaporação	Extração seletiva de gases moleculares e/ou solutos voláteis.
Permeação de gases	Remoção de CO_2 do gás natural, separação de misturas O_2/N_2.

2.2. MEMBRANAS DE TRIACETATO DE CELULOSE

A celulose é um polissacarídeo que pode ser obtido de plantas. Sua massa molar varia de 500.000 a 1.500.000, de modo que a cadeia de celulose tem cerca de 3000 a 9000 segmentos de substituição. Dentre estes, o segmento de glicose contem três grupos hidroxila que são muito suscetíveis à reação química originando a formação de ésteres como o acetato de celulose e o nitrato de celulose, ou éteres como a etil celulose.

Devido ao fato de a sua cadeia ter uma estrutura linear, a celulose é cristalina, e apesar de o polímero ser bastante hidrofílico, ele não é solúvel em água. Isto ocorre por causa da cristalinidade e da presença de ligação de hidrogênio intermolecular entre os grupos hidroxila, o que pode ser observado na Figura 2.3.

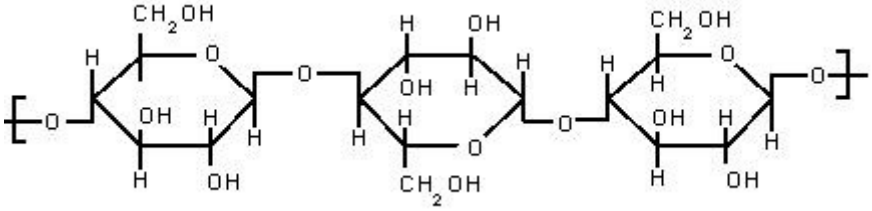

Figura 2.3. Estrutura química da celulose. *Fonte: adaptado de Mulder (1996).*

Polímeros hidrofóbicos como polipropileno, fluoreto de polivinilideno e politetrafluoretileno são muito estáveis química e termicamente, porém polímeros hidrofílicos como a celulose e seus derivados são mais interessantes para usos em membranas devido à baixa tendência à adsorção de solutos. Este fenômeno é uma influência negativa ao fluxo através da membrana, pois a camada adsorvida apresenta uma resistência extra à transferência de massa, contribuindo conseqüentemente ao declínio do fluxo. Além disso, camadas de adsorção são difíceis de remover por limpeza química.

A celulose é muito usada como material para membranas de diálise, enquanto os seus derivados como nitrato de celulose e acetato de celulose são empregados em membranas de microfiltração e ultrafiltração. Apesar das excelentes propriedades, os ésteres de celulose são bastante sensíveis à degradação térmica, química e biológica, de modo que ajustes de pH (mantido entre 4 e 6,5) e uso de temperatura ambiente devem ser empregados para evitar tal degradação. Em condições alcalinas a hidrólise ocorre rapidamente.

O triacetato de celulose, polímero utilizado neste trabalho, exibe boas propriedades para membranas de osmose inversa e aplicações de dessalinização, de modo que

seu emprego como material base para membranas vem sendo realizado nas últimas três décadas. É um material com ótima estabilidade em água e alta resistência ao cloro livre e biodegradação, possuindo além destas vantagens, baixo custo. Sua estrutura química pode ser observada na Figura 2.4.

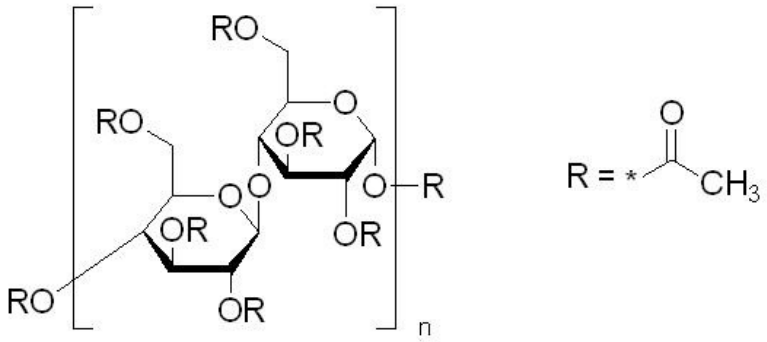

Figura 2.4. Estrutura química do triacetato de celulose. *Fonte: Sigma-Aldrich.*

Existem diversos estudos acerca da síntese de membranas de celulose e derivados, conforme apresentado a seguir.

- Carvalho, Borges e Nobrega (2001) utilizaram acetato de celulose e polivinilpirrolidona na síntese por espalhamento duplo de membranas para nanofiltração e osmose inversa. As membranas por eles desenvolvidas apresentaram valores de fluxo permeado (7 – 465 L/h.m^2) dentro da faixa das membranas comerciais citadas, retenção salina entre 24-63% e retenção ao PEG entre 53-82%, o que comprova a possibilidade de aplicação destas membranas.
- Malaisamy *et al.* (2002) sintetizaram membranas de ultrafiltração a partir de blenda de acetato de celulose e polissulfona, mostrando que a composição polimérica e concentração do aditivo (polietilenoglicol, PEG 600) têm grande influência nas características da ultrafiltração, como fluxo de água e resistência da membrana.
- Kastelan-Kunst *et al.* (1996) prepararam membranas de osmose inversa de triacetato de celulose com a técnica de separação de fases e as caracterizaram em termos da porosidade. Foi empregado o aditivo ácido maleico, e realizados testes com diversas concentrações de ácido maleico e diversas razões entre os volumes dos solventes dioxano e acetona. Os desempenhos das membranas sintetizadas foram bastante superiores dos de trabalhos semelhantes citados, em que o mesmo polímero foi empregado, porém sem o uso de aditivos.

2.3. USO DOS ADITIVOS PVP E ÁCIDO MALEICO NA SÍNTESE DE MEMBRANAS

Ao se escolher um polímero e uma técnica para o preparo de uma membrana, deseja-se que a estrutura final da membrana seja adequada, isto é, que a membrana apresente fluxos e seletividade elevados, com resistências química, térmica e mecânica adequadas aos testes a serem realizados com a membrana. Porém, devido aos fatores envolvidos no processo de síntese de membranas, estas podem apresentar defeitos, como macrovazios e estrutura não interconectada. Visando a superação destes problemas, é comum a realização de blendas de dois polímeros diferentes, o que conserva as suas propriedades individuais superiores na mistura final, enquanto reduz as características indesejadas (Arthanareeswaran e Kumar, 2010). Esta técnica é extremamente atrativa e barata para a obtenção de materiais com novas estruturas. Outro modo de modificação das propriedades desvantajosas de uma membrana é o uso de aditivos orgânicos para melhorar o seu desempenho. Este foi o método escolhido neste trabalho para a otimização das membranas de triacetato de celulose. Os aditivos escolhidos foram o polímero polivinilpirrolidona (PVP) e o ácido maleico (AM).

O uso de PVP como aditivo já foi reportado por diversos autores, tais como Silvakumar, Mohan e Rangarajan (2006) e Yuan e Li (2008) citados por Arthanareeswaran e Kumar (2009). Estes autores adicionaram PVP em soluções de polissulfona, poli(fluoreto de vinilideno) e poli(vinil cloreto) (PVC), obtendo membranas altamente porosas, melhor interconectadas e com melhores propriedades superficiais. Carvalho, Borges e Nobrega (2001) sintetizaram membranas também com poros mais interconectados, com menor resistência ao transporte e maior permeabilidade das membranas de acetato de celulose. Além destes, Lafrenière *et al.* (1987) estudaram o efeito do PVP como aditivo em membranas de ultrafiltração de polissulfona, concluindo também que há aumento na taxa de permeação.

O aditivo ácido maleico, ou ácido *cis*-butenodióico, é um ácido orgânico dicarboxílico, cuja molécula consiste de um grupo etileno com dois grupos ácido carboxílico nas extremidades, conforme ilustrado na Figura 2.5.

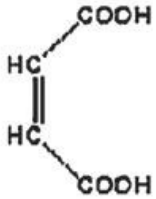

Figura 2.5. Representação da molécula de ácido maleico. *Fonte: Riyajan, Chaiponban e Tanbumrung, (2009).*

Devido à presença destes dois grupos ácidos nas extremidades da molécula do ácido maleico, ele funciona como um agente formador de ligações cruzadas (*crosslinking*) entre as moléculas do polímero. Este comportamento foi estudado por Riyajan, Chaiponban e Tanbumrung (2009) com o polímero polivinil álcool (PVA), cuja reação apresenta-se na Figura 2.6.

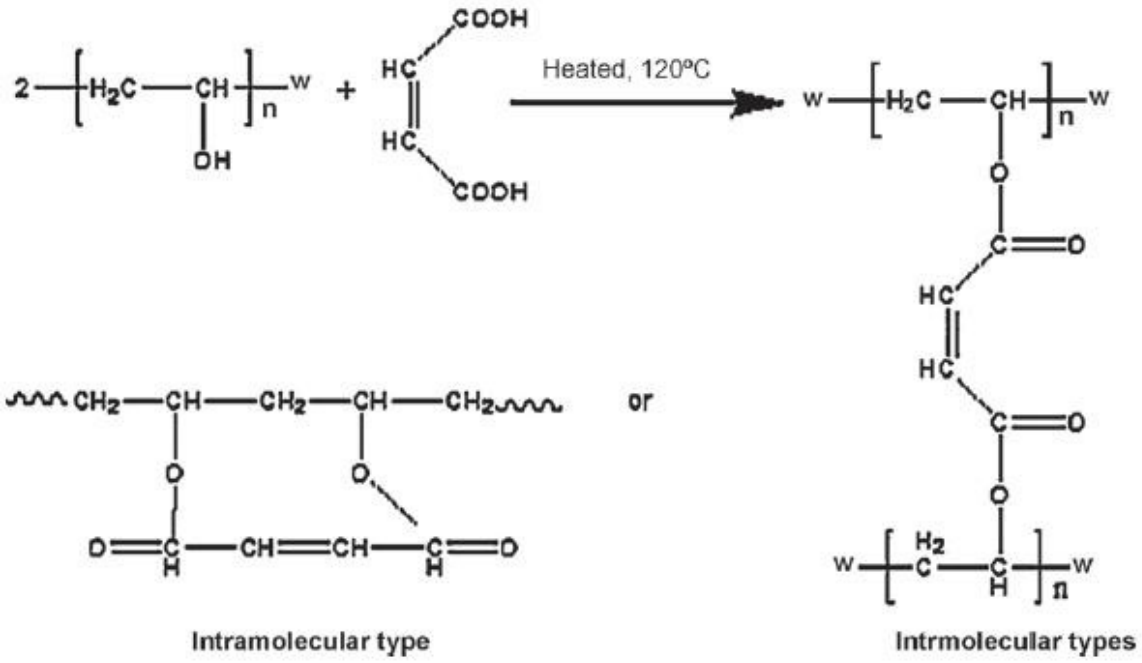

Figura 2.6. Representação do produto da reação entre PVA e ácido maleico, ilustrando a capacidade deste ácido em formar *crosslinking* entre cadeias do polímero. ***(Fonte: Riyajan, Chaiponban e Tanbumrung, 2009)***

Este efeito provocado pelo ácido maleico ocasiona a formação de uma estrutura coesa, e no caso das fibras de triacetato de celulose, proporciona melhor integridade estrutural à rede de fibras.

2.4. SÍNTESE DE MEMBRANAS POR *ELECTROSPINNING*

Para a preparação de membranas sintéticas, diversos tipos de materiais podem ser empregados, tais como materiais inorgânicos como cerâmicos, vidros e metais; ou materiais orgânicos como polímeros diversos. O uso de cada tipo de material está relacionado com a obtenção de um determinado tipo de estrutura e morfologia de membrana adequada para uma separação específica.

As técnicas mais importantes para a preparação de membranas sintéticas são:

- Membranas porosas: inversão de fases, sinterização, estiramento e irradiação;
- Membranas compostas: recobrimento, exposição ao plasma, polimerização interfacial;
- Membranas densas: evaporação do solvente, extrusão, laminação, sopro;
- Membranas inorgânicas: sinterização e processo sol-gel.

Dentre as técnicas de síntese de membranas porosas, a técnica de *electrospinning*, escopo deste trabalho, é uma técnica promissora que vem sendo estudada por inúmeros pesquisadores e com o uso de diversos polímeros. Dentre estas pesquisas destacam-se:

- Homaeigohar, Buhr e Ebert (2010) estudaram a síntese de membranas compostas de nanofibras de polieterssulfona sintetizadas por *electrospinning* para filtração de líquidos. Foi utilizado neste trabalho um suporte de não-tecido de PET para conter as nanofibras e o solvente empregado foi a dimetilformamida. Os testes de retenção mostraram que as membranas são promissoras no uso como pré-filtros para o tratamento de água devido ao tamanho das partículas presentes neste tipo de suspensão.
- Yoon *et al.* (2006) estudou membranas de ultrafiltração de alto fluxo feitas a partir de *electrospinning* de nanofibras de poliacrilonitrila com cobrimento de quitosana. Estas membranas exibiram fluxos na ordem de magnitude de membranas comerciais de nanofiltração, mantendo a mesma eficiência de rejeição de cerca de 99,9% para filtração de águas residuais oleosas. O uso do cobrimento com quitosana, um biopolímero hidrofílico, resistente à água, porém permeável à mesma, foi uma estratégia empregada para a remoção do resíduo de óleo, de modo que a camada inferior de nanofibras teve como objetivo promover suporte ao cobrimento na pressão de trabalho.
- Uyar *et al.* (2010) sintetizaram nanofibras de poli(metil metacrilato) funcionalizadas com ciclodextrina por electrospinning, para tratamento de resíduo de vapores orgânicos. O estudo provou que as membranas sintetizadas têm potencial para serem empregadas como filtros moleculares ou nanofiltros para o tratamento de resíduos de vapores orgânicos (anilina, estireno e tolueno) ou propósitos de filtração de ar.

O termo *electrospinning*, ou fiação eletrostática, é utilizado para descrever uma técnica de síntese de fibras onde é empregada a força eletrostática. A utilização de campo eletrostático, partindo-se de polímero fundido ou de solução polimérica para a produção de fibras foi iniciada experimentalmente e patenteada por Formhals em 1934, segundo Ramakrishna *et al*. (2005), porém o fenômeno foi primeiramente observado em 1897 por

Rayleigh, ou seja, é uma técnica antiga mas cujos maiores avanços vem ocorrendo nos últimos anos.

A técnica vem recebendo atenção de pesquisadores pelo fato de as fibras serem sintetizadas em escala nanométrica (diâmetro variando de alguns nanômetros a micrômetros), além de que com este método simples e eficaz podem ser produzidas fibras maciças ou tubulares, com comprimento bastante longo, diâmetro uniforme e composições diversas. A tensão utilizada para a produção das fibras é elevada, geralmente em torno de 5kV a 30kV.

2.4.1. Descrição do Processo

Nesta técnica simples e eficaz de produção de fibras, alta tensão é aplicada a um fluido polimérico (solução ou fundido), de modo que cargas são induzidas no interior do fluido. Um modo muito comum de disposição do equipamento de *electrospinning* é com o fluido polimérico no interior de uma seringa, e um tubo capilar metálico (agulha) na ponta da seringa, por onde o fluido sai formando uma gotícula, este é o sistema de formação do jato. A seringa é geralmente impulsionada por uma bomba de infusão. O sistema de coleta é composto por um coletor de fibras, localizado em frente à agulha, entre os quais será criada a diferença de potencial. Este coletor pode ser tanto um prato fixo, quanto um cilindro rotatório, e deve estar aterrado. Um dos eletrodos de alta tensão deve estar conectado ao sistema de formação do jato, e o outro ao coletor. Bhardwaj e Kundu (2010) citam que o coletor mais usado é folha de alumínio, mas que muitas vezes, devido à dificuldade de remoção das fibras, utiliza-se também papel ou tecido condutor, tela de arame, entre outros. Além disso, a disposição descrita anteriormente pode ser horizontal ou vertical, como se pode observar na Figura 2.7, juntamente com a apresentação das partes principais do equipamento de *electrospinning*.

A partir do momento em que a solução polimérica é impulsionada pela bomba até a ponta da agulha, formando uma gotícula, esta gota é submetida ao campo elétrico havendo a indução de cargas. Com o aumento do campo elétrico, a gota adquire forma cônica, formando a estrutura denominada de cone de Taylor, que pode ser observada na Figura 2.8. Aumentando-se ainda mais a intensidade do campo elétrico, atinge-se o ponto crítico, em que as forças repulsivas de cargas ultrapassam o valor da tensão superficial da solução. Com isso, um jato carregado é ejetado da ponta do cone de Taylor, em direção à região de menor potencial elétrico, ou seja, o coletor.

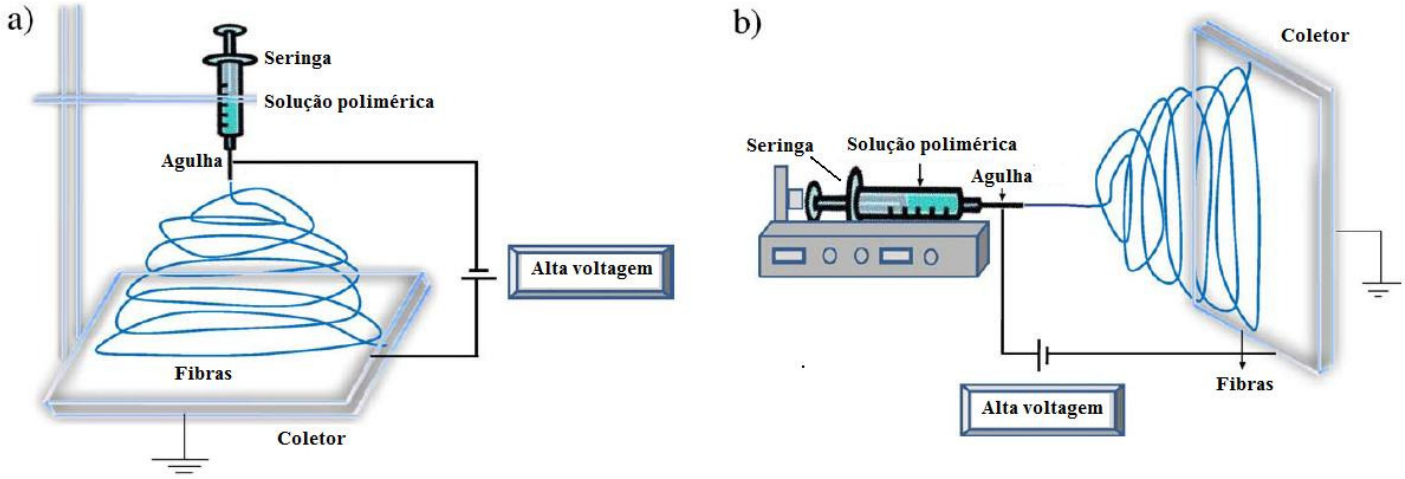

Figura 2.7. Diagrama esquemático do processo de *electrospinning* em suas duas configurações clássicas: a) na vertical, b) na horizontal. *Fonte: adaptado de Bhardwaj e Kundu (2010).*

Enquanto o jato carregado movimenta-se em direção ao coletor, as moléculas poliméricas sofrem estiramento, e o solvente presente na solução evapora parcialmente, formando as fibras pré-secas que se depositam sobre o coletor.

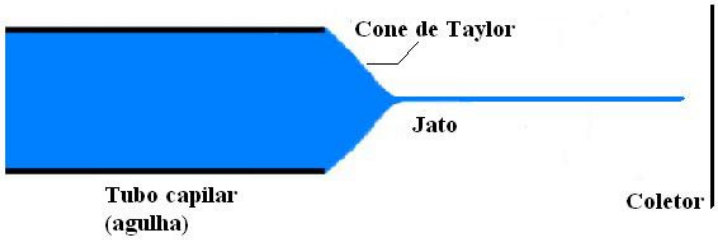

Figura 2.8. Representação da formação do cone de Taylor, seguida da ejeção do jato que formará uma fibra. *Fonte: autor.*

2.4.2. Parâmetros operacionais importantes na síntese de fibras por electrospinning

Existem muitos parâmetros operacionais do processo de *electrospinning* que influenciam na morfologia das fibras, podendo resultar em fibras lisas até fibras com poros em sua superfície. Dentre estes parâmetros destacam-se algumas propriedades da solução polimérica, como viscosidade, tensão superficial e condutividade elétrica, e parâmetros do processamento, como a voltagem aplicada, condições ambientais e distância entre o coletor e a agulha. Estes pontos são discutidos a seguir.

A) Viscosidade. A massa molar do polímero e a concentração de polímero em solução são dois fatores que alteram a viscosidade de uma solução, sendo a relação de ambos direta com a viscosidade. A massa molar representa o comprimento da cadeia polimérica, que

tem efeito na viscosidade da solução, pois o comprimento da cadeira vai determinar a quantidade de entrelaçamentos das cadeias no solvente. Semelhantemente ao que ocorre com o aumento da massa molar, o aumento da concentração leva a um maior entrelaçamento das cadeias na solução, o que é necessário para que seja mantida a continuidade do jato durante o processo de *electrospinning*, gerando fibras uniformes. No caso de uma solução com viscosidade baixa, as gotas formadas na saída da agulha formarão filamentos quebradiços, pois existem poucas moléculas compondo o jato. Porém, aumentando-se a viscosidade, tem-se um aumento no diâmetro das fibras, pois há um aumento no número de moléculas que passam simultaneamente pela agulha, o que gera fibras mais resistentes e uniformes. No caso de viscosidade muito elevada, há dificuldade na ejeção dos jatos de solução, de modo que há um valor de viscosidade ótima para o processamento por *electrospinning*.

B) Tensão superficial. A tensão superficial é uma tendência à contração da superfície de um líquido, com a intenção de reduzir ao máximo a sua área de contato com a outra fase, por exemplo, o ar. No processamento por *electrospinning*, para que haja a formação de uma fibra, as cargas induzidas no interior da solução polimérica devem superar a sua tensão superficial. Durante o movimento do jato em direção ao coletor de fibras, as cadeias poliméricas sofrem estiramento provocado pelo campo elétrico, mas uma elevada tensão superficial tende a opor-se à força do campo, fazendo com que a solução forme gotas no meio do caminho ou grânulos na estrutura das fibras, o que é indesejável. Este fenômeno foi observado por Shumer e Tebel em 1983 e Christanti e Walker em 2001, ambos citados por Ramakrishna *et al.* (2005). Além disso, seguindo o mesmo princípio de oposição ao campo elétrico, soluções com alta tensão superficial criam fibras com maior diâmetro.

C) Condutividade elétrica da solução. Os fatores que determinam a condutividade elétrica de uma solução polimérica são principalmente o tipo de polímero, o solvente utilizado e a presença de sais ionizáveis. Em *electrospinning*, o estiramento do jato que formará uma fibra é dependente da habilidade da solução de carregar cargas, sendo que estas cargas devem superar a tensão superficial da solução. Segundo Bhardwaj e Kundu (2010), quanto maior for a condutividade elétrica de uma solução, maior será a repulsão das suas cargas induzidas, de modo que o estiramento será maior e conseqüentemente o diâmetro das fibras será menor, bem como a tendência à formação de grânulos na estrutura da fibra. Entretanto, soluções com baixa condutividade elétrica resultam em elongação insuficiente do jato pela força elétrica, de modo que podem ser formados aglomerados nas fibras. Hayati *et al.* (1987) citados por Bhardwaj e Kundu (2010), alegam que soluções com alta

condutividade elétrica em campos elétricos muito fortes são extremamente instáveis, o que resulta em larga distribuição de diâmetros das fibras. A presença de ácidos, bases, sais ou dióxido de carbono dissolvido pode aumentar a condutividade da solução, variando o seu comportamento frente ao campo elétrico.

D) Voltagem aplicada. A voltagem, ou tensão aplicada, é um elemento fundamental no processamento por *electrospinning*. Ela induz as cargas necessárias na solução, tornando possível o processo. Diversos pesquisadores (exemplos: Baumgarten em 1971, Reneker e Chun em 1996 e Zhang *et al*. em 2005, citados por Bhardwaj e Kundu em 2010) estudaram o efeito da viscosidade no diâmetro das fibras formadas, e não há um consenso sobre este assunto. Zhang *et al*. (2005) citados por Bhardwaj e Kundu (2010) sugerem que quando se aplica alta voltagem, há maior ejeção de polímero, o que facilita a formação de fibras com maior diâmetro. Outros autores, conforme descrito por Bhardwaj e Kundu (2010), relatam que com o aumento da voltagem (aumento na força do campo elétrico) aumenta a força eletrostática repulsiva no jato, que por fim favorece a redução do diâmetro das fibras. Na maioria dos casos, alta voltagem causa maior estiramento do jato, juntamente com evaporação mais rápida do solvente ao longo do caminho até o coletor, o que leva ao menor diâmetro das fibras. Além disso, em altas voltagens há maior chance de formação de aglomerados nas fibras, segundo Buchko *et al*. (1999) citados por Bhardwaj e Kundu (2010). É certo que a variação da voltagem influencia no diâmetro das fibras, mas o grau de significância varia com a concentração da solução polimérica e a distância até o coletor.

E) Distância agulha-coletor. A distância até o coletor de fibras é outro fator examinado como sendo um meio de controle do diâmetro e morfologia das fibras. Lee *et al*. (2004) citados por Bhardwaj e Kundu (2010) afirmam que é necessária uma distância mínima entre a ponta da agulha e o coletor, de modo a dar tempo suficiente às fibras para secarem antes de atingir o coletor, caso contrário, com uma distância muito curta ou muito longa, observa-se a formação de aglomerados na estrutura das fibras.

F) Condições ambientais. Umidade e temperatura são duas condições que também podem afetar o processamento por *electrospinning*. Considerando que variações na temperatura de soluções poliméricas afetam a viscosidade destas soluções (com relação inversa), pode-se afirmar que os efeitos causados pelo aumento da temperatura são semelhantes aos da diminuição da viscosidade, ou seja, diminuição no diâmetro das fibras. Mit-Uppatham *et al*. (2004) citados por Bhardwaj e Kundu (2010) investigaram o efeito da temperatura em *electrospinning*, fazendo variações de 25ºC a 60ºC, chegando às conclusões

mencionadas. Já no caso de variações na umidade do ambiente, estudos como o de Casper *et al.*(2004) mostram que o aumento da umidade leva a formação de pequenos poros circulares na superfície das fibras, que deixam de ser uniformes. Com umidade muito baixa, um solvente volátil irá evaporar muito rapidamente, podendo ocasionar problemas como o entupimento da ponta da agulha, o que cessa o fenômeno de formação de novas fibras.

Quando se começa a trabalhar com um novo sistema de *electrospinning* (polímero, solvente e parâmetros do processo), é primordial um período inicial nos estudos para o estabelecimento dos parâmetros operacionais e observação do comportamento das fibras produzidas frente a estes parâmetros. Tendo-se conhecimento das características de fibras desejadas (diâmetro, fibras lisas ou porosas, etc) e tendo-se estabelecido o par polímero e solvente a ser empregado, devem ser feitas experiências iniciais de variação dos parâmetros como concentração da solução polimérica (que afeta fortemente a viscosidade), voltagem e distância entre agulha e coletor, por exemplo, que são parâmetros fáceis de serem modificados experimentalmente. Com isso, se passa a conhecer melhor a resposta de uma determinada solução polimérica à variação dos parâmetros, e se pode então empregar estas variações em função da obtenção da estrutura de fibras desejada. Cada sistema de *electrospinning* é único, sendo, portanto, importante o estudo prévio para se chegar aos objetivos desejados.

2.4.3. Aplicação de fibras sintetizadas por electrospinning como membranas de filtração

Diversas vantagens são obtidas com fibras sintetizadas através da técnica de *electrospinning*, como alta razão superfície/volume, porosidade muito elevada, facilidade de alteração na morfologia das fibras a partir de simples modificações nos parâmetros do processo e grande versatilidade do processo, por ser possível o uso de uma vasta gama de polímeros. Devido a estas vantagens, estas nanofibras podem ser empregadas em aplicações das mais diversas, tais como as citadas por Bhardwaj e Kundu (2010): aplicações biomédicas, módulos de engenharia de tecidos, cicatrização de feridas, dosagem controlada de medicamentos, filtração, imobilização de enzimas, biotecnologia, engenharia ambiental, armazenamento de energia, entre diversas outras aplicações que ainda estão sendo estudadas. Aqui, será mais detalhada a aplicação de nanofibras em filtração, o escopo deste trabalho.

Um filtro ou membrana porosa deve ter tamanho de poros adequado à escala de tamanhos das partículas ou gotículas que serão capturadas. É por isso que membranas feitas com *electrospinning* são vantajosas, devido ao minúsculo diâmetro das suas fibras, alta razão

entre área superficial e volume e alta coesão superficial das fibras, de modo que partículas sub-micrométricas possam ser capturadas.

Nanofibras poliméricas vêm sendo utilizadas como filtros de ar há mais de uma década, para filtrar partículas sólidas (vírus, poeira) ou partículas líquidas (vapor de água ou solventes químicos), de modo que as propriedades das fibras produzidas por *electrospinning* são passíveis de serem empregadas nesta aplicação, por exemplo. Kattamuri *et al.* (2005) e Ramakrishna *et al*. (2006) citados por Bhardwaj e Kundu (2010) sintetizaram com sucesso membranas de alto desempenho para filtração de ar por *electrospinning*, com rejeições de aproximadamente 100% de partículas na faixa de 1µm e 5µm. Há também exemplos de aplicações de membranas adsortivas para a purificação de macro-biomoléculas, como DNA e proteínas (Endres *et al*. em 2003, Haber *et al*. em 2004 e Yang *et al*. em 1999, citados por Bhardwaj e Kundu em 2010).

Seguindo na mesma linha dos filtros porosos, as membranas de afinidade são um tipo muito particular de filtro que pode ser sintetizado por *electrospinning*. Conforme destacam Bhardwaj e Kundu (2010), estas membranas capturam seletivamente moléculas-alvo imobilizando um ligante na superfície da membrana. É um avanço tecnológico tanto em cromatografia líquida de leito fixo, como em filtração por membranas, combinando a alta seletividade das resinas de cromatografia com as baixas quedas de pressão associadas com a filtração por membranas (Klein, 2000, citado por Bhardwaj e Kundu em 2010). Para a preparação de tal membrana, a sua superfície deve ser previamente funcionalizada com ligantes, sendo que na maioria dos casos as moléculas de ligante devem ser covalentemente anexadas à membrana para evitar vazamento dos ligantes. Exemplificando, estas membranas podem servir como forma alternativa de remoção de moléculas orgânicas de águas residuais, como no trabalho de Kaur *et al.* de 2006, citados por Bhardwaj e Kundu (2010), em que a β-ciclodextrina foi introduzida em uma membrana de nanofibras de poli(metil metacrilato). Sendo a β-ciclodextrina um oligossacarídeo cíclico com interior hidrofóbico e exterior hidrofílico, ela captura as moléculas orgânicas hidrofóbicas da água.

CAPÍTULO 3
METODOLOGIA

Nesta etapa do trabalho serão apresentados os procedimentos experimentais empregados para a síntese das membranas, bem como materiais empregados e técnicas de caracterização.

3.1. SOLUÇÃO POLIMÉRICA PRECURSORA

A solução polimérica foi preparada com o polímero triacetato de celulose (Sigma-Aldrich) granulado. O polímero foi dissolvido em quantidade suficiente do solvente clorofórmio PA (Merck) para que atingisse a viscosidade adequada (em torno de 0,2 Pa.s, de acordo com testes anteriores) ao processamento posterior, permanecendo em agitação constante por aproximadamente 2h. Após a obtenção de uma solução límpida e homogênea, adicionou-se ainda o solvente dimetilformamida (DMF, Sigma-Aldrich).

Para a síntese de algumas membranas, trabalhou-se com os aditivos ácido maleico (Vetec) e polivinilpirrolidona (1.300.000 g/gmol e 111.000 g/gmol de massa molar, marcas Vetec e Sigma-Aldrich, respectivamente), com o objetivo de se obter melhorias no desempenho. A partir desse momento, o PVP de massa molar mais baixa será chamado de PVPB, e o PVP de massa molar mais alta, será chamado de PVPA. Nos casos das membranas com aditivos, os mesmos foram inseridos na solução após sua completa dissolução e adição de DMF, permanecendo sob agitação até a dissolução estar visualmente completa (aproximadamente 15 minutos).

A Tabela 3.1 apresenta as porcentagens de cada componente nas diversas membranas.

Tabela 3.1. Composição das diversas soluções precursoras: porcentual de polímero, relação volumétrica entre solventes e aditivos.

Nome	TAC	$V_{clorofórmio}/V_{DMF}$	Ác. Maleico	PVPB	PVPA
Sem aditivo	4,6%	4,0	-	-	-
AM-1	4,0%	4,0	2,0%	-	-
AM-2	4,5%	2,0	2,5%	-	-
AM-3	4,0%	4,0	3,0%	-	-
PVPA-1	4,0%	4,0	-	-	2,0%
PVPA-2	4,0%	2,0	-	-	0,23%
PVPB	4,0%	3,0	-	0,6%	-
AM-PVPA-1	3,3%	3,4	1,4%	-	0,47%
AM-PVPA-2	4,2%	2,6	2,0%	-	0,50%
AM-PVPB-1	4,0%	2,3	1,7%	0,6%	-
AM-PVPB-2	4,5%	2,0	1,5%	0,64%	-

3.2. SÍNTESE DAS MEMBRANAS NO APARATO DE *ELECTROSPINNING*

A síntese de fibras foi realizada no equipamento de *electrospinning* do Laboratório de Materiais Cerâmicos (LACER - UFRGS). A solução polimérica previamente preparada foi inserida em uma seringa de 5 mL, com um tubo de vidro de aproximadamente 0,5 cm de diâmetro acoplado à saída da seringa, e uma agulha metálica com diâmetro de 0,90 mm acoplada à ponta do tubo de vidro, resultando no dispositivo apresentado no esquema da Figura 3.1. O objetivo do uso deste dispositivo com o tubo de vidro foi o estabelecimento da distância entre a agulha e o coletor de fibras ideal e fixa para todos os experimentos.

Figura 3.1. Seringa contendo solução polimérica acoplada ao tubo de vidro e à agulha metálica. *Fonte: autor.*

A seringa foi então devidamente posicionada em uma bomba de infusão (Samtronic, modelo 670), estando a ponta da agulha direcionada perpendicularmente ao eixo do cilindro rotatório metálico coletor das fibras. Ao cilindro metálico, conectou-se o eletrodo terra da fonte de alta tensão, e à agulha metálica, conectou-se o outro eletrodo, de modo que entre a agulha e o cilindro metálico coletor estabeleça-se o campo elétrico, a força motriz do processo. Na Figura 3.2 tem-se o diagrama esquemático do equipamento de *electrospinning*, e na Tabela 3.2 tem-se um resumo das condições operacionais empregadas para a síntese das fibras no equipamento de *electrospinning*. As condições foram definidas após testes anteriores.

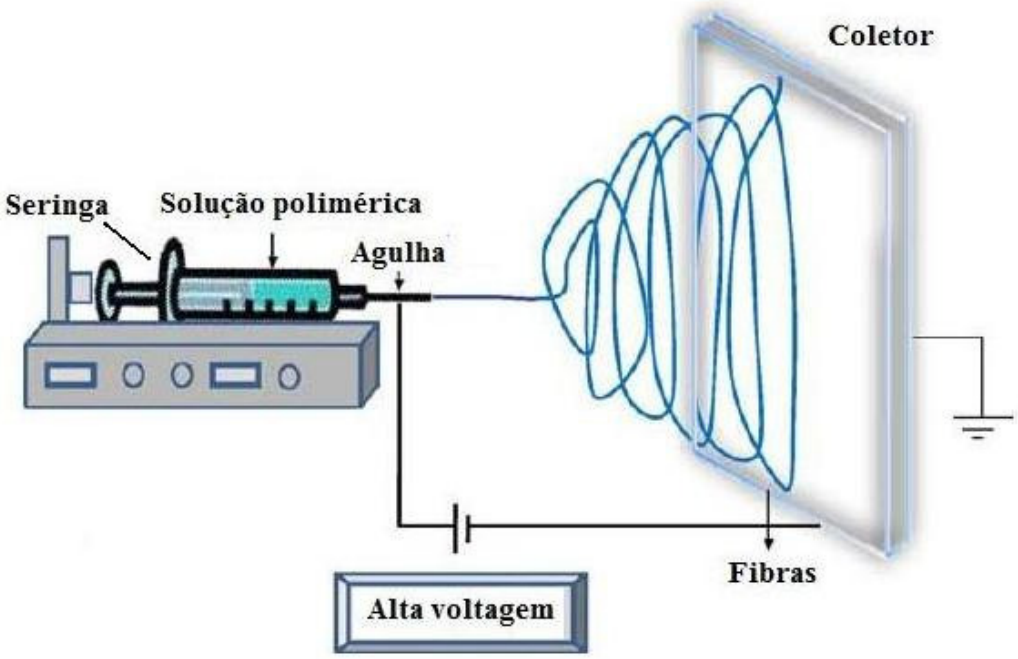

Figura 3.2. Diagrama esquemático do equipamento de *electrospinning* utilizado no LACER. *Fonte: adaptado de Bhardwaj e Kundu (2010).*

Tabela 3.2. Condições de processamento por *electrospinning*.

Concentração de TAC	~ 4%
Voltagem aplicada	15 kV
Taxa de alimentação	1 mL/h
Distância entre agulha e coletor	10 cm
Tempo de coleta	3 a 8h
Diâmetro interno da agulha	0,90 mm

As membranas foram sintetizadas sobre um suporte poroso, com o objetivo de promover resistência mecânica, mas sem interferência nos testes de filtração, ou seja, a capacidade de filtração do suporte é ínfima comparada com a da membrana em si. Para tal, sobre o cilindro coletor de fibras foi presa uma folha de alumínio (somente para facilitar a remoção da membrana no fim do processo, e para melhorar a condução da corrente elétrica) sobre a qual foi grudado o suporte das membranas. Fizeram-se testes com três suportes distintos: suporte de não-tecido de polipropileno (PP), suporte de polissulfona, suporte de papel filtro. Na Figura 3.3 está esquematizada a estrutura global da membrana composta, com o suporte poroso sob a camada de topo (fibras).

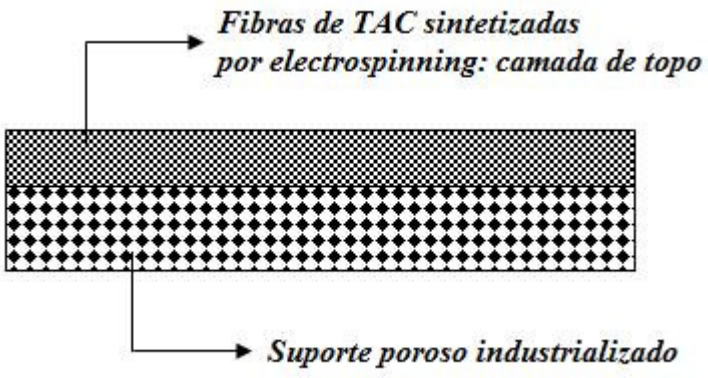

Figura 3.3. Esquema do corte transversal da estrutura das membranas compostas produzidas. *Fonte: autor.*

O processo de síntese é contínuo, e o tempo de operação determina a quantidade de fibras depositadas e a espessura da rede de fibras. Para a elaboração desde trabalho, a síntese das fibras variou entre 3h e 8h, e após, as membranas permaneceram em estufa por no mínimo 24h, para remoção do solvente residual.

3.3. CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS

3.3.1. Permeabilidade

As membranas sintetizadas e secas em estufa foram testadas em aparato de filtração quanto à permeabilidade à água no Laboratório de Separação por Membranas (LASEM - UFRGS). Um esquema do aparato de filtração é apresentado na Figura 3.4. A membrana é cortada no formato e tamanho comportado pelo módulo, um retângulo de 6x12 cm (área de membrana de 0,0072 m^2). Todos os testes foram feitos com o reservatório de água/solução de alimentação a 30ºC através da passagem de água aquecida no interior da

camisa do reservatório. O módulo é então fechado, e a abertura da passagem de água é feita, na configuração de escoamento tangencial à superfície da membrana. Nos testes realizados sob pressão, liga-se a bomba de engrenagens (General Motors, 1/3HP, modelo 5KAH32GN5588X) e ajusta-se a pressão através da abertura e fechamento da válvula que controla a passagem da corrente de rejeito ou concentrado. As válvulas não estão representadas no esquema.

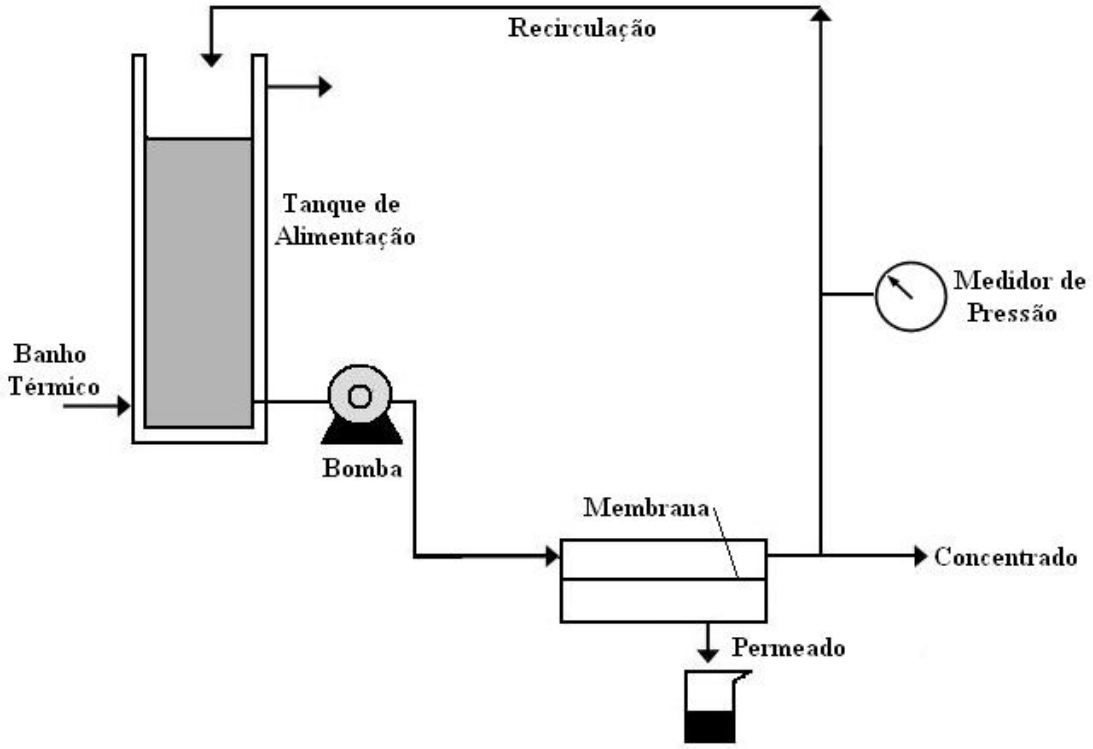

Figura 3.4. Diagrama esquemático do sistema de filtração utilizado no LASEM.

Nos testes de permeabilidade hidráulica, mediu-se o fluxo de água através da membrana. Primeiramente, foi feita a compactação da membrana, necessária para que a estrutura da membrana não se modifique com a pressão sobre ela aplicada ao longo da operação. Ressalta-se que não são todas as membranas que necessitam de compactação, mas durante os testes de permeabilidade observou-se que algumas membranas sintetizadas neste trabalho apresentavam tendência a compactar. Desta forma, fez-se passar água na maior pressão de trabalho da membrana, estipulada em 2,5 bar. A cada 15 minutos, realizaram-se medidas do fluxo, até o momento em que este não apresentasse alteração em duas medidas consecutivas. Nesse momento considera-se que a membrana compactou. Depois, fizeram-se medidas de fluxo de água com variação da pressão na saída do módulo, diminuindo-se a pressão a partir do valor de 2,5 bar utilizado para a compactação. Estas medidas foram feitas

em 2,5; 2; 1,5 e 1 bar. As permeabilidades foram calculadas considerando-se que a permeabilidade de uma membrana porosa corresponde ao coeficiente angular da reta fluxo *versus* diferença de pressão.

3.3.2. Retenção

Nos testes de retenção, realizados no mesmo módulo de filtração citado no item anterior, fizeram-se coletas de amostras do permeado e concentrado, após passagem de solução de alimentação na pressão de 1 bar, mantida constante. Ressalta-se que os testes de retenção foram feitos com a membrana já compactada. Realizaram-se testes com duas soluções de alimentação distintas, sendo cada uma com um tamanho de molécula diferente. As alimentações utilizadas foram: solução aquosa com concentração de 1 g/L de dextrana-500 (massa molar 500.000 g/gmol) e solução aquosa também com concentração de 1 g/L de polietilenoglicol-35000 (PEG, massa molar 35.000 g/gmol). A Figura 3.5 esquematiza a realização dos testes de retenção.

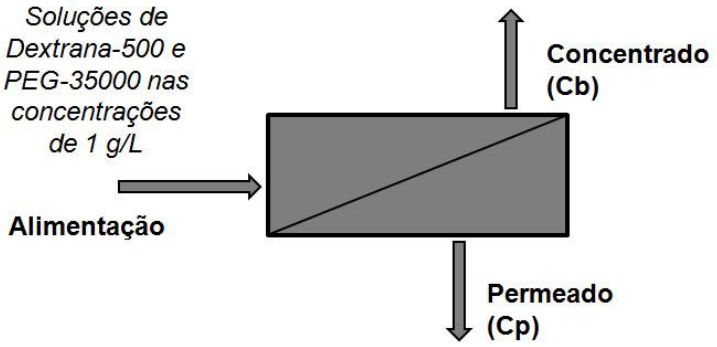

Figura 3.5. Esquema dos testes de retenção. A linha diagonal no interior do módulo representa a membrana. *Cp* e *Cb* são obtidos através de análises de concentração.

As amostras coletadas de permeado e concentrado foram analisadas por DQO (demanda química de oxigênio) segundo o método padrão de análise (*Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 1998*), com medidas espectrofotométricas no comprimento de onda de 420 nm. Através desta técnica, mede-se a quantidade de matéria orgânica suscetível de ser oxidada por meios químicos. No caso das coletas de concentrado e permeado, os únicos solutos presentes são somente dextrana ou PEG, moléculas orgânicas passíveis de terem suas concentrações medidas através da técnica de DQO. Com isso, calcula-se a retenção da membrana através da Equação 3.1. Nesta equação, *R* representa a

retenção da membrana, *Cp* a concentração do permeado, e *Cb* a concentração da corrente de rejeito ou concentrado.

$$R = 1 - \frac{Cp}{Cb}$$ **Equação 3.1**

3.3.3. Microscopia Eletrônica de Varredura das membranas

As membranas sintetizadas foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV, equipamento Jeol JSM 6060) antes de seu uso no módulo de filtração, de modo a observar a estrutura fibrosa e diâmetro das fibras. Os diâmetros de fibra foram calculados com o auxílio do software computacional *Image Tool.*

Após o uso das membranas no aparato de filtração para os testes de permeabilidade e retenção, estas foram removidas do módulo, expostas ao ar ambiente para secagem e, então, analisadas novamente por MEV (equipamento Hitachi TM 3000). Com isso foi possível observar a existência de defeitos na estrutura fibrosa provocados pelo atrito das fibras com a corrente de água alimentada durante as filtrações.

Os testes em MEV foram realizados a 10 kV, e analisadas nos aumentos de 1000 e 5000 vezes, exceto nas imagens das membranas já usadas, em que as ampliações foram de 50 e 100 vezes. As membranas foram coladas nos *stubs* dos microscópios com fita dupla face de carbono.

CAPÍTULO 4
RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão expostos e discutidos os resultados obtidos com a síntese das membranas de triacetato de celulose através de *electrospinning*, bem como com os testes de caracterização das membranas.

4.1. MEMBRANAS SINTETIZADAS

As composições das soluções precursoras foram apresentadas na Tabela 3.1. Estas soluções foram processadas no aparato de *electrosppinning* durante 3 a 8h de síntese das fibras. Nem todas as composições apresentadas na Tabela 3.1 foram passíveis de ser processadas por *electrospinning*. Exemplos são as composições *PVPA-1* e *AM-PVPA-2,* cuja solução polimérica precursora ficou turva, um empecilho básico ao uso nesta técnica de síntese, já que a solução deve ser translúcida para que a formação do jato carregado eletricamente aconteça corretamente.

Outras membranas, como *AM-2*, *AM-3* e *AM-PVPB-2,* tiveram bom desempenho em termos de síntese das fibras no equipamento, porém o modo como as fibras se depositaram sobre o suporte não foi adequado para sua utilização como membrana. Isto porque o depósito das fibras não ocorreu espalhado em toda a área do suporte, e sim concentrado em uma pequena região central do coletor de fibras, impossibilitando o seu uso. Acredita-se que este comportamento seja devido à presença do aditivo ácido maleico em maior concentração, que pode ter variado a condutividade elétrica da solução e promovido este comportamento no momento da formação das fibras. Observa-se que a membrana *AM-1* não sofreu este fenômeno.

Em várias tentativas de síntese, as fibras não se depositaram uniformemente sobre o suporte, ocasionando vazios muitas vezes visíveis a olho nu como, por exemplo, na composição *AM-PVPB-1*. Porém, este comportamento não foi uma regra para esta composição, pois se fazendo tentativas de síntese em dias diferentes, o depósito das fibras não foi igual. Acredita-se que isso ocorreu devido à umidade do ar, e também devido à presença de alguma impureza ou carga residual em partes da superfície do suporte, impedindo a

aderência das fibras nestas regiões. De qualquer maneira, o uso destas amostras com falhas foi descartado.

Outro fator indesejável em algumas fibras sintetizadas foi o fato das mesmas terem sido depositadas muito "soltas" sobre o suporte e sem aderência entre as fibras adjacentes, formando uma estrutura semelhante a uma "teia de aranha". Este tipo de estrutura desfavorece o uso como membrana, pois há dificuldade no manuseio que pode causar danos e falhas na estrutura da membrana. Este comportamento pode ser atribuído à alta porcentagem do solvente altamente volátil (clorofórmio) na solução precursora, que possibilitou que as fibras atingissem o coletor de fibras com baixa proporção de solvente residual em sua estrutura. A adição do solvente DMF juntamente às soluções teve o objetivo de diminuir este efeito, e evitar o entupimento da agulha ao longo da operação, o que estava sendo frequente com as soluções preparadas utilizando clorofórmio como único solvente. Diminuindo-se a razão entre os volumes de clorofórmio e DMF adicionados em cada solução (conforme registrado na Tabela 3.1), tem-se um aumento na quantidade de DMF, que por ser menos volátil do que o clorofórmio, promove uma diminuição global da volatilidade da solução, melhorando o desempenho da síntese. Muitas tentativas de diminuição da razão $V_{clorofórmio}/V_{DMF}$ não foram bem sucedidas, pois as reduções foram muito drásticas (razão de cerca de 2) e prejudicaram a síntese das fibras. A amostra AM-PVPA-1 foi sintetizada com razão de 3,4 com sucesso, bem como a PVPB cuja razão foi de 3.

Excluindo-se as membranas que apresentaram os inconvenientes descritos, a Tabela 4.1 apresenta as membranas sintetizadas com sucesso, uniformemente sobre o suporte, e relativamente bem aderidas (ao suporte e entre si).

Tabela 4.1. Composições das soluções precursoras que originaram membranas adequadas aos testes posteriores: percentual de polímero, relação volumétrica entre solventes e aditivos.

Nome	TAC	Vclorofórmio/VDMF	Ác. Maleico	PVPB	PVPA
Sem Aditivo	4,6%	4,0	-	-	-
AM-1	4,0%	4,0	2,0%	-	-
PVPA-2	4,0%	2,0	-	-	0,23%
PVPB	4,0%	3,0	-	0,6%	-
AM-PVPA-1	3,3%	3,4	1,4%	-	0,47%
AM-PVPB-1	4,0%	2,3	1,7%	0,6%	-

4.2. CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS

4.2.1. Permeabilidade

Um requisito para o teste de membranas em geral é que a membrana esteja compactada, caso apresente tendência à compactação. No caso das membranas sintetizadas neste trabalho, existiu esta tendência. A Figura 4.1 apresenta o diagrama de compactação das membranas PVPB e AM-PVPA-1, realizados da maneira exposta no item 3.3.1.

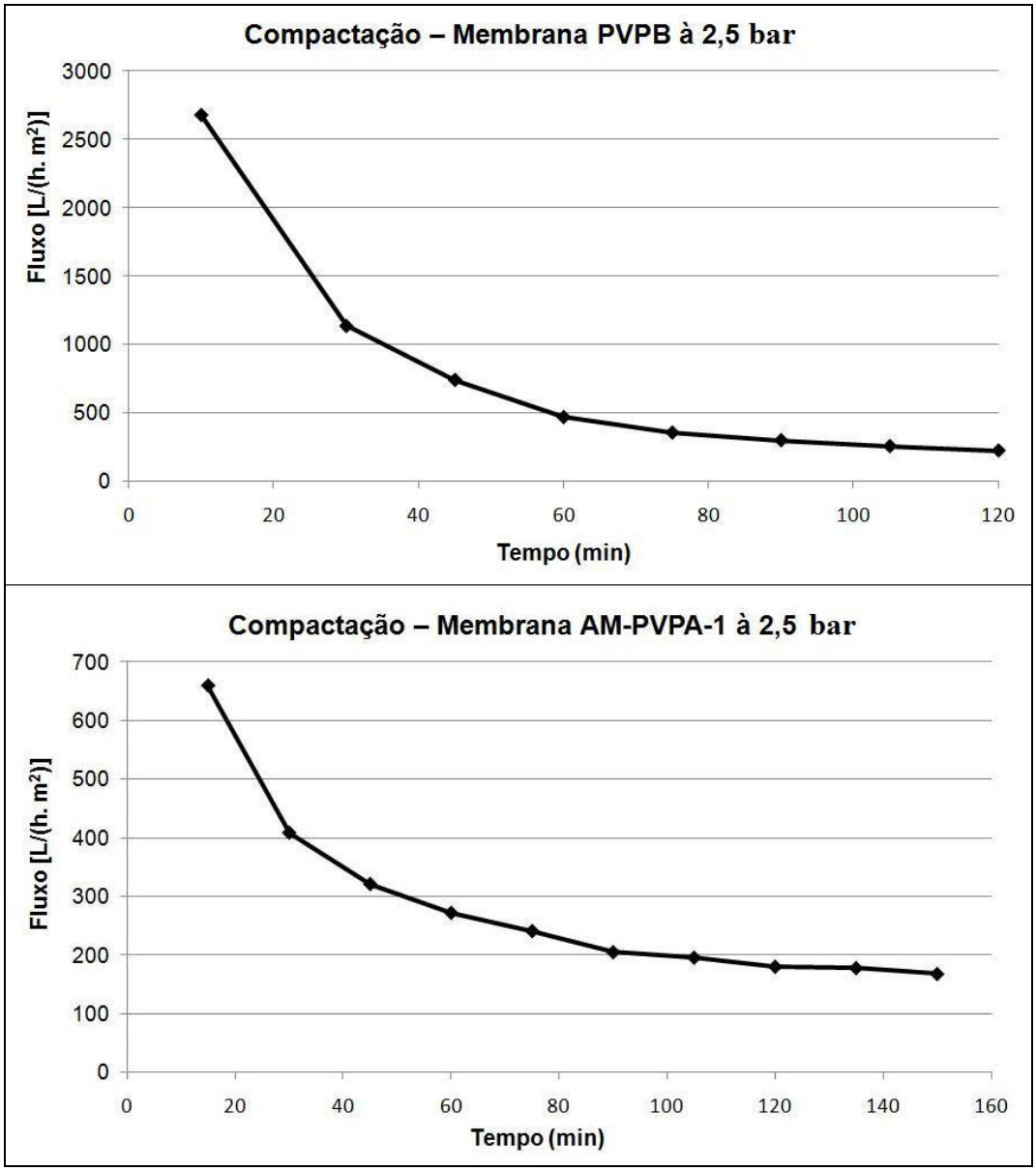

Figura 4.1. Curvas de compactação das membranas PVPB (acima) e AM-PVPA-1 (abaixo), realizadas sob pressão constante de 2,5 bar, com passagem de água pura.

Após a compactação das membranas, realizaram-se os testes de medida de fluxo de água em pressões variadas, decrescendo-se o valor da pressão, partindo-se do valor de 2,5 bar empregado para a compactação. Estas medidas tiveram o propósito do cálculo da permeabilidade das membranas. Os valores de fluxo de água versos pressão na saída da membrana estão apresentados na Figura 4.2 para as membranas *PVPB* e *AM-PVPA-1*, que são as membranas em que foi possível a realização dos testes, sem que ocorressem os danos à membrana que serão posteriormente explicados.

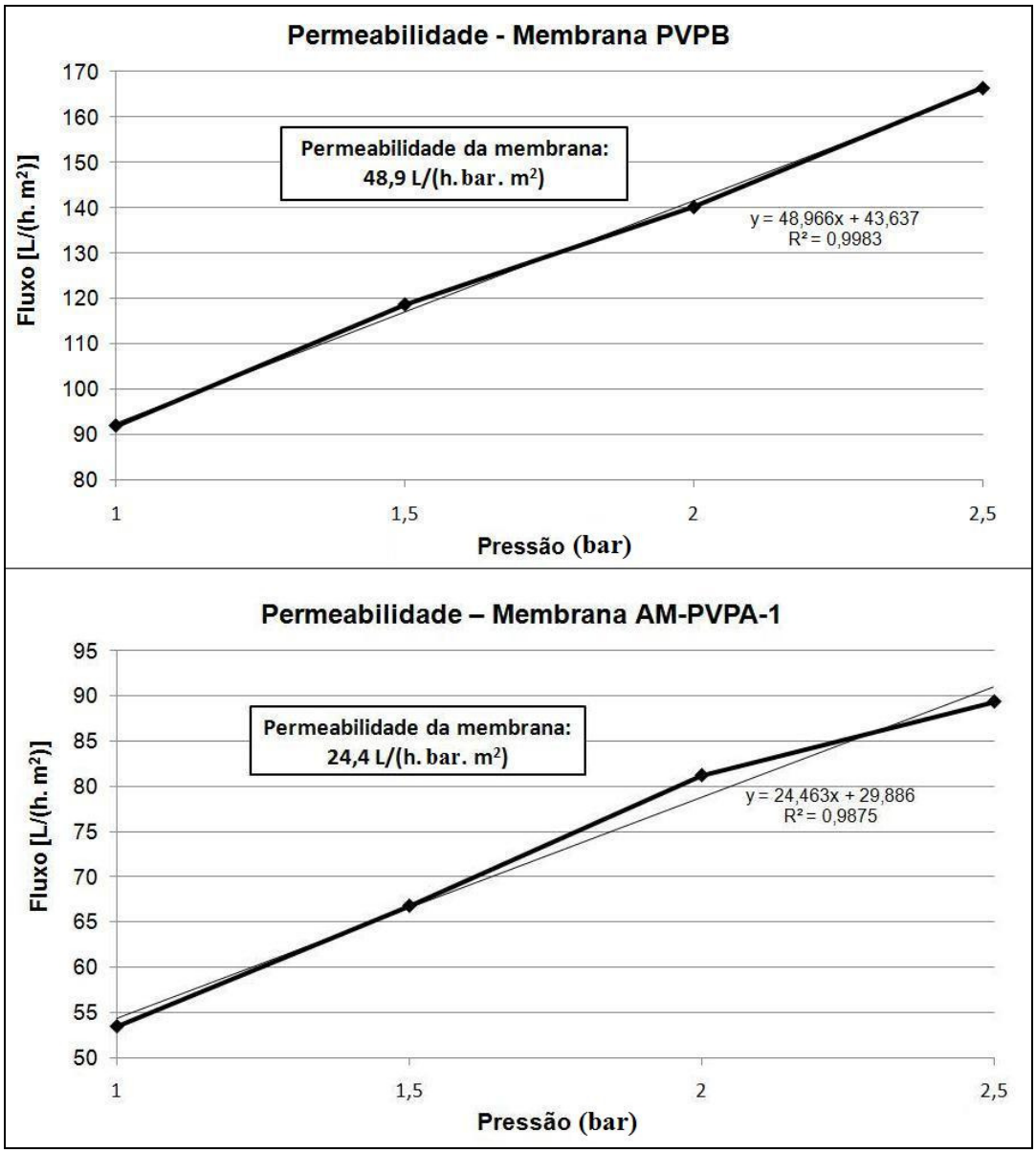

Figura 4.2. Gráficos de fluxo versus pressão na saída da membrana, com os quais foi possível o cálculo da permeabilidade das membranas *PVPB* (acima) e *AM-PVPA-1* (abaixo).

Os valores de permeabilidade obtidos foram de 48,9 e 24,4 $L.h^{-1}.atm^{-1}.m^{-2}$ para as membranas *PVPB* e *AM-PVPA-1*, respectivamente. Estes valores são da mesma ordem de grandeza de membranas de ultrafiltração já estudadas: Homaeigohar, Buhr e Ebert (2010) sintetizaram membranas de polieterssulfona por *electrospinning* obtendo fluxos de água em torno de 60 $L.h^{-1}.m^{-2}$, típicos de membranas de ultrafiltração.

4.2.2. Retenção

Após as coletas de permeado e concentrado resultantes da passagem das soluções de alimentação de dextrana-500.000 e PEG-35.000 pelo módulo de filtração (cada solução individualmente), realizaram-se análises de DQO para se determinar as concentrações destes componentes em cada amostra coletada. Os resultados obtidos não foram conclusivos, pois apresentaram diferenças muito grandes entre repetições.

A técnica de DQO é uma técnica com muitos erros implícitos, além disso, uma causa importante de erros foi a diluição das amostras: foram necessárias diluições de 20 a 30 vezes, o que requer que se tomem quantidades extremamente pequenas da amostra original. Isto implica em erros grandes, mesmo que as análises tenham sido feitas em duplicata.

No momento da realização deste trabalho, não foi possível a realização dos testes de determinação das concentrações das coletas de permeado e concentrado através de outras técnicas.

4.2.3. Microscopias eletrônicas de varredura das membranas antes do uso

Nas Figuras 4.3 a 4.6 encontram-se as imagens de MEV das membranas sintetizadas, em magnitudes de 1000 e 5000 vezes, para melhor visualização. A análise destas imagens, fazendo-se comparações entre a amostra *Sem Aditivo* e as demais amostras com presença de aditivos, permite chegar a algumas conclusões a respeito da conexão entre estrutura versus desempenho das membranas.

Na Figura 4.3 têm-se as imagens da membrana *Sem Aditivo*. Percebe-se pela imagem à esquerda que a estrutura geral da membrana é uniforme, sem presença de aglomerados, com um diâmetro médio de fibras igual a 0,45 µm (medido com o software *Image Tool*). Pela imagem à direita percebe-se ainda que as fibras apresentam uma distribuição de tamanhos estreita quando comparada com as demais amostras (Figuras 4.4-4.6).

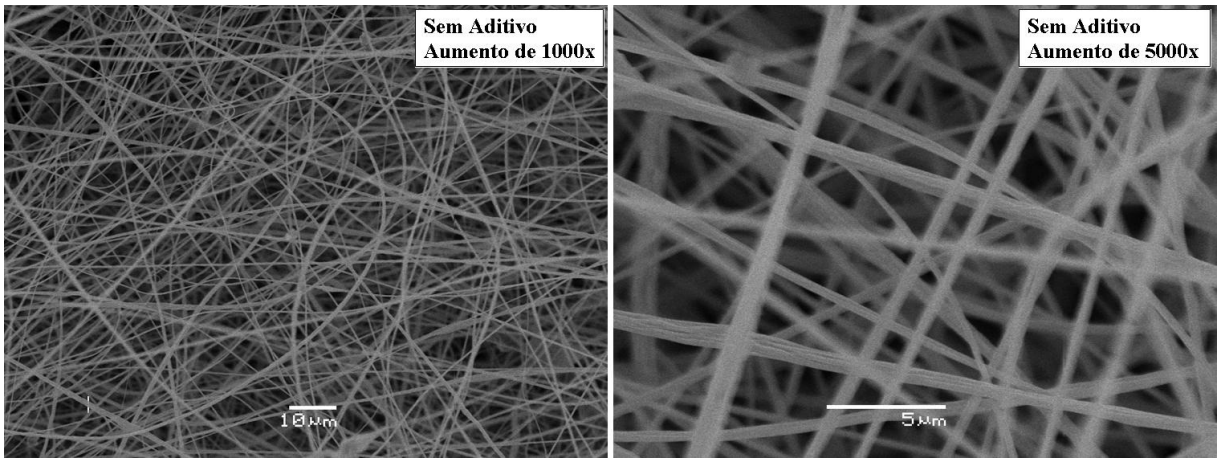

Figura 4.3. Fotomicrografias de MEV da membrana Sem Aditivo, nos aumentos de 1000 e 5000 vezes, à esquerda e à direita, respectivamente.

Pela análise da Figura 4.4, da membrana com o aditivo ácido maleico, observa-se que esta apresenta uma distribuição larga de tamanhos de fibras, que vai desde fibras com diâmetros muito pequenos, de aproximadamente 0,12 µm, até fibras mais grossas com diâmetros aproximados de 0,50 µm. Com isso, o diâmetro médio das fibras é menor do que o diâmetro médio da membrana Sem Aditivo.

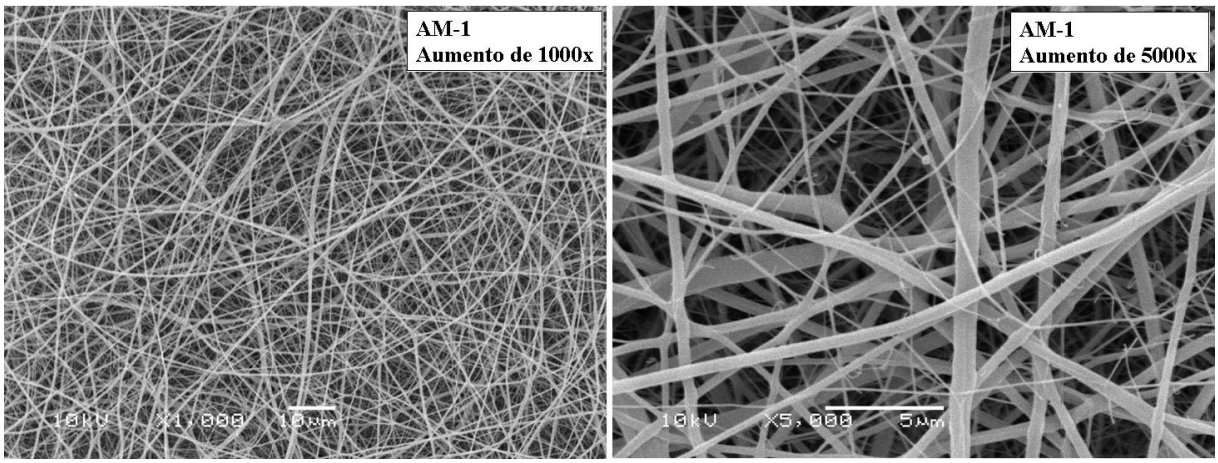

Figura 4.4. Fotomicrografias de MEV das membranas cujo aditivo é ácido maleico, com aumentos de 1000 e 5000 vezes.

Visualizando-se a Figura 4.5, com uma comparação entre as membranas cujo aditivo é PVP de alta massa molar (acima) e PVP de baixa massa molar (abaixo), ambos com aumentos de 1000 e 5000 vezes, nota-se pelas imagens à esquerda a presença de aglomerados entre as fibras, que destoam da aparência das fibras que se teve com as membranas *Sem Aditivo* e *AM-1*. Estes aglomerados surgem no momento da síntese das fibras em *electrospinning*. Como explicado no item 2.4.2, eles podem advir de diversos fatores,

inclusive da formulação da solução polimérica empregada. Sendo que neste trabalho o objetivo do uso das fibras é como membranas de filtração, considera-se que estes pequenos aglomerados podem servir como pontos de reticulação entre as fibras, melhorando a integridade estrutural da membrana como um todo. Esta pode ser uma possível explicação para o fato de que a membrana *PVPB* foi uma das membranas em que se obteve sucesso nos testes de permeabilidade.

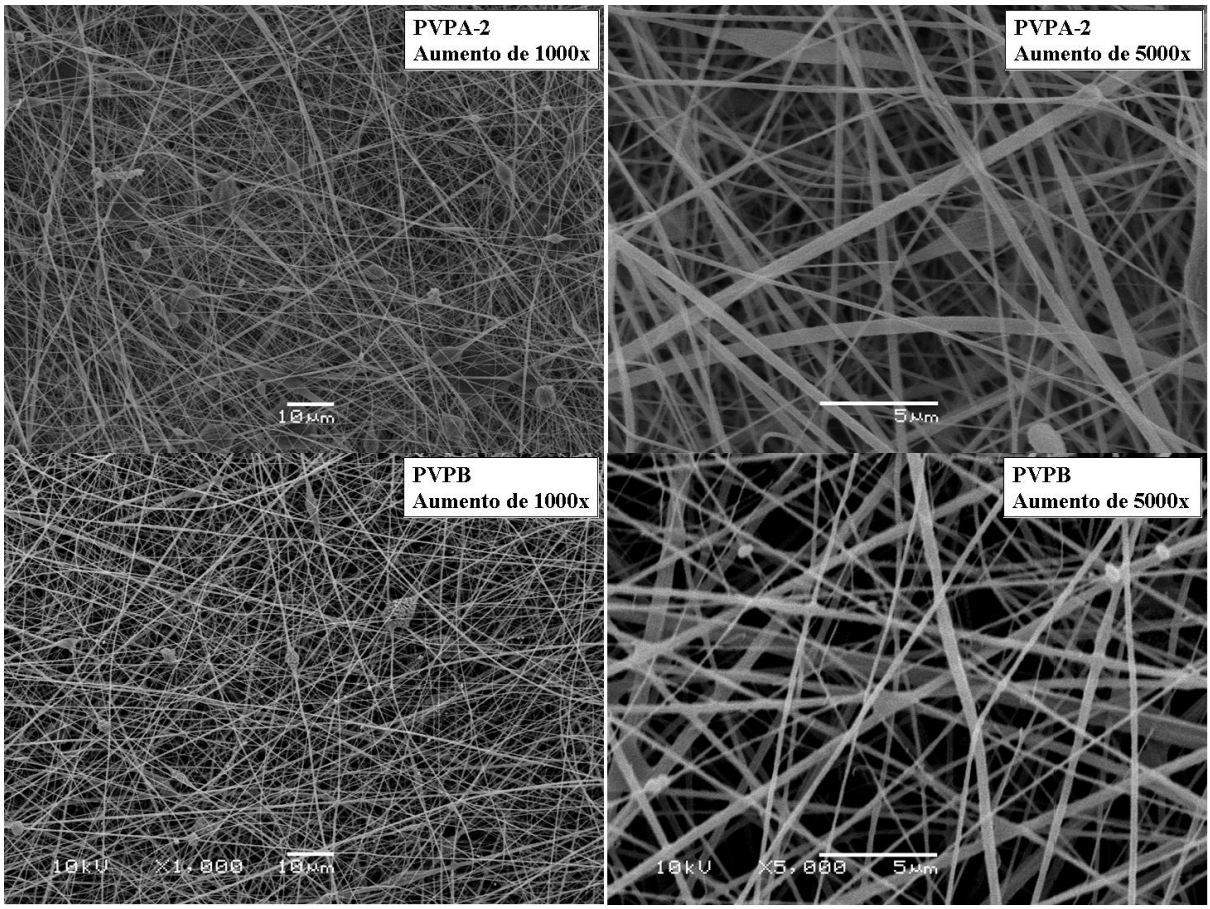

Figura 4.5. Fotomicrografias de MEV das membranas cujo aditivo é PVP de alta e baixa massa molar, acima e abaixo, respectivamente, e com aumentos de 1000 e 5000 vezes.

Com relação à distribuição de tamanhos de fibras, nestas membranas também se observa uma distribuição larga, com a existência de fibras bem finas juntamente com outras mais grossas, o que não ocorreu na membrana *Sem Aditivo*.

Na Figura 4.6 apresentam-se as imagens de MEV das membranas cujo aditivo foi uma mistura de ácido maleico com PVP de alta e baixa massa molar, acima e abaixo, respectivamente. Aqui também se observa grande variedade de diâmetros de fibras, ou seja, larga distribuição de diâmetros. Na membrana *AM-PVPA-1* também observa-se ainda a

presença de aglomerados semelhantes aos observados anteriormente na Figura 4.5, o que assim com antes, mostra-se como um fator positivo, visto que com esta membrana também foram obtidos bons resultados nos testes de permeabilidade. Este indício de que as estruturas aglomeradas entre as fibras podem favorecer a sua integridade estrutural como um todo, entretanto, é uma suposição que ainda deve ser melhor estudada.

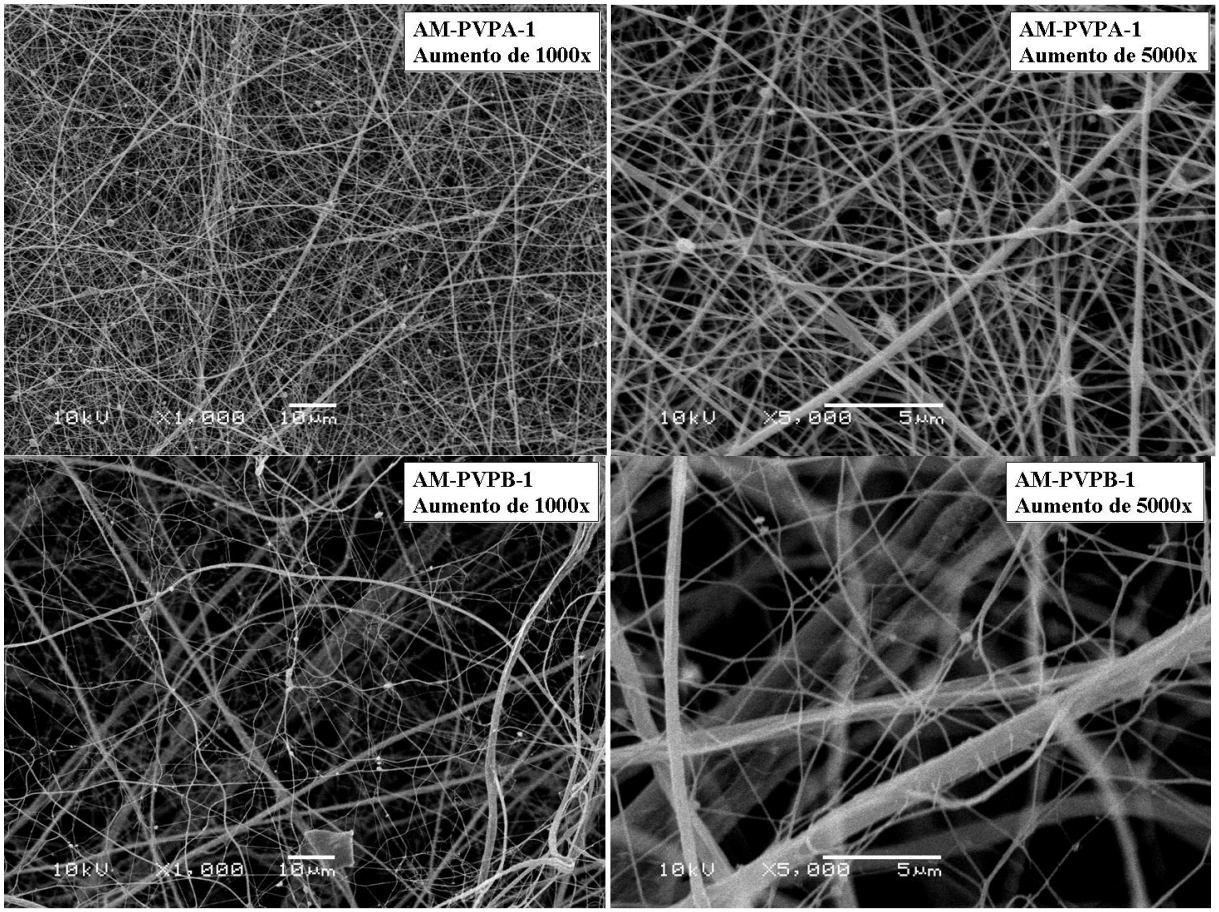

Figura 4.6. Fotomicrografias de MEV das membranas cujo aditivo é ácido maleico e PVP de alta e baixa massa molar, com aumentos de 1000 e 5000 vezes.

Fazendo-se uma análise geral entre todas as imagens de membranas mostradas até o momento, pode-se dizer que as membranas *PVPB*, *PVPA-2* e *AM-PVPA-1* são as que mais se aproximam em termos de diâmetro médio, pois as demais membranas possuem diâmetros médios maiores. Dessa forma, compreende-se que existe um diâmetro de fibras mais adequado ao funcionamento como membrana, diâmetro este que pode ser controlado a partir das variações de parâmetros de síntese em *electrospinning*, por exemplo.

Ainda, estas três membranas assemelham-se pelo fato de possuírem uma distribuição de diâmetros de fibras larga, o que pode ser positivo, se tratando da porosidade e

permeabilidade da membrana resultante da deposição destas fibras. Elas assemelham-se também pela presença dos aglomerados mencionados, o que deve ser mais aprofundado.

O efeito de cada aditivo na estrutura das fibras pode ser brevemente explicado a partir das imagens de MEV, porém um estudo mais específico deveria ser realizado. Pode-se notar que a presença de ácido maleico (agente formador de *crosslinking* entre as cadeias de polímero), fez com que as fibras se posicionassem mais próximas umas das outras, além de as mesmas passarem a ter diâmetro menor, conforme comparação das Figuras 4.3 e 4.4.

Já a adição de PVP foi responsável pela melhoria das propriedades superficiais das fibras, efeito descrito pela literatura. Pode-se ver na Figura 4.7 uma imagem em que aparecem poros superficiais presentes na membrana Sem Aditivo. Nas membranas com adição de PVP isso não acontece, a superfície é lisa, o que é vantajoso para o uso destas fibras como membranas, pois diminui o atrito entre as fibras aumentando o fluxo permeado, e diminuindo a ocorrência de *fouling*.

Pode-se dizer que as diferenças estruturais observadas nas características das fibras não puderam ser relacionadas diretamente com os resultados dos testes de filtração, visto que outros fatores influenciaram o desempenho destes. Estes fatores serão discutidos mais adiante.

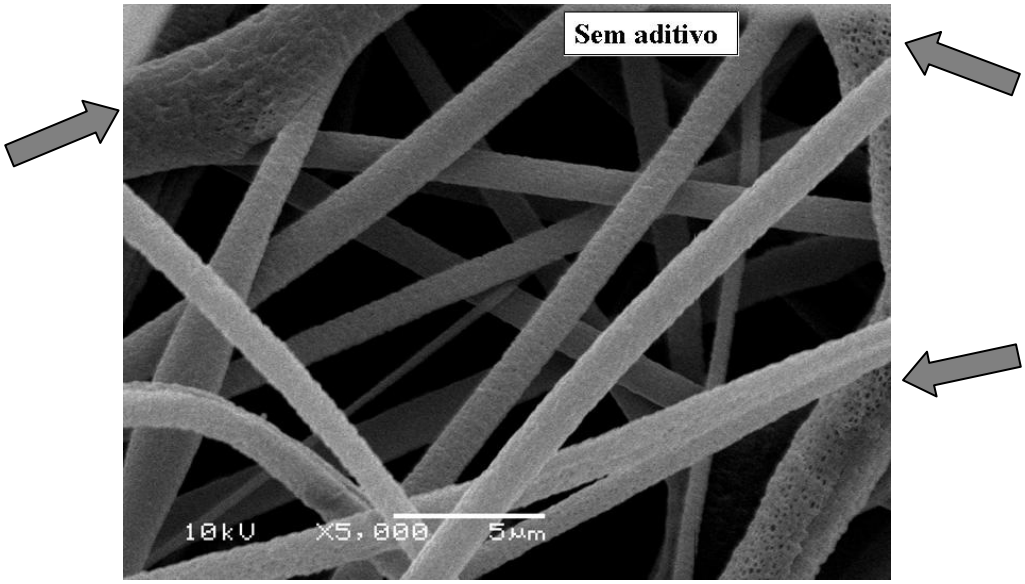

Figura 4.7. Fotomicrografia de MEV da membrana *Sem Aditivo*, com destaque para os poros superficiais.

4.2.4. Microscopias eletrônicas de varredura das membranas após o uso

Diversas membranas testadas quanto à permeabilidade não apresentaram resultados satisfatórios. Foram feitas análises de MEV em membranas após o seu uso no módulo de filtração (membranas secas), e foi descoberto que em muitas destas membranas estava ocorrendo um fenômeno interessante. No início dos testes de permeabilidade, tinha-se fluxo de água permeada baixo, conforme esperado. Ao longo da permeação, e com um leve aumento da pressão de água, observou-se que o fluxo de água aumentou drasticamente. Isso levou a conclusão de que o fluxo de água sobre a membrana no momento dos testes de permeabilidade estava sendo responsável pelo arraste das fibras, ocasionando a exposição do suporte, ou seja, fazendo surgir um furo na camada de topo. Isso explica os altos fluxos observados nas membranas cujo teste de permeabilidade não pôde ser concluído. Na Figura 4.8 pode-se visualizar este fenômeno. As imagens foram realizadas em menores magnitudes para melhor visualização do contraste entre as fibras da camada de topo e do suporte.

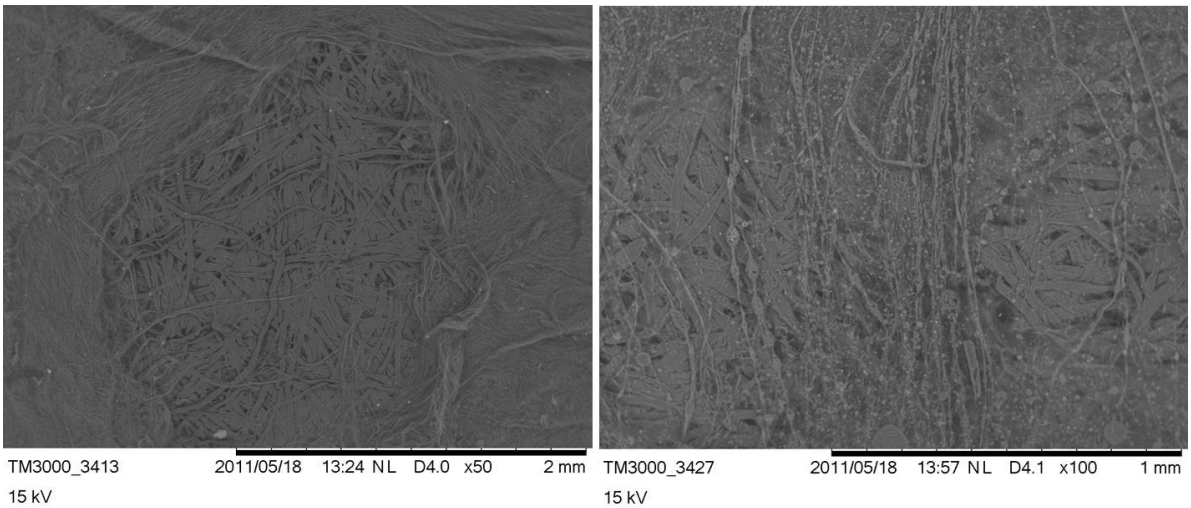

Figura 4.8. Fotomicrografias de MEV da membrana PVPB após uso em módulo de filtração, onde se pode observar a exposição do suporte (fibras de maior diâmetro).

Nesta figura, as fibras mais largas são as fibras constituintes do suporte poroso, e as fibras menores, difíceis de serem visualizadas devido ao baixo aumento das imagens, são as fibras da camada de topo das membranas, que deveriam estar totalmente uniformes sobre o suporte. A partir destas imagens, chega-se a conclusão de que a estrutura da camada de topo das membranas sintetizadas é uma estrutura bastante delicada, sobre a qual deve ser estudado o uso de um cobrimento de proteção, capaz de evitar que fenômenos como este ocorram, melhorando o desempenho da membrana como um todo.

Além disso, observou-se também que a aderência das fibras (camada de topo) com o suporte é fraca, o que favorece a ocorrência de danos como este, ou também danos ao manuseio da membrana.

4.3. INFLUÊNCIA DOS FATORES EXPERIMENTAIS

Ao longo da realização deste trabalho, diversos foram os fatores que influenciaram desde a síntese das membranas até os testes de caracterização. Muitos destes fatores são limitações físicas que necessitam de um estudo mais aprofundado para serem superadas. Em seguida tem-se uma breve descrição dos fatores mais relevantes no desempenho das membranas sintetizadas.

4.3.1. Parâmetros de síntese em electrospinning

Como já mencionado no Capítulo 2, muitos parâmetros influenciam a síntese de fibras por *electrospinning*. Neste trabalho, parâmetros como voltagem, distância entre agulha e coletor e vazão foram mantidos constantes, porém há dificuldade em se controlar a umidade do ar, que tem um papel fundamental no momento da formação da fibra, podendo alterar o diâmetro final e até a quantidade de fibras formadas. A síntese das fibras foi realizada em um ambiente fechado e colocou-se sílica na tentativa de diminuir a umidade, principalmente em dias chuvosos. No entanto, um controle melhor da umidade do meio pode ser requerido já que em alguns casos foram verificadas diferenças nas características das fibras formadas em réplicas de membranas produzidas em dias diferentes, utilizando as mesmas formulações e condições de *electrospinning*.

4.3.2. Suporte poroso

Fizeram-se testes, inicialmente, com suporte de não-tecido de polipropileno (PP), suporte de polissulfona e posteriormente com suporte de papel filtro comum. Cada um destes suportes apresentou vantagens e desvantagens. O suporte de PP não permitia a total adesão e uniformidade das fibras sobre ele depositadas em todos os testes. Acredita-se que isto tenha ocorrido devido à presença de cargas residuais no suporte, que tenham impedido o pleno funcionamento do processo.

Para o suporte de polissulfona também houve dificuldade de adesão e falta de uniformidade na distribuição das fibras sobre o suporte. Como foi empregado um suporte

reutilizado (anteriormente utilizado em membranas de osmose inversa), surge neste caso a possibilidade adicional de que resíduos poliméricos da membrana de osmose inversa pudessem estar interferindo o momento da síntese de fibras em *electrospinning*, tornando a estrutura da membrana irregular e interferindo nos testes.

Já o suporte de filtro comum foi o que melhor se adequou à síntese em *electrospinning*, além de promover facilidade no manejo da membrana composta, apresentou mais firmeza estrutural do que o suporte de PP, por exemplo. As fibras depositaram-se totalmente uniformes sobre o suporte de filtro, formando uma "rede" com abundância de fibras. Entretanto, este suporte tinha a característica de dilatar quando molhado com água, o que pode ter ocasionado danos na estrutura fibrosa das membranas sobre ele depositadas, no momento dos testes de filtração em módulo.

Portanto ressalta-se que, até o momento, nenhum destes três suportes, que estavam a disposição no momento da realização deste trabalho, podem ser considerados adequados à síntese de membranas de triacetato de celulose por *electrospinning*.

Uma sugestão interessante a respeito do suporte é o trabalho de Homaeigohar, Buhr e Ebert (2010), em que o próprio suporte foi sintetizado por *electrospinning*, com polímero e condições diferentes das utilizadas para sintetizar a camada de topo. Após a síntese do suporte, sobre este, sintetizou-se a camada de topo, cujas fibras possuíam diâmetro muito menor. Esta sugestão pode trazer benefícios no que se trata da adesão entre o suporte e a camada de topo.

4.3.3. Falta de aderência das fibras ao suporte

É fundamental, quando se trata de membranas compostas, que a camada de topo e o suporte estejam bem aderidos para o bom desempenho da membrana. Neste trabalho, notou-se que a aderência entre as fibras e o suporte era fraca, o que pode ter causado uma influência negativa sobre os testes de filtração. Existem estudos, como o de Yoon *et al.* (2006), em que foi aplicada uma solução polimérica de quitosana sobre o suporte poroso antes da síntese das fibras em *electrospinning*, de modo que as fibras que foram se depositando interagiam superficialmente com este polímero (que funciona como uma cola) permanecendo aderidas ao suporte. Neste trabalho esta idéia não foi adotada devido ao fato de haver necessidade de um estudo mais aprofundado a respeito do tipo de polímero ideal para ocorrer a aderência com o suporte e o material das fibras em questão, além da concentração ideal deste polímero.

4.3.4. Proteção da camada de topo

Devido à ocorrência de danos às fibras constituintes da membrana sintetizada ao longo dos testes de filtração, existe a necessidade de a camada de topo da membrana ser protegida. Assim como no trabalho de Yoon *et al.* (2006) foi criado um modo de aderência das fibras ao suporte, foi também realizado o cobrimento das fibras sintetizadas por *electrospinning* com uma camada de uma solução polimérica de quitosana. Estes autores empregaram este cobrimento com outros objetivos, que não o de proteção, porém a idéia de um cobrimento semelhante pode constituir uma alternativa para manter a estabilidade estrutural da membrana. Para isto, há necessidade de definição do material ideal para este cobrimento, bem como a sua concentração e testes para avaliação do desempenho, o que não estava no escopo deste trabalho.

4.3.5. Concentração dos aditivos

Neste trabalho, devido a fatores de tempo, não foi possível a observação com mais detalhes dos efeitos da variação da concentração de cada aditivo na estrutura e desempenho das membranas. Com isso seria possível otimizar a quantidade de aditivo em função do resultado esperado, o que é muito interessante para a melhoria de desempenho da membrana. Seria interessante também a variação da concentração do polímero TAC na solução precursora, porém, este é um parâmetro que, quando variado, pode alterar a viscosidade da solução, modificando a sua processabilidade em *electrospinning*, e até mesmo, impedindo a formação das fibras.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÃO E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Neste trabalho foram sintetizadas membranas de ultrafiltração de triacetato de celulose através da técnica de *electrospinning*. De acordo com os resultados obtidos, as membranas sintetizadas têm potencial para serem otimizadas em termos de:

- suporte;
- concentração de polímero e aditivos;
- proporção entre solventes;
- parâmetros da síntese em *electrospinning*.

Foi provada a possibilidade de criação de membranas com permeabilidades à água comparáveis às de membranas de ultrafiltração de trabalhos semelhantes. O tratamento de água é uma aplicação comum de membranas deste tipo, porém, visto que os testes de retenção deste trabalho não foram conclusivos, não se pode afirmar uma aplicação em potencial para as membranas sintetizadas.

Para trabalhos futuros, sugere-se ainda:

- o desenvolvimento de um cobrimento protetor sobre as fibras;
- o desenvolvimento de um método para aumentar a aderência das fibras ao suporte no momento da síntese;
- testes de outros suportes, e até mesmo a síntese do próprio suporte em *electrospinning* com outro polímero e formulação, de modo a se obterem fibras com maior diâmetro, em uma etapa anterior da síntese das fibras da camada de topo.

A síntese de membranas é um vasto campo de estudos e com grandes dificuldades no que se trata de testes experimentais. Quando se desenvolve uma nova membrana, seja por qualquer técnica de produção, há uma série de parâmetros a serem descobertos e otimizados, e muitas vezes os resultados esperados não acontecem devido à fatores que não se imaginava terem influência na estrutura da membrana.

O grande esforço despendido para a síntese de uma nova membrana, com talvez novas características e possibilidades, é totalmente válido quando se pensa na possibilidade de criação de um modo de melhorar as tecnologias até então existentes para a purificação de água, por exemplo, que é um produto tão valioso.

CAPÍTULO 6

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ARTHANAREESWARAN, G., KUMAR, S. A. *Effect of additives concentration on performance os cellulose acetate and polyethersulfone blend membranes*. Journal of Porous Materials, v. 17, p. 515-522, 2010.

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

CARVALHO, R. B., BORGES, C. P., NOBREGA, R. *Formação de membranas planas celulósicas por espalhamento duplo para os processos de nanofiltração e osmose inversa*. Polímeros: Ciência e Tecnologia, v. 11, n. 2, p. 65-75, 2001.

CASPER, C. L., STEPHENS, J. S., TASSI, N. G., CHASE, D. B., RABOLT, J. F. *Controlling Surface Morphology of Electrospun Polystyrene Fibers: Effect of Humidity and Molecular Weight in the Electrospinning Process*. Macromolecules, v. 37, p. 573-578, 2004.

HOMAEIGOHAR, S. Sh., BUHR, K., EBERT, K. *Polyethersulfone electrospun nanofibrous composite membranes for liquid filtration*. Journal of Membrane Science, v. 365, p. 68-77, 2010.

JUDD, S., JEFFERSON, B. *Membranes for Industrial Wastewater Recovery and Re-use*. 1ª edição. Oxford, United Kingdom. Elsevier Science Ltd, 2003. 291 p.

KASTELAN-KUNST, L. DANANIC, V., KUNST, B., KOSUTIC, K. *Preparation and porosity of cellulose triacetate reverse osmosis membrane*. Journal of Membrane Science, v. 109, p. 223-230, 1996.

LAFRENIÈRE, L. Y., TALBOT, F. D. F., MATSUURA, T., SOURIRAJAN, S. *Effect of polyvinylpyrrolidone additive on the performance of polyethersulfone ultrafiltration membranes*. Industrial & Engineering Chemistry Research, v. 26, p. 2385-2389, 1987.

MALAISAMY, R. MAHENDRAN, R., MOHAN, D., RAJENDRAN, M., MOHAN, V. *Cellulose acetate and sulfonated polysulfone blens ultrafiltration membranes. I. Preparation and characterization*. Journal of Applied Polymer Science, v. 86, p. 1749-1761, 2002.

MULDER, M. *Basic Principles in Membrane Technology*. 2ª edição. Dordrecht, The Netherlands. Kluwer Academic Publishers, 1996. 564 p.

NUNES, S. P., PEINEMANN, K.-V. *Membrane Technology in the Chemical Industry*. 1ª edição. Weinheim, Germany. Whiley-VCH, 2001. 295 p.

RAMAKRISHNA, S., FUJIHAR, K., TEO, W.-E., LIM, T.-C., MA, Z. *An Introduction to Electrospinning and Nanofibers*. Cingapura. World Scientific Publishing Co. Pte Ltd., 2005, 382 p.

RIYAJAN S.-A., CHAIPONBAN, S., TANBUMRUNG, K. *Investigation of the preparation and physical properties of a novel semi-interpenetrating polymer network based on epoxised NR and PVA using maleic acid as the crosslinking agent*. Chemical Engineering Journal, v. 153, p. 199-205, 2009.

Sigma-Aldrich em <*http://www.sigmaaldrich.com/brazil.html*> *em 13/06/2011*.

Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, Edited by Lenore S. Clescere, Arnold E. Greenberg and Andrew D. Eaton, 20ª edição, United Book Press, Inc. Baltimore, Maryland, 1998.

UYAR, T., HAVELUND, R., NUR, Y., BALAN, A., HACALOGLU, J., TOPPARE, L., BESENBACHER, F., KINGSHOTT, P. *Cyclodextrin functionalized poly(methyl methacrylate) (PMMA) electrospun nanofibers for organic vapors waste treatment*. Journal of Membrane Science, v. 365, p. 409-417, 2010.

YOON, K., KIM, K., WANG, X., FANG, D. HSIAO, B. S., CHU, B. *High flux ultrafiltration membranes based on electrospun nanofibrous PAN scaffolds and chitosan coating*. Polymer, v. 47, p. 2434-2441, 2006.