



DESENVOLVIMENTO DE MEMBRANAS NANOCOMPÓSITAS PARA
APLICAÇÃO EM PROCESSOS OSMÓTICOS

Anderson Luis Ohland

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Orientadores: Cristiano Piacsek Borges
Vera Maria Martins Salim

Rio de Janeiro
Fevereiro de 2019

DESENVOLVIMENTO DE MEMBRANAS NANOCOMPÓSITAS PARA
APLICAÇÃO EM PROCESSOS OSMÓTICOS

Anderson Luis Ohland

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ
COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE) DA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS
REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM
CIÊNCIAS EM ENGENHARIA QUÍMICA.

Examinada por:

Prof. Cristiano Piacsek Borges, D.Sc.

Prof^ª. Vera Maria Martins Salim, D.Sc.

Prof. Frederico de Araujo Kronemberger, D.Sc.

Prof^ª. Renata Antoun Simão, D.Sc.

Prof^ª. Cecília Vilani, D.Sc.

Dr. Marcel Vasconcelos Melo, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL
FEVEREIRO DE 2019

Ohland, Anderson Luis

Desenvolvimento de Membranas Nanocompósitas para
Aplicação em Processos Osmóticos / Anderson Luis
Ohland. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2019.

XVI, 119 p.: il.; 29,7 cm.

Orientador: Cristiano Piacsek Borges

Vera Maria Martins Salim

Tese (doutorado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de
Engenharia Química, 2019.

Referências Bibliográficas: p. 120-135.

1. Osmose inversa. 2. Osmose direta 3. Membranas. 4.
Nanoestruturas. I. Borges, Cristiano Piacsek *et al.* II.
Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa
de Engenharia Química. III. Título.

Começo

Augusto Branco

*Lembraí do tempo que levastes para chegar aqui,
de todas as vitórias e lágrimas,
de todos os sorrisos e fracassos.*

*Lembraí dos sonhos realizados,
das frustrações,
das decepções colhidas.*

*Lembraí de tudo o que passou.
Ganhastes mais força,
mais sabedoria
e finalmente podes olhar para o que há diante de ti
e perceber
que apenas chegastes ao começo.*

– Seja bem-vindo ao começo!

AGRADECIMENTOS

Depois de 2 anos de pré-escola, 4 anos de ensino básico, 4 anos de ensino fundamental, 3 anos de ensino médio, 5 anos de graduação, 2 anos de mestrado e 4 anos de doutoramento (ou seja, 24 anos!), enfim, chego ao título mais cobiçado!

Gostaria de agradecer a todos aqueles que fizeram parte desta caminhada. Começo agradecendo a Deus, que sempre me guiou nas escolhas. Minha família, sem seu apoio, não teria chegado a lugar algum. Felipe, pela presença importante na minha vida. Agradeço a sorte imensa que tive na escolha dos meus orientadores, Vera e Cristiano, que me acompanharam desde o mestrado, e que nunca mediram esforços para me orientar e que serviram de inspiração para eu chegar até aqui. Neuman, pela sua orientação extraoficial, mas mais do que fundamental e de igual importância. Aos membros da banca que aceitaram o convite e usaram parte do seu tempo para se dedicar à tese. Todas as pessoas incríveis que conheci na COPPE e que levarei pra vida, em especial, Carla, Amanda, Marianne, João, Felipe... Deixaram a caminhada muito mais leve e divertida.

Aos colegas do PAM, em especial a Cristina e Beth que sempre se mostraram prestativas. Ao NUCAT, em especial Anacleto e Rodrigo, sempre prontos para me acudir com as caracterizações. Agradeço também a professora Renata Simão, pela disponibilização do reator de plasma para as nossas pesquisas e de equipamentos de caracterização, bem como a mestrandia Jenifer que me acompanhou nos experimentos. Mesmo num período difícil para a universidade, não deixaram de praticar a política da boa vizinhança para garantir a continuidade de um dos importantes papéis da universidade pública, que é a produção científica.

Finalizo com parte do poema de Augusto Branco, dizendo que finalmente posso olhar o que há diante de mim e perceber que apenas cheguei ao começo. E cheguei com ótima companhia! Obrigado a todos!

Resumo da Tese apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências (D.Sc.)

DESENVOLVIMENTO DE MEMBRANAS NANOCOMPÓSITAS PARA APLICAÇÃO EM PROCESSOS OSMÓTICOS

Anderson Luis Ohland

Fevereiro/2019

Orientadores: Cristiano Piacsek Borges
Vera Maria Martins Salim

Programa: Engenharia Química

Neste trabalho, foram desenvolvidas membranas para aplicação em processos osmóticos. A osmose inversa (OI) se destaca como tecnologia para dessalinização de água, enquanto a osmose direta (OD) surge como alternativa de geração de energia renovável. Dois foram os métodos de síntese de membranas estudados: inversão de fase (IF) e polimerização interfacial (PI). Em ambos os métodos, foram adicionadas partículas inorgânicas de hidroxiapatita (Hap) para avaliar o efeito da incorporação deste material nas propriedades de transporte das membranas. Antes da incorporação, porém, as partículas passaram por um tratamento com plasma visando ao aumento da hidrofiliabilidade. Os resultados mostraram que a incorporação da Hap funcionalizada nas membranas sintetizadas por IF aumentou a permeabilidade hidráulica, na OI, em 30%, e o fluxo de água na OD em 68%, mantendo a rejeição constante. As membranas sintetizadas por PI alcançaram aumentos de 70% na permeabilidade hidráulica em OI e 65% no fluxo de água na OD, sem afetar a seletividade, com incorporação de partículas na pele e no suporte. Esta tese indica o potencial de aplicação do plasma no tratamento de superfície de partículas e o avanço da compreensão dos mecanismos de transporte das membranas nanocompósitas de processos osmóticos.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc.)

DEVELOPMENT OF NANOCOMPOSITE MEMBRANES FOR USE IN OSMOTIC PROCESSES

Anderson Luis Ohland

February/2019

Advisors: Cristiano Piacsek Borges

Vera Maria Martins Salim

Department: Chemical Engineering

In this work, high-performance membranes were developed for application in osmotic processes. Reverse osmosis (RO) stands out as a technology for water desalination, while forward osmosis (FO) is an alternative to generate renewable energy. Two were the membrane synthesis methods studied: phase inversion (PhI) and interfacial polymerization (IP). In both methods, inorganic hydroxyapatite (Hap) particles were added to evaluate the effect of the incorporation of this material on the membrane transport properties. Prior to the incorporation, however, the particles underwent a plasma treatment in order to increase their hydrophilicity. The results showed that the incorporation of the functionalized Hap in the membranes synthesized by PhI increased the hydraulic permeability in RO by 30% and the water flux in FO by 60%, keeping the selectivity constant. Membranes synthesized by IP achieved increases of 70% and 65% in RO and FO, respectively, with incorporation of particles in the selective layer and in the porous substrate, without affecting the selectivity. This thesis indicates the potential of plasma application in particle surface treatment and an advancement of the transport mechanisms of nanocomposite membranes for osmotic processes.

SUMÁRIO

Capítulo I

INTRODUÇÃO	1
<i>1.1 Motivação da pesquisa</i>	<i>7</i>
<i>1.2 Objetivos e estrutura da tese</i>	<i>10</i>

Capítulo II

MEMBRANAS E PROCESSOS OSMÓTICOS	12
II.1 MEMBRANAS	12
II.2 PROCESSOS DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS	14
II.3 PROCESSOS OSMÓTICOS.....	16
3.1 <i>Osmose Inversa na dessalinização de água.....</i>	<i>18</i>
3.2 <i>Osmose Direta na geração de energia elétrica.....</i>	<i>20</i>
II.4 POLARIZAÇÃO DE CONCENTRAÇÃO	23
II.5 MODELOS DE TRANSPORTE E PARÂMETROS DOS PROCESSOS OSMÓTICOS	25
II.6 MEMBRANAS NANOCOMPÓSITAS	31
6.1 <i>Revisão da literatura.....</i>	<i>32</i>
6.2 <i>Apontamentos sobre a revisão da literatura.....</i>	<i>40</i>

Capítulo III

FUNCIONALIZAÇÃO DE PARTÍCULAS INORGÂNICAS POR PLASMA	45
III.1 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	45
1.1 <i>Tecnologia de plasma a frio.....</i>	<i>47</i>
1.2 <i>A hidroxiapatita</i>	<i>48</i>
III.2 MATERIAL E MÉTODOS	49
2.1 <i>Material</i>	<i>49</i>

2.2	<i>Funcionalização da hidroxiapatita pela tecnologia de plasma</i>	50
2.3	<i>Caracterização das partículas</i>	51
2.3.1	Distribuição de tamanho de partículas	51
2.3.2	Microscopia eletrônica de varredura - MEV	51
2.3.3	Espectroscopia de infravermelhos com transformada de Fourier - FTIR	51
2.3.4	Espectroscopia fotoeletrônica de raios X - XPS.....	51
2.3.5	Potencial zeta.....	52
2.3.6	Ângulo de contato em filme polimérico	52
III.3	RESULTADOS E DISCUSSÕES	53
III.4	CONCLUSÕES PARCIAIS	59

Capítulo IV

SÍNTESE DE MEMBRANAS NANOCOMPÓSITAS PELO MÉTODO DE INVERSÃO DE FASE		61
IV.1	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	61
IV.2	MATERIAL E MÉTODOS	66
2.1	<i>Material</i>	66
2.2	<i>Síntese de membranas nanocompósitas por inversão de fase</i>	66
2.3	<i>Caracterização das membranas</i>	67
2.3.1	Microscopia eletrônica de varredura - MEV	67
2.3.2	Espectroscopia de energia dispersiva de raios X - EDS	68
2.3.3	Espectroscopia de infravermelhos com transformadas de Fourier - FT-IR.....	68
2.3.4	Microscopia de força atômica - AFM	68
2.3.5	Ângulo de contato	68
2.3.6	Potencial zeta.....	69
2.3.7	Absorção de água	69
2.4	<i>Testes de permeabilidade</i>	69
2.4.1	Osmose direta.....	69
2.4.2	Osmose inversa.....	71
IV.3	RESULTADOS E DISCUSSÕES	73
IV.4	CONCLUSÕES PARCIAIS	86

Capítulo V

SÍNTESE DE MEMBRANAS NANOCOMPÓSITAS PELO MÉTODO DE POLIMERIZAÇÃO

INTERFACIAL.....	87
V.1 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	87
V.2 MATERIAL E MÉTODOS	90
2.1 <i>Material</i>	90
2.2 <i>Síntese de membranas nanocompósitas por polimerização interfacial</i>	91
2.2.1 Síntese dos suportes nanocompósitos AC-x	91
2.2.2 Síntese das membranas nanocompósitas de AC-x/PA-0	92
2.2.3 Síntese das membranas nanocompósitas de AC-5/PA-y	93
2.3 <i>Caracterização e testes de permeabilidade</i>	94
V.3 RESULTADOS E DISCUSSÕES	94
3.1 <i>Membranas nanocompósitas AC-x e AC-x/PA-0</i>	94
3.2 <i>Membranas nanocompósitas AC-5/PA-y</i>	105
V.4 CONCLUSÕES PARCIAIS	115

Capítulo VI

CONCLUSÕES GERAIS E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	116
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	120
ANEXOS.....	136
A.1. <i>Sínteses preliminares de membranas integrais de AC</i>	136
A.1.1 Experimental	136
A.1.2 Principais resultados	137
A.2. <i>Sínteses preliminares de membranas compostas</i>	143
A.2.1 Experimental	143
A.2.2 Principais resultados	144

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 – Divisão de custos de uma planta de OI.	2
Figura 1.2 – Esquematização de membranas nanocompósitas integrais e compostas.	5
Figura 2.1 – Esquematização dos tipos de membranas.	13
Figura 2.2 – Correntes que compõem o processo de permeação.....	15
Figura 2.3 – Esquemas dos diferentes tipos de módulos de permeação. (a) Placa e quadro; (b) espiral; (c) tubular ou fibras ocas.	16
Figura 2.4 – Esquematização dos fenômenos osmóticos	17
Figura 2.5 – Representação dos fluxos de acordo com a diferença de pressão do sistema osmótico.	18
Figura 2.6 – Esquema de uma planta de osmose inversa para dessalinização de água. .	19
Figura 2.7 – Esquema de uma unidade de geração de energia por osmose direta pressurizada.	20
Figura 2.8 – Esquema de implantação de usina de geração de energia por OD.....	21
Figura 2.9 – Energia por área de membrana (E) obtidas na literatura com membranas comerciais sob diferentes condições experimentais.	22
Figura 2.10 – Polarização de concentração externa em membranas compostas.	23
Figura 2.11 - Perfis de concentração de soluto nas diferentes configuração de operação da osmose direta	24
Figura 2.12 – Perfis de potencial químico, pressão e atividade através de uma membrana densa osmótica.....	27
Figura 2.13 – Número de trabalhos publicados anualmente com os termos: (a) Tópico: 'Nanocomposite membranes' e (b) Tópico: 'Nanocomposite membranes' + Título: 'Osmosis'.....	33
Figura 2.14 – Representação gráfica de membranas nanocompósitas e a forma de atuação das partículas inorgânicas.....	40
Figura 3.1 – Estrutura em 3 dimensões da hidroxiapatita.	49
Figura 3.2 - Esquema do sistema de tratamento das partículas com plasma.....	50
Figura 3.3 - Distribuição do tamanho de partículas da Hap (a) antes e (b) após a funcionalização.....	54

Figura 3.4 – Imagens de MEV das partículas de Hap antes da funcionalização, com ampliações de (a) 50.000x e (b) 100.000x.....	55
Figura 3.5 – Espectros FT-IR da Hap (a) antes e (b) após a funcionalização.	56
Figura 3.6 – Potencial zeta da hidroxiapatita antes (Hap) e após a funcionalização (Hap-f).	57
Figura 3.7 – Ângulo de contato do filme denso de AC e do filme com incorporação de 5% (mt.) de Hap e Hap-f.	58
Figura 4.1 - Esquematização do processo de inversão de fase por imersão-precipitação.	62
Figura 4.2 - Variação de energia livre de mistura com a composição de polímero da solução e sua derivada segunda, sendo Φ_P a fração volumétrica de polímero	63
Figura 4.3 - Representação esquemática de um diagrama de fases ternário e caminhos de formação de membranas por imersão-precipitação	64
Figura 4.4 – Esquematização das etapas da síntese de membranas por IF.....	66
Figura 4.5 – Esquema (a) e foto (b) do sistema de permeação de osmose direta.....	70
Figura 4.6 – Esquema (a) e foto (b) do sistema de permeação com duas células de osmose inversa operando em paralelo.....	72
Figura 4.7 - Imagens de MEV da membrana anisotrópica de AC com detalhes da superfície plana e das camadas superior e inferior.....	74
Figura 4.8 - Imagens de MEV da membrana anisotrópica AC-5 com detalhes da superfície plana e das camadas superior e inferior.....	75
Figura 4.9 - Imagens da dispersão dos componentes fósforo e cálcio por EDS em membranas nanocompósitas com (a) 1,0% e (b) 5,0% de Hap-f.	76
Figura 4.10 - Imagens de AFM das membranas de AC com (a) 0%, (b) 0,5%, (c) 1,0% e (d) 5,0% de Hap-f.....	77
Figura 4.11 - Espectros de FT-IR / ATR de membranas de AC e nanocompósito com diferentes quantidades de Hap-f incorporadas.....	78
Figura 4.12 – Potencial zeta da membrana de AC e das membranas nanocompósitas com diferentes percentuais de Hap-f.	79
Figura 4.13 – Ângulo de contato e percentual de absorção de água das membranas nanocompósitas.	80
Figura 4.14 – Permeabilidade hidráulica e rejeição salina das membranas nanocompósitas.	81

Figura 4.15 - Fluxo de água (J_p) das membranas nanocompósitas em testes de OD.....	83
Figura 4.16 - Fluxo inverso de sal (J_s) das membranas nanocompósitas em testes de OD.	83
Figura 5.1 – Modelo de formação da pele polimérica na superfície de um suporte poroso por polimerização interfacial.....	88
Figura 5.2 – Reação de formação da poliamida por polimerização interfacial.	90
Figura 5.3 – Esquematização das etapas da síntese de membranas por polimerização interfacial.....	93
Figura 5.4 - Imagens de MEV da seção transversal com detalhes da parte superior/inferior e da superfície plana antes e após a polimerização interfacial da membrana AC-0/PA-0.	95
Figura 5.5 – Ampliação de 50.000x da superfície plana da membrana AC-0/PA-0, após a polimerização interfacial.	96
Figura 5.6 - Imagens de MEV da seção transversal com detalhes da parte superior/inferior e da superfície plana antes e após a polimerização interfacial da membrana AC-1/PA-0.	97
Figura 5.7 - Imagens de MEV da seção transversal com detalhes da parte superior/inferior e da superfície plana antes e após a polimerização interfacial da membrana AC-5/PA-0.	97
Figura 5.8 - Imagens de MEV da seção transversal com detalhes da parte superior/inferior e da superfície plana antes e após a polimerização interfacial da membrana AC-10/PA-0.	98
Figura 5.9 – Mapeamento dos elementos fósforo e cálcio por EDS na seção transversal dos suportes (a) AC-1, (b) AC-5 e (c) AC-10.	99
Figura 5.10 - Imagens de AFM dos suportes de AC com diferentes quantidades de Hap-f, antes da polimerização interfacial. (a) AC-0, (b) AC-1, (c) AC-5, (d) AC-10.	100
Figura 5.11 – Ângulo de contato dos suportes AC-x.	102
Figura 5.12 – Permeabilidade hidráulica (A) e rejeição salina (R) das membranas AC-x/PA-0.....	103
Figura 5.13 - Fluxo de água (J_p) e fluxo inverso de sal (J_s) nos testes de OD das membranas AC-x/PA-0.	104
Figura 5.14 – Espectros de FT-IR/ATR do suporte AC-5 e das membranas nanocompósitas AC-5/PA-y.....	106

Figura 5.15 - Imagens de MEV da superfície plana das membranas nanocompósitas AC-5/PA-y, sendo (a) AC-5/PA-0, (b) AC-5/PA-100, (c) AC-5/PA-250 e (d) AC-5/PA-500.	107
Figura 5.16 – Mapeamento dos elementos fósforo e cálcio por EDS na superfície plana das membranas (a) AC-5/PA-100, (b) AC-5/PA-250 e (c) AC-5/PA-500.....	108
Figura 5.17 - Imagens AFM das membranas com diferentes quantidades de Hap-f incorporadas na camada seletiva: (a) AC-5/PA-0, (b) AC-5/PA-100, (c) AC-5/PA-250 e (d) AC-5/PA-500.	109
Figura 5.18 – Ângulo de contato das membranas AC-5/PA-y.	110
Figura 5.19 - Potencial zeta em diferentes faixas de pH das membranas AC-5/PA-y.	111
Figura 5.20 – Permeabilidade hidráulica (A) e rejeição salina (R) das membranas AC-5/PA-y.....	112
Figura 5.21 - Fluxo de água (Jp) e sal (Js) em testes de OD das membranas AC-5/PA-y.	113
Figura A.1 – Imagens de MEV detalhadas da seção transversal e superior da membrana AC-01.	138
Figura A.2 – Imagens de MEV detalhadas da seção transversal e superior da membrana AC-02.	138
Figura A.3 – Imagens de MEV detalhadas da seção transversal e superior da membrana AC-03.	139
Figura A.4 - Imagens de MEV detalhadas da seção transversal e superior da membrana AC-04.	140
Figura A.5 – Imagens de MEV detalhadas da seção transversal e superior da membrana AC-05.	140
Figura A.6 – Imagens de MEV detalhadas da seção transversal e superior da membrana AC-06.	141
Figura A.7 – Esquematização da síntese das membranas por polimerização interfacial.	144
Figura A.8 – Imagens de MEV detalhadas das seções transversal e superior do suporte de acetato de celulose antes e após a polimerização interfacial.	145
Figura A.9 – Imagens de MEV detalhadas das seções transversal e superior do suporte de polissulfona antes e após a polimerização interfacial.....	145

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 – Revisão da literatura sobre membranas nanocompósitas aplicadas em processos osmóticos.	34
Tabela 3.1 – Percentual atômico dos principais componentes da Hap e as razões Ca/P e O/Ca antes e após a funcionalização.	57
Tabela 4.1 - Parâmetros de rugosidade superficial das membranas nanocompósitas.	77
Tabela 4.2 - Características das membranas nanocompostas e propriedades de transporte.	84
Tabela 4.3 – Propriedades de membranas integrais de acetato de celulose expressas na literatura.....	85
Tabela 5.1 - Parâmetros do ângulo de contato da água e rugosidade superficial (Sa, Sq, Sz) de substratos porosos AC com diferentes quantidades de Hap-f.	101
Tabela 5.2 - Propriedades de permeabilidade em OI de membranas incorporam diferentes quantidades de Hap-f em substrato AC e sem partículas na camada PA.	104
Tabela 5.3 - Parâmetros de rugosidade superficial (Sa, Sq, Sz) do substrato poroso AC-5 com diferentes quantidades de Hap-f na camada seletiva de PA.	109
Tabela 5.4 - Propriedades de permeabilidade em testes de OI das membranas AC-5/PA-y.	114
Tabela 5.5 – Propriedades de membranas compostas de poliamida com suporte poroso expressas na literatura.....	114
Tabela A.1 – Variáveis contempladas na síntese das membranas.....	137
Tabela A.2 – Resultados experimentais dos testes de permeabilidade das membranas integrais de acetato de celulose sintetizadas por inversão de fase.....	142
Tabela A.3 – Resultados experimentais dos testes de permeabilidade das membranas sintetizadas por polimerização interfacial.	146

SIMBOLOGIA

<i>Símbolo</i>	<i>Descrição</i>
<i>a</i>	Área da membrana (m ²)
<i>A</i>	Permeabilidade hidráulica (L/h.m ² .bar)
<i>AC</i>	Acetato de celulose
<i>AC-x</i>	Acetato de celulose com x% de Hap-f
<i>AT</i>	Acetona
<i>B</i>	Permeabilidade de soluto (L/h.m ² .bar)
<i>D</i>	Coefficiente de difusão do soluto em água (m ² /s)
Δp	Diferença de pressão hidráulica (bar)
$\Delta \pi$	Diferença de pressão osmótica (bar)
<i>FO</i>	Formamida
<i>Hap</i>	Hidroxiapatita
<i>Hap-f</i>	Hidroxiapatita funcionalizada por plasma
<i>J_p</i>	Fluxo de água (L/h.m ²)
<i>J_s</i>	Fluxo inverso de soluto (g/h.m ²)
<i>M_i</i>	Concentração molar do soluto (mol/L)
<i>OD</i>	Osmose direta
<i>ODP</i>	Osmose direta pressurizada
<i>OI</i>	Osmose inversa
<i>PA</i>	Poliamida
<i>PA-y</i>	Poliamida com concentração y (mg/L) de Hap-f
<i>R</i>	Constante dos gases ideais (L.bar/mol.K)
<i>S</i>	Parâmetro estrutural do suporte poroso (mm)
<i>T</i>	Temperatura (K)

Capítulo I

Introdução

Os processos de separação por membranas (PSM) adquirem, na atualidade, expressivo destaque na indústria devido ao abrangente leque de aplicações, abarcando desde a separação de hidrocarbonetos com características químicas extremamente semelhantes – onde os processos tradicionais não são efetivos –, passando pela concentração de sucos de frutas, visando a aumentar o valor agregado do produto de exportação, e chegando na dessalinização de água e geração de energia osmótica, abastecendo grandes populações com água potável e potencial energia renovável.

Nos processos com membranas, o que se destaca é a praticidade e facilidade de operação, os tamanhos compactos dos equipamentos – que também são facilmente modulares –, e o geralmente baixo consumo de energia quando comparado aos processos de separação tradicionais (HABERT *et al.*, 2006). Os processos osmóticos, divididos basicamente em osmose direta (OD), osmose direta pressurizada (ODP) e osmose inversa (OI), são PSM de destaque, com algumas aplicações já consolidadas na indústria e outras surgindo como novas tecnologias promissoras.

O processo de OI possui diversas aplicações comerciais, como concentração de sucos, tratamento de efluentes, produção de água ultra pura, entre outros, além de ser mundialmente o principal processo de dessalinização de água, responsável por 69% do total, cujas plantas operam com capacidades de 1 m³/dia (navios, por exemplo) até 395.000 m³/dia (JONES *et al.*, 2019, GHAF FOUR *et al.*, 2013, PEÑATE e RODRÍGUEZ, 2012, AL-KARAGHOULI e KAZMERSKI, 2013).

Na dessalinização de água, o processo de OI opera com pressões elevadas (50 a 80 bar para água do mar) e, geralmente, necessita de pré-tratamentos (BUONOMENNA, 2013). O consumo de energia de uma planta de dessalinização por osmose inversa é o principal fator de custo de operação, equivalendo a valores em torno de 38% do total (Figura 1.1). As bombas de alta pressão são responsáveis por mais de 80% deste consumo

de energia da planta, enquanto o custo de substituição e manutenção das membranas corresponde a apenas 3% do total de investimentos (LINARES *et al.*, 2016).

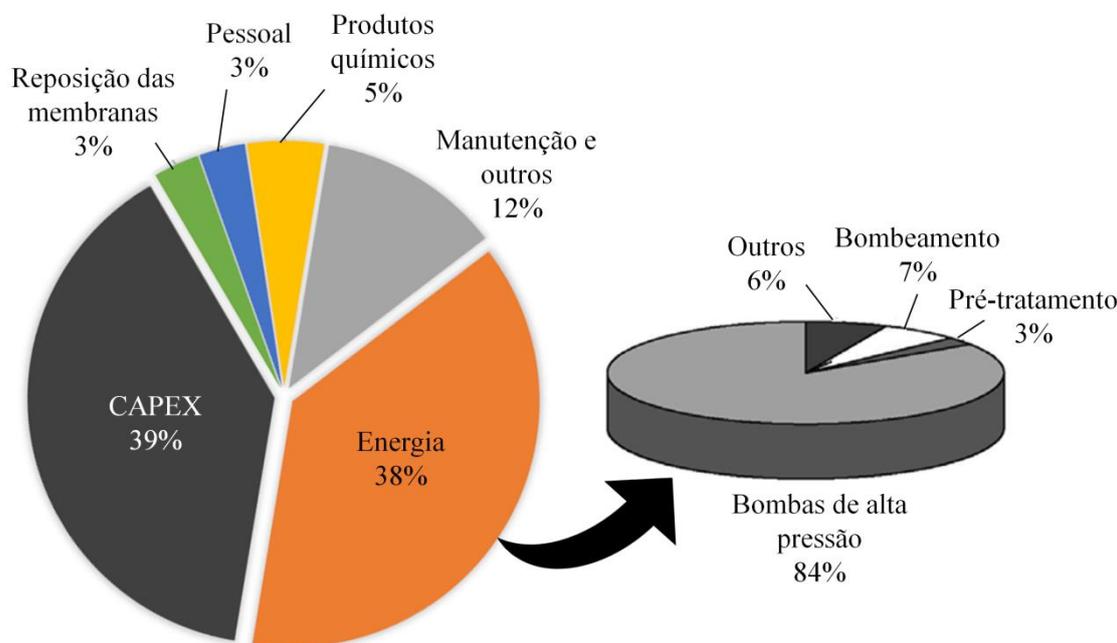


Figura 1.1 – Divisão de custos de uma planta de OI (Adaptado de FRITZMANN *et al.*, 2007, LINARES *et al.*, 2016).

Para diminuir o consumo de energia e aumentar a eficiência do processo de OI, as melhorias estão direcionadas principalmente ao desenvolvimento de membranas com melhor desempenho, que proporcionem elevado fluxo permeado e alta rejeição aos solutos, juntamente com tecnologias de recuperação de energia e eficiência no pré-tratamento da água (BUONOMENNA, 2013, GHAFFOR *et al.*, 2013, PEÑATE e RODRÍGUEZ, 2012).

No Brasil, o sistema de dessalinização de água já é usado em nove Estados. Cercada pelo mar, a ilha de Fernando de Noronha é abastecida com 60% de água oriunda de dessalinização por osmose inversa. O sistema de dessalinização funciona na ilha desde 1999, em parceria com a Companhia de Abastecimento de Água de Pernambuco (COMPESA, 2014).

No sertão do Ceará também há estações de dessalinização devido a água do subsolo ser salobra. Na verdade, todo o Nordeste é caracterizado por condições semiáridas, com um baixo índice de chuvas, e por um solo predominantemente cristalino, que favorece a salinização dos lençóis freáticos. Atualmente, para abastecimento das

regiões mais críticas, as iniciativas ainda se restringem basicamente a construção de açudes e a utilização de carros pipa (AMBIENTE BRASIL, 2011).

Há um programa do governo federal de dessalinização no Brasil, chamado Programa Água Doce, que começou a ganhar força na década de 90 e foi ampliado nos governos subsequentes (RODRIGUES e BRENHA, 2014). Até o momento, foram diagnosticadas 3.145 comunidades em 298 municípios. Da meta de 1357 sistemas de dessalinização, 700 obras já estão contratadas, 482 obras já estão concluídas e 48 estão em fase de implantação, tudo isto em 170 municípios do semiárido brasileiro, beneficiando cerca de 200 mil pessoas (PAD/MMA, 2017).

Já a osmose direta (OD), outra variação dos processos osmóticos, também pode ser usada na dessalinização de água e no tratamento de efluentes, mas é com a osmose direta pressurizada (ODP) na geração de energia que ganha destaque inovador, devido à possibilidade de a energia osmótica, natural do processo, ser convertida em energia elétrica através de turbinas acopladas aos módulos de permeação (HE *et al.*, 2014). Diversos estudos buscam desenvolver esta tecnologia, pois ela surge como uma fonte de energia limpa, com impactos ambientais inferiores aos métodos tradicionais e com custos de operação baixos (STRAUB *et al.*, 2015).

A implantação de usinas de ODP para geração de energia encontra especial atenção nos locais onde os rios deságuam no mar. A água doce dos rios provê uma solução de baixa pressão osmótica, enquanto a água do mar apresenta pressão osmótica elevada. Um módulo de membranas seria capaz de captar a energia livre de mistura que se dissipa durante a mistura destas soluções de diferentes salinidades e convertê-la em energia elétrica com o auxílio de turbinas (HAN *et al.*, 2015).

Para aumentar a eficiência da ODP na produção de energia, os estudos focam principalmente no desenvolvimento de membranas com melhores propriedades de transporte, além da otimização do projeto dos módulos de permeação, aumento no gradiente de salinidade das soluções e otimização do arranjo e das condições operacionais do sistema (HAN *et al.*, 2015). O principal limitador do desempenho da OD e da ODP é a polarização de concentração, principalmente aquela que ocorre internamente aos poros da membrana. Ela se dá devido ao acúmulo de soluto no interior dos poros, o que diminui a diferença de pressão osmótica entre as fases e, portanto, a força motriz do processo (EMADZADEH *et al.*, 2013, ZIREHPOUR *et al.*, 2015).

A Noruega foi o primeiro país a operar uma usina em escala piloto de geração de energia por osmose direta, em 2009, pela empresa Statkraft, usando água do mar e do rio como correntes de permeação, mas encerrou seu funcionamento em 2014, provavelmente devido à imaturidade da tecnologia, principalmente envolvendo as limitações das membranas atuais do mercado e ao baixo potencial energético das soluções (CHUNG *et al.*, 2015). Para CHUNG *et al.* (2015), estudos devem envolver também a integração da corrente salina concentrada proveniente de usinas de dessalinização com a água do rio, aumentando ainda mais o potencial energético.

Além da Noruega, Estados Unidos e Singapura também investem na pesquisa desta tecnologia. As equipes de pesquisa destes países focam o trabalho no desenvolvimento de sistemas e, principalmente, na síntese de membranas, consideradas como elemento chave e que certamente ditará o futuro desta tecnologia (SILVA, 2015).

O método de síntese e o material das membranas têm papel fundamental no desempenho dos processos osmóticos, tanto na OI como na OD e ODP, pois influenciam diretamente nas propriedades de transporte das membranas. De tal forma, torna-se necessário um estudo detalhado para definir o processo de síntese e a escolha do material ideal para compor a membrana, a fim de se obter um produto que atenda às exigências dos processos osmóticos. Os materiais poliméricos são altamente empregados na fabricação de membranas, pois apresentam características atrativas, como baixo custo e alta processabilidade, permitindo a obtenção de uma grande variedade de morfologias de membranas (BAKER, 2004).

Para as membranas poliméricas, destacam-se dois métodos de síntese: inversão de fase e polimerização interfacial. No primeiro, obtém-se membranas integrais anisotrópicas, ou seja, compostas de um único material polimérico com variação das propriedades morfológicas ao longo da espessura da membrana. Já na polimerização interfacial, são obtidas membranas anisotrópicas compostas de dois diferentes materiais, onde um tem a função de suporte, responsável pela resistência mecânica da membrana, e o outro, a pele, é responsável pelas propriedades de seletividade e permeabilidade do material (HABERT *et al.*, 2006). O domínio das variáveis de síntese destes processos se faz necessário para o controle das propriedades finais do material.

Visando ao melhoramento das propriedades de transporte destas membranas, surgem estudos de incorporação de materiais inorgânicos dispersos nas matrizes poliméricas, a fim de combinar as propriedades de resistência mecânica e seletividade dos

materiais inorgânicos com a processabilidade e baixo custo dos polímeros (BUONOMENNA, 2013, NIKSEFAT *et al.*, 2014, PEYKI *et al.*, 2015). Tais novos materiais são chamados de membranas nanocompósitas, cuja fase inorgânica incorporada à matriz polimérica se encontra geralmente em escala nanométrica, para facilitar a dispersão e alterar sensivelmente as propriedades dos materiais, visto que partículas nesta ordem de grandeza possuem energia de superfície expressivamente superior às demais (MIHINDUKULASURIYA e LIM, 2014). A Figura 1.2 apresenta um esquema desta nova classe de membranas.

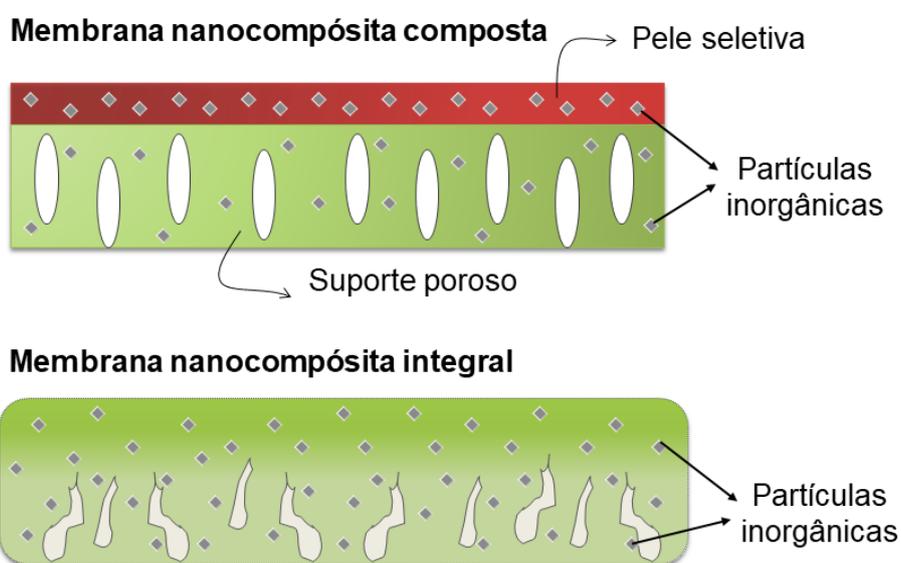


Figura 1.2 – Esquemática de membranas nanocompósitas integrais e compostas.

A incorporação de partículas inorgânicas nas matrizes poliméricas pode atuar de diferentes formas nas propriedades de transporte do material composto, pois pode afetar a hidrofobicidade, o grau de empacotamento polimérico, formar espaços vazios, entre outros (EMADZADEH *et al.*, 2013, DONG *et al.*, 2014, LIU *et al.*, 2016a). Partículas hidrofílicas, por exemplo, podem ser adicionadas na pele e/ou no suporte das membranas, objetivando peles altamente hidrofílicas que tenderão a aumentar a sorção de água, contribuindo para o aumento da permeabilidade hidráulica na OI, enquanto suportes hidrofílicos reduzem a intensidade do fenômeno de polarização de concentração interna, acentuado na OD e ODP (LIU e XU, 2016, SHEN *et al.*, 2016).

O Laboratório de Processos de Separação por Membranas — PAM, da COPPE/UFRJ, trabalha com a linha de desenvolvimento de membranas poliméricas e

membranas nanocompósitas para aplicação em processos osmóticos, podendo-se destacar os seguintes trabalhos:

CARVALHO (2005), em sua tese de doutorado, desenvolveu uma metodologia de síntese de membranas de osmose inversa por espalhamento simultâneo de duas soluções poliméricas, sendo uma o suporte poroso e outra a pele seletiva, visando a eliminar a etapa de preparo prévio do suporte para posterior deposição da pele. Membranas planas e fibras-ocas com pele de acetato de celulose e suporte de poli(éter imida) foram obtidas e os resultados indicaram boa interação entre as camadas, altos valores de rejeição de solutos, porém baixas permeabilidades hidráulicas.

MERMIER (2012) desenvolveu sua dissertação produzindo fibras ocas compostas, acoplando os processos de inversão de fase e polimerização interfacial em uma única etapa, para aplicação em dessalinização por osmose inversa. A extrusão tripla e quádrupla de poli(éter imida) como suporte, junto com as soluções de reação para formação da pele de poliamida, apresentaram resultados promissores de integração de processos e redução de tempo de preparo e volume de solventes.

SILVA (2015) sintetizou membranas poliméricas de osmose direta para geração de energia em sua tese, estudando a síntese de diferentes suportes porosos com morfologias variadas para investigação do efeito da polarização de concentração. Observou que a morfologia dos suportes e a hidrodinâmica do processo exerce forte influência nos parâmetros de transporte.

OHLAND (2015), no mestrado, sintetizou membranas nanocompósitas de acetato de celulose com incorporação de diferentes nanopartículas inorgânicas para dessalinização de água por osmose inversa. Observou que a adição das partículas altera as propriedades de transporte das membranas, resultando em materiais nanocompósitos com resultados promissores. A incorporação de zeólitas aumentou significativamente a permeabilidade hidráulica das membranas, sem prejudicar o fator de rejeição ao soluto.

As tendências atuais da literatura apontam para o desenvolvimento de membranas usando materiais avançados, com o objetivo de melhorar as propriedades de transporte, resultando em aumentos da permeabilidade hidráulica e mantendo uma alta rejeição aos solutos na OI, possibilitando a operação em condições mais brandas de pressão. Além disso, buscam-se modificações na permeabilidade para alcançar maiores fluxos de água e menor fluxo inverso de soluto na OD/ODP, assim como diminuir o fator de polarização

de concentração interna das membranas (EMADZADEH *et al.*, 2014b, PEYKI *et al.*, 2015, SABIR *et al.*, 2015, TIAN *et al.*, 2016).

I.1 Motivação da pesquisa

Tendo em vista que o Brasil possui uma área litorânea de mais de 7.000 km de extensão em linha contínua e que mais da metade da população brasileira vive numa distância de até 60 km do mar, região onde estão localizados também os setores fundamentais do parque industrial brasileiro (SMA/CPLEA, 2005), a aplicação dos processos osmóticos no país desperta enorme interesse. A nível mundial, pode-se destacar o interesse dos governantes no tema pelo fato de a Organização das Nações Unidas (ONU) lançar a “Water Action Decade” (Tradução literal: Década das Ações da Água), cujo objetivo é avançar no desenvolvimento sustentável e inspirar novas ações de tratamento e distribuição de água para a população mundial. A UNESCO também destaca, em seus relatórios, que a questão dos recursos de água potável é um dos problemas mais importantes do século, devido às suas implicações humanitárias, econômicas e geopolíticas, enquanto o Fórum Econômico Mundial coloca a crise de falta de água entre os três maiores problemas na lista de riscos globais nos últimos 3 anos consecutivos (UN KNOWLEDGEE PLATFORM, 2018). Na mesma linha, um dos objetivos de desenvolvimento sustentável listados pela ONU é “garantir acesso à energia acessível, confiável, sustentável e moderna para todos”.

A dessalinização de água por osmose inversa pode ser uma alternativa real para ajudar a suprir a necessidade de água potável no Brasil, principalmente nos estados do Nordeste do país, que já sofrem há décadas com problemas de falta d’água. Recentemente, além do Nordeste, a região Sudeste, a mais populosa do país, também passou por uma de suas mais graves crises de falta d’água da história, o que causou diversos transtornos para a sua população e para os governantes.

No Brasil, ainda é mais viável, economicamente, o tratamento da água dos rios quando comparado com a dessalinização de água do mar, porém a dessalinização é mais econômica do que o transporte de água com caminhões pipa ou construção de canais para levar água para fora dos grandes centros urbanos (SENADO FEDERAL, 2014). Com as crises ambientais e hídricas cada vez mais intensas, chegará um momento em que a dessalinização será uma das poucas alternativas para abastecer a população. Sabe-se que

este é um tema de enorme urgência para a preservação da vida na Terra e exige esforços multidisciplinares e normas governamentais. No que cabe à área direta de atuação da Engenharia Química, a viabilização dos processos através da redução de custos, via o melhoramento das propriedades das membranas que impactam diretamente na parcela energética da dessalinização, é um fator importante a ser investigado.

Enquanto isso, as usinas de ODP podem ser tratadas como uma fonte de energia renovável promissora, visto que o país possui um grande número de rios desaguando no mar, representando um potencial energético interessante. O Brasil possui uma das mais amplas, diversificadas e extensas redes fluviais de todo o mundo, predominando a drenagem exorreica, ou seja, os rios correm em direção ao mar (ANA, 2018). Implantando usinas de ODP nesses locais, a água do rio pode fornecer a solução de baixa pressão osmótica, enquanto a água do mar aparece como fonte de alta energia osmótica, possibilitando que os módulos de membranas façam a conversão da energia.

Esta tese de doutorado tem sua fundamentação na extensa revisão da literatura sobre os processos osmóticos, onde se constatou a importância do desenvolvimento de novos materiais para obtenção membranas com propriedades de transporte ideais. Resultados de pesquisas atuais mostram que estes estudos são promissores e se direcionam para o desenvolvimento de membranas de peles seletivas com maior permeabilidade hidráulica e alta rejeição de sal, visando a diminuir o consumo de energia na OI, e suportes porosos mais hidrofílicos para diminuir a PCI, que é o principal limitador do processo de OD. Neste sentido, a síntese de membranas nanocompósitas destaca-se como linha de pesquisa atual, com estudos surgindo na última década e que se apresentam em plena expansão.

Dentre as lacunas identificadas na literatura na busca por membranas nanocompósitas ideais para os processos osmóticos, pode-se destacar:

- Limitada variedade de partículas inorgânicas estudadas para incorporação nas membranas poliméricas. Observou-se que as partículas estudadas se concentram em zeólitas, grafeno, sílica, alumina, óxido de titânio, nanotubos de carbono e nanotubos de titanato. Diversas outras partículas podem ainda ser estudadas e têm potencial para apresentar resultados que contribuirão no avanço da tecnologia.
- A incorporação de partículas ocorre geralmente na pele seletiva das membranas, porém há trabalhos novos na literatura indicando que a adição destas nos suportes

porosos das membranas influencia diretamente as propriedades de transporte na OD, pois afeta a polarização de concentração interna.

- Os suportes porosos utilizados na síntese de membranas nanocompósitas de poliamida por polimerização interfacial se limitam basicamente à polissulfona, um polímero de boa resistência mecânica, porém baixa hidrofiliçidade. Os autores afirmam, em suas pesquisas, que a busca por suportes porosos mais hidrofílicos tende a aumentar a eficiência, principalmente do processo de osmose direta, e as pesquisas estão direcionadas na incorporação de partículas hidrofílicas nos suportes de polissulfona. Porém, espera-se que suportes de diferentes materiais poliméricos possam também se mostrar eficientes, e que a incorporação de novas partículas possa apresentar resultados ainda mais interessantes.
- A síntese de membranas nanocompósitas de acetato de celulose por inversão de fase é pouco explorada na literatura, com incorporação de menor variedade de partículas do que no processo de polimerização interfacial. Tendo em vista que as membranas de acetato de celulose fazem parte do mercado de membranas para processos osmóticos, focar os estudos neste polímero também se mostra importante. Para tanto, aumentar a variedade de partículas a serem incorporadas nestas membranas é um caminho promissor.

As membranas tradicionais da literatura, geralmente compostas por um suporte de polissulfona (PS) com uma pele de poliamida (PA), apresentam elevada permeabilidade hidráulica e rejeição de sal, porém, o suporte de PS tende a ser pouco hidrofílico, o que prejudica o desempenho nos processos de OD. Já as membranas integrais de AC apresentam alta hidrofiliçidade, entretanto possuem menor permeabilidade hidráulica e rejeição de sal do que a PA.

Portanto, pretendeu-se, nesta tese, aproveitar a alta hidrofiliçidade do AC usando-o como suporte poroso de uma membrana composta e, sobre ele, sintetizar uma pele de PA, que possui boas características de permeabilidade hidráulica e rejeição de sal. Configuração de membrana semelhante, usando como suporte o propionato acetato de celulose, foi estudada recentemente nos trabalhos de LI *et al.* (2012) e os autores obtiveram melhores resultados quando comparados à tradicional configuração PA/PS.

Além disso, objetivou-se adicionar, nesta configuração de membrana (PA/AC), tanto na pele quanto no suporte poroso, partículas inorgânicas ainda não reportadas na literatura, visando a aumentar a hidrofiliabilidade e alterar as propriedades de transporte de ambas as fases. Não há relatos na literatura sobre membranas com esta configuração polimérica servindo como matrizes para adição de qualquer partícula inorgânica. Como partícula incorporada, utilizou-se a hidroxiapatita funcionalizada por plasma, que apresenta hidrofiliabilidade aumentada, semelhante à sintetizada nos trabalhos de OKABE e colaboradores (2005), inédita para aplicação em membranas.

Outrossim, buscou-se sintetizar também membranas nanocompósitas integrais de AC, adicionando a mesma hidroxiapatita funcionalizada, igualmente inéditas na literatura. As membranas integrais de AC foram parcialmente substituídas comercialmente pelas membranas compostas devido a uma maior eficiência destas, porém, com a incorporação de partículas em sua matriz, as membranas integrais podem voltar a ser competitivas. As membranas de AC têm vantagens quando comparadas às de PA em sistemas com presença de cloro (WARSINGER et al., 2018).

I.2 Objetivos e estrutura da tese

Esta tese de doutorado tem como foco o desenvolvimento de membranas nanocompósitas com propriedades melhoradas para processos osmóticos, visando à redução do consumo de energia na osmose inversa, através do aumento da permeabilidade das membranas, e à diminuição da polarização de concentração interna na osmose direta, aumentando, assim, a eficiência do processo. O desenvolvimento da tese obedeceu a um planejamento em duas etapas: a primeira tratando da síntese de membranas integrais de AC pelo método de inversão de fase e a segunda envolvendo a síntese de membranas compostas, sintetizadas por polimerização interfacial, com suporte poroso de AC e pele de PA.

Com isto, visou-se obter membranas com elevada permeabilidade hidráulica e rejeição salina para a osmose inversa, e suportes mais hidrofílicos para reduzir o efeito da polarização de concentração interna na osmose direta, além de buscar um baixo fluxo inverso de sal, que mantém elevada a diferença de pressão osmótica e, com isto, a força motriz do processo.

Em face ao exposto, o objetivo geral desta tese foi investigar a adição de nanoestruturas inorgânicas em membranas poliméricas para aplicação em processos osmóticos. Como objetivos específicos, destacam-se:

- Aumentar a hidrofiliabilidade das partículas de hidroxiapatita a partir da funcionalização da superfície com a tecnologia de plasma, para incorporação posterior nas membranas poliméricas;
- Preparo e caracterização de membranas nanocompósitas de AC pelo método de inversão de fase, ajustando a concentração de partículas na matriz polimérica;
- Preparo e caracterização de membranas nanocompósitas pelo método de polimerização interfacial, adicionando partículas inorgânicas na pele seletiva de PA e no suporte poroso de AC;
- Avaliação do desempenho das membranas nanocompósitas em processos osmóticos.

Esta tese está dividida em 6 capítulos. Neste primeiro, foi dada uma introdução ao tema e às linhas gerais a serem abordadas, assim como discutida a importância do estudo, a motivação e os objetivos a serem alcançados. No segundo capítulo será feita uma exposição dos principais fundamentos teóricos necessários para o desenvolvimento deste estudo e uma revisão da literatura sobre a linha de pesquisa. O terceiro embasará a escolha da partícula inorgânica a ser adicionada nas membranas poliméricas e abordará a funcionalização da superfície desta com a tecnologia de plasma, mostrando o desenvolvimento experimental e os resultados obtidos. O quarto e quinto capítulos também apresentarão desenvolvimento experimental da pesquisa, sendo que no primeiro serão sintetizadas membranas nanocompósitas pelo método de inversão de fase e, no segundo, pelo método de polimerização interfacial. Discutir-se-á a metodologia empregada e os resultados obtidos em cada etapa. Já o sexto capítulo será reservado para as conclusões gerais e sugestões de trabalhos futuros.

Capítulo II

Membranas e processos osmóticos

Este capítulo está reservado para a apresentação dos fundamentos teóricos indispensáveis para a melhor compreensão da tese. Serão dados os fundamentos de membranas e seus processos, os processos osmóticos e mecanismos de transporte, bem como as inovações e perspectivas na área, como as membranas nanocompósitas.

II.1 MEMBRANAS

As membranas são barreiras físicas que separam duas fases e restringem, total ou parcialmente, a passagem de um ou mais componentes de uma fase para a outra (HABERT *et al.*, 2006, SHIRAZI *et al.*, 2010). O transporte através das membranas ocorre devido à diferença de potencial químico entre as fases separadas, que pode ser pressão, concentração ou temperatura, enquanto a seletividade está relacionada ao tamanho e às interações físico-químicas dos permeantes com o material da membrana (BUONOMENNA, 2013, NG *et al.*, 2013).

As membranas podem ser classificadas em dois grandes grupos: porosas ou densas. As membranas porosas possuem espaços vazios ao longo da sua seção transversal, enquanto as densas são formadas por um filme uniforme, no qual o transporte ocorre pelos espaços intersegmentais da matriz polimérica que forma a membrana. Nas membranas porosas, a separação dos permeantes ocorre com base na dimensão dos poros. Os solutos com tamanho maior do que os poros serão retidos, enquanto os de tamanho menor permearão através da membrana. Já nas membranas densas, o transporte dos componentes envolve duas etapas, que são a dissolução dos permeantes no material que forma a membrana e a difusão destes através da mesma (HABERT *et al.*, 2006). Neste tipo de permeação, o que define a passagem ou retenção do componente é a basicamente sua afinidade química com o material da membrana. O tamanho, neste caso, também pode influenciar na difusividade do permeante através matriz polimérica.

As membranas podem ter estrutura e propriedades de transporte uniformes ao longo da sua seção transversal, caracterizando as membranas isotrópicas, ou não uniformes, chamadas anisotrópicas. As membranas anisotrópicas podem, ainda, ser integrais, ou seja, formadas por um único material, ou compostas, formadas por materiais diferentes (BAKER, 2004, HABERT *et al.*, 2006). A Figura 2.1 apresenta uma esquematização dos diferentes tipos de membranas e suas variações.

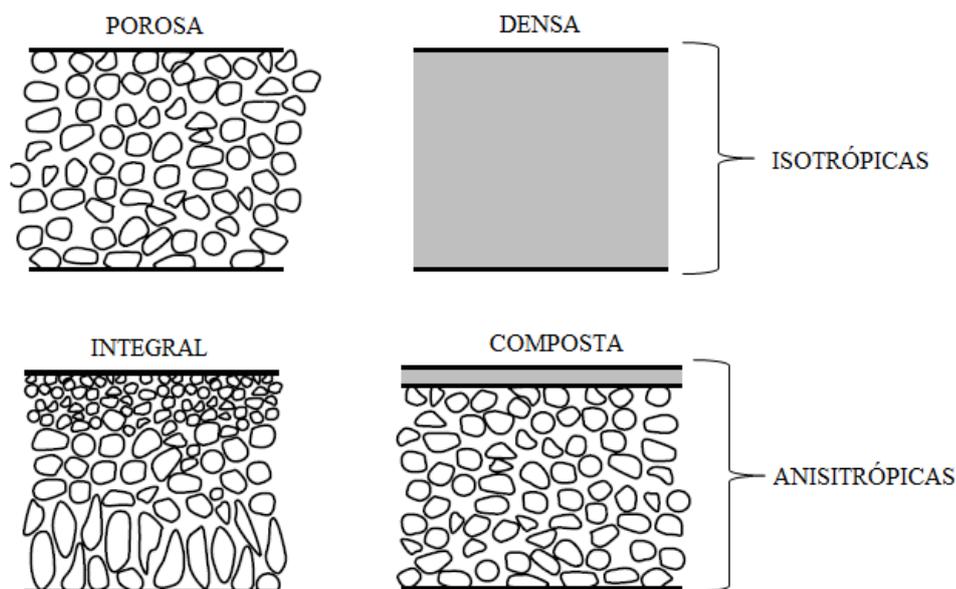


Figura 2.1 – Esquematização dos tipos de membranas (adaptado de BAKER, 2004).

As membranas passaram a ser competitivas com os processos de separação tradicionais na indústria após o desenvolvimento das membranas anisotrópicas por Loeb e Sourirajan, em 1962, pois apresentavam permeabilidades expressivamente maiores às membranas densas isotrópicas conhecidas até então (REUVERS e SMOLDERS, 1987).

A composição química das membranas pode ser orgânica ou inorgânica. Das orgânicas, os principais materiais utilizados são os poliméricos, pois estes apresentam as vantagens de processabilidade e seletividade, quando comparados aos materiais inorgânicos, como carbono, metais ou cerâmicas, que possuem um custo mais elevado, porém apresentam maior resistência à temperatura e a produtos químicos (HABERT *et al.*, 2006).

Até agora, a maioria das membranas de processos osmóticos disponíveis comercialmente são as poliméricas anisotrópicas de dois tipos: integrais de acetato de celulose e compostas de suporte de polissulfona e pele de poliamida, também chamadas

de TFC (*Thin Film Composite*). As membranas anisotrópicas compostas (TFC) são formadas por uma membrana de espessura entre 100-200 μm e altamente porosa, que proporciona a resistência mecânica, e sobre esta uma camada densa, de 0,1-1 μm , que é responsável pela seletividade da membrana (WANG *et al.*, 2014).

Em comparação com a membrana de celulose, a membrana de poliamida aromática TFC exibe fluxo de água e rejeição de sal superiores, resistência à compactação, faixa de temperatura de operação e de pH mais ampla, e maior estabilidade ao ataque biológico, dominando o mercado atualmente (KANG e CAO, 2012).

Quanto à síntese das membranas, a morfologia final desejada é o fator determinante na escolha do método de síntese. Existem vários métodos de síntese poliméricas, dentre eles:

- Sinterização;
- Estiramento;
- Track-etching;
- Extrusão;
- Inversão de fase;
- Polimerização interfacial.

Na fabricação de membranas anisotrópicas para aplicação em processos osmóticos, as técnicas de inversão de fase e polimerização interfacial dominam o mercado, sendo o foco desta tese e descritas de forma detalhada nos capítulos IV e V, respectivamente.

II.2 PROCESSOS DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS

Os processos de separação por membranas (PSM) são indicados para purificar, concentrar e fracionar soluções. As vantagens destes processos com relação aos convencionais se baseiam em serem processos compactos, modulares, energeticamente favoráveis por não envolverem mudança de fase (na maioria dos casos), elevada seletividade, separação de compostos sensíveis a elevadas temperaturas, simplicidade de operação, entre outros (BAKER, 2004, HABERT *et al.*, 2006, SHIRAZI *et al.*, 2010).

Os módulos de permeação por membranas são geralmente baseados numa corrente de alimentação, uma corrente de permeado e uma de concentrado, conforme apresentado na Figura 2.2.

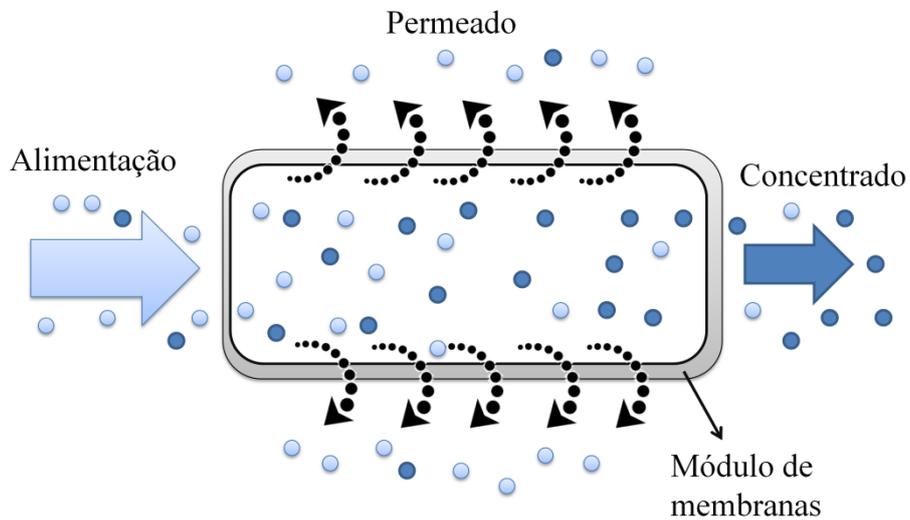


Figura 2.2 – Correntes que compõem o processo de permeação.

Os módulos podem acomodar membranas planas ou cilíndricas em diferentes arranjos, conforme esquematizado na Figura 2.3. As planas podem ser formatadas em módulos de placa e quadro (a) ou espiral (b), enquanto as cilíndricas são dispostas em módulos tubulares ou de fibras ocas (c). Os módulos de fibras ocas apresentam maior densidade de empacotamento e, com isso, maior área de permeação do que as tubulares, cujas membranas apresentam diâmetros maiores.

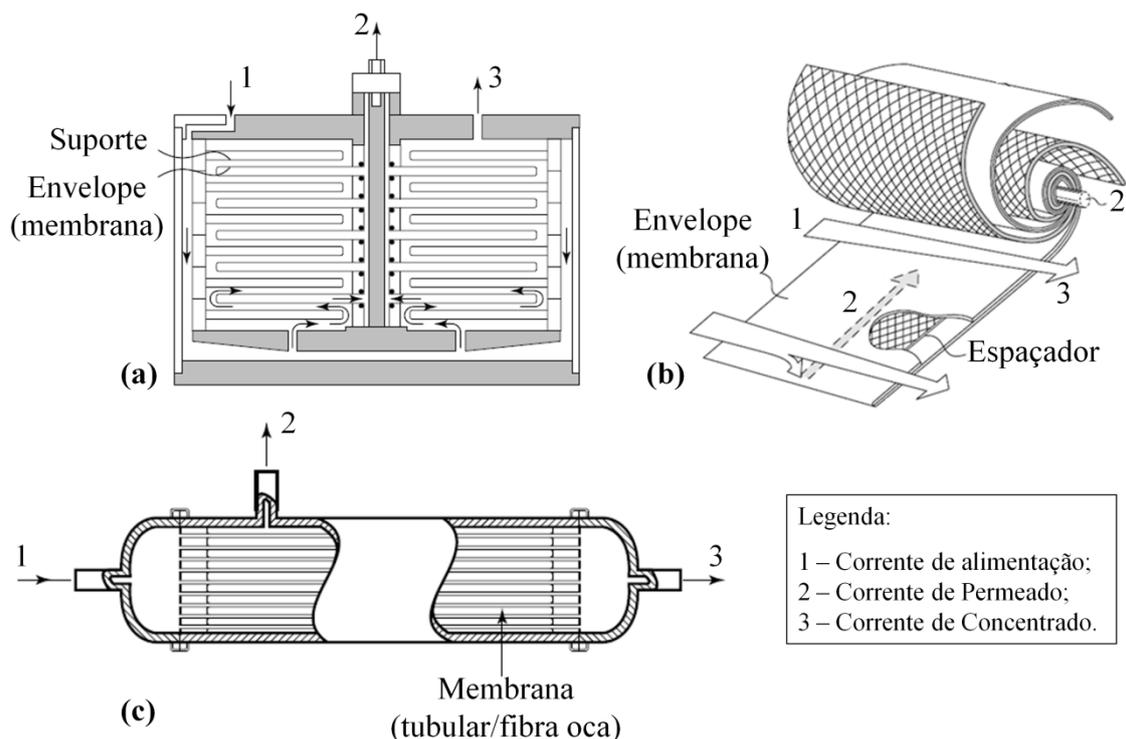


Figura 2.3 – Esquemas dos diferentes tipos de módulos de permeação. (a) Placa e quadro; (b) espiral; (c) tubular ou fibras ocas (Adaptado de BAKER, 2004).

A densidade de empacotamento dos módulos de placa e quadro pode chegar até $500 \text{ m}^2/\text{m}^3$, e os módulos espirais comportam até $900 \text{ m}^2/\text{m}^3$.

II.3 PROCESSOS OSMÓTICOS

Uma variação dos PSM muito aplicada industrialmente são os processos osmóticos, que se dividem em osmose direta (OD), osmose direta pressurizada (ODP) e osmose inversa (OI). Os processos osmóticos se utilizam de membranas densas e a força motriz é baseada na diferença de potencial químico entre as soluções. A rejeição do soluto se dá principalmente devido a exclusão pelas interações físico-químicas entre soluto, solvente e membrana (MALAEB e AYOUB, 2011, BRIÃO *et al.*, 2014).

Para descrever os processos osmóticos, deve-se considerar um sistema bifásico, conforme esquematizado na Figura 2.4. Quando uma solução salina concentrada (elevada pressão osmótica) é separada de uma solução diluída (baixa pressão osmótica) por uma membrana, permeável à água e essencialmente impermeável aos sais, tem-se inicialmente

um desequilíbrio energético devido à diferença de concentração e, portanto, diferença de pressão osmótica entre as soluções. Buscando o equilíbrio termodinâmico, iniciar-se-á um fluxo de água (J_p) através da membrana, da solução diluída para a concentrada, a fim de compensar a diferença de potenciais químicos com um aumento da pressão por coluna d'água e por diluição da solução concentrada. Tal processo, que ocorre naturalmente, sem necessidade de inserção de energia no sistema, caracteriza a osmose direta (OD).

Quando se aplica uma pressão na solução concentrada, o fluxo de água reduz, porém permanece no mesmo sentido, enquanto a pressão aplicada for menor do que a diferença de pressão osmótica. Esta condição se denomina osmose direta pressurizada (ODP). A partir do momento em que a pressão hidráulica aplicada ao sistema for maior do que a diferença de pressão osmótica, o fluxo de água se inverte e conceitua-se a osmose inversa (OI) (BAKER, 2004).

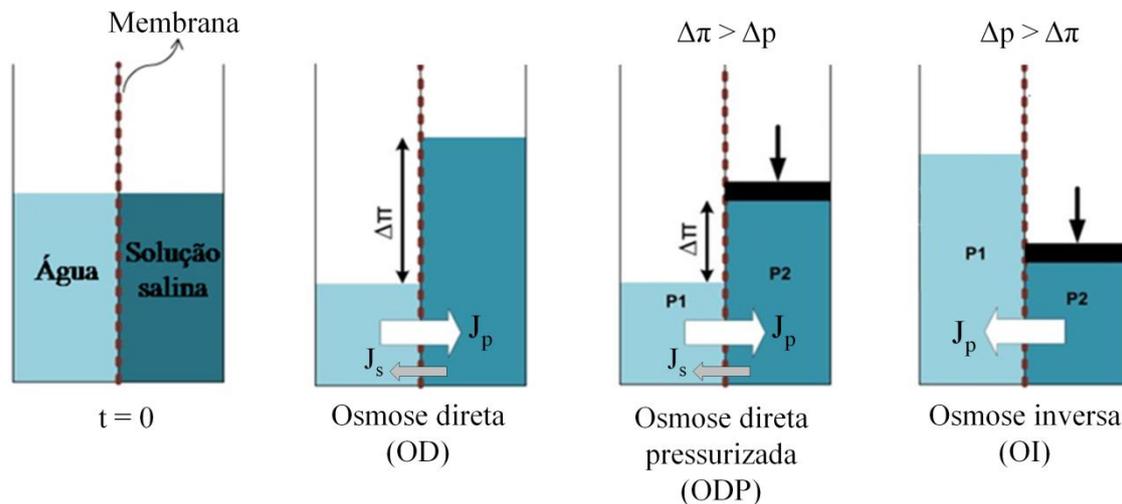


Figura 2.4 – Esquematização dos fenômenos osmóticos (Adaptado de IFOA, 2016 e HAN *et al.*, 2015).

Devido às membranas não apresentarem rejeição total ao soluto, ocorre um fluxo inverso de soluto (J_s) nos processos de osmose direta. Este fator deve ser minimizado para ser possível manter elevada a diferença de pressão osmótica entre as fases, já que esta é a força motriz para que o processo da OD ocorra.

A Figura 2.5 indica a direção dos fluxos de acordo com a diferença de pressão do sistema. Quando $\Delta p=0$, o fluxo de água da solução diluída para a concentrada é máximo, pois a diferença de pressão osmótica entre as soluções é máxima. Quando $\Delta p=\Delta\pi$, o fluxo de água cessa e, a partir da inversão do fluxo, quanto maior a Δp , maior o fluxo de água

da solução concentrada para a diluída. É na faixa denominada ODP que se pode gerar energia com o sistema, já que o equilíbrio osmótico não é atingido e o fluxo da água a uma certa pressão pode ser utilizado para acionar uma turbina, convertendo, assim, energia química em energia elétrica (HAN *et al.*, 2015).

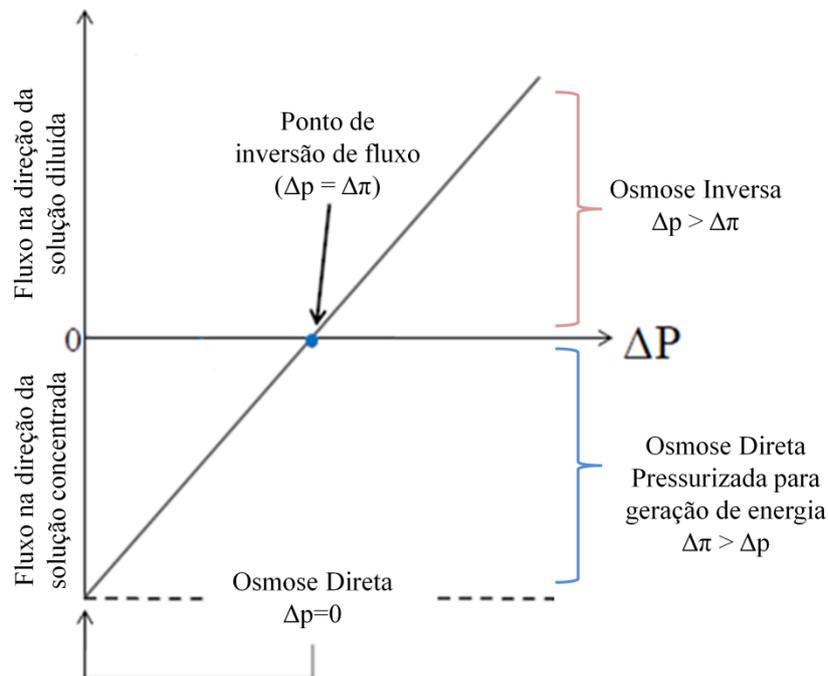


Figura 2.5 – Representação dos fluxos de acordo com a diferença de pressão do sistema osmótico (adaptado de SILVA, 2015).

3.1 Osmose Inversa na dessalinização de água

Como mencionado, a osmose inversa é o principal processo de dessalinização de água do mundo, com 13.446 plantas em operação, o que representa 69% das plantas de dessalinização existentes (JONES *et al.*, 2019). A Figura 2.6 apresenta o esquema simplificado de uma planta de dessalinização por OI.

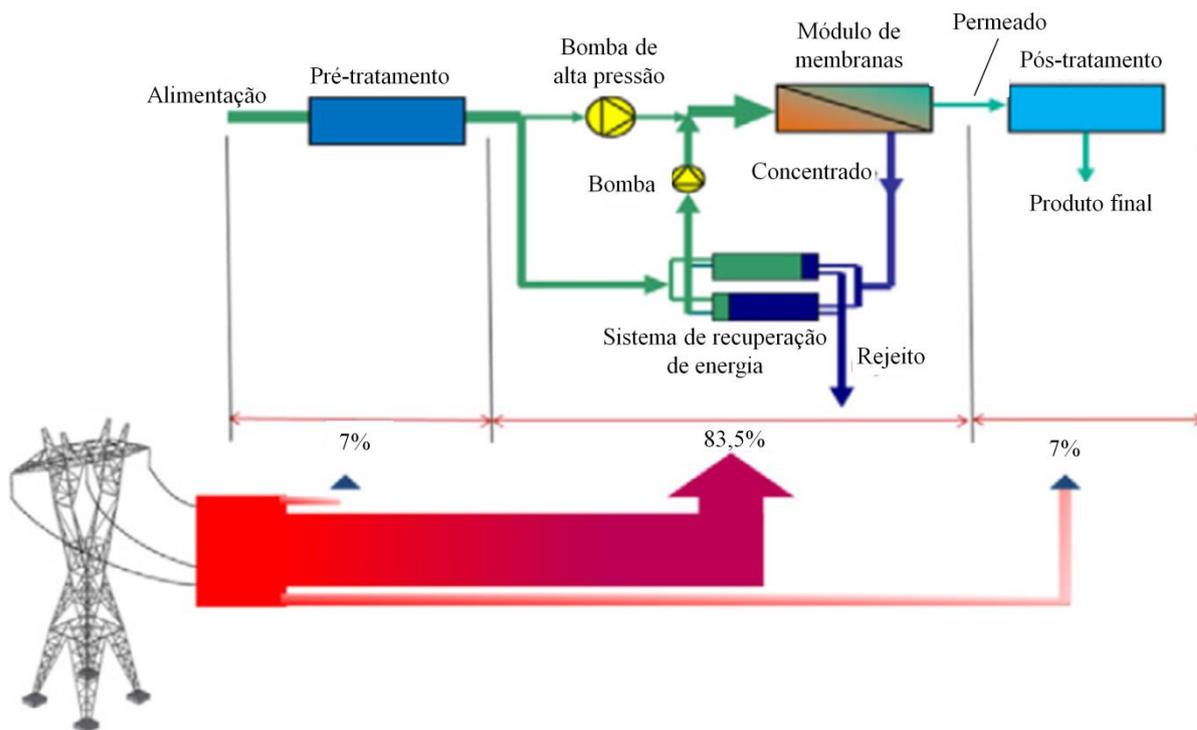


Figura 2.6 – Esquema de uma planta de osmose inversa para dessalinização de água (adaptado de GHAFFOR *et al.*, 2013).

As bombas de alta pressão para pressurizar a solução de alimentação em níveis acima de pressão osmótica da solução são as responsáveis pelo elevado consumo de energia do processo e pela maior parcela do custo do produto final. Porém, com o desenvolvimento do processo, o custo de produção de água dessalinizada caiu atualmente para menos de US\$ 0,50/m³, para produção em larga escala (AL-KARAGHOULI e KAZMERSKI, 2013, GHAFFOR *et al.*, 2013, ZAMANI *et al.*, 2015).

Em 2012, a capacidade de dessalinização global girava em torno de 66,4 milhões m³/dia, e em 2018 já alcançou 140,5 milhões m³/dia, sendo mais da metade deste montante devido à osmose inversa. Atualmente, plantas de dessalinização estão em operação em 177 países, abastecendo total ou parcialmente a necessidade de água potável de mais de 300 milhões de pessoas (JONES *et al.*, 2019, GHAFFOR *et al.*, 2013, IDA, 2015).

Como citado no Capítulo I, no Brasil, o sistema de dessalinização de água já é usado em nove estados beneficiando cerca de 200 mil pessoas. Entretanto, o custo de dessalinização de água ainda é 5 vezes maior que a produção de água tratada (GLOBO COMUNICAÇÃO, 2014).

O principal limitador da aplicação industrial da OI para dessalinização é o elevado consumo de energia do processo, que está diretamente ligado ao desempenho das membranas. Por isso, as melhorias do processo estão direcionadas no desenvolvimento de membranas com alta permeabilidade hidráulica, mantendo elevado o índice de rejeição de soluto, juntamente com projeto de módulos e tecnologias de recuperação de energia (BUONOMENNA, 2013).

3.2 Osmose Direta na geração de energia elétrica

Outra variação do processo osmótico, a osmose direta também pode ser usada na dessalinização de água, mas é na geração de energia que ela ganha destaque inovador, através de módulos de membranas acoplados a turbinas, que é chamada de “energia azul”. A Figura 2.7 apresenta um esquema detalhado da aplicação da osmose direta pressurizada para geração de energia.

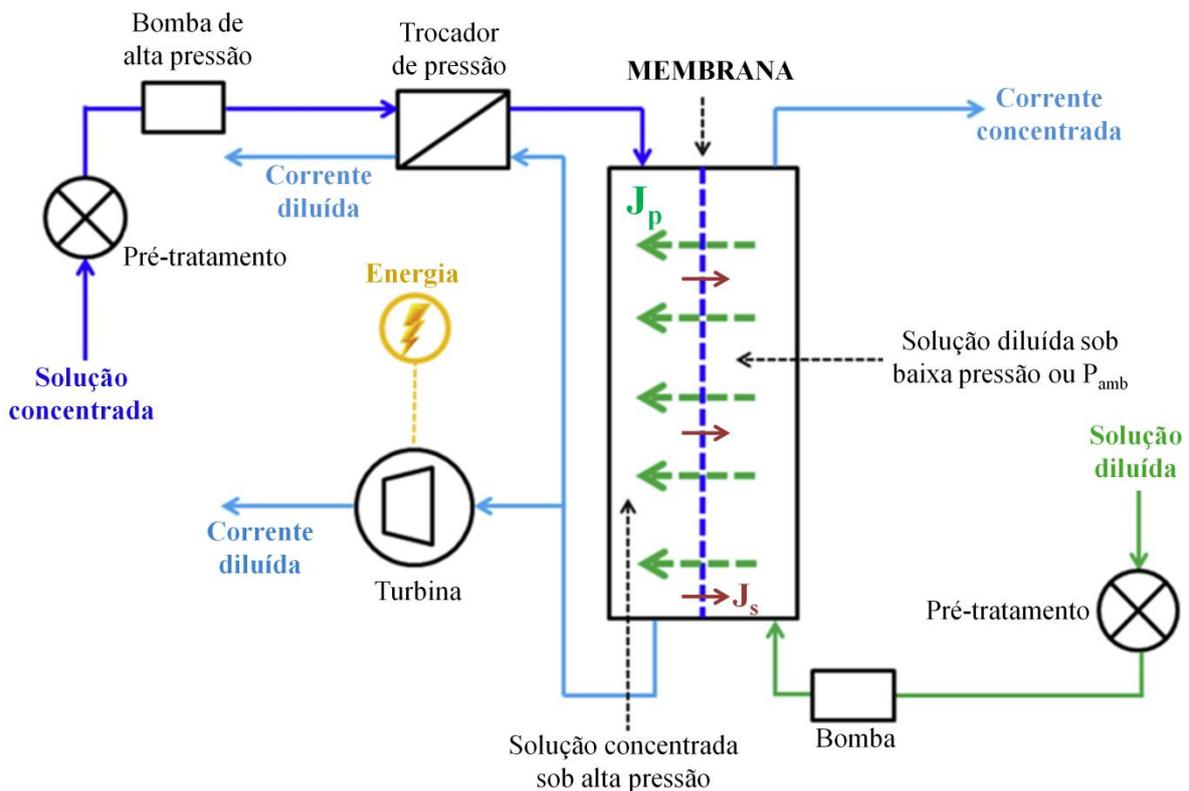


Figura 2.7 – Esquema de uma unidade de geração de energia por osmose direta pressurizada (adaptado de HAN *et al.*, 2015).

Nesta configuração, a solução salina concentrada (alta pressão osmótica), após um pré-tratamento, é alimentada no módulo de membranas a uma pressão hidráulica elevada, enquanto a solução diluída (baixa pressão osmótica) compõe a segunda corrente, que pode ser alimentada a pressão ambiente ou com uma pressão hidráulica baixa. O fluxo de água (J_p) irá ocorrer através da membrana, da solução diluída para a concentrada, desde que a diferença de pressão hidráulica (Δp) entre as soluções seja menor do que a diferença de pressão osmótica ($\Delta \pi$).

O fluxo de água para a solução concentrada irá diluir a corrente e elevar a pressão hidráulica, sendo que este aumento de pressão pode ser aproveitado para acionar uma turbina e gerar energia, e o excedente poderá ser reaproveitado num trocador de pressão para a corrente de alimentação (HAN *et al.*, 2015, STRAUB *et al.*, 2015). O fluxo inverso de sal (J_s) através da membrana aumenta a concentração deste na solução diluída e reduz a diferença de pressão osmótica do sistema, devendo ser minimizado.

Uma aplicação promissora desta tecnologia está nos locais onde os rios deságuam no mar (Figura 2.8). Nesta configuração, há um gradiente de salinidade que pode ser convertido em energia pela osmose direta, devido à energia livre de mistura envolvida nesta etapa. A água dos rios seria equivalente à solução diluída (com baixa pressão osmótica) e a água do mar à solução concentrada, com pressão osmótica variando entre 25 e 33 bar (HAN *et al.*, 2015).

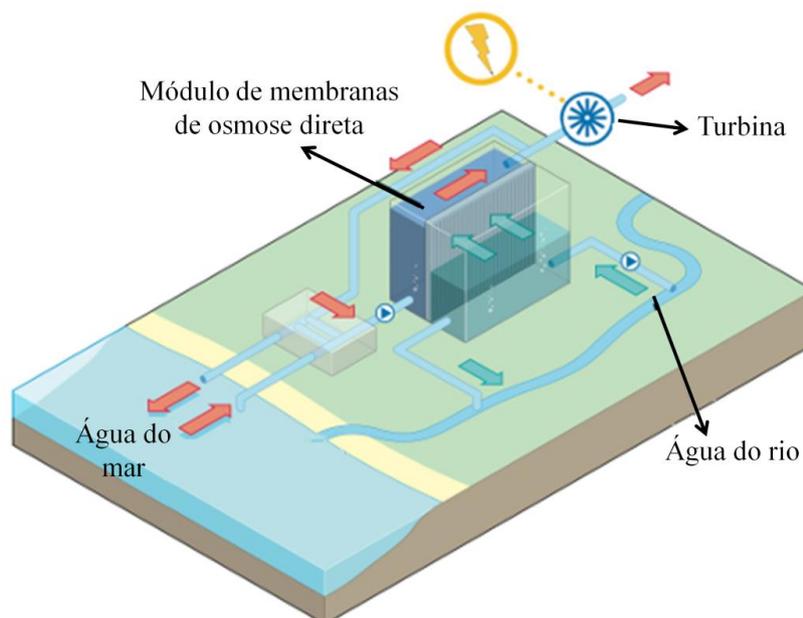


Figura 2.8 – Esquema de implantação de usina de geração de energia por osmose direta (Adaptado de ELIMELECH Research Group, 2014).

Alguns autores estimam que, num processo ideal, esta configuração possa gerar entre 10 a 20 W/m² de energia, o que seria suficiente para suprir os gastos inerentes ao sistema e ainda contribuir com a matriz energética local (STRAUB *et al.*, 2015). Porém, em processos reais, fatores limitantes como a polarização de concentração (descrita no próximo tópico) afetam intensamente este desempenho. A Figura 2.9 mostra desempenhos obtidos na literatura para as membranas comerciais disponíveis operadas em variadas condições, sendo possível observar que a energia por área de membrana (E) produzida ainda não alcança 5 W/m².

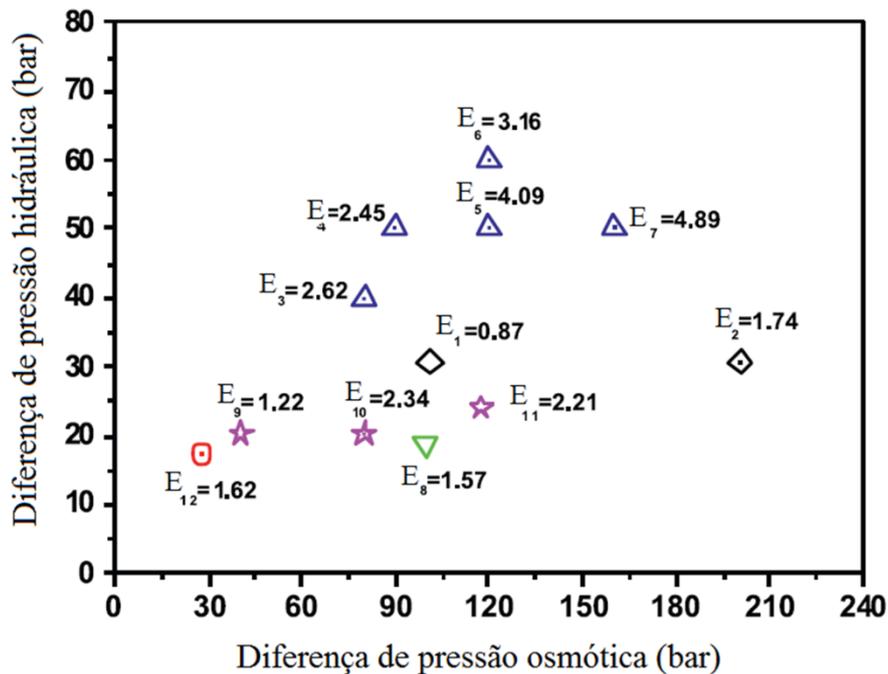


Figura 2.9 – Energia por área de membrana (E) obtidas na literatura com membranas comerciais sob diferentes condições experimentais (adaptado de HAN *et al.*, 2015).

O principal limitador do desempenho da osmose direta é a polarização de concentração, principalmente aquela interna aos poros do suporte da membrana, e o fluxo inverso de sal, que devem ser minimizados, pois reduzem a força motriz do processo e, com isto, o fluxo de água (EMADZADEH *et al.*, 2014a, NIKSEFAT *et al.*, 2014). Para aumentar a eficiência da osmose direta na produção de energia, os estudos focam no desenvolvimento de membranas com melhores propriedades de transporte, otimização do

projeto dos módulos de permeação, aumento no gradiente de salinidade das soluções e otimização do arranjo e das condições operacionais do sistema (HAN *et al.*, 2015).

II.4 POLARIZAÇÃO DE CONCENTRAÇÃO

Pode ocorrer de duas formas: externa (PCE) e interna (PCI). A polarização de concentração externa é um fenômeno inerente a todos os processos de separação por membranas, cuja seletividade origina um aumento de concentração do componente retido próximo à superfície da membrana (Figura 2.10) (SHIRAZI *et al.*, 2010, ZAMANI *et al.*, 2015). Este fenômeno leva ao aumento da pressão osmótica próximo a superfície da membrana, o que resulta numa queda da força motriz do processo e, com isso, afeta a qualidade do permeado e o fluxo de permeação, principalmente nos processos de osmose inversa e nanofiltração (SHIRAZI *et al.*, 2010, MALAEB e AYOUB, 2011, XU *et al.*, 2013).

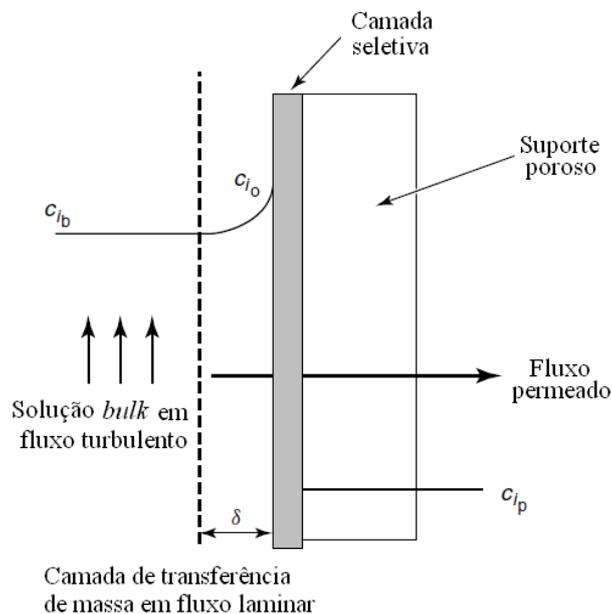


Figura 2.10 – Polarização de concentração externa em membranas compostas (adaptado de BAKER, 2004).

A PCE também aumenta a possibilidade de precipitação dos solutos sobre a superfície da membrana, resultando em incrustações que afetam todo o sistema e prejudicam a operação ideal. Porém, os efeitos da PCE podem ser significativamente reduzidos ou até eliminados controlando-se as condições hidrodinâmicas de operação do

sistema, como o aumento da turbulência da solução de alimentação, através do aumento da velocidade de escoamento ou inserção de agentes externos, como borbulhamento de ar ou ultrassom, por exemplo (SHIRAZI *et al.*, 2010, MALAEB e AYOUB, 2011).

A outra forma de polarização de concentração que afeta os processos, principalmente a osmose direta, é a polarização de concentração interna (PCI), que ocorre quando há um aumento da concentração de soluto no interior do suporte poroso da membrana. No sistema de osmose direta, a membrana pode ser configurada de forma que a pele seletiva esteja em contato com a solução concentrada (Figura 2.11a) ou com a solução diluída (Figura 2.11b). Nos dois casos ocorre a PCI, porém, no primeiro caso, ocorre o aumento da concentração de soluto ao longo da espessura do suporte poroso, devido a sua rejeição pela superfície interna da camada densa seletiva e ao fluxo inverso de soluto da solução extratora para alimentação; já no segundo ocorre um aumento de concentração de soluto externamente à camada densa seletiva e sua diminuição no interior do suporte poroso.

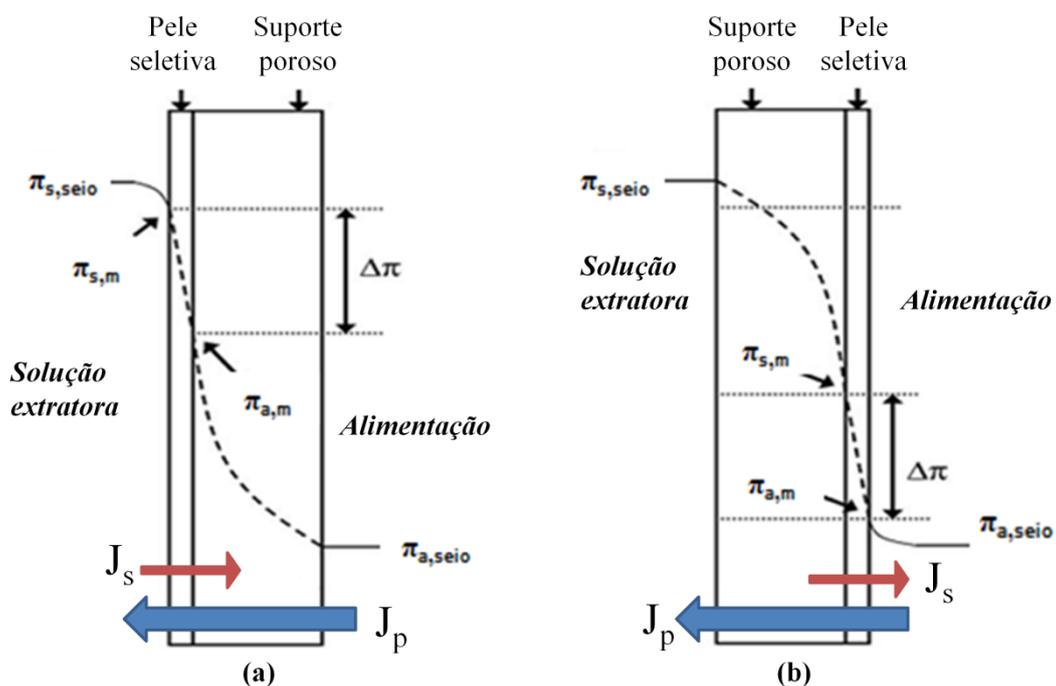


Figura 2.11 - Perfis de concentração de soluto nas diferentes configuração de operação da osmose direta (Adaptado de MORORÓ, 2015).

Alguns estudos afirmam que o modo de operação onde a solução concentrada se encontra em contato com a pele seletiva da membrana sofre menos com o efeito da PCI e consegue alcançar fluxos de água maiores na osmose direta (NIKSEFAT *et al.*, 2014,

SHEN *et al.*, 2016, TIAN *et al.*, 2016). Porém, o soluto que passa através da pele seletiva da membrana nesta configuração, devido ao fluxo inverso de soluto (J_s), deve ter alta difusividade através do suporte poroso, pois ao se acumular nos poros, diminui a força motriz do sistema pela diminuição da diferença de concentração entre as fases e pelo aumento da pressão osmótica dentro dos poros (GHANBARI *et al.*, 2016).

A PCI é apontada como fator limitante do processo de osmose direta e, para diminuir seus efeitos, os avanços na pesquisa apontam para o ajuste das propriedades inerentes às peles seletivas das membranas, como aumentar o fator de rejeição para evitar o fluxo inverso de soluto, bem como as inerentes aos suportes porosos, aumentando a hidrofobicidade e alterando a morfologia, visando a diminuir o acúmulo dos solutos, facilitando a difusão para fora dos poros (LI *et al.*, 2016a).

II.5 MODELOS DE TRANSPORTE E PARÂMETROS DOS PROCESSOS OSMÓTICOS

Os principais parâmetros que descrevem as propriedades de transporte inerentes às membranas dos processos osmóticos são o coeficiente de permeabilidade de água (A), o coeficiente de permeabilidade de soluto (B), o fluxo de água (J_p) e o fluxo inverso de soluto (J_s), além do parâmetro estrutural do suporte poroso (S). Em um processo osmótico ideal, deve-se alcançar uma elevada permeabilidade de água e minimizar o fluxo inverso de soluto. Além disso, o parâmetro S deve ser minimizado, pois está diretamente ligado ao fenômeno da PCI. Na osmose direta para geração de energia, a energia produzida por área de membrana (E) também é um parâmetro importante.

Para descrever o transporte de massa de permeantes através de membranas densas, o modelo de sorção-difusão é o mecanismo mais comumente adotado. Este modelo admite que a separação dos componentes ocorre devido a uma diferença quantitativa de solubilização dos componentes na matriz da membrana e pela diferença na difusividade de cada permeante (BAKER, 2004, SOUZA e QUADRI, 2013, WANG *et al.*, 2014). As principais limitações do modelo estão relacionadas a imperfeições na camada seletiva das membranas, a presença de poros e as interações soluto-solvente-membrana, que não são levadas em consideração (WANG *et al.*, 2014).

LONSDALE (1965) e colaboradores propuseram o modelo de sorção-difusão em membranas densas baseado em quatro suposições: (1) a membrana possui morfologia

uniforme e homogênea, (2) o soluto e o solvente solubilizam na membrana e difundem-se em função do respectivo gradiente de concentração, (3) o soluto e o solvente difundem através da membrana de forma independente, cada um devido ao seu próprio potencial químico e (4) os gradientes químicos são resultado dos gradientes de concentração (atividade) e pressão através da membrana.

A diferença de potencial químico é expressa pela Equação 2.1, onde α_i é a atividade do componente, V_i o volume molar, Δp a diferença de pressão através da membrana, R é a constante dos gases ideais e T a temperatura.

$$\Delta\mu_i = RT \cdot \ln\Delta\alpha_i + V_i\Delta p \quad (2.1)$$

O modelo de sorção-difusão baseia-se em um mecanismo de três etapas: (1) partição do soluto sobre a membrana no lado da alimentação, (2) difusão dos solutos através da espessura da membrana e (3) partição do soluto na corrente de permeado. A maioria dos estudos de transporte do soluto baseia-se na etapa de difusão como sendo a limitante do processo (WANG *et al.*, 2014).

Quanto à permeação, segundo alguns autores (BAKER, 2004, SOUZA e QUADRI, 2013, WANG *et al.*, 2014), o mecanismo também se baseia em algumas hipóteses. A primeira hipótese é a de que os fluidos estão em equilíbrio com o material da membrana em ambas as interfaces. Com isso, o potencial químico (μ) é contínuo da alimentação ao permeado. Implícito à isso, a velocidade relativa a sorção (solubilização) e dessorção são muito maiores do que a velocidade de difusão dos componentes através da membrana.

A segunda hipótese admite que a pressão através da membrana é constante em seu valor mais alto, conseqüentemente, o modelo de sorção-difusão é expresso apenas por um gradiente de concentração ou atividade (α). A atividade da água, portanto, é suposta constante ao longo da membrana, mas aumenta na interface no lado do solvente puro. No equilíbrio termodinâmico não há diferença no potencial químico e não há fluxo através da membrana. A Figura 2.12 apresenta os perfis de potencial químico, pressão e atividade consideradas pelo modelo.

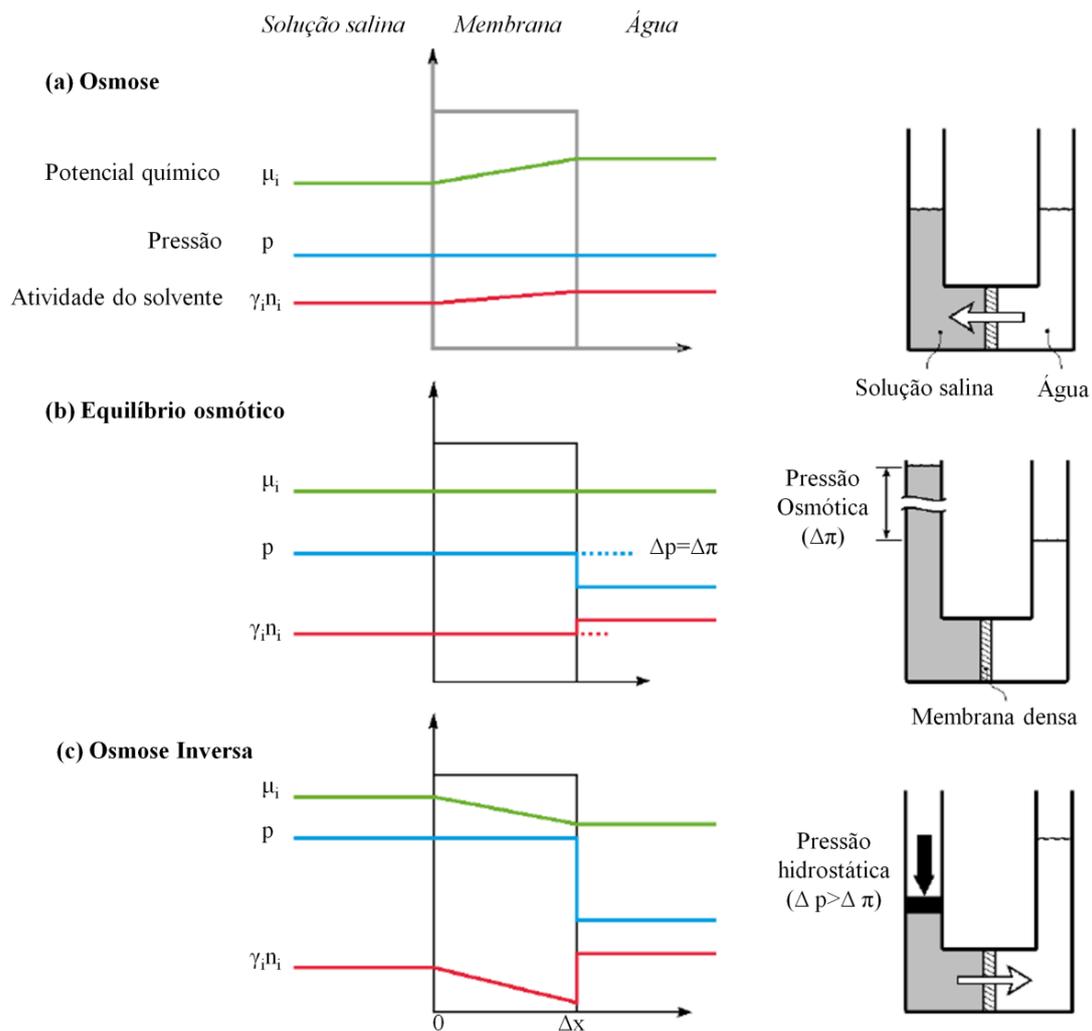


Figura 2.12 – Perfis de potencial químico, pressão e atividade através de uma membrana densa osmótica (MERMIER, 2012).

A força motriz para o transporte da água no processo de osmose inversa é afetada principalmente pela diferença de pressão e, segundo WANG *et al.* (2014), o fluxo de água (J_p) é derivado da partição entre a fase líquida e a membrana, e da primeira lei de difusão de Fick, como segue:

$$J_p = \frac{K_w D_w V_w}{\Delta x RT} (\Delta p - \Delta \pi) = A (\Delta p - \Delta \pi) \quad (2.2)$$

Onde $\Delta \pi$ é a diferença de pressão osmótica, Δp a pressão aplicada no sistema de osmose inversa, D_w é o coeficiente de difusão da água na membrana, K_w é o coeficiente de partição membrana-água ($[kg_{\text{água}}/m^3_{\text{membrana}}]/[kg_{\text{água}}/m^3_{\text{solução}}]$), Δx é a espessura da

membrana e V_w o volume molar de água. O termo A é definido como o coeficiente de permeabilidade hidráulica da membrana, sendo dependente das propriedades da membrana, da interação entre a água e o material da membrana e da temperatura.

A pressão osmótica pode ser estimada pela Equação de Van't Hoff (Equação 2.3), que descreve bem o comportamento de soluções com componentes orgânicos, que não se dissociam.

$$\pi_i = M_i RT \quad (2.3)$$

Onde M_i é a concentração molar do soluto. Porém, para sais, ácidos e bases, utiliza-se uma constante β que leva em consideração o grau de dissociação das moléculas, e a equação passa a ser:

$$\pi_i = \beta \cdot M_i RT \quad (2.4)$$

Para o NaCl, por exemplo, o fator β é igual a 2 devido à dissociação de 1 mol de NaCl formar 2 mols de partículas (1 mol de Na^+ + 1 mol de Cl^-).

Para o fluxo de soluto (J_s), admite-se que o gradiente de potencial químico referente à pressão pode ser desconsiderado (WANG *et al.*, 2014). Portanto, o fluxo de soluto é derivado da lei de Fick, com a suposição de que a força motriz é predominantemente relacionada à diferença de concentração. Portanto,

$$J_s = J_p C_p = \frac{K_s D_s}{\Delta x} (C_a - C_p) = B(C_a - C_p) \quad (2.5)$$

Onde D_s é o coeficiente de difusão do soluto na membrana, K_s é o coeficiente de partição do soluto-membrana, C_a e C_p são as concentrações de soluto próximas a superfície da membrana, na alimentação e no permeado, respectivamente, e B é o coeficiente de permeabilidade do soluto, que pode ser definido também de acordo com a Equação 2.6 (LIU e NG, 2015).

$$B = \frac{(1-R)}{R} A(\Delta p - \Delta \pi) \quad (2.6)$$

Onde R é o fator de rejeição do soluto obtido no processo de osmose inversa.

Visando a osmose direta para aplicação na geração de energia, os parâmetros da membrana podem ser utilizados para calcular a energia máxima produzida por área de membrana (E_{\max}). Segundo HAN *et al.* (2015), a energia produzida por área de membrana (E) pode ser calculada pelo produto da pressão hidráulica através da membrana (Δp) com o fluxo de água (J_p), conforme Equação 2.7.

$$E = \Delta p \cdot J_p \quad (2.7)$$

Substituindo a Equação 2.2 tem-se:

$$E = A(\Delta\pi - \Delta p)\Delta p \quad (2.8)$$

Diferenciando a Equação 2.8 com relação a Δp , obtém-se que a energia máxima ocorre quando Δp for igual a metade da diferença de pressão osmótica (ou seja, $\Delta\pi/2$), portanto:

$$E_{\max}(\Delta p = \frac{\Delta\pi}{2}) = A \frac{(\Delta\pi)^2}{4} \quad (2.9)$$

Assim, pode-se inferir que a energia máxima produzida por área de membrana é dependente das propriedades de transporte inerentes à membrana, relacionadas pelo coeficiente de permeabilidade hidráulica (A), e da diferença de pressão osmótica das soluções. A busca por maiores $\Delta\pi$, como combinar o concentrado de usinas de OI com água de rios, é uma linha de pesquisa explorada na literatura (CHUNG *et al.*, 2015). Porém, os estudos se concentram principalmente no desenvolvimento de membranas com elevados coeficientes de permeabilidade.

Para avaliar o efeito da morfologia da membrana sobre o transporte, define-se um parâmetro estrutural (S). Para estimar o valor deste parâmetro, deve-se analisar a configuração do processo de osmose direta e os fenômenos envolvidos. Segundo a literatura (QASIM *et al.*, 2015, ZIREHPOUR *et al.*, 2015, GHANBARI *et al.*, 2016, WANG *et al.*, 2016), considerando um sistema no qual a solução concentrada se encontra em contato com a pele seletiva, o transporte de soluto no suporte poroso é um equilíbrio entre o transporte por convecção, por difusão na direção de saída do suporte e pela difusão

do soluto na camada densa seletiva que, aplicando o modelo sorção-difusão, resulta na Equação 2.10.

$$J_p \cdot C + J_s = D_{efetivo} \frac{dC}{dx} \quad (2.10)$$

Onde C é a concentração de soluto na camada de suporte poroso, a uma distância x a partir da interface entre a camada densa seletiva e a camada de suporte, e $D_{efetivo}$ é o coeficiente de difusão efetiva de soluto no suporte poroso. Sendo uma porosidade ε do suporte poroso definida, $D_{efetivo}$ está relacionado com o coeficiente de difusão de soluto (D) pela Equação 2.11.

$$D_{efetivo} = D \cdot \varepsilon \quad (2.11)$$

Considerando as seguintes condições de contorno:

$$x = 0; C = C_{alim, m}$$

$$x = l_{efetivo} = l \cdot \tau; C = C_{SE, m}$$

Onde $l_{efetivo}$ é a espessura efetiva da camada de suporte e l é a espessura real e τ é a sua tortuosidade. Substituindo nas Equações 2.12 e 2.13 oriundas do modelo de solução-difusão:

$$J_p = A(\pi_{SE, m} - \pi_{alim, m}) \quad (2.12)$$

$$J_s = B(C_{SE, m} - C_{alim, m}) \quad (2.13)$$

E resolvendo a Equação 2.10, obtém-se a Equação 2.14 para um sistema configurado com a pele seletiva em contato com a solução concentrada e Equação 2.15 para a solução diluída em contato com a pele seletiva.

$$J_p = \frac{D}{S} \cdot \ln \left[\frac{A\pi_{SE, seio} - J_p + B}{A\pi_{a, seio} + B} \right] \quad (2.14)$$

$$J_p = \frac{D}{S} \cdot \ln \left[\frac{A\pi_{SE,seio} + B}{A\pi_{a,seio} + B + J_p} \right] \quad (2.15)$$

Onde J_p é o fluxo de água em processos de osmose direta, π_{SE} é a pressão osmótica da solução extratora (concentrada) e π_a é a da alimentação (diluída), que pode ser desprezada quando usado água pura, D é o coeficiente de difusão do sal em água (tabelado $D_{NaCl} = 1,48 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) e S é o parâmetro estrutural do suporte poroso, que pode ser representado pela Equação 2.16:

$$S = \frac{l \cdot \tau}{\varepsilon} \quad (2.16)$$

Em um processo osmótico ideal, deve-se alcançar um elevado fluxo de água e minimizar o fluxo inverso de soluto (alto A e J_p , baixo B e J_s). Além disso, o parâmetro S deve ser minimizado por estar diretamente relacionado com a polarização de concentração interna.

II.6 MEMBRANAS NANOCOMPÓSITAS

Visando a diminuir alguns problemas dos processos osmóticos e dos processos com membranas em geral, como a polarização de concentração interna e externa, incrustações, baixa resistência mecânica e química, baixa permeabilidade e baixa hidrofiliabilidade, surge a necessidade de desenvolvimento de novos materiais capazes de aumentar a eficiência destes processos. Com relação às membranas, a perspectiva é que elas sejam feitas de materiais que combinem propriedades diferenciadas em uma única matriz.

Neste sentido se destacam as membranas nanocompósitas, nas quais uma fase inorgânica é dispersa em uma matriz polimérica, visando a combinar as propriedades dos materiais inorgânicos, como seletividade, hidrofiliabilidade e resistência mecânica e química, com a processabilidade e baixo custo dos polímeros (WARSINGER *et al.*, 2018). Os materiais inorgânicos são dispersos nas soluções poliméricas antes da formação das membranas por inversão de fase, ou então em uma das soluções precursoras das

membranas sintetizadas por polimerização interfacial. Encontram-se, na maioria das vezes, em escala nanométrica e podem atuar de diversas formas na membrana, dependendo das características de cada material.

6.1 Revisão da literatura

Fazendo uma pesquisa detalhada na literatura sobre esta linha de pesquisa, observa-se através da Figura 2.13 que a tecnologia de membranas nanocompósitas surge basicamente no início dos anos 2000, com um crescimento expressivo ao longo dos anos, devido aos resultados promissores que vêm sendo encontrados. O trabalho de LU *et al.* (2001) foi um dos pioneiros na incorporação de materiais inorgânicos em membranas poliméricas para processos de separação, onde estudaram a influência da adição de partículas de sílica em membranas de poli(dimetil siloxano) (PDMS) para separação de ácido acético/água, por pervaporação. Os autores conseguiram aumentar a permeabilidade e a seletividade das membranas simultaneamente, o que era difícil de obter anteriormente, visto que com o aumento da permeabilidade ocorria geralmente uma queda na seletividade.

Já os primeiros trabalhos envolvendo membranas nanocompósitas para aplicação específica em processos osmóticos são ainda mais recentes, tendo sua primeira pesquisa publicada em 2007, onde foram adicionadas zeólitas do tipo NaA em membranas de poliamida sintetizadas por polimerização interfacial, para aplicação em osmose inversa (JEONG *et al.*, 2007). Mas foi só a partir de 2010 que as publicações começaram a se intensificar e hoje apontam como o futuro da tecnologia de processos osmóticos.

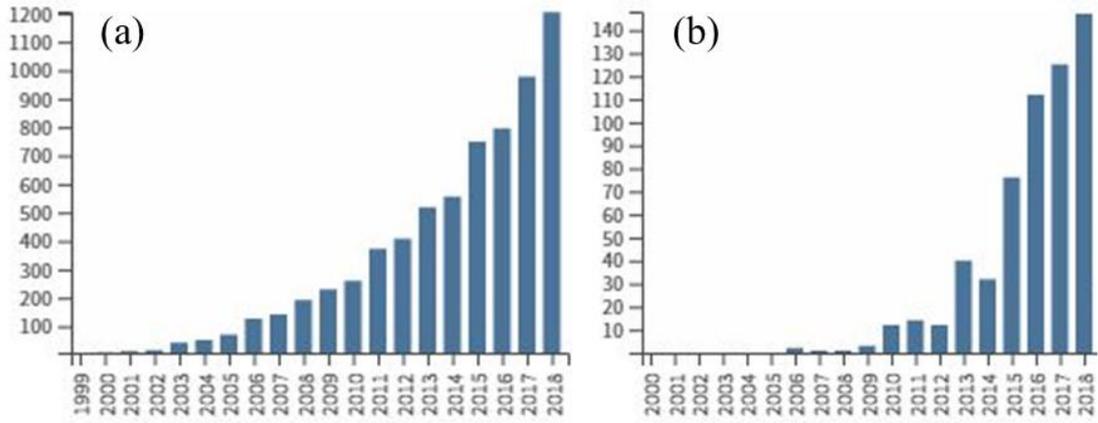


Figura 2.13 – Número de trabalhos publicados anualmente com os termos: (a) Tópico: ‘Nanocomposite membranes’ e (b) Tópico: ‘Nanocomposite membranes’ + ‘Osmosis’.

Fonte: Plataforma Web of Science.

A Tabela 2.1 apresenta uma visão geral de alguns destes trabalhos focados em processos osmóticos, tanto osmose inversa (OI) quanto osmose direta (OD), destacando as partículas adicionadas, os polímeros utilizados, o método de síntese das membranas e as principais observações de cada trabalho.

Tabela 2.1 – Revisão da literatura sobre membranas nanocompósitas aplicadas em processos osmóticos.

Partícula	Polímero	Síntese	Osmose	Observações	Referências
Sílica	PA, suporte PS	PI	OD	Partículas na solução aquosa. Aumento de 2x no fluxo de água em OD (15,5 até 36,5 L/h.m ²). Fluxo de sal diminui de 6 para 1,5 L/h.m ² . Valor de S diminui, ângulo de contato aumenta de 82° para 44°. Rejeição NaCl de 72 para 89% (OI). Permeabilidade hidráulica aumenta de 2,94 para 9,52 L/h.m ² (OI).	(NIKSEFAT <i>et al.</i> , 2014)
	PA, suporte PS	PI	OD	Sílica funcionalizada super-hidrofílica foi adicionada na pele de PA e aumentou significativamente o fluxo de água em OD, sem afetar o fluxo inverso de soluto.	(SHAKERI <i>et al.</i> , 2018)
	PA, suporte PS	PI	OI	Poliamida semi-aromática. Partículas na solução orgânica. Adição de sílica aumenta hidrofiliicidade e aumenta o fluxo de 46,3 para 72,73 L/h.m ² , com rejeição reduzindo de 97,54 para 93,57%.	(LI <i>et al.</i> , 2016b)
	PA, suporte PS	PI	OI	Partículas na solução aquosa. Fluxo aumenta de 32 para 50 L/h.m ² .	(PEYKI <i>et al.</i> , 2015)
	PA, suporte polieterimida fibrosa	PI	OD	Partículas adicionadas apenas no suporte sintetizado por compressão quente. Redução de S. Valor de S: membrana comercial CTA = 950 µm, este trabalho = 174 µm. Motivos: aumento da hidrofiliicidade, porosidade e formação de vazios.	(TIAN <i>et al.</i> , 2016)
	PA, suporte PS	PI	OI	Sílica mesoporosa em esferas. Testou incorporação das partículas na fase orgânica e na fase aquosa separadamente. Na fase orgânica, aumento de 24 para 40 L/h.m ² com rejeição acima de 95%. Na fase aquosa, 24 para 64 L/h.m ² , rejeição caindo de 97 para 80%.	(LIU <i>et al.</i> , 2016a)
	PA, suporte PS	PI	OD	Partículas adicionadas apenas no suporte. Suporte sintetizado por espalhamento duplo e inversão de fase, onde espalharam uma solução de PS com partículas e outra camada de PS sem partículas sobre esta, pois, segundo o autor, as	(LIU e NG, 2015)

				partículas no suporte alteram a formação da pele de PA. Foi possível obter pele sem defeitos e suporte mais hidrofílico, o que aumentou J_p sem afetar J_s .	
	AC	IF	OI	Adiciona PEG na solução polimérica, aumentou o fluxo de água de 0,35 para 2,46 L/h.m ² e a rejeição de NaCl de 83 para 92%.	(AHMAD <i>et al.</i> , 2015)
	AC	IF	OI	Estudo da rejeição de MgSO ₄ . Adiciona PEG na solução polimérica, atuando como formador de poros. Adição de partículas aumentou a rejeição das membranas, porém diminuiu a permeabilidade.	(SABIR <i>et al.</i> , 2016)
	poli(arileno eter sulfona), suporte PS	PI	OI	Sílica funcionalizada com grupos amino. PA membranas: 98% rejeição, 22 L/h.m ² , PES membranas: 94,1%, 31,1 L/h.m ² , PES/sílica: 94,4%, 33,2 L/h.m ² , PES/sílica funcionalizada: 97,7%, 34,5 L/h.m ² .	(KIM <i>et al.</i> , 2013)
Dióxido de titânio	PA, suporte PS	PI	OD	Adição das partículas apenas no suporte. Aumenta hidrofiliicidade (ângulo de 71 para 64°), reduz S de 0,91 para 0,39mm, 97% aumento fluxo de água. Permeabilidade maior do que as membranas comerciais. Avalia o efeito das partículas na redução da incrustação por BCA e Ca ⁺² , observando fluxo mais alto e estável.	(EMADZADEH <i>et al.</i> , 2013, EMADZADEH <i>et al.</i> , 2014a, 2014b)
	AC	ES	OI	As partículas foram responsáveis por um aumento no fator de rejeição das membranas, reduzindo, porém, a permeabilidade hidráulica.	(SHAFIQ <i>et al.</i> , 2018)
	PA, suporte PS	PI	OD	Partículas de TiO ₂ e GO incorporadas no suporte poroso. Aumento da hidrofiliicidade e consequente aumento do fluxo de água.	(SIRINUPONG <i>et al.</i> , 2017)
	PA, suporte PS	PI	OD	Partículas funcionalizadas com 3-aminopropiltriétoxissilano (APTES). Aumento da hidrofiliicidade das membranas. Permeabilidade hidráulica aumentou de 2,93 para 4,6 L/h.m ² .	(AMINI <i>et al.</i> , 2015)
Prata	AC	IF	OI	Acetato de celulose/Formamida/Acetona com 30 seg de evaporação parcial do solvente. Aumentou permeabilidade hidráulica e MWCO.	(FIGUEIREDO <i>et al.</i> , 2014)

	Pele PAH/PSS, suporte PAN	Layer by layer	OD	Melhorou propriedades anti-biofouling sem afetar significativamente as propriedades de transporte das membranas.	(LIU <i>et al.</i> , 2013, 2016b)
Boemita	AC	IF	OD	Partícula composta de Al, O e grupos OH na superfície. Aumento de 3x na permeabilidade da água sem afetar a permeabilidade do sal. Aumentou hidrofiliicidade, porosidade e reduziu S. Aumentou do fluxo de 9 para 20 L/h.m ² em OD.	(ZIREHPOUR <i>et al.</i> , 2015)
Zeólitas	PA, suporte PS	PI	OD	Zeólitas do tipo NaY. Aumento de 50% no fluxo de água, rejeição cai na OI.	(MA <i>et al.</i> , 2012)
	PA, suporte PS	PI	OI	Zeólitas do tipo NaY. Partículas na fase aquosa. Dobrou fluxo de água após pós-tratamento das membranas nanocompósitas com glicerol e sódio-lauril sulfato. Apresenta relação de A e R em função do tempo de PI.	(DONG <i>et al.</i> , 2014)
	PA, suporte PS	PI	OD	Zeólitas do tipo NaY. Adição de partículas apenas no suporte. Diminuiu valor de S de 0,96 para 0,34mm, devido ao aumento da porosidade, hidrofiliicidade, aumento da conexão dos poros e presença de canais nas partículas.	(MA <i>et al.</i> , 2013)
	PA, suporte PS	PI	OI	Zeólitas do tipo NaA. Adiciona as partículas na fase aquosa e na orgânica separadamente. Zeólitas aumentam o grau de reticulação quando adicionadas na fase orgânica. Adição na fase orgânica apresentou rejeição alta e aumentou A devido aos canais internos das zeólitas. Adição na fase aquosa aumentou A mais do que a anterior, porém diminuiu R, devido à formação de vazios entre suporte e pele.	(HUANG <i>et al.</i> , 2013)
	PA, suporte PS	PI	OI	Zeólitas do tipo NaA. Partículas na pele e suporte. Partículas na pele: aumento de 3x permeabilidade água mantendo rejeição constante. Partículas no suporte: diminui compactação.	(JEONG <i>et al.</i> , 2007, PENDERGAST <i>et al.</i> , 2013)

	AC	IF	OI	Zeólitas do tipo NaY. Aumento de 2,5 vezes na permeabilidade de água, mantendo rejeição acima de 90%.	(OHLAND, 2015)
Óxido de grafeno	PA, suporte PS	PI	OD	Grafeno em lâminas. Partículas na solução aquosa. Dobrou a permeabilidade água na OI e aumentou a rejeição de 82% para 94%, com concentração intermediária de partículas. Em OD, aumenta fluxo de água de 30 para 55 L/h.m ² com adição máxima de partículas. Com 1200 minutos de teste, as partículas mantiveram menor queda na permeabilidade do que sem partículas, mostrando menor propensão a <i>fouling</i> . Os resultados são relacionados com o aumento da hidroflicidade, presença de canais preferenciais entre as folhas de grafeno e maior volume livre.	(SHEN <i>et al.</i> , 2016)
	AC	IF	OI	Incorporação aumentou em 1,8x a rejeição da membrana, porém houve pequena redução do fluxo permeado.	(GHASEMINEZHAD <i>et al.</i> , 2019)
	PA, suporte PS	PI	OI	Partículas recobertas com ácido tânico. Aumento das propriedades antimicrobianas e resistência ao cloro. Partículas na solução aquosa. Aumenta A e mantém rejeição.	(KIM <i>et al.</i> , 2016)
Nanofibras de carbono	AC	IF	OD	Partículas funcionalizadas com grupamentos amino e carboxilas. Partículas funcionalizadas com aminas foram mais eficientes, aumentando em 2x o fluxo em OD. S diminuiu. Grupos amina ângulo 53°, maior porosidade da matriz. Grupos carboxila 59°. Carbono sem funcionalizar 68°, baixa dispersão na matriz. AC puro 70°. J _p aumenta de 8 para 18 L/h.m ² e fluxo de sal cai com partículas amino. Grupo carboxil aumenta J _p para 15 L/h.m ² .	(DABAGHIAN e RAHIMPOUR, 2015, DABAGHIAN <i>et al.</i> , 2015)
Nanotubos de carbono	PA, suporte PS	PI	OD	Partículas funcionalizadas com grupos amino adicionadas na fase aquosa. Aumentaram hidroflicidade da membrana. Aumento do fluxo de água em 160%.	(AMINI <i>et al.</i> , 2013)

	PA, suporte PS	PI	OI	Partículas funcionalizadas com grupos zwitterionicos. Aumento de 3x no fluxo de água.	(CHAN <i>et al.</i> , 2016)
	PA, suporte de PEI	PI	OD	Partículas apenas no suporte. Partículas funcionalizadas com grupamentos carboxila. Adição de partículas aumentou a porosidade do suporte em 18% e diminuiu o valor de S em 30%.	(TIAN <i>et al.</i> , 2015)
	AC/PEG	IF	OI	Aumentou rejeição de sal para 99,8% porém permeabilidade caiu.	(SABIR <i>et al.</i> , 2015)
	AC	IF	OI	Partículas funcionalizadas com grupamentos carboxila. Aumento da hidroflicidade com os grupos carboxila e canais de conexão entre poros, resultando num aumento da permeabilidade hidráulica e queda na rejeição.	(EL BADAWI <i>et al.</i> , 2014)
	PVA reticulado	ES	OI	Aumento da hidroflicidade acompanhado da diminuição da rugosidade da superfície da membrana. Observaram um aumento do fluxo de água e da rejeição de sal.	(FALATH <i>et al.</i> , 2016)
Nanotubos de alumino silicatos	PA, suporte PS	PI	OI	Partículas na solução orgânica. Aumento da permeabilidade em 160% devido aos grupos hidroxila presentes no interior dos canais.	(BAROÑA <i>et al.</i> , 2013)
Nanotubos de titanato	PA, suporte PS	PI	OI	Partículas funcionalizadas com grupamentos amino adicionadas na solução orgânica. Aumentou permeabilidade em 93% sem afetar rejeição, menor tendência de <i>fouling</i> . Observaram aumento da hidroflicidade.	(EMADZADEH <i>et al.</i> , 2015)
Nanotubos de haloisita	PA, suporte PS	PI	OD	HNT são compostos de Si, Al e grupos OH. HNT são similares a CNT em dimensões e grupos hidroxila na superfície, porém HNT são mais baratos de sintetizar. Partículas foram adicionadas na solução orgânica. Aumento de 66% permeabilidade da água em OI com rejeição de 93% para 88% para 0,05% partículas. Na OD houve um aumento do fluxo de água de 24 para 33,6 L/h.m ² sem afetar significativamente o fluxo inverso de soluto.	(GHANBARI <i>et al.</i> , 2015a)

	PA, suporte PS	PI	OD	Partículas funcionalizadas com TiO ₂ na superfície externa. Ângulo diminuiu de 73 para 41°, mais hidrofílica que haloisita não funcionalizada. Aumento de 118% permeabilidade da água em OI com rejeição praticamente constante. Na OD o fluxo aumentou de 24 para 40,8 L/h.m ² sem afetar significativamente o fluxo inverso de soluto.	(GHANBARI <i>et al.</i> , 2015b)
	PA, suporte PS	PI	OD	Partículas adicionadas apenas no suporte. Diminuiu S de 0,95 para 0,37 mm. Aumentou A em OI devido a indução de formação de pele de PA mais aberta. Aumentou J _p em OD devido diminuição do S.	(GHANBARI <i>et al.</i> , 2016)
MOF	PA, suporte PS	PI	OI	MOF zeolítico hidrofóbico (ZIF-8). Aumentou A em 162%. Transporte da água ocorre mais rapidamente através de partículas hidrofóbicas.	(DUAN <i>et al.</i> , 2014)
POSS	AC	IF	OI	Comparado com a membrana de AC sem partículas, as membranas com partículas de Siloxano Oligomérico Poliédrico exibiram fluxo superior e maior resistência à compactação, porém uma diminuição da rejeição do sal e da resistência mecânica.	(WORTHLEY <i>et al.</i> , 2013)

OI: osmose inversa; OD: osmose direta; PI: polimerização interfacial; IF: inversão de fase; ES: evaporação de solvente; PA: poli(amida); AC: acetato de celulose; PS: polissulfona; PEG: poli(etileno glicol); PEI: poli(éter imida); polication PAH: poli(cloridrato de alilamina); poliânion PSS: poli(estireno-4-sulfonato de sódio); PAN: poli(acrilo nitrila); PVA: poli(álcool vinílico); MOF: estruturas metalo-orgânicas porosas.

6.2 Apontamentos sobre a revisão da literatura

Com base nos trabalhos expostos e em demais produções consultadas, pode-se destacar alguns pontos importantes. As principais partículas inorgânicas incorporadas em matrizes poliméricas e estudadas até o momento são: sílica, alumina, prata, óxido de titânio, grafeno, zeólitas, nanotubos de carbono e nanotubos de titanatos. Em membranas compostas por suporte e pele seletiva, as partículas podem ser adicionadas em ambas as fases. Sobre as principais formas de atuação destas partículas dentro das matrizes poliméricas, pôde-se elaborar a Figura 2.14.

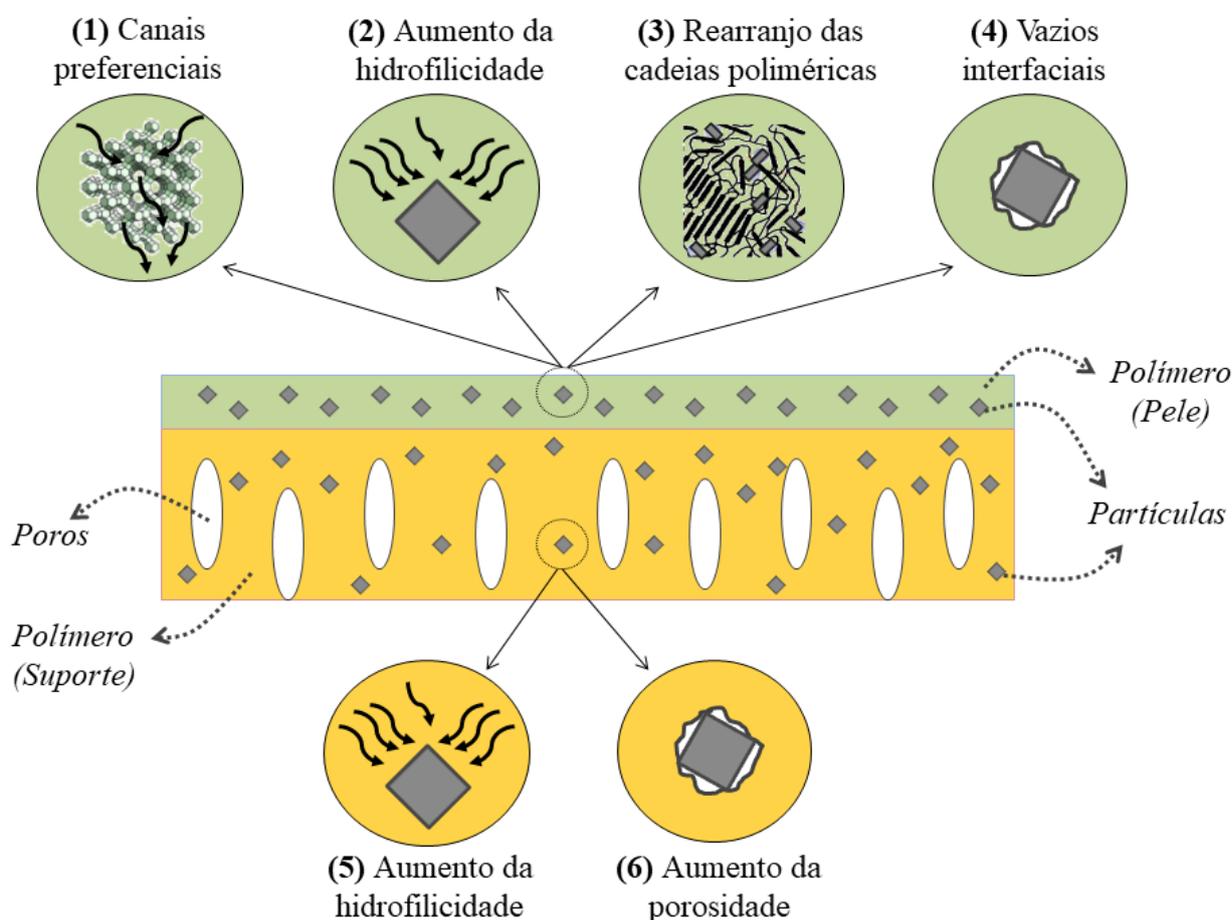


Figura 2.14 – Representação gráfica de membranas nanocompósitas e a forma de atuação das partículas inorgânicas.

(1) Canais preferenciais: Quando uma partícula porosa é adicionada na matriz polimérica, os canais podem formar caminhos preferenciais para os permeantes, com menor resistência ao transporte, aumentando assim a permeabilidade da membrana. Os poros podem ter dimensões tais que a partícula passe a atuar também como peneira molecular, permitindo a passagem pelo interior dos poros somente dos permeantes com tamanho menor, retendo os demais, e, com isso, aumentar a seletividade da membrana. Como exemplos de partículas que atuam desta forma, pode-se citar as zeólitas e os nanotubos (carbono, titanatos, etc.). O grafeno também pode formar caminhos preferenciais através do transporte entre as folhas do material. DUAN (2014) e colaboradores afirmam que o transporte de água pode ocorrer mais rapidamente através de partículas hidrofóbicas com canais internos. Isto porque, segundo os autores, a água, uma vez dentro do canal hidrofóbico da partícula, terá mínima interação com as paredes dos canais, portanto baixa fricção e alta velocidade de escoamento. Porém, a incorporação de partículas hidrofóbicas tende a diminuir a hidrofiliabilidade da matriz polimérica, podendo afetar negativamente a permeabilidade da membrana, quando adicionadas em altas concentrações.

(2) Aumento da hidrofiliabilidade da pele seletiva: As partículas podem atuar alterando as propriedades físico-químicas da membrana. Por exemplo, adicionar partículas mais hidrofílicas do que o polímero na pele seletiva tenderá a aumentar a hidrofiliabilidade da membrana nanocompósita e, com isso, aumentar a sorção de água. Nos processos osmóticos de dessalinização de água e geração de energia, esta característica é bastante apreciada, visto que maior hidrofiliabilidade irá aumentar a água nas camadas superficiais da membrana e facilitar o transporte através da mesma, tendendo, assim, a aumentar a permeabilidade da membrana. PEYKI *et al.* (2015) indicam que o aumento da hidrofiliabilidade da pele seletiva pode resultar também numa menor queda do fluxo de água com o tempo, pois ocorre uma diminuição da tendência de *fouling*, devido a formação de uma camada de água interagindo expressivamente com a superfície hidrofílica da membrana, o que reduziria a adsorção de solutos.

(3) Rearranjo das cadeias poliméricas: A incorporação de partículas pode rearranjar o empacotamento das cadeias poliméricas, de forma a aumentar o volume livre e diminuir a resistência à difusão dos permeantes, aumentando a permeabilidade das

membranas. Quaisquer partículas inorgânicas adicionadas numa matriz polimérica podem atuar por este mecanismo. Porém, o aumento expressivo do volume livre pode diminuir a seletividade da membrana.

(4) Vazios interfaciais: Os defeitos de interação entre as partículas e o polímero podem gerar espaços vazios que aumentam a permeabilidade das membranas, devido ao aumento da porosidade do meio, porém podem sacrificar a seletividade das mesmas. A funcionalização das superfícies das partículas se destaca como tecnologia para aumentar a interação com o polímero, diminuindo os defeitos interfaciais e aumentando a dispersão das partículas na matriz polimérica.

(5) Aumento da hidrofiliabilidade do suporte poroso: A incorporação de partículas hidrofílicas no suporte poroso tende a aumentar a hidrofiliabilidade da matriz, afetando significativamente o desempenho das membranas no processo de osmose direta. O aumento da interação do suporte com a água implica em menor interação do suporte com o soluto que atravessa a matriz polimérica (devido ao fluxo inverso de sal, tendo em vista que as membranas não são barreira total ao soluto), que é o responsável pela polarização de concentração interna. Com isto, suportes mais hidrofílicos tendem a diminuir os efeitos da polarização de concentração interna, que é o principal limitador da osmose direta.

(6) Aumento da porosidade do suporte poroso: Suportes altamente porosos são importantes no processo de osmose direta, pois devem facilitar a difusão do soluto, que não foi retido na pele seletiva, para fora da matriz polimérica. A adição de partículas pode influenciar no processo de precipitação durante a síntese do suporte, pode formar espaços vazios entre partícula e polímero, ou ainda, a própria porosidade que a partícula tiver pode alterar a porosidade total da matriz, sem afetar a resistência mecânica do suporte. A adição de partículas pode aumentar a porosidade das membranas por também dificultarem a compactação das cadeias poliméricas (TIAN *et al.*, 2016). Estes fatores diminuem o parâmetro estrutural do suporte poroso (S), o que é foco das pesquisas atualmente. Além disto, partículas no suporte diminuem a compactação das membranas no processo de OI, mantendo um fluxo permeado mais alto e contínuo (JEONG *et al.*, 2007, PENDERGAST *et al.*, 2013).

Observa-se que os estudos são limitados às partículas citadas anteriormente, existindo assim uma vasta variedade de partículas inorgânicas de diferentes materiais que ainda podem ser estudadas, com sua incorporação tanto na pele seletiva quanto no suporte poroso, para avaliar o efeito em processos osmóticos.

Quanto ao método de síntese de membranas nanocompósitas por polimerização interfacial, chama atenção o fato de as partículas serem adicionadas ora na fase orgânica, ora na aquosa. O trabalho de HUANG *et al.* (2013) faz um estudo para avaliar qual a melhor fase para incorporação das partículas. Os autores concluíram que a melhor fase para a partícula testada foi a orgânica, devido à frente de polimerização ocorrer em direção a mesma e as partículas ficarem melhor dispersas no solvente, melhorando a incorporação na pele. Porém, não há uma regra estabelecida, visto que diversos trabalhos obtêm resultados interessantes adicionando as partículas na fase aquosa.

Autores afirmam que a pele de PA é assimétrica, sendo mais densa na junção com o suporte e menos densa na superfície (LIU *et al.*, 2016a). Portanto, pequenas quantidades de partículas na fase aquosa afetariam diretamente a fase densa da PA, diminuindo o grau de reticulação e aumentando a porosidade da pele, o que aumentaria a permeabilidade de água. Maiores quantidades poderiam afetar a permeabilidade do sal, diminuindo a rejeição. Além disto, as partículas podem ficar fisicamente presas entre a pele e o suporte, podendo gerar espaços vazios não seletivos. Já as partículas adicionadas na solução orgânica tendem a ficar mais dispersas ao longo de toda a espessura da pele de PA, porém pode-se necessitar maiores concentrações para atingir melhores efeitos.

HUANG (2013) e colaboradores afirmam que a polimerização interfacial ocorre preferencialmente na fase orgânica, próximo a interface. A adição de partículas na fase orgânica pode aumentar o grau de reticulação da pele de PA, o que tende a deixar a membrana mais seletiva. Enquanto isso, GHANBARI *et al.* (2015b) admitem que a incorporação de partículas hidrofílicas na fase orgânica pode aumentar a miscibilidade das soluções, devido a hidratação das partículas e a geração de calor entre as partículas hidrofílicas na solução orgânica e o monômero hidratado na solução aquosa, o que pode acelerar a taxa de reação.

O suporte, por interagir diretamente com a pele, também interfere no processo de polimerização (LIU e XU, 2016). A incorporação de partículas pode induzir a formação de uma pele de PA mais aberta (GHANBARI *et al.*, 2016). Alguns trabalhos mostram

que é possível alterar o desempenho do processo de osmose direta adicionando partículas apenas no suporte das membranas (LIU e NG, 2015).

Altas concentrações de partículas podem aumentar a resistência ao transporte da água, resultando na diminuição da permeabilidade, além de poder gerar aglomerações que alteram a porosidade da membrana, afetando a rejeição (PEYKI *et al.*, 2015).

Observa-se que o valor do parâmetro estrutural do suporte poroso (S) diminui com a adição de partículas inorgânicas, quando estas atuam aumentando a hidrofobicidade, a porosidade, a conexão dos poros e presença de canais nas partículas (MA *et al.*, 2013).

Outro ponto importante é que as pesquisas de síntese de membranas nanocompósitas são focadas nas membranas de PA com suporte de PS sintetizadas por polimerização interfacial, sendo que praticamente não há variação na composição dos materiais pele/suporte. Além disto, são poucos os estudos de incorporação de partículas em membranas integrais de acetato de celulose sintetizadas por inversão de fase. Quanto a este método, as partículas podem aumentar os fluxos de solvente e não-solvente durante a precipitação, alterando a porosidade das membranas (DABAGHIAN *et al.*, 2015).

Capítulo III

Funcionalização de partículas inorgânicas por plasma

Este capítulo discorre sobre a funcionalização de partículas de hidroxiapatita (Hap) por plasma a frio usando uma atmosfera reativa de argônio e metanol, visando ao aumento da hidrofiliabilidade das mesmas, para posterior incorporação em membranas poliméricas. A modificação de superfícies usando plasma a frio e diferentes atmosferas reativas é uma técnica com vasta aplicação. Em trabalhos desenvolvidos anteriormente pelo nosso grupo, esta técnica foi aplicada para introdução de grupos oxigenados na superfície de membranas de carbono nanoestruturadas e para deposição de partículas metálicas em suportes catalíticos (PACHECO *et al.*, 2010, MENDES *et al.*, 2010).

A parte experimental deste Capítulo foi baseada em trabalhos da literatura que indicavam o tratamento como efetivo para o aumento da hidrofiliabilidade da Hap, porém visando a outras aplicações que não fossem o uso em membranas nanocompósitas (OKABE *et al.*, 2005). O objetivo da aplicação do plasma a frio no presente trabalho se restringiu ao uso da técnica para aumentar a hidrofiliabilidade da Hap. Desta forma, foram usadas condições já descritas na literatura, porém visando a correlacionar a variação da hidrofiliabilidade com o desempenho de membranas produzidas com diferentes teores de Hap, a ser discutido em capítulos posteriores.

III.1 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

A revisão da literatura permitiu identificar um número expressivo de trabalhos que adicionam, em membranas, partículas inorgânicas tradicionais cujas superfícies foram funcionalizadas com grupamentos químicos por diferentes métodos. Esta abordagem procura intensificar propriedades do material que possa atuar diretamente nas propriedades de separação das membranas nanocompósitas. Geralmente, o tratamento da

superfície das partículas busca aumentar a hidrofiliçidade das partículas, uma vez que as partículas hidrofílicas podem aumentar a hidrofiliçidade da matriz polimérica, o que é um fator importante nos processos osmóticos.

Os materiais inorgânicos em escala nanométrica possuem alta tendência de aglomeração devido à sua elevada energia de superfície destes materiais (MIHINDUKULASURIYA e LIM, 2014). Estas aglomerações afetam a eficiência das membranas, pois acabam criando defeitos não-seletivos que diminuem a qualidade do permeado. A funcionalização das superfícies das partículas pode diminuir este efeito e, assim, possibilitar melhores dispersões nos solventes de síntese e melhores interações com o polímero na matriz (LEE *et al.*, 2018).

Na Tabela 2.1 apresentada anteriormente, observa-se exemplos de partículas que tiveram suas propriedades de superfície alteradas antes da incorporação destas nas membranas poliméricas. O grupamento amino, quando usado para funcionalizar as superfícies das partículas, tende a aumentar a interação entre a matriz polimérica e as partículas, através da formação de ligações covalentes, propiciando maior dispersão das partículas no meio polimérico. No entanto, concentrações elevadas podem diminuir a reticulação da PA (EMADZADEH *et al.*, 2015).

Para EL BADAWI *et al.* (2014), a incorporação de nanotubos de carbono funcionalizados com grupos carboxila diminui a porosidade e a área superficial da membrana devido ao aumento da interação entre COOH e polímero. Para estas partículas, o aumento da permeabilidade pode ser consequência do aumento da hidrofiliçidade devido à presença dos grupos carboxila e à formação de canais de conexão entre os poros. Outros autores afirmam que partículas funcionalizadas com grupos hidroxila geram uma superfície com menor fricção, reduzindo a resistência à difusão (SHEN *et al.*, 2016).

Existem inúmeras técnicas de funcionalização de superfícies, tais como funcionalização química úmida através de pré-tratamentos com ácidos fortes, surfactantes, silanização, bem como processos mecânicos como filtração assistida por ultrassom e moagem de bolas. Essas abordagens, no entanto, não garantem a funcionalização só na superfície e podem ser destrutivas às nanoestruturas, além de serem ambientalmente hostis e proibitivamente caras quando aplicadas em escala industrial (LEE *et al.*, 2018, SHAO *et al.*, 2019). Visando a suprimir estes problemas, a técnica de funcionalização por plasma a frio vem ganhando destaque. Ela permite modificações apenas na superfície das partículas e é facilmente controlada pelos parâmetros de

operação, assim como é reprodutiva e escalável a nível industrial (ACHOUR *et al.*, 2018, LEE *et al.*, 2018). Os reatores podem ser adaptados de forma a reduzir a formação de aglomerados de partículas como, por exemplo, usando leitos fluidizados ou rotação e agitação (LEE *et al.*, 2018).

1.1 Tecnologia de plasma a frio

O plasma é um gás ionizado, considerado o "quarto estado da matéria", ao lado do sólido, líquido e gás. Plasma consiste em elétrons e íons, portanto, é eletricamente condutivo, embora macroscopicamente seja neutro, pois a carga negativa é igual a carga positiva. Para criar plasma, é necessário fornecer energia suficiente ao gás para causar sua ionização. Normalmente, a energia é fornecida através de uma fonte de energia direta ou corrente, radiofrequência ou mesmo potência de micro-ondas. A excitação do plasma dá origem a inúmeras reações químicas induzidas por impacto de elétrons que, por sua vez, resultam na coexistência de elétrons com partículas "pesadas", como íons, átomos e moléculas neutras, espécies excitadas e radicais livres dentro do espaço confinado (DIMITRAKELLIS e GOGOLIDES, 2018).

Quando a temperatura das partículas pesadas no plasma é muito menor que a dos elétrons ($T_{\text{elétrons}}$ é maior que 10.000 K, enquanto a $T_{\text{partículas}}$ pode ser até mesmo a temperatura ambiente), não há equilíbrio termodinâmico e o plasma é caracterizado como "não-equilíbrio" ou plasma "frio". Tais plasmas são os mais importantes para aplicações tecnológicas, pois podem ser usados para tratamento de superfície de materiais, em ciências médicas (por exemplo, cicatrização de feridas, regeneração de tecidos, etc.) e outras inúmeras aplicações, devido à temperatura global do plasma ser relativamente baixa (CHENG *et al.*, 2016, DIMITRAKELLIS e GOGOLIDES, 2018).

A técnica de plasma a frio é capaz de gerar elétrons, íons, radicais e moléculas neutras capazes de interagir fortemente com as superfícies das partículas, causando modificações nas propriedades químicas e físicas (CHENG *et al.*, 2016). O tratamento com plasma em escala industrial já foi introduzido no mercado pela empresa *SurfaceTreat*. Um reator equipado com duas fontes de energia de microondas de 1000 W é capaz de tratar mais de 30 kg/h de pó de poliestireno. A mistura mecânica é usada para garantir tratamento homogêneo de todas as partículas em um lote (VACKOVA *et al.*, 2019).

Em nosso grupo de pesquisa, a funcionalização de membranas do tipo fibras ocas de carbono foi realizada com sucesso, usando a técnica de plasmas frio, permitindo a inserção de grupos oxigenados apenas na superfície, assim como o controle da quantidade e natureza química dos grupos oxigenados (PACHECO et al., 2010).

Os plasmas de nitrogênio e oxigênio já se mostraram eficientes para melhorar a hidrofiliabilidade da superfície de TiO₂ (KUAN-XIANG et al., 2012). Outras atmosferas reativas também foram estudadas, podendo-se destacar os trabalhos de OKABE *et al.* (2005) que, em suas pesquisas, funcionalizaram a superfície de partículas de hidroxiapatita com plasmas de Ar, C₂H₅OH, CH₃OH e CF₄, visando a aumentar sua hidrofiliabilidade para aplicação destas partículas como materiais biocompatíveis. Obtiveram uma diminuição do ângulo de contato de 75° da hidroxiapatita sem tratamento, para valores entre 30 e 40° quando tratadas com Ar, entre 10 e 20° com os álcoois e em torno de 8° quando tratadas com CF₄. Partículas com tais propriedades hidrofílicas poderiam atuar fortemente no desempenho de membranas em processos osmóticos, sendo seu estudo inédito para tal aplicação.

1.2 A hidroxiapatita

A partícula escolhida para ser testada como fase dispersa na matriz polimérica, tanto na pele de PA quanto no suporte de AC das membranas compostas, e nas membranas integrais de AC, foi a hidroxiapatita. Este material é um fosfato de cálcio hidratado, com uma fórmula geral Ca_{10-x}(PO₄)_{6-x}(HPO₄)_x(OH)_{2-x}, onde x = 1 para hidroxiapatitas não estequiométricas e 0 < x < 1 para hidroxiapatitas estequiométricas, cuja relação Ca/P é igual a 1,67 (CAMARGO, 2017, CAMARGO *et al.*, 2018).

A hidroxiapatita é amplamente encontrada na natureza como parte da estrutura dos ossos e dentes (SUPOVÁ, 2015), e está apontando em pesquisas com uma ampla gama de aplicações, especialmente em materiais nanocompósitos. Existem estudos que incorporam a Hap em membranas para regeneração de tecidos, aplicações biológicas, adsorventes, catalisadores e células de combustível (CAMARGO *et al.*, 2018, LIAO *et al.*, 2005, LI *et al.*, 2014, YANG *et al.*, 2008), abrindo possibilidades para encontrar novas aplicações para este material versátil.

A Figura 3.1 mostra um esquema da estrutura da Hap. A hidroxiapatita é um material inorgânico composto de cálcio e fosfato, com grupos hidroxila na superfície,

apresenta características hidrofílicas e é facilmente obtida em escala nanométrica. Devido ao extensivo estudo deste material, a Hap pode ser modificada de forma controlada através da variação da estequiometria e substituição de íons Ca^{+2} na sua estrutura. O cristal típico de uma Hap é definido como uma estrutura hexagonal complexa de 44 átomos, sendo que os 10 íons cálcio são diferenciados, assim como os sítios onde se localizam os átomos de oxigênio. Os íons hidroxilas (OH^-) são posicionados paralelamente ao eixo z da célula unitária (CAMARGO, 2017).

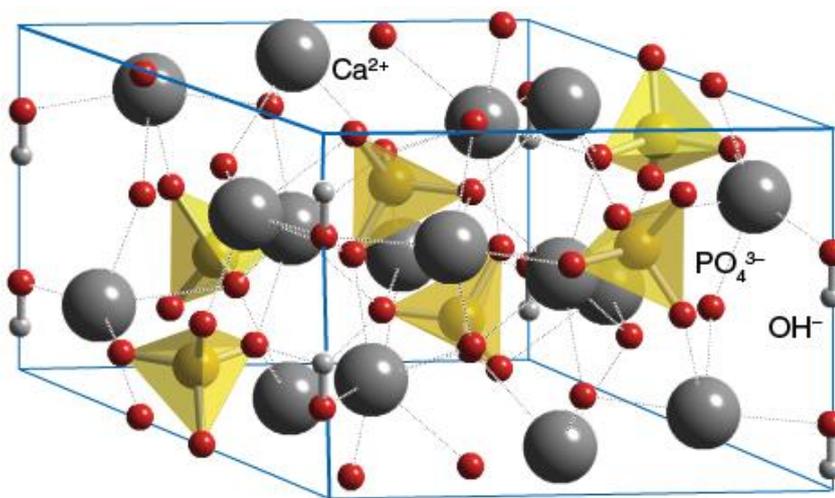


Figura 3.1 – Estrutura em 3 dimensões da hidroxiapatita (Fonte: CHEM TUBE 3D).

III.2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Material

A Hap utilizada nesta etapa da tese foi previamente sintetizada no Laboratório de Engenharia de Fenômenos Interfaciais da COPPE/UFRJ, em trabalhos de CAMARGO (2017). É do tipo não-estequiométrica, com relação Ca/P igual a 1,57 e superfície específica de $72 \text{ m}^2/\text{g}$. Para a atmosfera reativa no tratamento por plasma, foi utilizado metanol da marca Vetec. Para a síntese dos filmes de AC com Hap visando à caracterização do ângulo de contato, foram utilizados acetato de celulose (Mn $\sim 50 \text{ kDa}$; 39,7% acetil em peso) da Sigma-Aldrich Company e o solvente acetona da Vetec.

2.2 Funcionalização da hidroxiapatita pela tecnologia de plasma

As partículas de Hap tiveram sua superfície tratada com plasma no Laboratório de Engenharia de Superfícies do Programa de Metalurgia e Materiais da COPPE/UFRJ, tendo como base o procedimento detalhado nas pesquisas de OKABE *et al.* (2005). Este tratamento foi implementado visando ao aumento da hidrofiliabilidade das partículas.

A funcionalização por plasma foi realizada em uma atmosfera reativa de metanol e argônio. Para tal, adicionou-se 5,0 g de Hap no porta amostras de vidro presente no interior de uma câmara de quartzo, isolou-se o sistema e um vácuo de 0,02 mBar foi aplicado para eliminar os gases e impurezas. Abriu-se, então, a válvula acoplada ao recipiente contendo metanol líquido, até se alcançar a pressão de 0,07 mBar. Após, abriu-se a válvula de argônio até a pressão do sistema estabilizar em 0,12 mBar e, então, ligou-se o indutor de plasma na potência de 60 W como fonte de energia corrente. As partículas foram expostas ao impacto dos íons em atmosfera reativa de plasma durante 40 min, mantendo-se o porta-amostra em movimento rotacional durante todo o processo, ampliando-se assim a área de exposição das partículas. A Figura 3.2 apresenta o esquema do sistema utilizado.

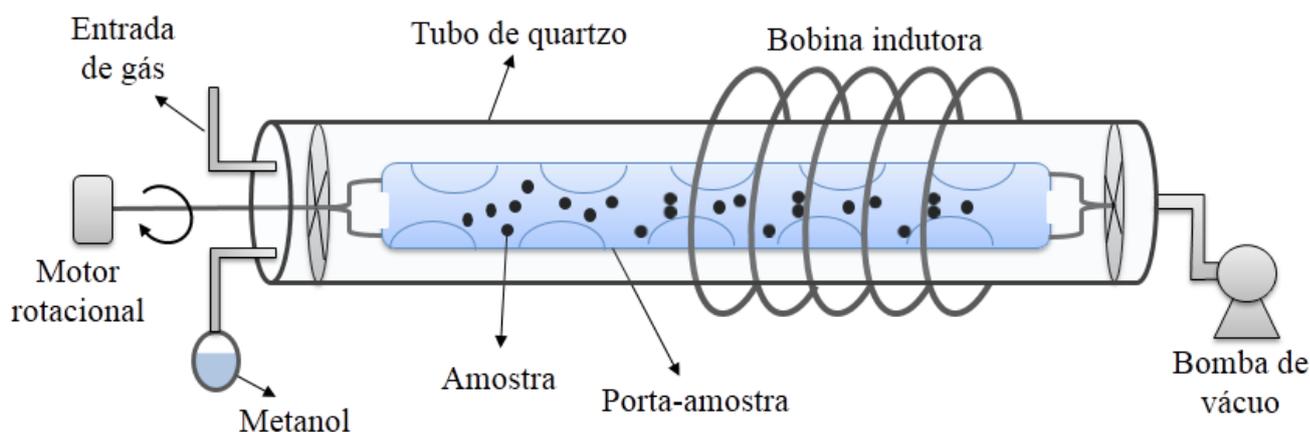


Figura 3.2 - Esquema do sistema de tratamento das partículas com plasma.

Decorrido o tempo de tratamento, as partículas foram retiradas do porta-amostra, colocadas em recipiente fechado e armazenadas em dessecador para posterior uso.

2.3 Caracterização das partículas

Diferentes caracterizações, apresentadas abaixo, foram realizadas com o objetivo de obter as principais propriedades físico-químicas determinantes para seu desempenho, assim como para a comprovação da eficiência da sua modificação por plasma a frio.

2.3.1 Distribuição de tamanho de partículas

Foi utilizado o equipamento da marca Malvern Instruments, modelo Zetasizer Nano-ZS, que utiliza medidas de espalhamento de luz dinâmica para medir o tamanho de partículas em suspensão, na faixa de 0,001 - 6 μm , antes e após a funcionalização. As partículas foram suspensas em acetona com ultrassom, durante 15 min, na potência de 750 W, mesmas condições utilizadas na etapa de preparo da suspensão para síntese das membranas nanocompósitas.

2.3.2 Microscopia eletrônica de varredura - MEV

As partículas foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura, em equipamento da marca FEI, modelo QUANTA 250. Os suportes com as amostras foram submetidos ao pré-tratamento de metalização com ouro em um metalizador Jeol, modelo JFC-1500 Ion Sputtering Device e, então, levadas ao microscópio.

2.3.3 Espectroscopia de infravermelhos com transformada de Fourier - FTIR

As partículas foram analisadas, antes e após a funcionalização, em espectroscopia de infravermelhos (IR) com transformadas de Fourier, realizadas em equipamento da marca Varian, modelo FT-IR 3100 Excalibur Series.

2.3.4 Espectroscopia fotoeletrônica de raios X - XPS

As partículas foram caracterizadas por espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS), antes e após a funcionalização, utilizando o equipamento Thermo Scientific Escalab 250 Xi, que tem ânodo Al K α monocromatizado ($E = 14,866 \text{ eV}$) como fonte de excitação, pressão de base na câmara de vácuo de $9,0 \times 10^{-10} \text{ mBar}$ e um canhão de

elétrons de baixa energia e íons Ar^+ para evitar o carregamento da superfície. Os espectros foram ajustados por uma combinação das funções gaussianas e lorentzianas.

2.3.5 *Potencial zeta*

O potencial zeta (ζ) das partículas foi determinado por medidas de potencial de fluxo com um analisador eletrocinético da marca BIC, modelo Zeta Plus. Preparou-se uma suspensão com 0,1% (mt) de partículas, antes e após o tratamento com plasma, em uma solução eletrolítica de 10 mM de KCl, procedendo-se à medição. Em seguida, variou-se o pH da suspensão adicionando-se soluções 1,0 M de NaOH e HCl, para avaliar a variação das cargas superficiais em regiões mais básicas e ácidas, respectivamente.

2.3.6 *Ângulo de contato em filme polimérico*

Uma avaliação preliminar da variação da hidrofiliabilidade da Hap após a funcionalização foi testada pela medição do ângulo de contato das partículas adicionadas a um filme denso polimérico. Quantidades de 5% (em massa, com relação ao polímero) de partículas, antes e após funcionalização, foram adicionadas a uma solução polimérica de acetato de celulose/acetona (10% mt). Após 15 minutos de sonicação para dispersar as partículas, a solução polimérica foi espalhada sobre uma placa de vidro e exposta ao ambiente ($\sim 22^\circ\text{C}$) durante 24 h para a evaporação total do solvente. O ângulo de contato dos filmes densos resultantes foi então medido com o equipamento Goniômetro (Dataphysics, modelo OCA-15EC), em cinco pontos diferentes de cada filme, para alcançar um valor médio.

Escolheu-se medir o ângulo de contato das partículas adicionando-as em filmes poliméricos ao invés de criar pastilhas de cada pó, pois a medição do ângulo de contato em pastilhas não retrata valores reais, visto que ocorre absorção das gotas de água pelas pastilhas e intensa variação de níveis de compactação entre pastilhas diferentes, o que limita a comparação. Certamente o filme polimérico afeta a medição do ângulo e não retrata a hidrofiliabilidade das partículas isoladas, porém serve de base para avaliar a variação inicial desta propriedade, tendo em vista que os filmes são idênticos entre si, variando-se apenas a partícula adicionada.

III.3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A hidroxiapatita usada para funcionalização apresentava um tamanho médio de partículas na faixa de 300 ($\pm 15,3$) nm, quando analisada no equipamento de dispersão, como pode ser observado na Figura 3.3-a. Após a funcionalização, as partículas foram novamente caracterizadas quanto ao tamanho de partículas e observou-se um tamanho médio de 143 ($\pm 10,5$) nm (Figura 3.3-b), indicando que houve uma diminuição de tamanho. Este é um comportamento comum na aplicação desta técnica, devido à alta energia aplicada sobre as partículas durante o movimento rotacional contínuo ao qual as partículas foram submetidas.

Segundo VACKOVÁ *et al.* (2019), métodos secos de dispersão de partículas são baseados em colisões entre partículas e colisões de partículas com paredes, ou na produção de forças aerodinâmicas significativas que atuam sobre as partículas. Além disso, ainda segundo os autores, a incorporação de um grupo polar como OH ou NH₂ aumenta a energia superficial, resultando em melhor dispersão do pó. Essa combinação pode ter promovido a quebra dos aglomerados de Hap, o que é interessante para a nossa aplicação. Partículas menores são mais facilmente dispersas na matriz polimérica e apresentam maior energia de superfície, intensificando suas propriedades interfaciais.

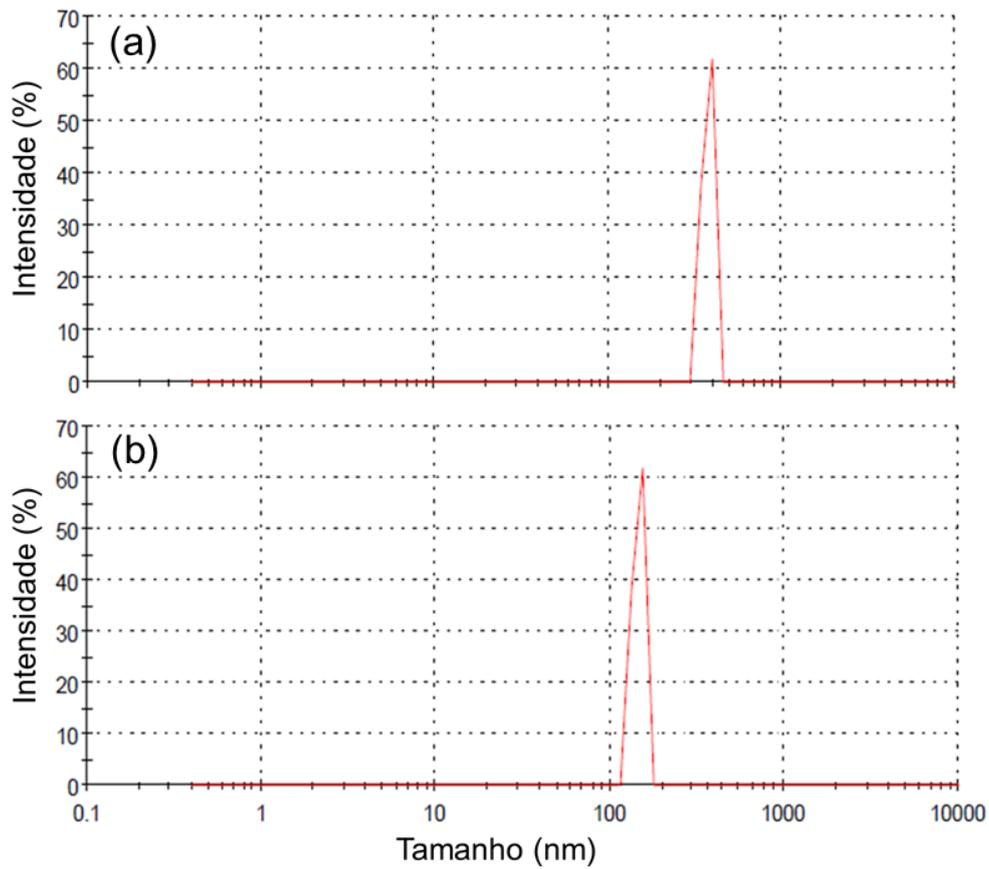


Figura 3.3 - Distribuição do tamanho de partículas da Hap (a) antes e (b) após a funcionalização.

Esse resultado também valida o tratamento com plasma como tecnologia de tratamento de superfície de partículas, pois os tratamentos tradicionais, como os químicos, apresentam alta tendência a formar aglomerados, o que deve ser evitado.

Imagens de MEV das partículas antes da funcionalização são mostradas na Figura 3.4. Observa-se uma morfologia elipsoide, com tamanhos relativamente uniformes.

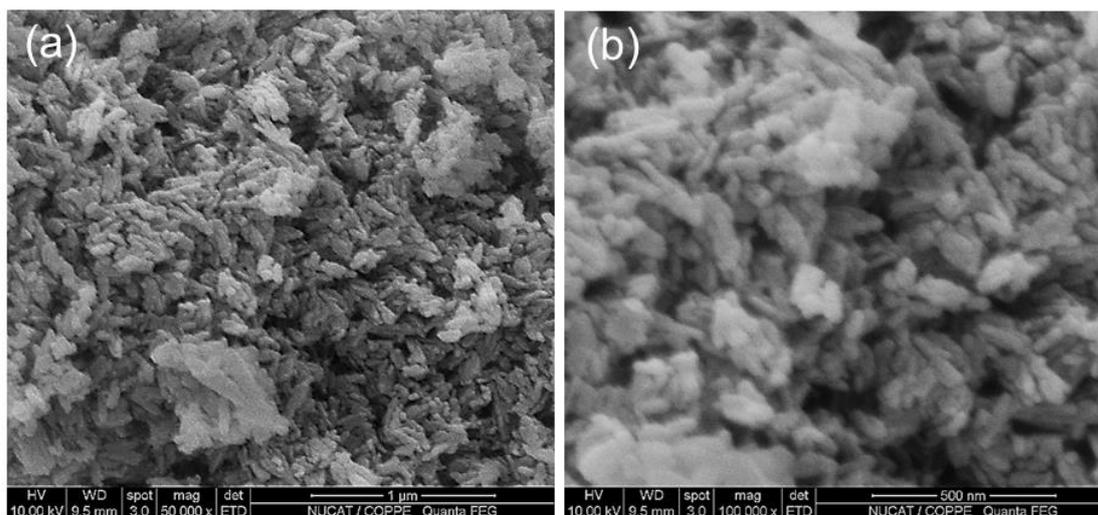


Figura 3.4 – Imagens de MEV das partículas de Hap antes da funcionalização, com ampliações de (a) 50.000x e (b) 100.000x.

Os espectros de FT-IR da Hap antes e após a funcionalização (Hap-f) apresentam os picos característicos de Hap, que são OH, PO₄ e CO₃, como indicado na Figura 3.5. A presença do pico de HPO₄ valida a informação inicial de que a Hap utilizada é não estequiométrica. O uso da Hap não estequiométrica para tratamento com plasma é o mais indicado porque a presença de vacâncias na superfície possibilita a inserção de grupos oxigenados e o aumento da quantidade de grupos hidroxila (ACHOUR *et al.*, 2018). Os espectros após a funcionalização mostram os mesmos picos característicos, sem alterações significativas, sugerindo que a funcionalização ocorreu apenas nas camadas superficiais da Hap.

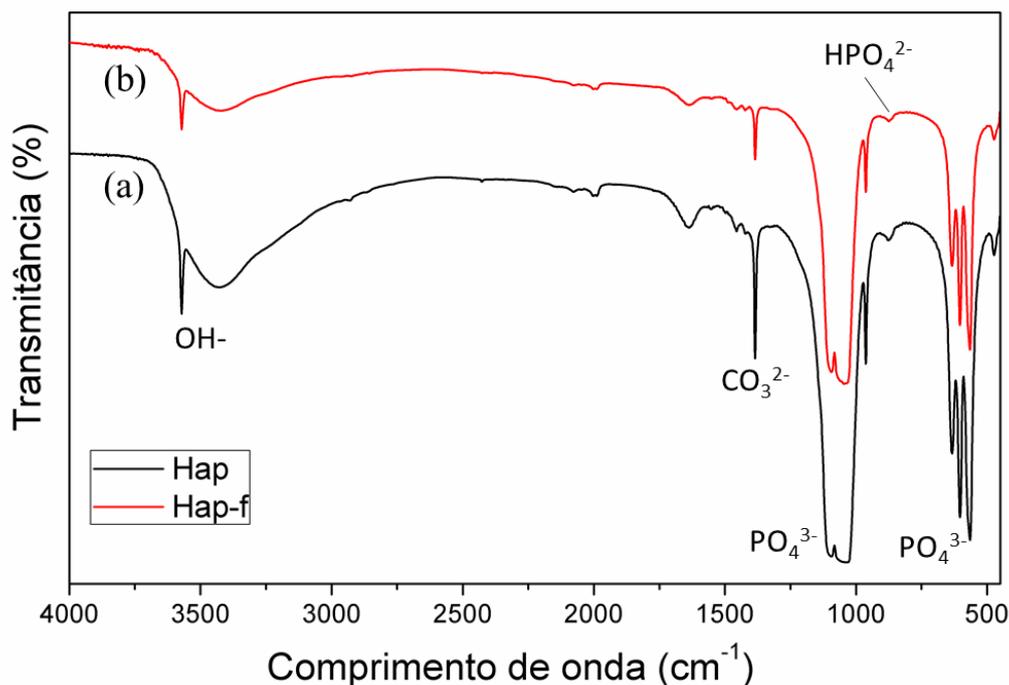


Figura 3.5 – Espectros FT-IR da Hap (a) antes e (b) após a funcionalização.

Para avaliar de forma mais precisa e quantitativa a modificação da superfície da Hap com a funcionalização, as partículas foram analisadas também por XPS e os principais resultados estão representados na Tabela 3.1. Pode-se observar um aumento na porcentagem atômica de oxigênio e na relação O/Ca após a funcionalização da partícula, indicando inserção de grupos hidroxila na superfície das partículas. Este resultado mostra que o metanol, precursor no tratamento da funcionalização por plasma, foi capaz de fornecer grupos hidroxila para serem transferidos para a superfície da Hap. Os grupos hidroxila são importantes na superfície pois eles apresentam grande afinidade com a água, formando ligações de hidrogênio, o que afeta positivamente a hidrofiliabilidade das partículas.

Tabela 3.1 – Percentual atômico dos principais componentes da Hap e as razões Ca/P e O/Ca antes e após a funcionalização.

Partícula	O (%)	Ca (%)	P (%)	Ca/P	O/Ca
Hap	47,7	18,0	13,9	1,29	1,35
Hap-f	50,2	18,7	14,0	1,33	1,51

Visando a detalhar as propriedades da superfície, realizou-se também a análise de potencial zeta para avaliar as cargas superficiais. A Figura 3.6 mostra que a Hap, sem funcionalização, apresenta um ponto isoelétrico em pH próximo de 6,5, enquanto a partícula após a funcionalização teve este valor reduzido para 5,5. Este resultado indica que houve um aumento de cargas negativas na superfície com a funcionalização da partícula. Isto corrobora o resultado do XPS, evidenciando as alterações na superfície e o aumento da quantidade de grupos hidroxila após a funcionalização, visto que os grupos hidroxila apresentam carga negativa.

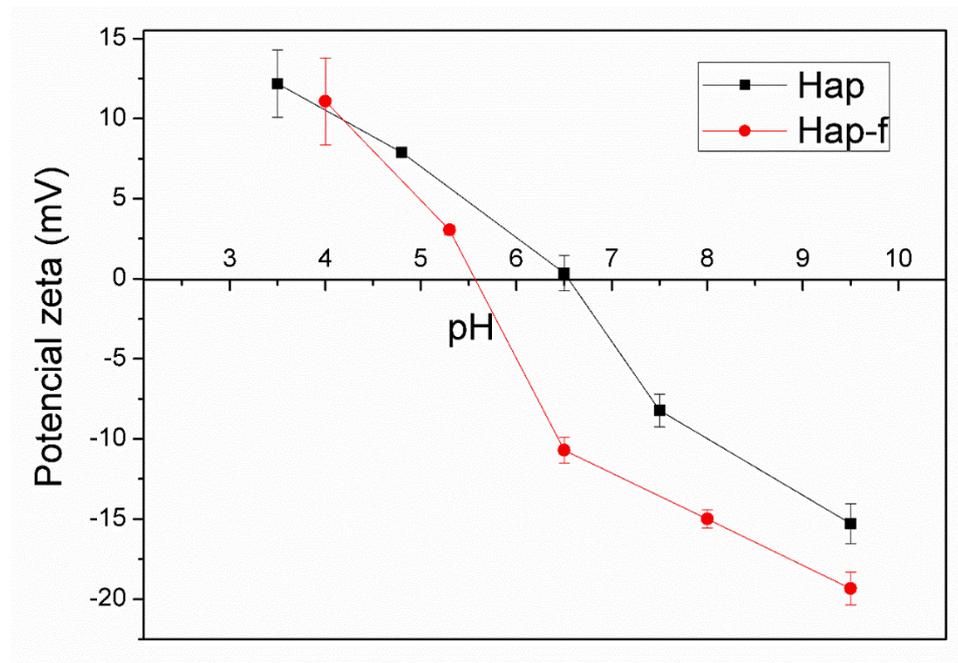


Figura 3.6 – Potencial zeta da hidroxiapatita antes (Hap) e após a funcionalização (Hap-f).

O ângulo de contato da Hap e da Hap-f incorporadas em filmes densos de AC foi realizado para avaliação preliminar da alteração da hidrofobicidade após o tratamento com plasma. É uma medida quantitativa da molhabilidade do sólido por água. Geometricamente é definido como sendo o ângulo formado pelo líquido em um sistema trifásico: sólido, líquido, gás. Estes filmes, porém, não se confundem com as membranas nanocompósitas sintetizadas nesta tese, visto que foram sintetizados apenas para a avaliação da hidrofobicidade das partículas.

O filme denso de AC sem partículas apresentou um ângulo de contato com a água de $61,7^\circ (\pm 2,1)$. A incorporação de 5% (mt.) de Hap no filme não alterou significativamente o ângulo, ficando em torno de $58,8^\circ (\pm 2,3)$. Porém, as partículas incorporadas após a funcionalização diminuíram o valor para $46,2^\circ (\pm 3,1)$, indicando que o tratamento com plasma foi efetivo para a melhora da hidrofobicidade. A Figura 3.7 apresenta fotos destes resultados.

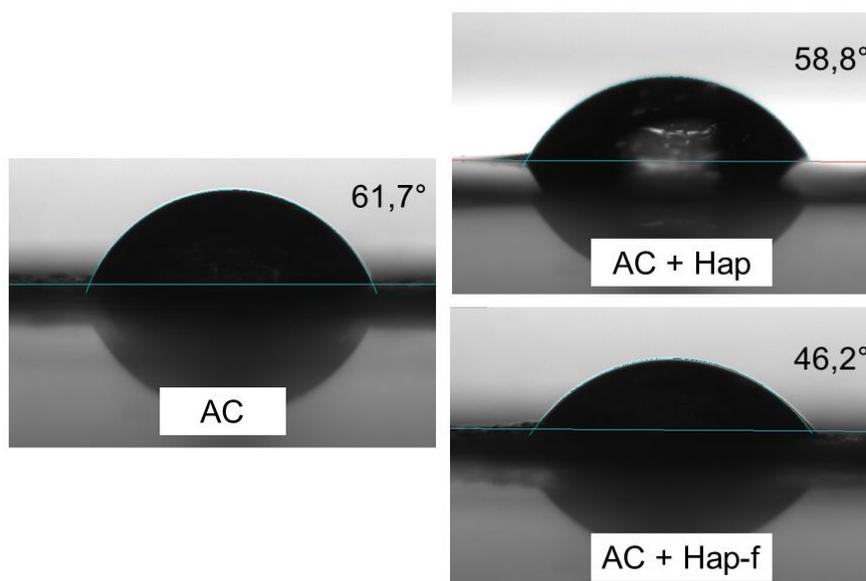


Figura 3.7 – Ângulo de contato do filme denso de AC e do filme com incorporação de 5% (mt.) de Hap e Hap-f.

Este aumento da hidrofobicidade das partículas pode estar diretamente ligado à inserção de grupos hidroxila na superfície que, como dito anteriormente, têm alta afinidade com a água.

OKABE *et al.* (2005), cujos trabalhos serviram de base para este Capítulo, ao funcionalizarem a superfície de partículas de hidroxiapatita com plasma de Ar e CH₃OH,

obtiveram uma diminuição do ângulo de contato de 75° da hidroxiapatita sem tratamento, para valores entre 10 e 20°. Estes resultados de ângulo de contato foram obtidos através da medição direta sobre as partículas, em forma de placas, fazendo com que a comparação com os resultados desta tese não seja representativa. Porém, pode-se afirmar que a Hap tratada nesta tese também alcançou valores baixos de ângulo, pois foi possível observar a queda inclusive quando incorporadas em filme polimérico.

ACHOUR (2018) e colaboradores funcionalizaram partículas de TiO₂ em atmosfera reativa de plasma de argônio e oxigênio, obtendo aumentos de hidrofilicidade, baseados em molhabilidade de filmes, em torno de 77% quando comparado às partículas não tratadas. Os autores atribuem este aumento da hidrofilicidade à inserção de grupos oxigenados na superfície das partículas, também observado por análises de XPS.

III.4 CONCLUSÕES PARCIAIS

Neste capítulo, foi descrita a técnica de tratamento da superfície de partículas com a tecnologia de plasma a frio. Esta tecnologia é utilizada quando se busca alterar as propriedades de superfície dos materiais de forma rápida, eficiente, com geração mínima de resíduos químicos e com baixa tendência à formação de aglomerados.

O tratamento com plasma a frio e a condição operacional testada foram adequados para a funcionalização da superfície da hidroxiapatita, possibilitando a inserção de grupos oxigenados na superfície do material e diminuição do tamanho médio da partícula, sendo ambas as propriedades importantes para preparação de membranas nanocompósitas. As técnicas de caracterização evidenciaram estas variações, com a análise de XPS indicando um aumento do percentual atômico de oxigênio na superfície e a observância da diminuição do potencial zeta das partículas após a funcionalização, devido à característica negativa dos grupos hidroxila.

O aumento da hidrofilicidade foi confirmado com a diminuição do ângulo de contato das partículas em filmes poliméricos após a funcionalização. Os resultados de funcionalização apresentam o metanol como um eficiente precursor de grupos hidroxila para o tratamento com plasma a frio.

A funcionalização de partículas inorgânicas com a tecnologia de plasma abre uma ampla gama de possibilidades para o desenvolvimento de novos materiais para membranas. Os resultados de desempenho destas partículas incorporadas em materiais

poliméricos serão apresentados nos capítulos seguintes, onde a Hap funcionalizada foi adicionada em membranas integrais de acetato de celulose e em membranas compostas de poliamida. Os resultados obtidos até aqui permitem afirmar que um estudo aprofundado, variando as condições operacionais de funcionalização e atmosferas reativas do plasma a frio, merece ser implementado em trabalhos futuros.

Capítulo IV

Síntese de membranas nanocompósitas pelo método de Inversão de Fase

Neste capítulo serão apresentados primeiramente os fundamentos teóricos da síntese de membranas por inversão de fase. Em seguida, será descrito o desenvolvimento experimental da síntese de membranas nanocompósitas de acetato de celulose por este método, com incorporação das partículas de Hap funcionalizada por plasma, bem como a descrição dos resultados obtidos nos testes de desempenho em processos osmóticos.

A inovação deste capítulo é marcada com a incorporação de partículas de hidroxiapatita funcionalizada em membranas de AC, inéditas na literatura. Mesmo considerando que as membranas de poliamida costumam apresentar maiores permeabilidades hidráulicas, a pesquisa com membranas de AC ainda é importante devido a este polímero apresentar maior resistência ao cloro, que é um fator significativo no tratamento de água.

IV.1 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Neste processo de síntese, o termo inversão de fase descreve o processo de separação de fases que ocorre quando uma solução polimérica é desestabilizada termodinamicamente pela indução do estado de supersaturação, principalmente pela adição de um componente não solvente para o polímero (precipitação por imersão), ou pela variação de temperatura (MERMIER, 2012). Quando a separação de fases ocorre, a fase rica em polímero originará a matriz polimérica, enquanto a fase pobre em polímero resultará nos poros da membrana (CARVALHO, 2005).

Na precipitação por imersão, técnica de inversão de fase mais utilizada, busca-se a precipitação da matriz imergindo a solução polimérica num banho de não solvente para o polímero (NS). Iniciar-se-á um fluxo do solvente para fora da matriz polimérica e fluxo

de não-solvente para o interior do filme (Figura 4.1). A velocidade destes fluxos será um fator que determinará a morfologia final da membrana, principalmente quanto às características dos poros (interconectados, fechados, esféricos, alongados, etc.) (REUVERS e SMOULDERS, 1987, HABERT *et al.*, 2006).

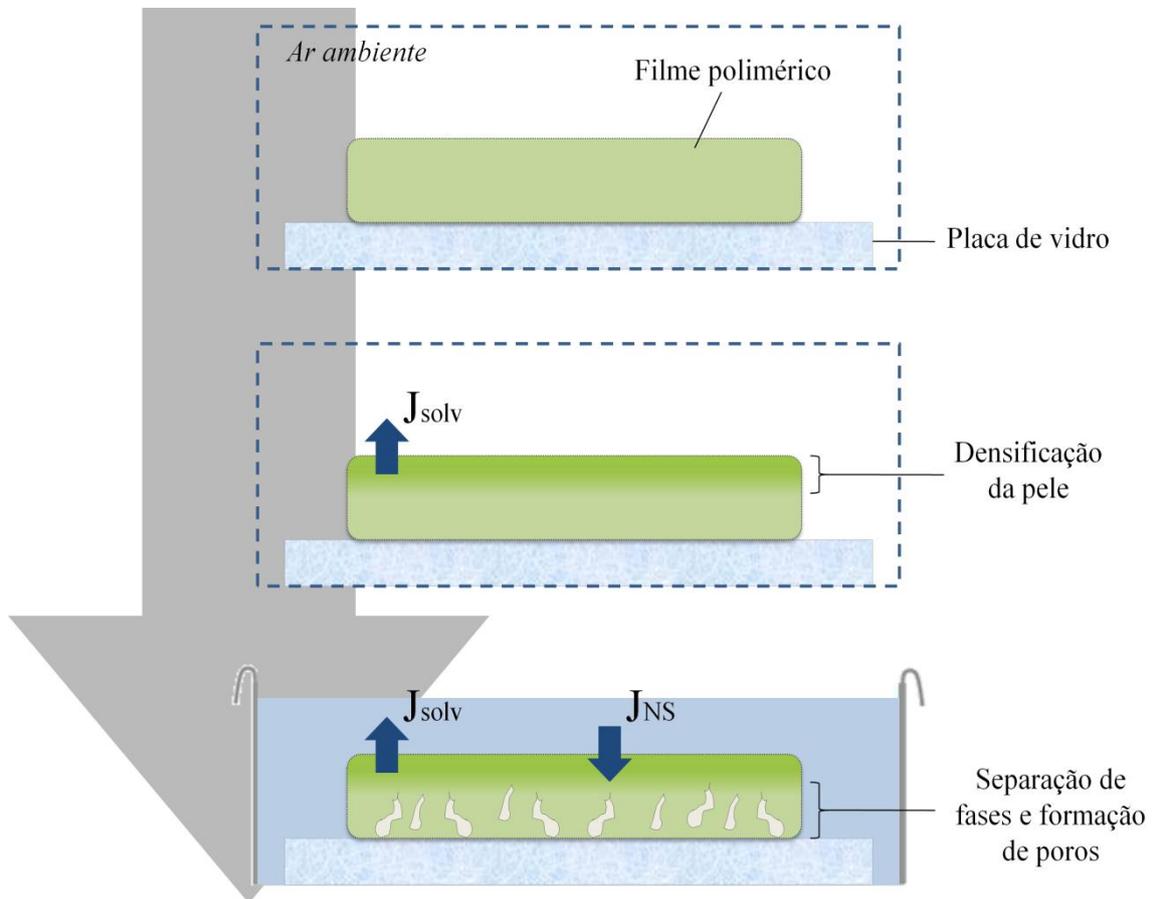


Figura 4.1 - Esquemática do processo de inversão de fase por imersão-precipitação.

A competição em cada camada da solução polimérica entre a separação de fases líquido-líquido e efeitos viscosos na fase concentrada em polímero também irá definir a morfologia da membrana (BAKER, 2004).

O tempo de exposição da solução polimérica ao ambiente antes da imersão no banho é uma etapa opcional, porém influencia significativamente na morfologia final da membrana, pois a evaporação do solvente para o ambiente provocará um aumento da concentração de polímero na superfície da membrana, propiciando a formação de uma pele densificada (REUVERS e SMOULDERS, 1987). Sendo assim, esta etapa permite a obtenção de membranas anisotrópicas com uma grande diversidade de morfologias para diferentes aplicações.

Analisando o processo termodinamicamente, a separação de fases irá ocorrer quando se atinge um estado de instabilidade termodinâmica por perturbações na temperatura, pressão ou composição da solução, de modo a minimizar a energia livre da mistura (REUVERS e SMOULDERS, 1987, HABERT *et al.*, 2006). Para um sistema genérico que apresenta miscibilidade parcial, as representações esquemáticas da energia livre de mistura e de sua derivada segunda em função da fração volumétrica de polímero são apresentadas na Figura 4.2.

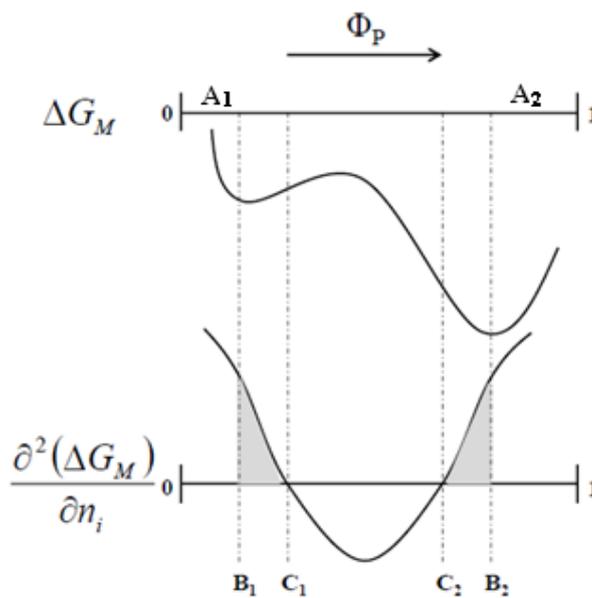


Figura 4.2 - Variação de energia livre de mistura com a composição de polímero da solução e sua derivada segunda, sendo Φ_P a fração volumétrica de polímero (SILVA, 2015).

Os pontos A, B e C delimitam as regiões com diferentes características e representam os pontos de mínimo, tangente e inflexão, respectivamente. As composições que se encontram na região entre os pontos C_1 e C_2 não satisfazem ao critério de estabilidade local, devido a derivada segunda ser menor que zero, de forma que as mesmas são termodinamicamente instáveis.

As composições localizadas nas regiões entre B_1 - C_1 e C_2 - B_2 , embora satisfaçam ao critério de estabilidade local, apresentam condições favoráveis para a separação de fases líquido-líquido e são denominadas de metaestáveis. Já as soluções cujas composições de polímero se encontram entre 0 e B_1 e entre B_2 e 1, satisfazem todas as condições de estabilidade, sendo esta região considerada estável (CARVALHO, 2005).

O estudo da formação de membranas, para uma temperatura fixa, pode ser representado através do diagrama ternário ilustrado na Figura 4.3.

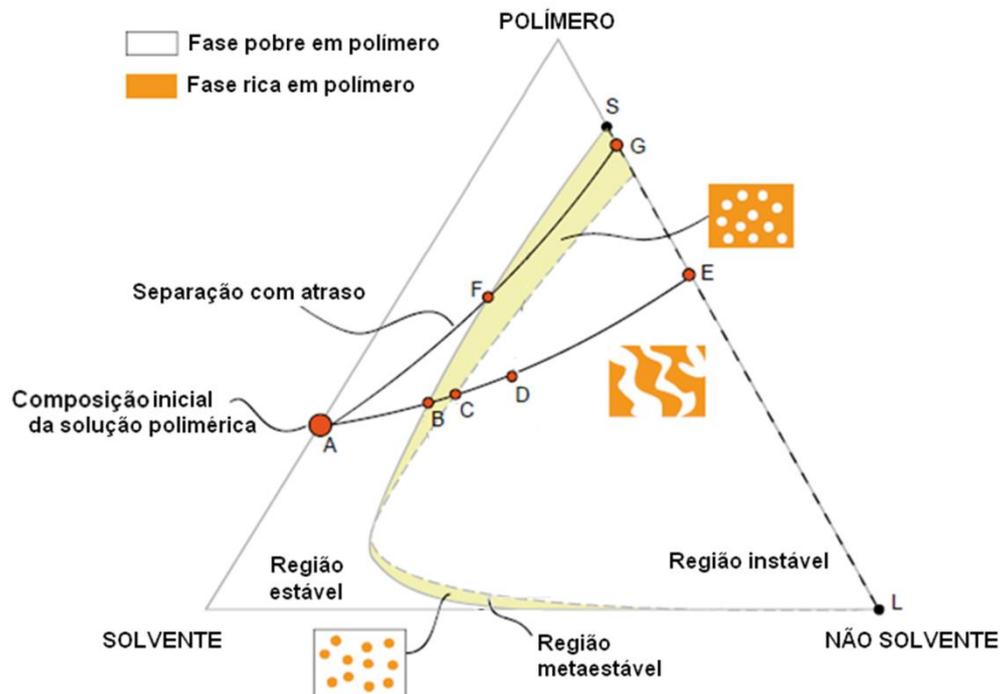


Figura 4.3 - Representação esquemática de um diagrama de fases ternário e caminhos de formação de membranas por imersão-precipitação (MERMIER, 2012 com adaptações de BAKER, 2004).

O ponto A representa a composição inicial da solução polimérica, que pode percorrer diferentes caminhos, dependendo das condições de precipitação. Durante a precipitação do trajeto A-E, a solução empobrece-se em solvente e enriquece-se em não-solvente, geralmente água. Ao atravessar o limite binodal (B), o sistema passa de uma condição estável para uma região metaestável, na qual o mecanismo de separação de fases por nucleação e crescimento é favorecido. A precipitação da fase concentrada em polímero se iniciará na região próxima à interface com o não-solvente, o que cria uma resistência adicional à transferência de massa e condições para que haja favorecimento do crescimento dos núcleos da fase diluída. Esta situação originará poros com tamanhos progressivamente maiores em regiões mais afastadas da interface com o não-solvente, caracterizando uma anisotropia na seção transversal da membrana. Em determinadas condições, a expansão dos núcleos da fase diluída resultará em poros que, praticamente, ocupam toda a seção transversal da membrana, sendo denominados de macroporos.

Ao atravessar o limite espinodal (C), o sistema passa para uma região termodinamicamente instável, na qual a solução separa-se espontaneamente em duas fases interpenetradas, uma rica e outra pobre em polímero, sem que haja formação de núcleos, mas sim de poros interconectados/macroporos. Ao longo do processo, a saída do solvente aumenta a viscosidade da fase rica em polímero, até que seja suficiente para que a mesma precipite e seja considerada como um sólido (D). Ao final da precipitação (E), ambas as fases estão em equilíbrio termodinâmico; uma fase sólida, que forma a matriz da membrana, representada pelo ponto (S); e uma fase líquida, composta essencialmente do não solvente, que constitui os poros da membrana (L). O ponto de composição (E) situado sobre a linha (S)-(L) determina a porosidade total da membrana.

Quando a solução polimérica é exposta ao meio de precipitação, o sistema pode se desestabilizar rapidamente, cruzando o limite binodal numa separação instantânea. A estrutura resultante é porosa e adequada para os processos de microfiltração, ultrafiltração, ou nanofiltração. Por outro lado, a separação por atraso (A-G) permite o sistema permanecer na região estável por um determinado tempo ($t > 1s$). A saída do solvente, mais lenta, ocorre parcialmente na região monofásica viscosa, aumentando a concentração de polímero na superfície da fase contínua. Ao atravessar o limite binodal (F), a região da solução próxima da interface com o banho de precipitação precipita em uma conformação mais densa, isenta de sítios vazios. A morfologia de membranas produzidas nestas condições é tipicamente anistorópica, e adequada para os processos de separação de gases, pervaporação e osmose. Em geral, esse resultado é atingido por alteração da composição do banho de precipitação, aumento da viscosidade da solução polimérica, ou ainda, por evaporação parcial do solvente (BAKER, 2004, CARVALHO, 2005, MERMIER, 2012).

As membranas de acetato de celulose passaram a apresentar propriedades competitivas na indústria justamente após passarem a ser sintetizadas pelo método de inversão de fase, pois foi possível obter membranas anisotrópicas com permeabilidades expressivamente superiores às tradicionais. Este método, desenvolvido por Loeb e Sourirajan em 1962, ainda domina o processo de síntese de membranas de acetato de celulose comerciais atualmente (HASSON, 2010).

IV.2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Material

Foram utilizados acetato de celulose (Mn ~50 kDa; 39,7% acetil em massa) da Sigma-Aldrich Company e os solventes acetona, hexano e formamida fornecidos pela Vetec. Cloreto de sódio (NaCl, ACS) e sulfato de magnésio (MgSO₄, ACS) foram empregados como solutos nos testes de rejeição. Água deionizada ultrapura foi fornecida a partir de um sistema de água Milli-Q (Millipore). Cloreto de potássio (KCl, ACS) foi utilizado na medição do potencial zeta.

2.2 Síntese de membranas nanocompósitas por inversão de fase

Com base nos resultados preliminares de síntese, apresentados nos Anexos desta tese, realizou-se a síntese das membranas nanocompósitas pelo método de inversão de fase, preparando-se soluções poliméricas de acetato de celulose/acetona/formamida, na proporção 2:5:3 (em massa), misturando-se os componentes e colocando-os sob agitação mecânica durante 24 h. Após preparadas, as soluções foram vertidas sobre placas de vidro previamente lavadas, secas e livres de material aderido. O espalhamento das soluções foi feito manualmente, utilizando-se uma faca de aço inoxidável com espessura de 0,15 mm. Após o espalhamento, o filme polimérico foi exposto ao ambiente para evaporação parcial do solvente durante 1 min e, em seguida, imerso em banho de precipitação de água destilada até a precipitação total da membrana. A Figura 4.4 apresenta a esquematização do processo de síntese.

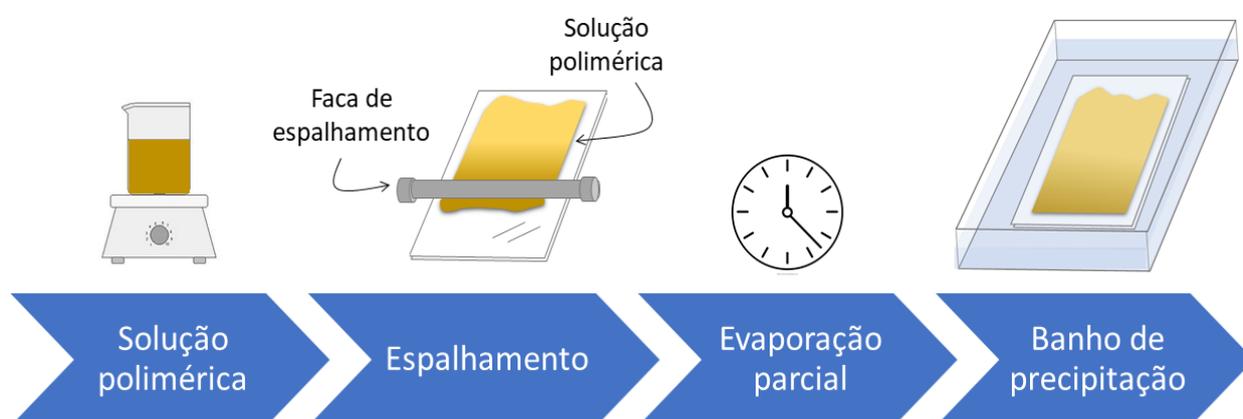


Figura 4.4 – Esquematização das etapas da síntese de membranas por inversão de fase.

Para as membranas nanocompósitas, adicionaram-se as partículas de Hap-f em diferentes percentuais (0,1 - 0,5 - 1,0 - 2,0 - 5,0% em massa com relação ao polímero) na mistura de solventes acetona/formamida, submetendo a suspensão a ultrassom durante 15 min a 750 W de potência. Em seguida, adicionou-se o polímero na suspensão de partículas e agitou-se a mistura em agitador mecânico durante 48 h, para solubilização do polímero e formação da solução polimérica nanocompósita. O posterior espalhamento das soluções e precipitação das membranas nanocompósitas seguiu o mesmo procedimento descrito anteriormente.

Após precipitadas, as membranas tradicionais e as membranas nanocompósitas sintetizadas foram lavadas com água destilada e, então, submetidas a tratamento térmico de têmpera. Esta etapa foi adicionada pois representa um método de reorganização e densificação das cadeias poliméricas, o que aumenta o fator de rejeição (PERERA *et al.*, 2014). Para tal, cada membrana foi colocada entre duas placas de teflon e imersa em água a 85 ± 3 °C durante 25 min. Decorrido o tempo, as membranas foram mergulhadas em água destilada a 3 ± 2 °C para resfriamento rápido. Terminado o processo, as membranas foram armazenadas em água destilada até o uso posterior nos processos de osmose direta e inversa.

2.3 Caracterização das membranas

Diferentes caracterizações, apresentadas abaixo, foram realizadas para avaliar as principais propriedades físico-químicas e morfológicas das membranas sintetizadas.

2.3.1 Microscopia eletrônica de varredura - MEV

As membranas sintetizadas foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura, em equipamento da marca FEI, modelo QUANTA 250. Para tal, uma amostra de cada membrana passou por troca de solventes, imergindo-as primeiramente em banho de etanol por 4 h, seguido por banho de hexano pelo mesmo tempo, sendo secadas em seguida, ao ambiente.

As amostras destinadas à análise da superfície foram cortadas e coladas com fita dupla face sobre os suportes metálicos. Já as amostras destinadas à análise da seção transversal foram congeladas em nitrogênio líquido e quebradas com o auxílio de pinças, para então serem coladas no suporte. A quebra das membranas com nitrogênio líquido

evita que ocorram deformações nas membranas com cortes transversais, típicas de objetos cortantes, como tesouras. Os suportes com as amostras superior e transversal foram submetidos ao pré-tratamento de metalização com ouro em um metalizador Jeol, modelo JFC-1500 Ion Sputtering Device e, então, levadas ao microscópio.

2.3.2 Espectroscopia de energia dispersiva de raios X - EDS

As análises de energia dispersiva foram realizadas em equipamento Oxford Instruments, modelo INCA PENTA FET X3 acoplado ao microscópio eletrônico de varredura Quanta 400 FEG, da FEI Company. Esta técnica foi empregada para obter o mapa composicional dos elementos presentes na amostra, bem como analisar a dispersão destes componentes na matriz. As amostras destinadas a esta análise também foram previamente cortadas, coladas sobre suportes metálicos e metalizadas com ouro em metalizador Jeol, modelo JFC-1500 Ion Sputtering Device.

2.3.3 Espectroscopia de infravermelhos com transformadas de Fourier - FT-IR

As análises de espectroscopia de infravermelhos foram realizadas em equipamento da marca Varian, modelo FT-IR 3100 Excalibur Series. As amostras foram analisadas em sua superfície.

2.3.4 Microscopia de força atômica - AFM

As superfícies das membranas sintetizadas foram submetidas a análises de microscopia de força atômica (AFM) para obtenção dos parâmetros de rugosidade. Para tal, foi usado um equipamento da marca JPK Instruments, modelo NanoWizard.

2.3.5 Ângulo de contato

Este parâmetro foi medido em aparelho goniômetro da marca Dataphysics, modelo OCA-15EC, para avaliar a variação das propriedades físico-químicas superficiais das membranas. Pequenos pedaços das membranas foram cortados, colados sobre o suporte do equipamento e analisados. Foram realizadas análises em 5 pontos diferentes da amostra para determinação de erros experimentais.

2.3.6 Potencial zeta

O potencial zeta (ζ) da superfície das membranas foi determinado por medidas de potencial de fluxo com um analisador eletrocinético (SurPASS, Anton Paar) em diferentes pHs, com uma solução eletrolítica de 1,0 mM de KCl.

2.3.7 Absorção de água

A absorção de água foi medida expondo as membranas, em um vaso selado, a vapor de água a 60 °C por 24 h, para alcançar o equilíbrio de sorção, e pesando em seguida. Posteriormente, as membranas foram colocadas em estufa de secagem a 75 °C por 72 h e, então, pesadas novamente. O teor de água absorvido (W_A) pelas membranas foi determinado pela Equação 3.1:

$$W_A = \left(\frac{W_U - W_S}{W_S} \right) * 100 \quad (3.1)$$

onde W_A é dado em porcentagem de absorção de água, W_U é a massa da amostra úmida (g) e W_S é a massa da amostra seca (g). Os testes foram avaliados a partir de três amostras de cada membrana para atingir um valor médio. As membranas não foram colocadas diretamente em contato com a água para excluir o efeito da absorção de água nos poros da membrana por capilaridade.

2.4 Testes de permeabilidade

Todos os testes de permeabilidade em processos osmóticos foram realizados em triplicata, i.e., com três pedaços diferentes de cada membrana sintetizada, e os resultados de permeabilidade apresentados são referentes à média dos testes.

2.4.1 Osmose direta

As membranas foram avaliadas em condições de osmose direta, sem diferença de pressão hidráulica aplicada através das membranas, para obter os parâmetros de fluxo de água (J_p) e fluxo inverso de sal (J_s). Para tal, fez-se uso de uma célula de permeação de osmose direta de bancada (Figura 4.5), que consistia em dois compartimentos separados

por uma membrana com área de 23,7 cm², com um dos compartimentos contendo água destilada como solução de alimentação e outro contendo a solução extratora de NaCl 1,0 M (pressão osmótica igual a 49,57 bar). Agitação mecânica foi aplicada em cada compartimento durante todo o processo de permeação para diminuir/eliminar o efeito da polarização de concentração externa no sistema. Os testes foram efetuados à temperatura ambiente (~25 °C).

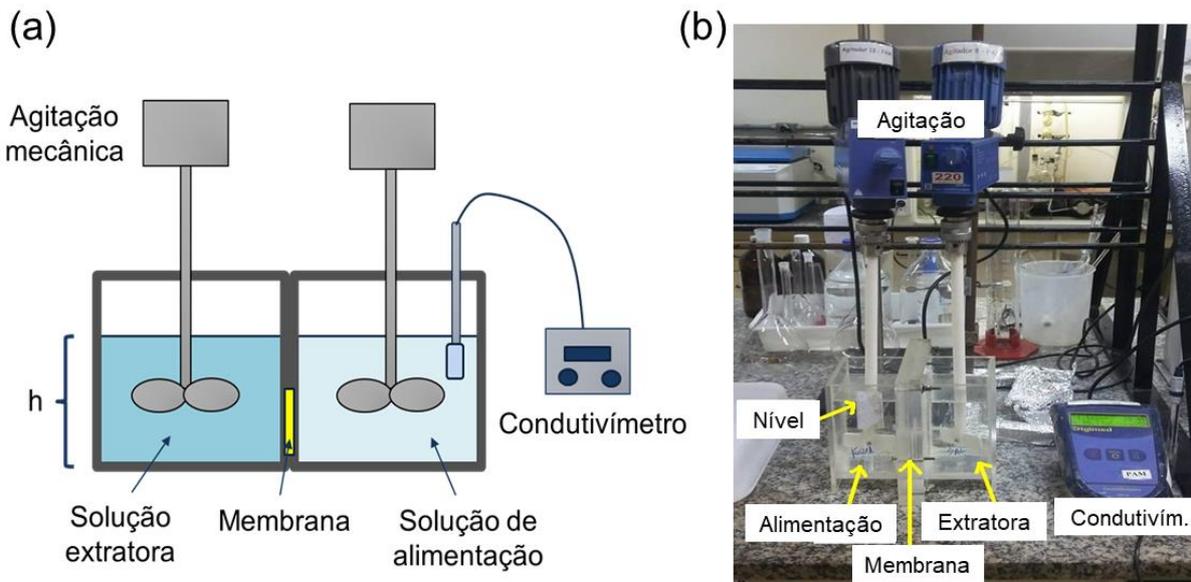


Figura 4.5 – Esquema (a) e foto (b) do sistema de permeação de osmose direta.

O sistema de permeação foi montado de modo que a pele densa seletiva das membranas ficasse em contato direto com a solução extratora (concentrada), e o suporte poroso com a solução de alimentação. Esta configuração foi escolhida com base em estudos da literatura que indicam que resultados melhores podem ser obtidos desta forma, como já detalhado no Capítulo II.

O fluxo de água (L/h.m²) foi calculado através da medição do volume permeado (ΔV) – obtido com a variação da altura do nível da solução de alimentação – e relacionado com o tempo de permeação (Δt) e área da membrana (a), conforme a Equação 3.2:

$$J_p = \frac{\Delta V}{a \cdot \Delta t} \quad (3.2)$$

O fluxo inverso de sal através da membrana (g/h.m²) foi determinado a partir de medidas de condutividade (μS) da solução de alimentação que foram relacionadas com

uma curva de calibração ($\text{g}/\mu\text{S}$), com o tempo de permeação (Δt) e com a área da membrana (a), como descrito na Equação 3.3:

$$J_s = \frac{\Delta(C_f V_f)}{a \cdot \Delta t} \quad (3.3)$$

As medidas da condutividade e do nível de água foram feitas a cada 30 min durante 4 h de permeação.

2.4.2 *Osmose inversa*

Os testes de osmose inversa foram realizados com as mesmas amostras das membranas testadas na osmose direta, para obtenção do coeficiente de permeabilidade hidráulica (A) e a rejeição de solutos (R). Utilizaram-se células de permeação de osmose inversa em batelada, de aproximadamente 1,0 L de volume e uma área de permeação de 35,2 cm^2 , conforme o esquema e foto apresentados na Figura 4.6. A pressão de operação foi de 15 bar, aplicada por cilindro de nitrogênio.

Foram testadas duas soluções de alimentação, NaCl e MgSO_4 , na concentração de 2.000 mg/L . Antes de alimentar o sistema, medi-se a condutividade das soluções para compará-la posteriormente com a condutividade do permeado e, assim, mensurar a rejeição da membrana. Após montado o sistema, a solução de alimentação se manteve sob agitação magnética de 200 rpm durante todo o tempo de permeação. A agitação magnética foi introduzida também visando a diminuir/eliminar o efeito da polarização de concentração externa no sistema.

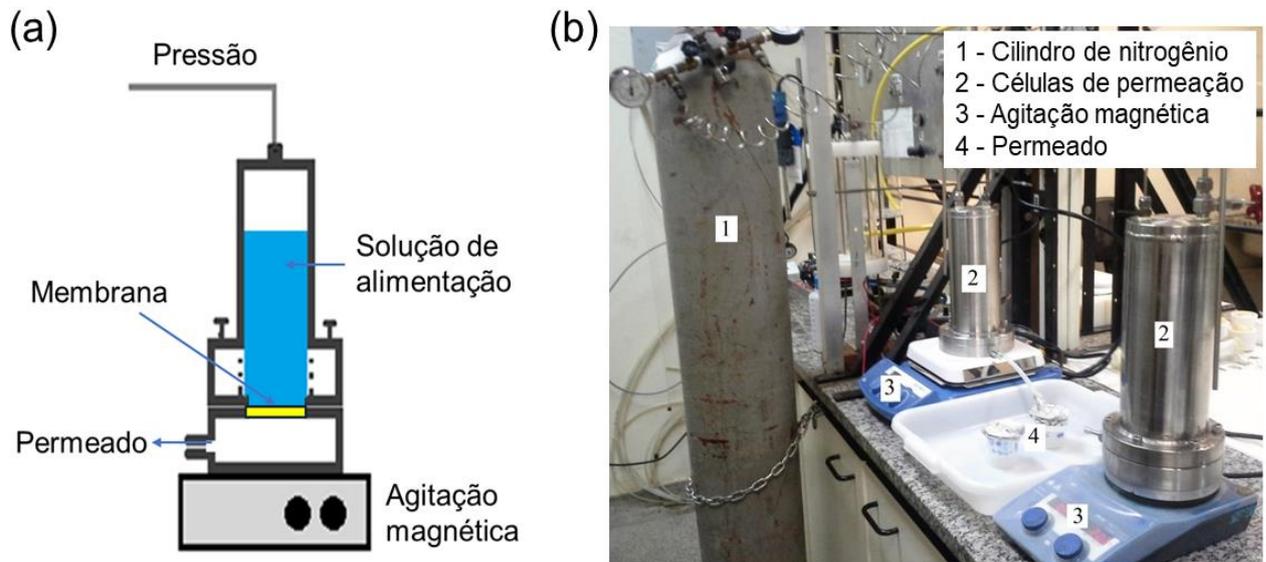


Figura 4.6 – Esquema (a) e foto (b) do sistema de permeação com duas células de osmose inversa operando em paralelo.

Dando início à permeação, ajustou-se as variáveis necessárias e iniciou-se a coleta do permeado, descartando o volume resultante dos primeiros 30 min de permeação, que foi o tempo médio – testado – necessário para a compactação das membranas e estabilização do sistema. Após, anotou-se, em amostra única, o volume (em L), o tempo de permeação (em h) e a área de membrana (em m²) para o cálculo do fluxo (conforme Equação 3.2), e relacionou-se com a pressão aplicada (Δp) subtraída da pressão osmótica da solução ($\Delta \pi$) para obter o coeficiente de permeabilidade hidráulica (L/h.m².bar), pela Equação 3.4:

$$A = \frac{Jp}{(\Delta p - \Delta \pi)} \quad (3.4)$$

A pressão osmótica foi considerada constante durante o processo de permeação devido à pequena variação de volume que ocorre com a solução alimentada. Da amostra coletada, mediu-se a condutividade para quantificar a rejeição da membrana para cada sal testado, calculada de acordo com a Equação 3.5:

$$R(\%) = 100 - \frac{C_p}{C_a} * 100 \quad (3.5)$$

Onde R é o percentual de rejeição da membrana, C_p é a condutividade do permeado e C_a é a condutividade da alimentação. Com o coeficiente de permeabilidade hidráulica (A) e a rejeição (R), foi possível calcular o coeficiente de permeabilidade de sal (B) pela Equação 2.6 (Cap. II).

Com os parâmetros A e B obtidos nos testes de osmose inversa e com os dados de fluxo de água (J_p) obtido nos testes de osmose direta, pôde-se obter o parâmetro estrutural do suporte poroso (S), através da Equação 2.14 (Cap. II), para um sistema onde a pele seletiva encontra-se em contato com a solução concentrada.

IV.3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

As membranas sintetizadas pelo método de inversão de fase apresentaram morfologia anisotrópica, como pode ser visto nas imagens de microscopia eletrônica de varredura retratadas na Figura 4.7.

A variação de porosidade ao longo da espessura da membrana é característica do processo de inversão de fase com evaporação parcial de solvente. Tal fato está relacionado ao aumento da concentração de polímero na superfície da membrana devido à evaporação do solvente, que faz com que ocorra uma precipitação com atraso. Neste caso, a velocidade de precipitação e a trajetória termodinâmica do sistema através do diagrama de fases são distintas em diferentes pontos da membrana. A camada superficial precipita geralmente de forma rápida, aumentando a resistência à transferência de massa e reduzindo os fluxos dos componentes entre a solução polimérica e o banho de precipitação. Não há formação de poros na superfície devido a elevada concentração de polímero. A redução na velocidade de precipitação possibilita que as fases incipientes tenham mais tempo para separar-se, e assim, o tamanho médio dos poros aumenta gradualmente (REUVERS e SMOULDERS, 1987, MERMIER, 2012).

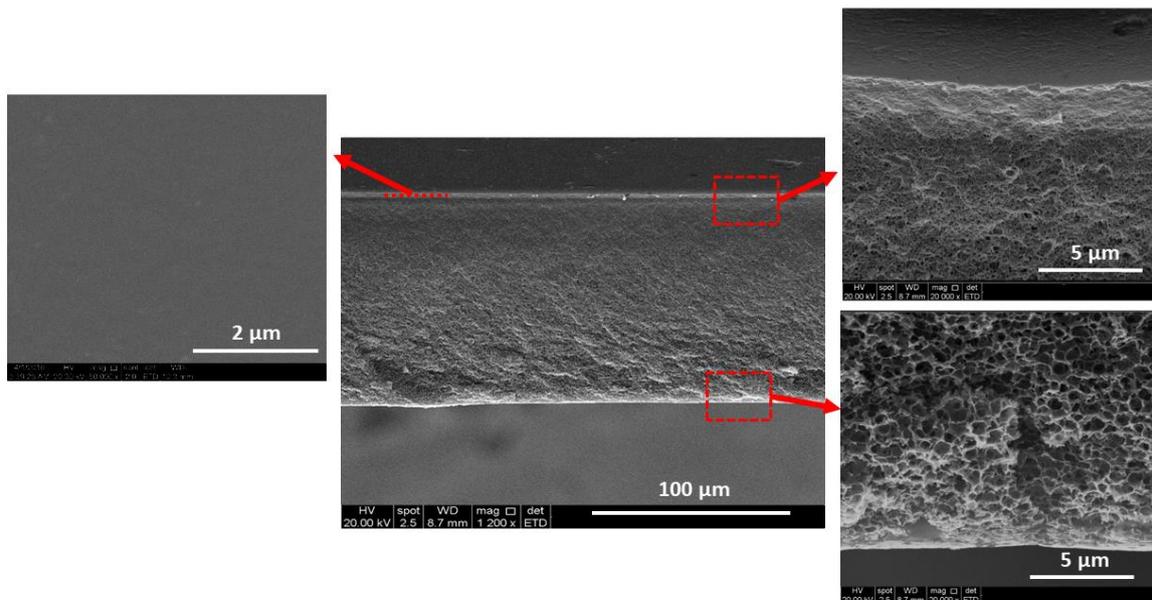


Figura 4.7 - Imagens de MEV da membrana anisotrópica de AC com detalhes da superfície plana e das camadas superior e inferior.

A incorporação de Hap-f nas membranas apresentou alta dispersão na matriz polimérica, sem observação de aglomerações, até o limite de incorporação de 1,0% (mt.) de partículas, resultando em imagens de MEV semelhantes à membrana sem partículas.

Maiores quantidades de partículas passaram a formar aglomerados, como pode ser visto na Figura 4.8, que representa a membrana com 5% de Hap-f incorporado (AC-5). É possível verificar também a influência das partículas na uniformidade da superfície plana da membrana, que aparece com irregularidades e imperfeições. Vale ressaltar que não foram sintetizadas membranas incorporando a Hap sem funcionalização devido ao fato desta partícula não apresentar uma boa dispersão nos solventes. Apenas após a funcionalização por plasma que foi possível essa dispersão e a incorporação nas membranas de AC.

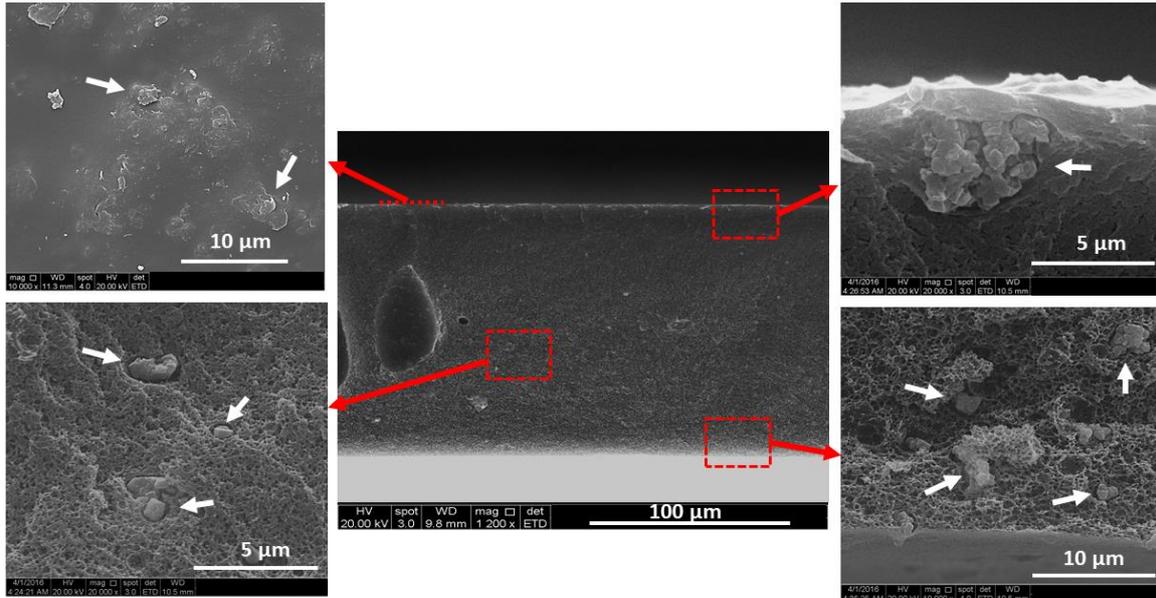


Figura 4.8 - Imagens de MEV da membrana anisotrópica AC-5 com detalhes da superfície plana e das camadas superior e inferior.

Os aglomerados e a consequente má dispersão das partículas podem ser observados de forma mais analítica utilizando-se da técnica de EDS, apresentada na Figura 4.9. Como o cálcio e o fósforo são os principais componentes da Hap, o seu mapeamento com EDS foi eficiente para indicar a dispersão/aglomeração de partículas. Observa-se que com 1% (mt.) de Hap-f ainda há uma boa dispersão dos pontos de cores representando os componentes Ca e P, enquanto com 5% (mt.) de Hap-f ocorrem pontos mais intensos, indicando alta concentração do respectivo componente naquela região.

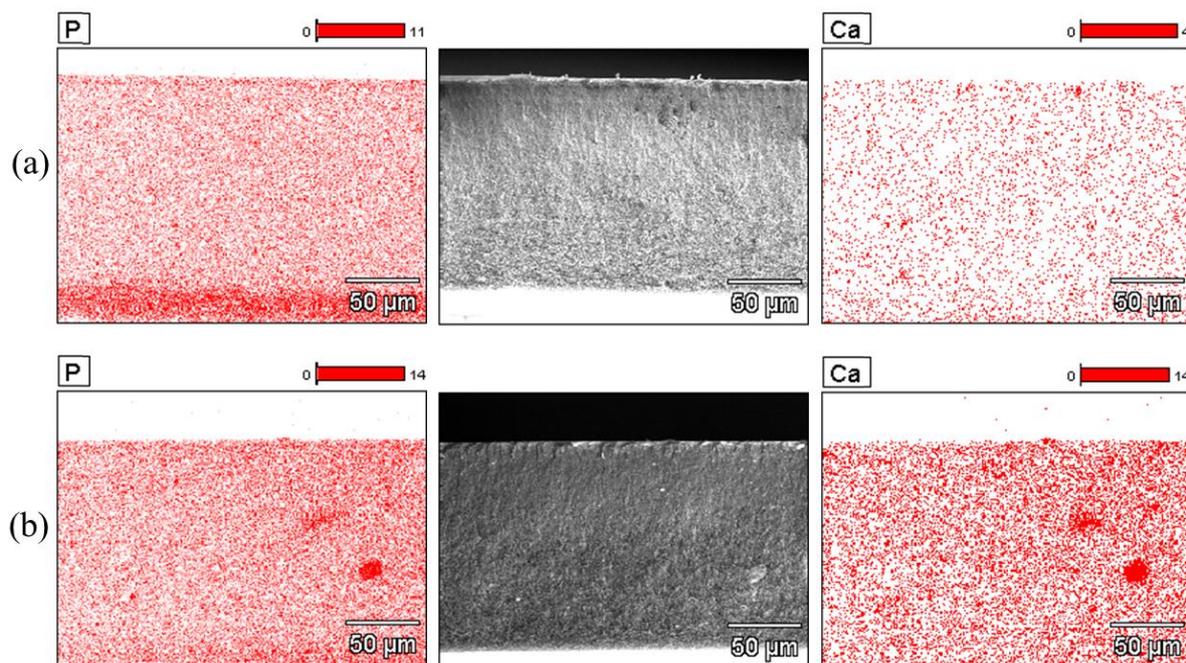


Figura 4.9 - Imagens da dispersão dos componentes fósforo e cálcio por EDS em membranas nanocompósitas com (a) 1,0% e (b) 5,0% de Hap-f.

Análises de AFM foram usadas para quantificar as mudanças na rugosidade da superfície após a incorporação das partículas. A Figura 4.10 e a Tabela 4.1 apresentam as imagens de AFM e os parâmetros de rugosidade da superfície, respectivamente. Quando a superfície consiste em vales profundos e altos picos, a ponta do AFM sobe e desce numa ampla faixa, aumentando o parâmetro de rugosidade da superfície da membrana (NIKSEFAT *et al.*, 2014). Esta característica foi observada somente quando grandes quantidades de partículas foram incorporadas nas membranas (AC-5). A diferença média entre os picos mais altos e os vales mais baixos (S_z) aumentou de 89,73 para 196,12 nm com incorporação de 5% de Hap-f. Uma maior rugosidade da superfície pode deixar a membrana mais propensa a incrustação e, com isto, reduzir a permeabilidade (FENG *et al.*, 2017).

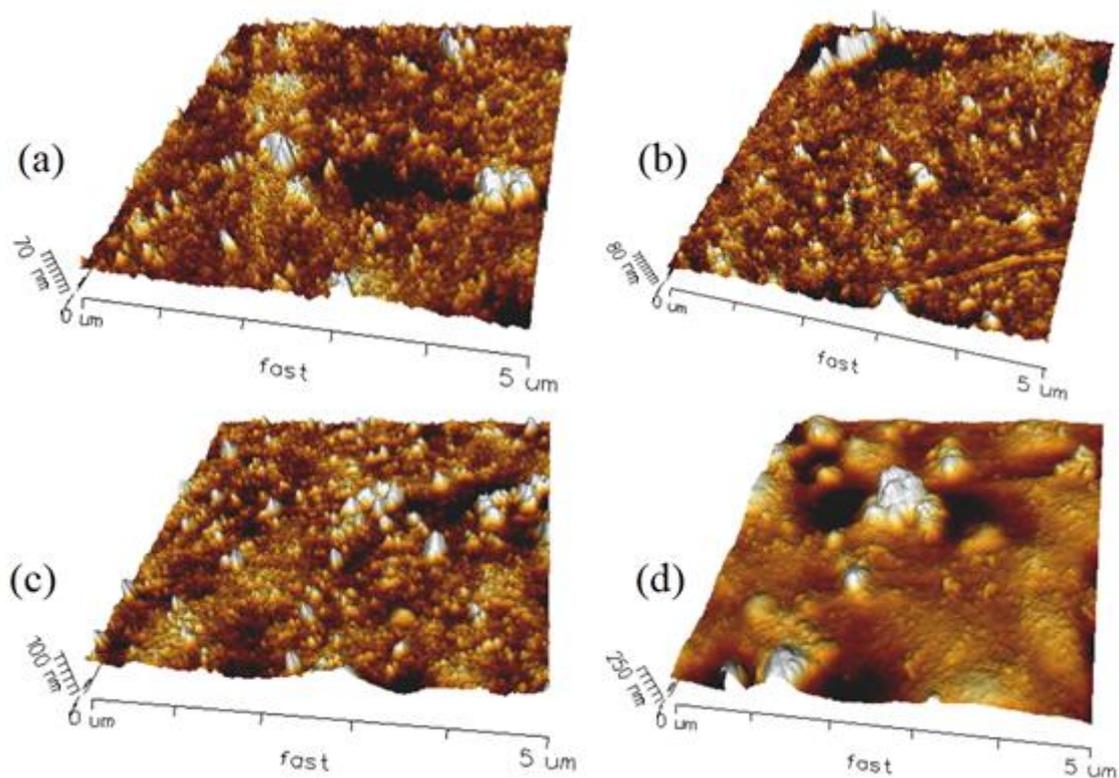


Figura 4.10 - Imagens de AFM das membranas de AC com (a) 0%, (b) 0,5%, (c) 1,0% e (d) 5,0% de Hap-f.

Tabela 4.1 - Parâmetros de rugosidade superficial das membranas nanocompósitas.

Membrana	Sa (nm) ^a	Sq (nm) ^b	Sz (nm) ^c
AC	4,39	5,58	89,73
AC + 0,5% Hap-f	4,50	6,32	92,50
AC + 1,0% Hap-f	6,63	9,47	109,51
AC + 5,0% Hap-f	18,53	24,80	196,12

(a) rugosidade média; (b) raiz quadrada média do eixo z; (c) diferença média entre os picos mais altos e os vales mais baixos.

Os espectros de FT-IR das membranas nanocompósitas apresentados na Figura 4.11 mostram que a dispersão de partículas na matriz polimérica não promoveu qualquer

mudança nas bandas de transmitância ou aparecimento de novas bandas. Isso indica que a dispersão das partículas na matriz é apenas física, sem formação de novas ligações químicas e interações fortes entre a Hap-f e o polímero.

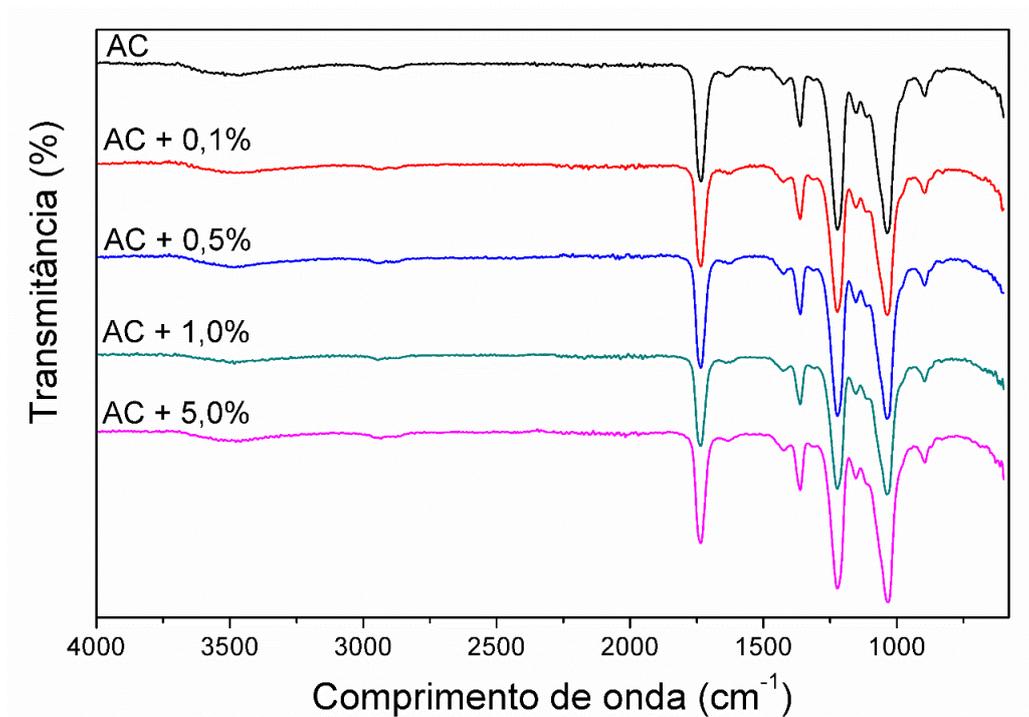


Figura 4.11 - Espectros de FT-IR / ATR de membranas de AC e nanocompósito com diferentes quantidades de Hap-f incorporadas.

Além disso, a análise do potencial zeta das membranas com incorporação de Hap-f mostrou mudanças muito pequenas nas características da membrana AC (Figura 4.12). O ponto isoelétrico foi mantido em valores de pH de 3,5 para todas as membranas. Como descrito no Capítulo III, o ponto isoelétrico da Hap-f foi observado em pH 5,5. Isso indica que as cargas superficiais do AC prevalecem sobre as das partículas adicionadas, uma vez que a adição de partículas com cargas mais positivas do que o polímero não foi capaz de alterar o potencial zeta significativamente. Tal fato é interessante, visto que manter as membranas com cargas mais negativas reduz a tendência à bioincrustação, devido às características negativas das moléculas incrustantes e à repulsão com a membrana (KANG e CAO, 2012).

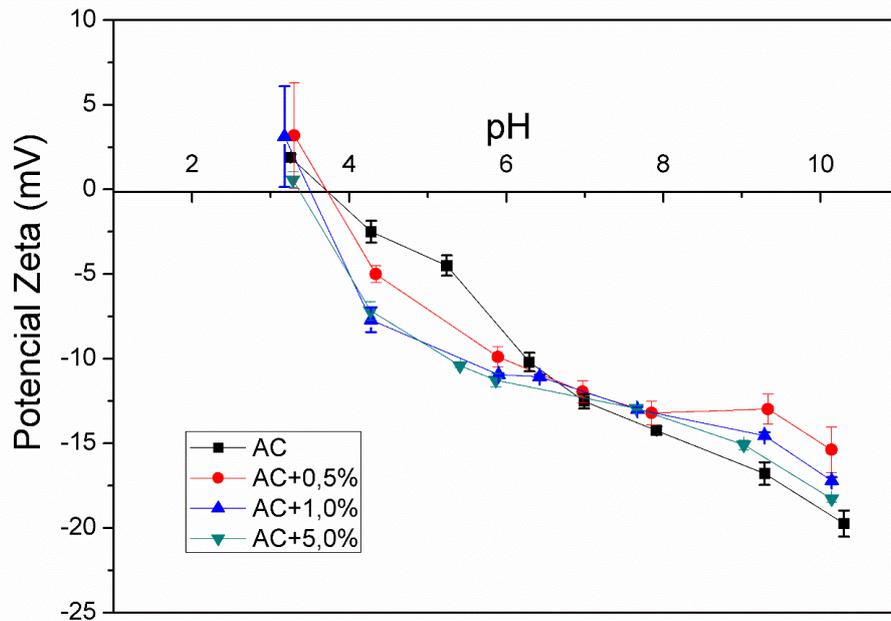


Figura 4.12 – Potencial zeta da membrana de AC e das membranas nanocompósitas com diferentes percentuais de Hap-f.

O ângulo de contato com a água das membranas nanocompósitas diminuiu de $62,5^\circ$ para valores em torno de 50° com a adição de 2% (mt.) de Hap-f (Figura 4.13), indicando que a incorporação de partículas efetivamente aumentou a hidrofiliicidade das membranas. O ângulo reduz ainda mais com a adição de 5% (mt.) de Hap-f, porém este valor pode não representar apenas o aumento da hidrofiliicidade da membrana, mas também o significativo aumento da rugosidade da superfície observado com AFM, que pode influenciar no ângulo de contato.

O aumento da hidrofiliicidade das membranas pode ser corroborado com o aumento do fator de absorção de água (W_A) pelas membranas, também apresentado na Figura 4.13, cujo aumento foi de 30 para 52% com a adição de 5% (mt.) de Hap-f. A melhoria da afinidade da membrana com a água, quando partículas hidrofílicas são incorporadas na matriz do polímero, mostra que a funcionalidade das partículas pode ser mantida, modificando diretamente as propriedades da membrana nanocompósita.

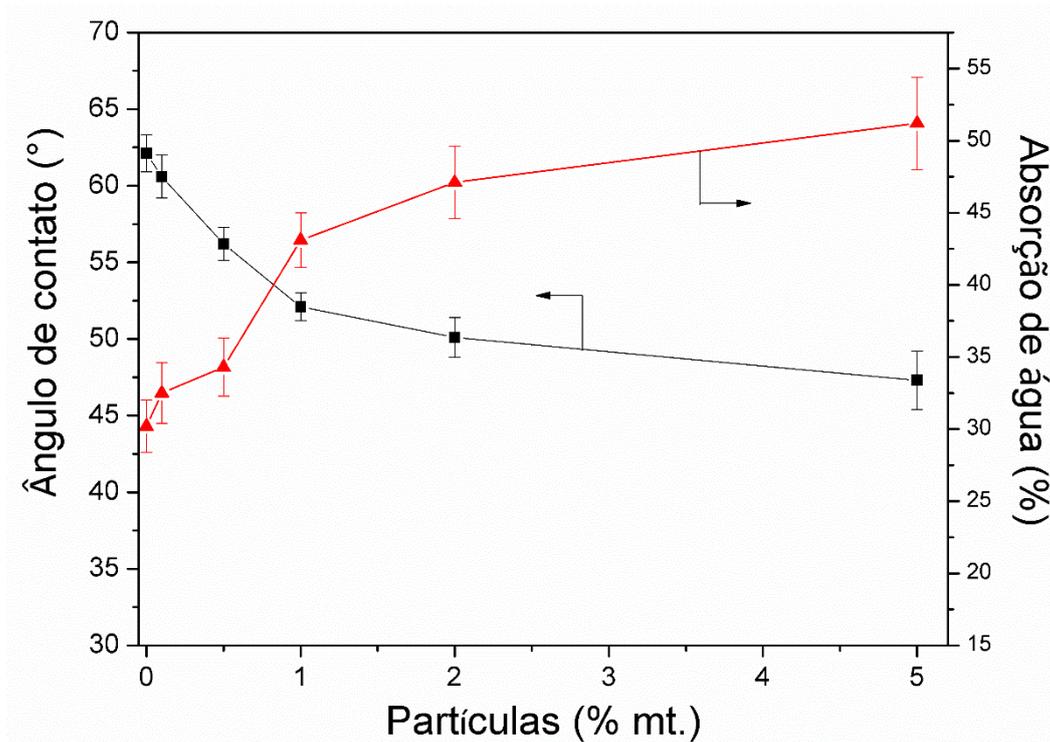


Figura 4.13 – Ângulo de contato e percentual de absorção de água das membranas nanocompósitas.

Os testes de osmose inversa indicaram variações também nas propriedades de transporte das membranas. A permeabilidade à água (A) da membrana de acetato de celulose aumentou de 0,39 para 0,51 L/h.m².bar com a incorporação de 1,0% (mt.) de Hap-f na matriz polimérica, representando um aumento de 30%, mantendo a rejeição aos sais de NaCl e MgSO₄ em torno de 90% (Figura 4.14). A maior hidrofiliicidade e absorção de água do material da membrana aumentam a sorção das moléculas de água na matriz polimérica, aumentando a permeabilidade hidráulica. Além disso, a incorporação de partículas inorgânicas pode reorganizar segmentos de polímeros e criar vazios entre partículas e polímeros, o que facilita também a difusão dos permeantes.

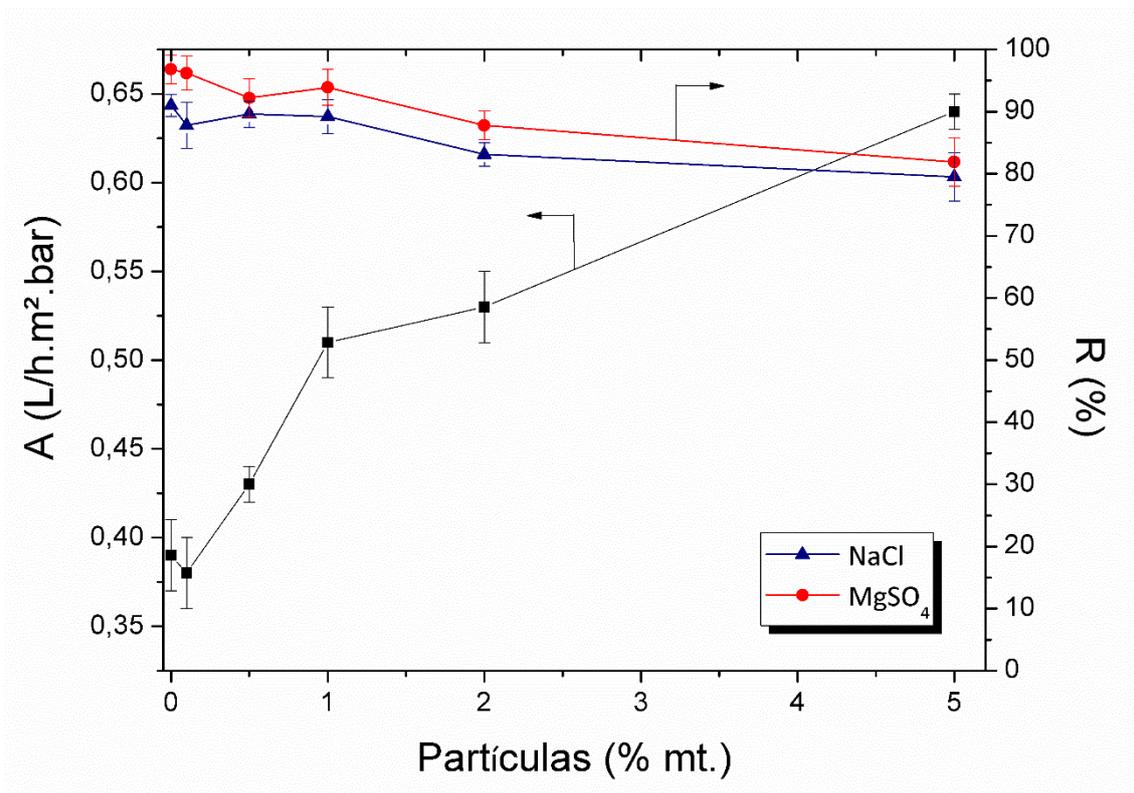


Figura 4.14 – Permeabilidade hidráulica e rejeição salina das membranas nanocompósitas.

Também pode ser visto na Figura 4.14 que maiores quantidades de partículas na matriz polimérica aumentaram ainda mais a permeabilidade à água, acompanhando, porém, uma diminuição no fator de rejeição aos sais. Estes resultados podem ser relacionados com a aglomeração de partículas, observadas anteriormente nas imagens de MEV, que formam defeitos na pele seletiva, permitindo a passagem de água e sal, sem seletividade. A rejeição de $MgSO_4$ mostrou-se maior que de $NaCl$ em todas as membranas. Esses resultados eram esperados porque o $MgSO_4$ se dissocia em íons divalentes com raio iônico maior do que os íons monovalentes de $NaCl$, representando uma maior resistência à difusão e consequente maior seletividade.

Em comparação com resultados de outros estudos, observa-se que os valores obtidos nesta tese são similares e, em alguns casos, superiores aos da literatura. As membranas comerciais CTA-NW, CTA-W e CTA-HW apresentaram permeabilidade à água de 0,46, 0,33 e 1,19 L/h.m².bar, respectivamente, com rejeição de $NaCl$ na faixa de 78,5 a 92,4%, em trabalhos de WEI *et al.* (2011). Fibras ocas de acetato de celulose sintetizadas em pesquisas de SU *et al.* (2010) mostraram uma permeabilidade à água de

0,47 L/h.m².bar e rejeição de 90,1% para NaCl e 96,6% para MgCl₂. A permeabilidade à água aumentou de 0,53 para 0,82 L/h.m².bar com a incorporação de nanotubos de carbono em membranas AC, mantendo o fator de rejeição de NaCl em torno de 70% (BADAWI *et al.*, 2014). DABAGHIAN e RAHIMPOUR (2015) adicionaram nanofibras de carbono funcionalizadas em membranas de AC e obtiveram um aumento da permeabilidade hidráulica de 1,2 para 2,1 L/h.m².bar, porém com a rejeição de 80 e 87%, respectivamente.

Os testes de osmose direta também apresentaram variações expressivas com a incorporação da Hap-f no polímero. O fluxo de água (J_p) aumentou de 4,24 para 7,13 L/h.m² quando 0,5% (mt.) de Hap-f foi adicionada, representando um crescimento de 68%, mantendo o fluxo inverso de sal (J_s) praticamente constante (Figuras 4.15 e 4.16). O dobro do fluxo de água inicial foi observado quando 1,0% (mt.) de partículas foram adicionadas, porém, acompanhado também de um aumento no fluxo inverso de soluto, semelhante ao que foi observado em experimentos de OI com a queda do fator de rejeição.

Este aumento no fluxo de água nas membranas com adição de Hap-f ocorre devido à alta hidrofiliicidade da Hap-f incorporada na matriz da membrana, o que afetou diretamente a permeabilidade da água e, também, o fluxo de água no sistema de OD. Além disso, um suporte poroso com alta afinidade com a água tende a reduzir a polarização da concentração interna (EMADZADEH *et al.*, 2014b, LIM *et al.*, 2017), mantendo alta a diferença de pressão osmótica através da membrana e, como consequência, uma alta força motriz para a permeação de água. Outros efeitos, como a reorganização de segmentos de polímeros e a formação de microvazios, também contribuem para aumentar a difusão de água e solutos.

Concentrações elevadas de partículas nas membranas saturam o material, formando os aglomerados, e a principal consequência é a formação dos vazios e defeitos na camada seletiva, o que aumenta o fluxo inverso de sal e diminui a força motriz entre as soluções de alimentação e extratora, resultando em queda no fluxo de água, como observado na Figura 4.15.

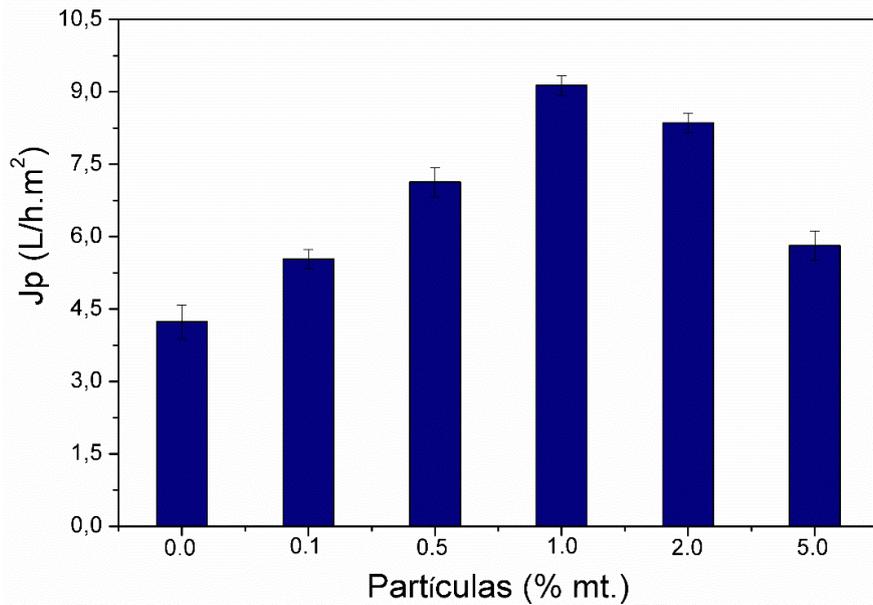


Figura 4.15 - Fluxo de água (J_p) das membranas nanocompósitas em testes de OD.

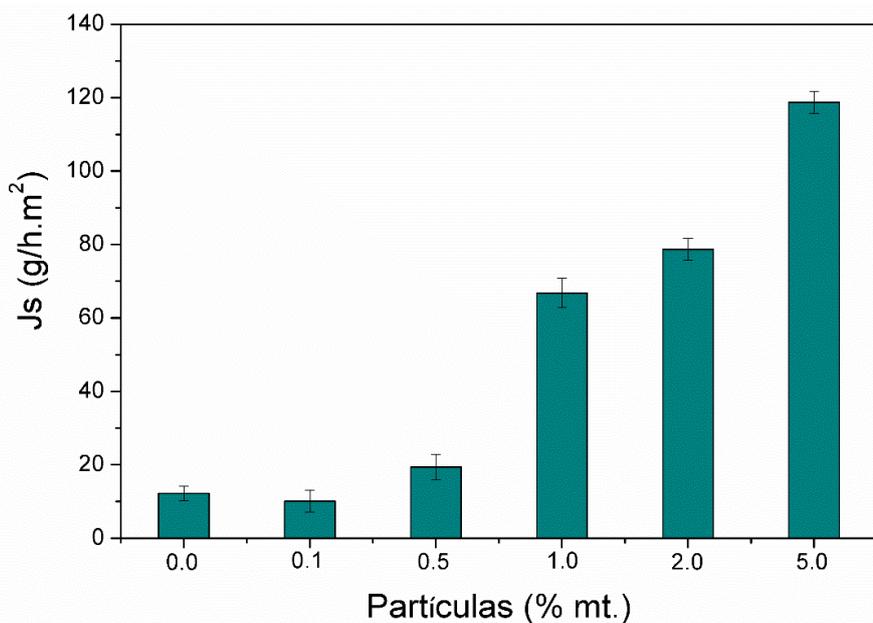


Figura 4.16 - Fluxo inverso de sal (J_s) das membranas nanocompósitas em testes de OD.

Os resultados de OD das membranas de AC também são comparáveis à literatura, enquanto os resultados da incorporação de Hap-f são ainda maiores. ZHANG *et al.* (2010) alcançaram fluxo de água em torno de 4,0 L/h.m² e fluxo de NaCl de 3,0 g/h.m², com membranas AC e solução de extração 1,0 M e água deionizada como solução de alimentação. SU *et al.* (2010), com fibras ocas de acetato de celulose, atingiram fluxo de

água de 4,1 L/h.m² com solução extratora de MgCl₂ 1,0 M e água deionizada como solução de alimentação. ZIREHPOUR *et al.* (2015), com a adição de boemita, aumentaram o fluxo de água de 6,0 para 14,2 L/h.m², acompanhando um leve aumento do fluxo inverso de sal. Incorporando nanofibras de carbono funcionalizadas, DABAGHIAN e RAHIMPOUR (2015) obtiveram aumentos expressivos no fluxo de água, partindo de 8,7 L/h.m² até alcançar 15,6 L/h.m², sem afetar o flux inverso de sal. Os autores também relacionaram esse resultado ao aumento da hidrofiliçidade da membrana com a incorporação das nanofibras de carbono.

A Tabela 4.2 apresenta alguns parâmetros importantes das membranas que devem ser discutidos, porém avaliados em conjunto e não individualmente. O parâmetro de permeabilidade de soluto (B) é importante quando tratamos de membranas para OI. A redução deste parâmetro é indicada, pois representa uma membrana mais seletiva e com maior fator de rejeição. O parâmetro estrutural do suporte poroso (S) é importante na OD, por indicar o grau de resistência à difusão que o suporte poroso representa na matriz. Este parâmetro, portanto, também deve ser reduzido, juntamente com a relação Js/Jp, pois uma membrana ideal deve apresentar baixo fluxo inverso de soluto e alto fluxo de água.

A membrana AC com 0,5% (mt.) de Hap-f apresenta-se como a mais promissora para OD, pois apresenta baixos valores de S e de Js/Jp, além de ter resultado em um aumento de 68% no fluxo de água. Já a membrana AC com 1,0% de Hap-f é a que melhor se adequa ao processo de OI, devido ao baixo valor de B e o aumento de 30% na permeabilidade hidráulica.

Tabela 4.2 - Características das membranas nanocompostas e propriedades de transporte.

Membrana	B (L/h.m²)	S (mm)	Js/Jp (g/L)
AC	1,11 ± 0,01	3,343	2,89
AC + 0,1% Hap-f	1,77 ± 0,03	2,038	1,82
AC + 0,5% Hap-f	2,32 ± 0,02	1,447	2,15
AC + 1,0% Hap-f	1,91 ± 0,02	1,739	7,31
AC + 2,0% Hap-f	2,92 ± 0,03	1,237	9,40
AC + 5,0% Hap-f	4,66 ± 0,08	1,017	20,44

É interessante observar o percentual de variação dos parâmetros de transporte das membranas com a adição de partículas hidrofílicas em sua matriz polimérica. Esta tese indica que é possível ajustar as propriedades das membranas e estas variações poderiam, por exemplo, serem transferidas para membranas comerciais ao se incorporar esta mesma partícula de Hap-f. A membrana comercial CTA-HW, por exemplo, poderia ter sua permeabilidade hidráulica de 1,19 L/h.m².bar aumentada também em 30%, chegando a 1,55 L/h.m².bar, mantendo B constante. Um aumento de 30% na permeabilidade hidráulica reduziria significativamente o custo de produção da água dessalinizada e tornaria o processo mais eficiente.

A Tabela 4.3 apresenta algumas propriedades de membranas integrais de acetato de celulose encontradas na literatura.

Tabela 4.3 – Propriedades de membranas integrais de acetato de celulose expressas na literatura.

Membrana	Composição	A (L/h.m ² .bar)	B (L/h.m ²)	R (%)	S (mm)	Fonte
AC	AC/AT/FO 20/50/30	0,39	1,11	91,3	3,34	Este trabalho
AC	1% Hap-f	0,51	1,91	89,2	1,73	Este trabalho
AC/PEG	AC/PEG/sol (16/4/80)	0,016	-	81,5	-	(AHMAD <i>et al.</i> , 2015)
AC	AC/TAC/sol 14,7/2/83,3	0,48	0,1	-	1,36	(ZIREHPOUR <i>et al.</i> , 2015)
AC	AC/TAC/sol 14,3/1/84,7	1,2	0,9	-	1,08	(DABAGHIAN <i>et al.</i> , 2015)
CTA-HW	Comercial	1,19	0,92	-	0,72	
CTA-W	Comercial	0,33	0,14	-	1,00	(WEI <i>et al.</i> , 2011)
CTA-NW	Comercial	0,46	0,09	-	1,38	
AC	AC/AT/H ₂ O 15/65/20	0,53	-	73,8	-	(EL BADAWI <i>et al.</i> , 2014)

Onde sol: mistura de solventes; TAC: triacetato de celulose, AC: acetato de celulose,

PEG: polietileno glicol, AT: acetona

IV.4 CONCLUSÕES PARCIAIS

A incorporação de Hap-f hidrofílica em acetato de celulose se mostrou eficaz para melhorar as propriedades de transporte das membranas. Foi possível aumentar a hidrofílicidade das membranas integrais de acetato de celulose, o que refletiu diretamente nos resultados dos testes de osmose direta e inversa. A incorporação de 1,0% (mt.) de Hap-f na matriz aumentou o coeficiente de permeabilidade hidráulica em 30% nos testes de osmose inversa, sem afetar o fator de rejeição aos sais testados e mantendo baixo o parâmetro de permeabilidade de soluto (B). Já na osmose direta, a membrana com os melhores resultados foi obtida com a incorporação de 0,5% (mt.) de Hap-f em AC, aumentando o fluxo de água em 66%, mantendo constante o fluxo inverso de soluto e baixos os valores dos parâmetros S e J_s/J_p .

Estes resultados foram relacionados a uma maior hidrofílicidade da matriz polimérica após a incorporação da Hap-f, o que reduziu a polarização de concentração interna e aumentou as interações dos materiais da membrana com a água. Fluxo de água e rejeição salina melhorados podem levar a uma redução nos custos operacionais e aumentar a viabilidade dos processos.

Os resultados deste capítulo reforçam o entendimento de que é possível combinar propriedades de materiais inorgânicos com matrizes orgânicas, abrindo uma vasta possibilidade de combinações e uma importante linha de pesquisa em materiais nanocompósitos. As membranas de AC para processos osmóticos tiveram suas propriedades de transporte aprimoradas, sendo possível torná-las mais competitivas no mercado. A Hap funcionalizada com plasma, inédita na literatura para aplicação em membranas de processos osmóticos, surge como material promissor para aplicação industrial.

Capítulo V

Síntese de membranas nanocompósitas pelo método de Polimerização Interfacial

Neste capítulo objetiva-se a obtenção de membranas nanocompósitas de poliamida com um suporte poroso de acetato de celulose, sintetizadas pelo método de polimerização interfacial, adicionando-se, na pele e no suporte, partículas de Hap-f, inéditas na literatura. Relatar-se-á os fundamentos da síntese de membranas por polimerização interfacial, bem como a metodologia experimental empregada e os resultados obtidos com as caracterizações e testes de permeabilidade das membranas nanocompósitas sintetizadas.

V.1 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

As membranas anisotrópicas de acetato de celulose, preparadas pelos trabalhos pioneiros de Loeb e Sourirajan, foram quase que exclusivamente utilizadas nas aplicações industriais dos processos osmóticos durante os anos 60, até que Cadotte desenvolveu a técnica de polimerização interfacial *in situ* para produzir membranas compostas de poliamida, que dominam o mercado atualmente (WARSINGER *et al.*, 2018, MERMIER, 2012). As vantagens da poliamida se concentram em maior permeabilidade, rejeição e resiste a maiores faixas de temperatura e pH, enquanto o acetato de celulose possui maior resistência química, principalmente ao cloro (KANG e CAO, 2012, CARVALHO, 2005).

A polimerização interfacial é uma técnica para a produção em grande escala de camadas ultrafinas de um polímero sobre um suporte poroso. A disponibilidade de ampla gama de reagentes monoméricos permite a síntese de uma ampla coleção de polímeros, incluindo poliamidas, poliuretanos, poliuréias, polianilinas, poliimidas e policarbonatos (RAAIJMAKERS e BENES, 2016). Comumente, a polimerização é uma reação de

policondensação entre dois monômeros altamente reativos que são dissolvidos em dois líquidos imiscíveis (WARSINGER *et al.*, 2018).

A polimerização interfacial é realizada pelo contato entre duas fases líquidas imiscíveis, uma orgânica e outra aquosa, cada uma contendo um reagente polifuncional. Geralmente, uma das fases contém um reagente nucleófilo (por exemplo, aminas e alcoóis) e o outro contém um reagente eletrofílico (por exemplo, cloretos ácidos e isocianatos). Como a maioria dos monômeros eletrofílicos usados para a polimerização são suscetíveis à reação com a água, eles são comumente dissolvidos na fase orgânica. Normalmente estes reagentes consistem de uma amina e um cloreto de ácido dissolvido na solução aquosa e no solvente orgânico, respectivamente (LOW *et al.*, 2015, RAAIJMAKERS e BENES, 2016).

Neste método, esquematizado na Figura 5.1, um suporte polimérico poroso, geralmente de poli(éter sulfona), é imerso na solução aquosa contendo o monômero reativo orgânico até saturação dos poros. Em seguida, a fase orgânica, contendo o segundo monômero, é vertida sobre o suporte e, na interface entre as soluções, iniciar-se-á a polimerização.

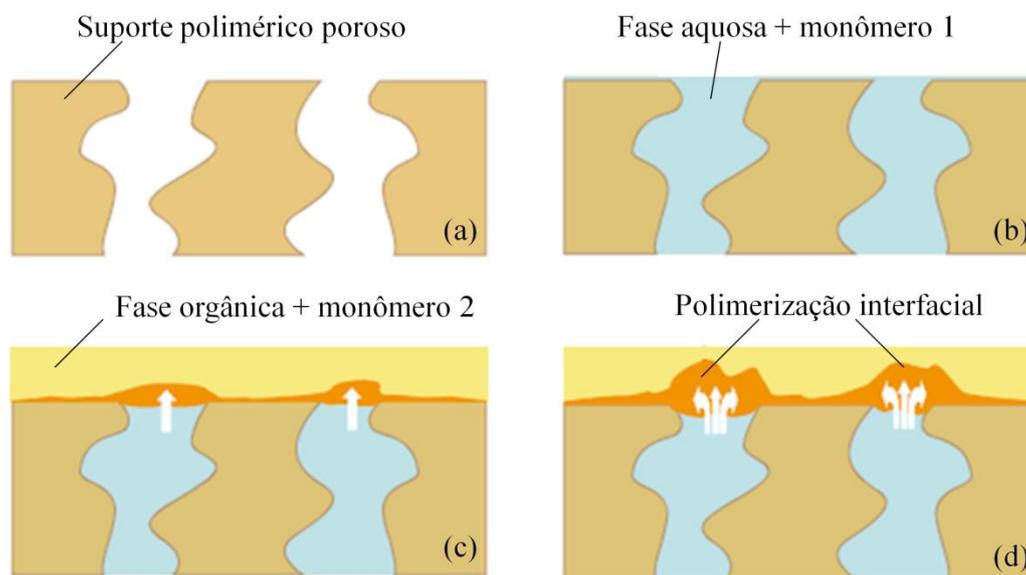


Figura 5.1 – Modelo de formação da pele polimérica na superfície de um suporte poroso por polimerização interfacial (adaptado de MERMIER, 2012).

A polimerização tende a se propagar para o lado da fase orgânica, visto que os monômeros diaminas apresentam solubilidade maior em hexano do que os cloretos ácidos

em água (LIU *et al.*, 2016a). Os monômeros reagem instantaneamente e formam uma camada densa fina de polímero. A reação é autolimitada pela remoção dos reagentes da superfície ou, naturalmente, pelo aumento da resistência à difusão causado pelo aumento da espessura da pele de polímero (MERMIER, 2012, MUSCATELLO *et al.*, 2016). Esta técnica permite a obtenção de membranas com peles ultrafinas e altamente seletivas, determinando um marco no avanço da tecnologia de membranas na indústria, principalmente na aplicação em processos osmóticos.

Como a formação do polímero está confinada à interface, os reagentes tendem a encontrar uma cadeia de polímero em crescimento em vez de outros monômeros. Como resultado, em comparação com a polimerização tradicional em reatores, massas molares mais elevadas podem ser obtidas em condições brandas de reação (WARSINGER *et al.*, 2018, RAAIJMAKERS e BENES, 2016).

As propriedades do polímero formado dependem, em grande parte, da reatividade e concentração dos monômeros, da estabilidade da interface dos solventes e do número de grupos reativos em cada um dos monômeros (LOW *et al.*, 2015, RAAIJMAKERS e BENES, 2016).

A polimerização interfacial envolve a reação de monômeros di-, tri- ou multifuncionalizados. A reação de dois monômeros di-funcionais resulta na formação de uma cadeia polimérica linear. A produção de polímeros ramificados requer pelo menos um precursor com três ou mais grupos funcionais. O grau de ramificação e formação de redes interligadas depende do número e reatividade dos grupos funcionais (MUSCATELLO *et al.*, 2016).

As propriedades dessas redes poliméricas são completamente distintas de polímeros lineares. Polímeros lineares têm propriedades que dependem, em grande parte, da sua natureza química, interações entre cadeias e distribuição de massa molar, tendo cada cadeia polimérica a sua liberdade de movimento. Por outro lado, polímeros com cadeias ramificadas possuem massa molar semi-infinita que moderam tais reorganizações de polímero. Isto é refletido pela fraca solubilidade em qualquer tipo de solvente e a ausência de qualquer cristalinidade (RAAIJMAKERS e BENES, 2016, GOHIL e RAY, 2017).

Uma escolha comum de reagentes para membranas de processos osmóticos são os monômeros m-fenilenodiamina (MPD) e tricloreto de 1,3,5-benzenotricarbonila (TCM). Eles produzem uma membrana com capacidade de até 99,5% de rejeição de sal e alta

permeabilidade hidráulica, além de exibir boas propriedades mecânicas (MUSCATELLO *et al.*, 2016). A reação química entre os dois monômeros é mostrada na Figura 5.2, onde é visto também que ácido clorídrico é liberado pela reação. A parte ramificada da cadeia polimérica formada é responsável pela resistência mecânica e insolubilidade da pele, enquanto a parte linear melhora a flexibilidade, resultando em uma pele com difusão facilitada e maior permeabilidade (LIU *et al.*, 2016a).



Figura 5.2 – Reação de formação da poliamida por polimerização interfacial (Adaptado de LOW *et al.*, 2015).

Camadas nanocompósitas podem ser preparadas via polimerização interfacial por adição de partículas em uma das fases monoméricas. As partículas têm a tendência de se agrupar na interface para minimizar a energia da superfície, movendo-se para a zona de reação de polimerização interfacial (RAAIJMAKERS e BENES, 2016).

V.2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Material

Para a síntese dos suportes, acetato de celulose ($M_n \sim 50$ kDa; 39,7% acetil em massa) foi obtido da Sigma-Aldrich Company e os solventes de acetona e formamida foram obtidos da Vetec. Os monômeros de m-fenilenodiamina (MPD, 99%, Sigma-Aldrich) e tricloreto de 1,3,5-benzenotricarbonila (TCM, 98%, Sigma-Aldrich) foram utilizados na polimerização interfacial, assim como o solvente hexano (Vetec). Cloreto de sódio (NaCl, ACS) e sulfato de magnésio ($MgSO_4$, ACS) foram utilizados como

solutos nos testes de rejeição. Água deionizada ultrapura foi fornecida a partir de um sistema de água Milli-Q (Millipore).

2.2 Síntese de membranas nanocompósitas por polimerização interfacial

Este processo se deu em três etapas. Primeiro, foram sintetizados suportes nanocompósitos de AC pelo método de inversão de fase, com incorporação de diferentes percentuais de Hap-f. Em seguida, sobre esses suportes, foram sintetizadas peles de PA por polimerização interfacial. Por último, com o melhor suporte nanocompósito de AC com pele de PA, foram adicionadas partículas de Hap-f em diferentes concentrações nesta pele de PA.

2.2.1 Síntese dos suportes nanocompósitos AC-x

Os suportes nanocompósitos de AC são retratados pela nomenclatura AC-x, onde *x* representa o percentual de Hap-f adicionado com relação ao polímero. Os suportes AC-x foram sintetizados por inversão de fase a partir de uma solução AC/AT/FO, na proporção de 20/50/30, similar às membranas integrais mostradas no Capítulo anterior, porém sendo eliminada a etapa de evaporação parcial de solvente para obtenção de membranas com maior porosidade, tendo como base os resultados apresentados nos Anexos desta Tese. Portanto, a solução polimérica foi preparada e, após agitação mecânica por 48 h, foi espalhada sobre uma placa de vidro e imediatamente imersa em banho de água destilada para precipitação.

Para os suportes nanocompósitos, adicionaram-se partículas de Hap-f na mistura de solventes, antes da solubilização do polímero, em diferentes proporções mássicas com relação ao polímero (1,0 - 5,0 - 10,0%). As suspensões foram agitadas em ultrassom por 15 min na potência de 750 W e então procedeu-se à solubilização do polímero e espalhamento das soluções. Os suportes resultantes estão referenciados como AC-0 (suporte de AC sem partículas adicionadas), AC-1, AC-5 e AC-10 (suportes de AC com 1, 5 e 10% de Hap-f adicionadas, respectivamente).

2.2.2 Síntese das membranas nanocompósitas de AC-x/PA-0

Sobre os suportes AC-x, foram sintetizadas pelas seletivas de PA pelo método de polimerização interfacial. Para tal, os suportes AC-x foram fixados em um molde de teflon, prendendo-se as bordas e mantendo uma área exposta de aproximadamente 125 cm² de membrana. Foram preparadas soluções com os monômeros precursores da polimerização: uma solução aquosa de 2% (mt.) de m-fenilenodiamina (MPD) e uma solução orgânica de 0,1% (mt.) de tricloreto de 1,3,5-benzenotricarbonila (TCM) em hexano. A solução aquosa contendo o monômero MPD foi vertida sobre a parte exposta do suporte poroso AC-x, mantendo-a em contato por 2 min para saturação dos poros. Decorrido o tempo, removeu-se a fase aquosa da superfície e eliminou-se o excesso com uma lâmina de borracha e as gotas com um papel delicado. Após esta etapa, aproximadamente 50 mL da solução orgânica contendo o monômero TCM foi então vertida sobre o suporte AC-x impregnado com a solução aquosa e mantida em contato durante 1 min para polimerizar uma camada de PA na interface das soluções. O excesso de solução orgânica foi então removido e as membranas foram lavadas com hexano para remover os monômeros que não reagiram. Esta metodologia de síntese foi baseada em trabalhos de EMADZADEH *et al.* (2014a) e é amplamente utilizada na literatura. A Figura 5.3 apresenta um esquema da síntese.

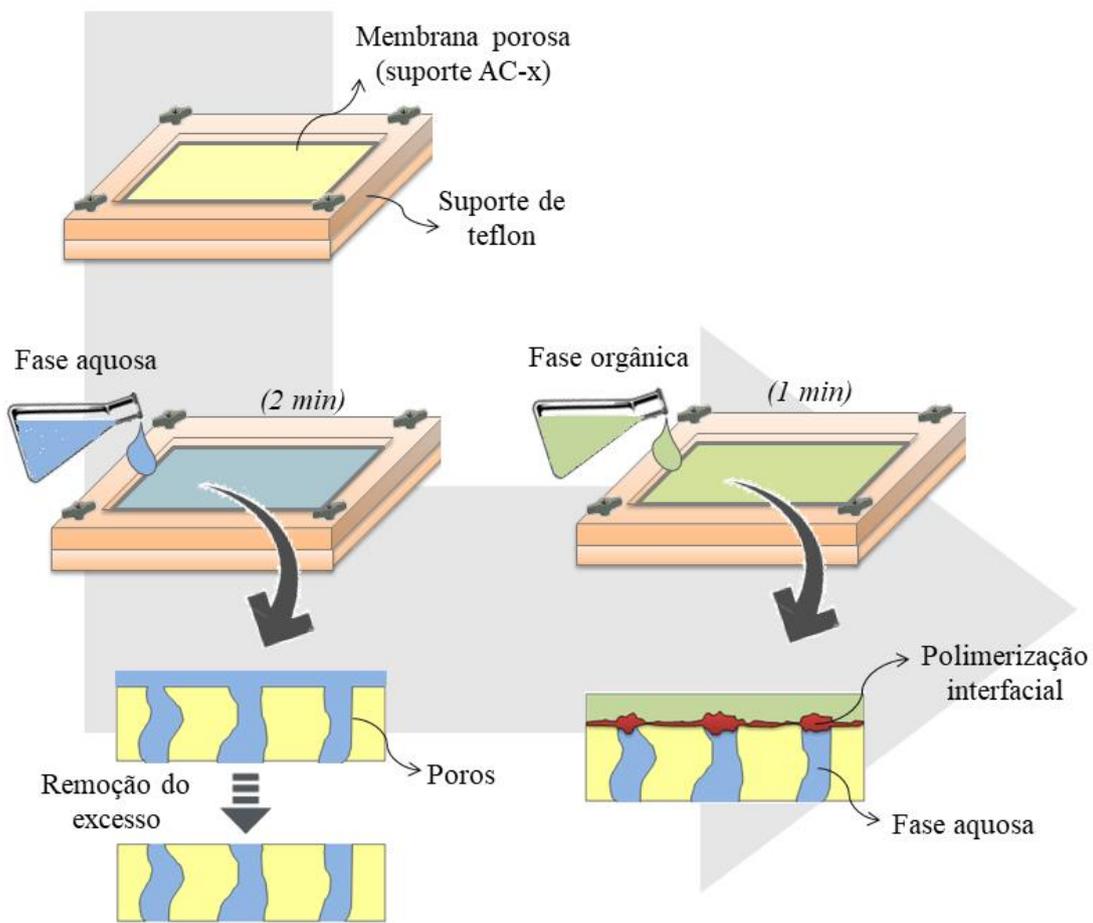


Figura 5.3 – Esquemática das etapas da síntese de membranas por polimerização interfacial.

Finalizado este processo, a membrana foi posta em estufa a 60 °C durante 8 min para melhorar a fixação da pele sobre o suporte e aumentar o grau de reticulação da poliamida. As membranas resultantes estão referenciadas como AC-x/PA-0, indicando membranas com diferentes percentuais de Hap-f no suporte de AC e sem partículas na pele de PA.

2.2.3 Síntese das membranas nanocompósitas de AC-5/PA-y

Baseado nos melhores resultados obtidos com as membranas AC-x/PA-0, escolheu-se o suporte AC-5 (i.e., suporte de AC com 5% de Hap-f) para se adicionar diferentes concentrações (y) de Hap-f na pele de PA. Para tal, incorporou-se na solução orgânica contendo o monômero TCM as seguintes concentrações de partículas: 50, 100, 250 e 500 mg/L (em relação ao volume de solução orgânica). As partículas foram dispersas na solução orgânica com ultrassom por 15 min na potência de 750 W e, então,

iniciou-se imediatamente o procedimento de polimerização interfacial nas mesmas condições descritas anteriormente e apresentadas na Figura 5.2. As membranas resultantes dessa etapa estão referenciadas como: AC-5/PA-50, AC-5/PA-100, AC-5/PA-250 e AC-5/PA-500.

2.3 Caracterização e testes de permeabilidade

As membranas foram submetidas às mesmas caracterizações (exceto quanto à absorção de água) e aos mesmos testes de permeabilidade descritos para as membranas integrais de AC sintetizadas por inversão de fase, apresentadas no Capítulo IV.

V.3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Membranas nanocompósitas AC-x e AC-x/PA-0

Os suportes porosos de AC incorporando Hap-f em diferentes proporções (AC-x) foram sintetizados com sucesso pelo método de inversão de fase, bem como a camada fina de PA sobre esses substratos por polimerização interfacial (AC-x/PA-0). Novamente, não foram sintetizadas membranas incorporando a Hap sem funcionalização devido ao fato desta partícula não apresentar uma boa dispersão nos solventes. Apenas após a funcionalização foi possível obter dispersão adequada e a incorporação nas finas camadas seletivas de PA.

Um substrato AC-x altamente poroso foi formado, com estrutura esponjosa e macrovazios em sua seção transversal, como pode ser visto nas fotomicrografias de MEV da membrana AC-0/PA-0 (Figura 5.4). A formamida, como aditivo, aproxima a solução polimérica da região de separação de fases e, portanto, leva a uma rápida separação de fases após o contato com o banho de precipitação, criando condições favoráveis para a formação de macrovazios na seção transversal da membrana (REUVERS e SMOLDERS, 1987).

Quando a superfície plana é observada, os substratos de AC-x mostram uma superfície lisa antes da PI. Após a reação de polimerização, é possível observar uma fina camada de PA sobre os suportes, apresentando rugosidade acentuada.

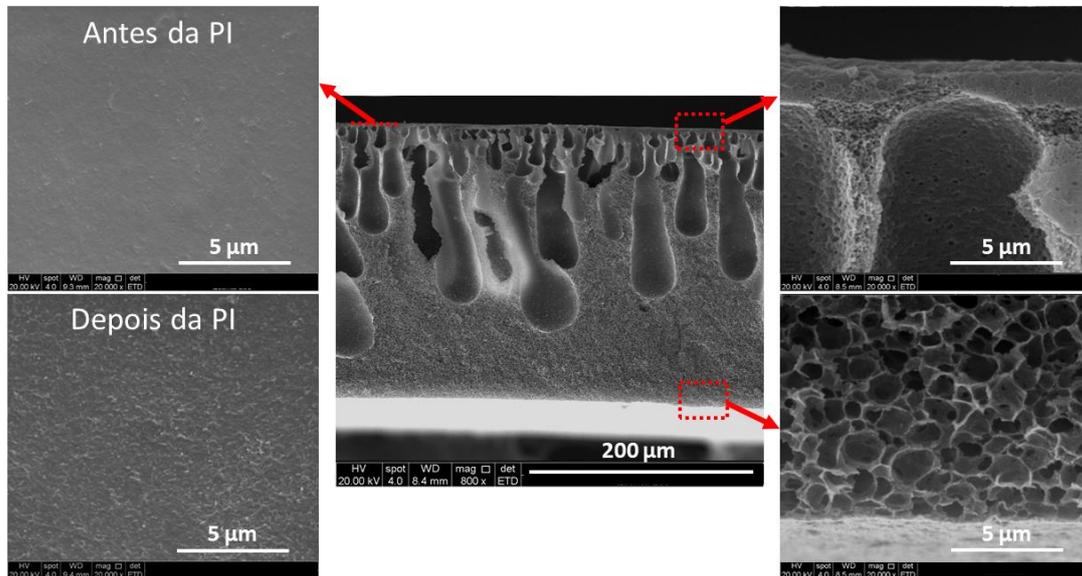


Figura 5.4 - Imagens de MEV da seção transversal com detalhes da parte superior/inferior e da superfície plana antes e após a polimerização interfacial da membrana AC-0/PA-0.

Ao se ampliar a resolução das imagens da superfície plana da membrana após a polimerização interfacial, observa-se a presença de glóbulos poliméricos, que são originados com a formação da poliamida nos poros devido à reação ocorrer em direção à solução orgânica. A Figura 5.5 mostra um detalhe da pele de PA da membrana AC-0/PA-0.

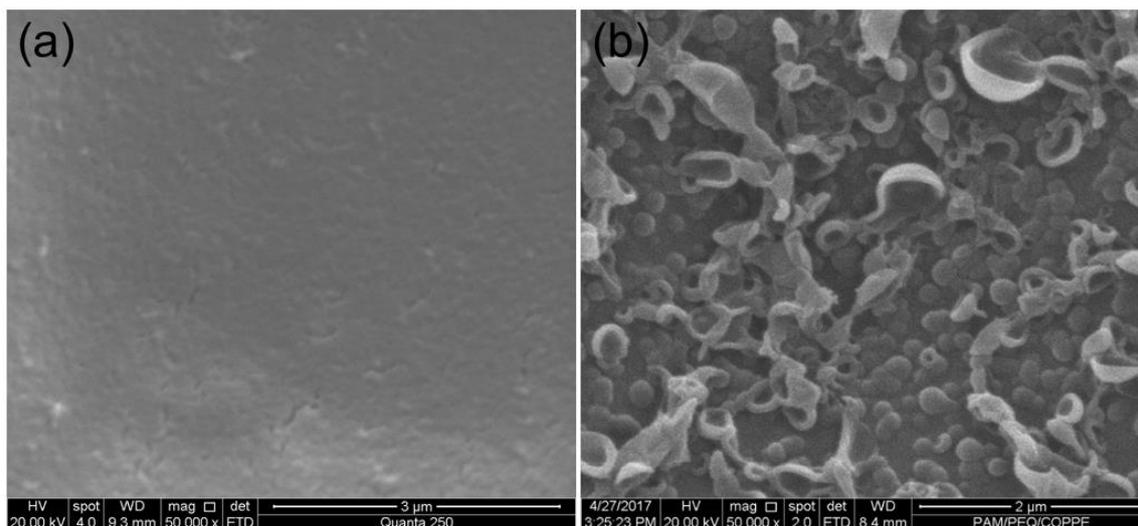


Figura 5.5 – Ampliação de 50.000x da superfície plana da membrana AC-0 (a) antes e (b) após a polimerização interfacial.

A incorporação de até 5% de Hap-f no suporte não alterou significativamente a morfologia das membranas e não se observou a formação de aglomerados de partículas expressivos (Figuras 5.6 e 5.7). Porém, quando 10% de Hap-f foi adicionada no suporte (AC-10), ficam evidentes os aglomerados de partículas na seção transversal e na superfície do suporte antes da PI (Figura 5.8), indicando uma saturação da concentração de partículas na solução polimérica precursora. Esse fenômeno afeta a formação da camada de PA, como também pode ser visto na Figura 5.7 (Após PI).

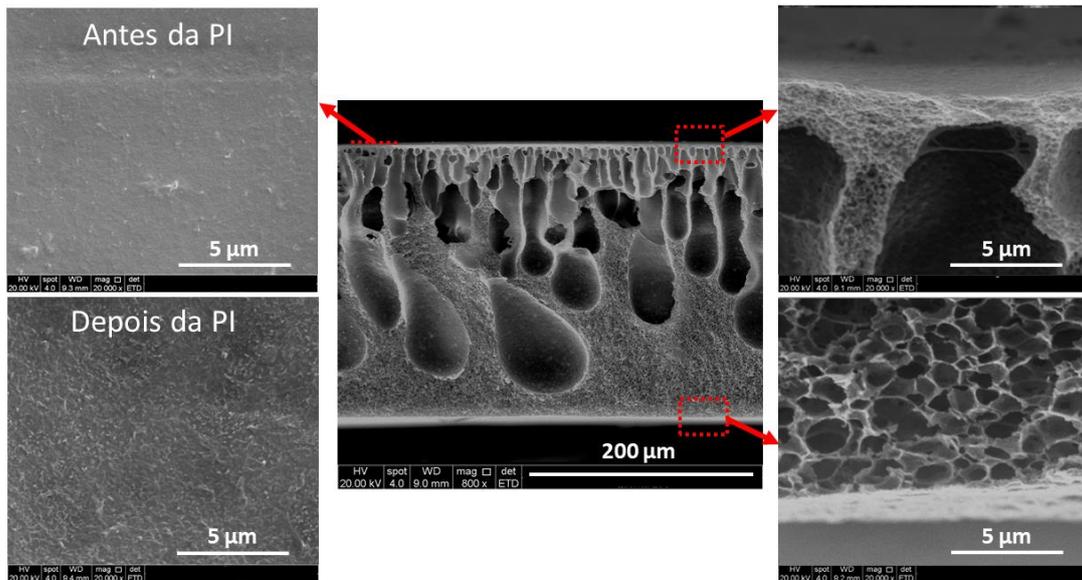


Figura 5.6 - Imagens de MEV da seção transversal com detalhes da parte superior/inferior e da superfície plana antes e após a polimerização interfacial da membrana AC-1/PA-0.

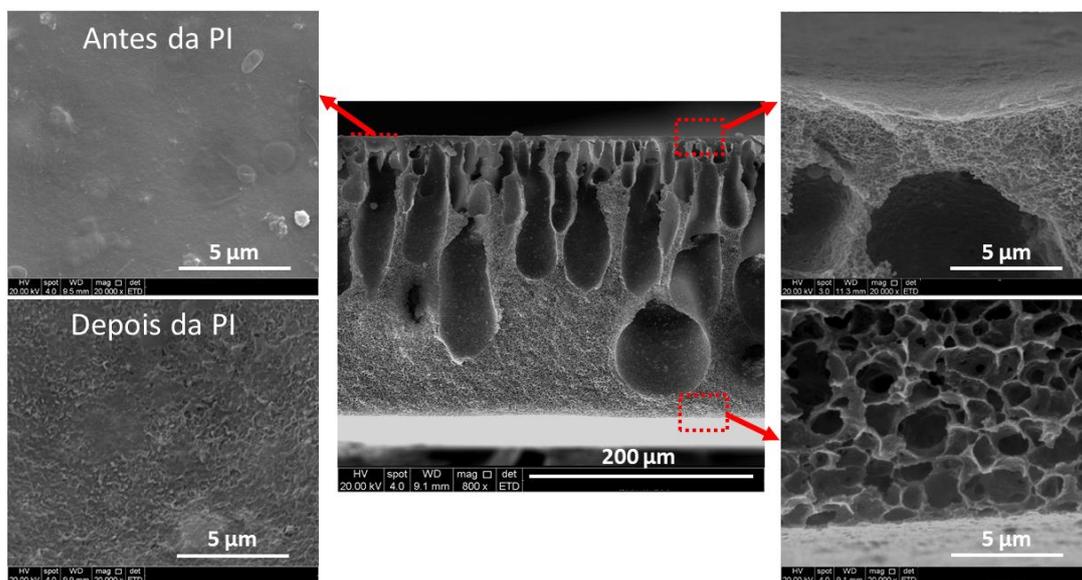


Figura 5.7 - Imagens de MEV da seção transversal com detalhes da parte superior/inferior e da superfície plana antes e após a polimerização interfacial da membrana AC-5/PA-0.

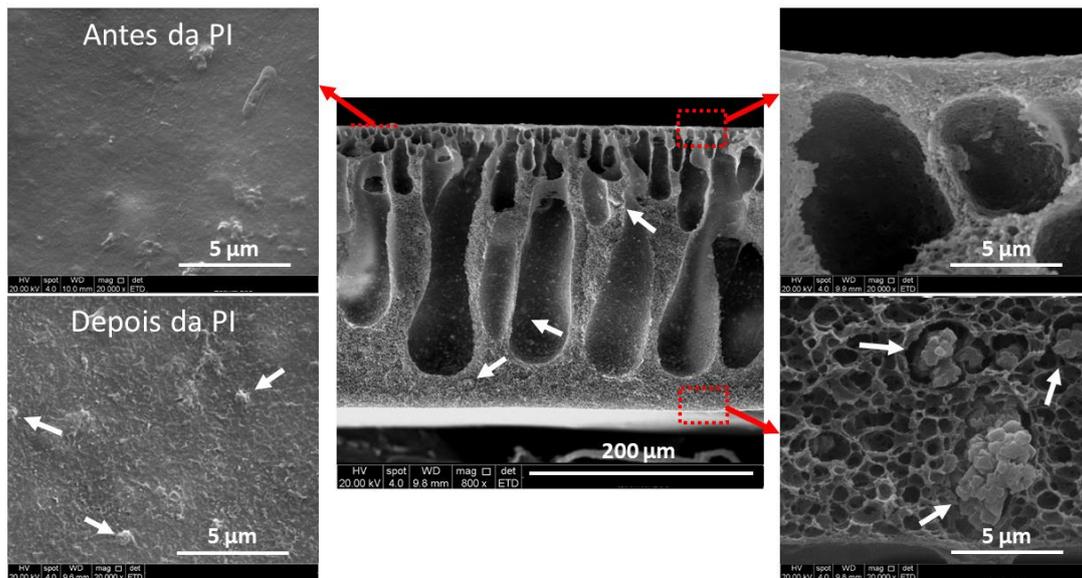


Figura 5.8 - Imagens de MEV da seção transversal com detalhes da parte superior/inferior e da superfície plana antes e após a polimerização interfacial da membrana AC-10/PA-0.

O mapeamento dos elementos da Hap-f na matriz polimérica por EDS foi capaz de indicar de forma mais precisa a formação de aglomerados de partículas na seção transversal. Com a incorporação de 1,0 e 5,0% (mt.) de Hap-f no suporte de AC, a dispersão dos elementos fósforo e cálcio se mantém elevada (Figura 5.9-a,b), enquanto que com 10% (mt.) ocorre a formação mais expressiva de regiões de cores mais intensas no mapa, indicando uma alta concentração dos elementos naquele local (Figura 5.9-c).

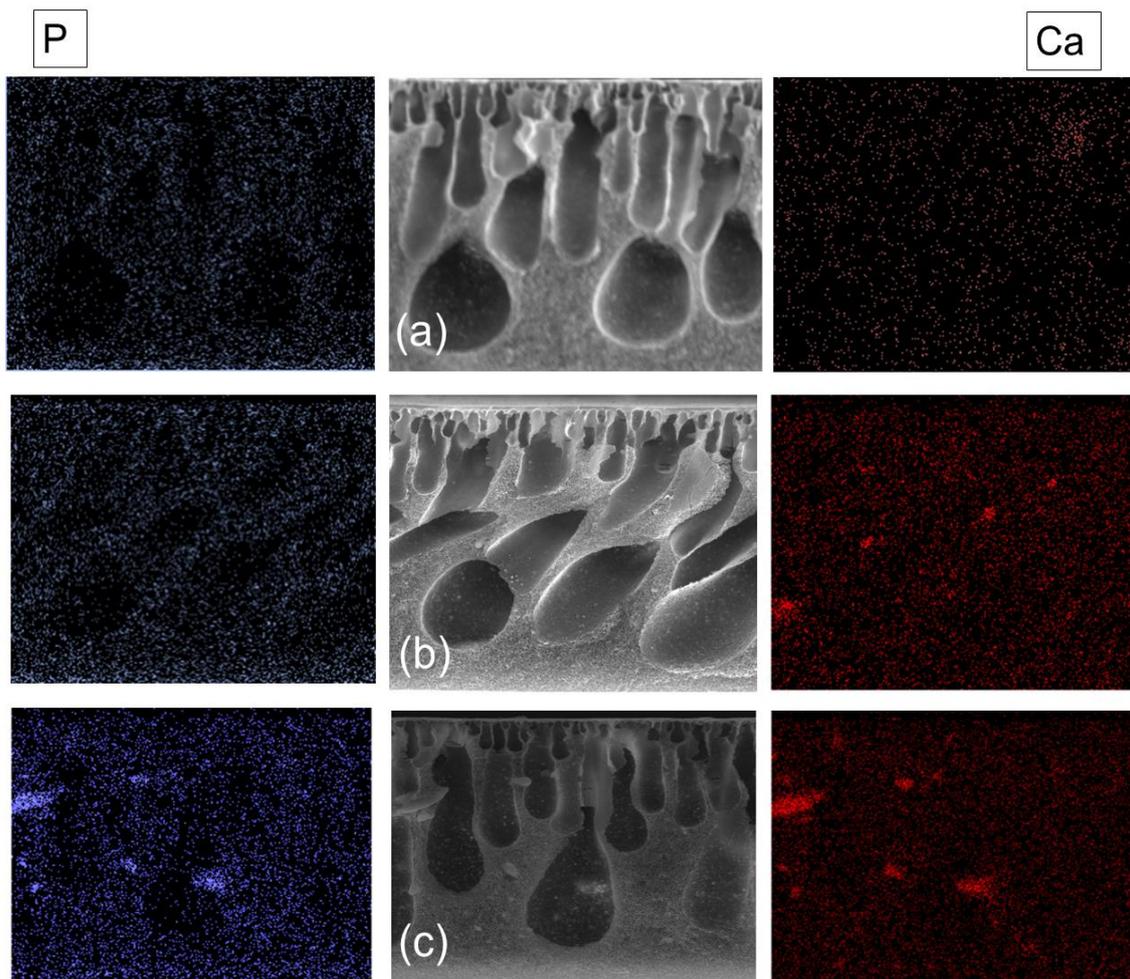


Figura 5.9 – Mapeamento dos elementos fósforo e cálcio por EDS na seção transversal dos suportes (a) AC-1, (b) AC-5 e (c) AC-10.

A formação de aglomerados também afeta diretamente a rugosidade da superfície dos substratos, que pode ser medida com análises de AFM. Foi possível visualizar um aumento da rugosidade do substrato através das imagens de AFM (Figura 5.10) e do aumento dos parâmetros de rugosidade (Tabela 5.1) com incorporação de maiores quantidades de Hap-f. Membranas com maior rugosidade são mais propensas a incrustações e bioincrustações do que membranas com superfícies lisas. Além disso, esta característica pode afetar o ângulo de contato da água em testes de hidrofobicidade (FENG *et al.*, 2017).

No entanto, é importante notar que as partículas de Hap-f alteraram significativamente a rugosidade superficial apenas quando se incorporou 10% (mt.) de carga no suporte (membrana AC-10). Para as adições em concentrações menores

(membranas AC-1 e AC-5), a rugosidade não foi alterada de forma expressiva com relação ao substrato AC-0, sem partículas.

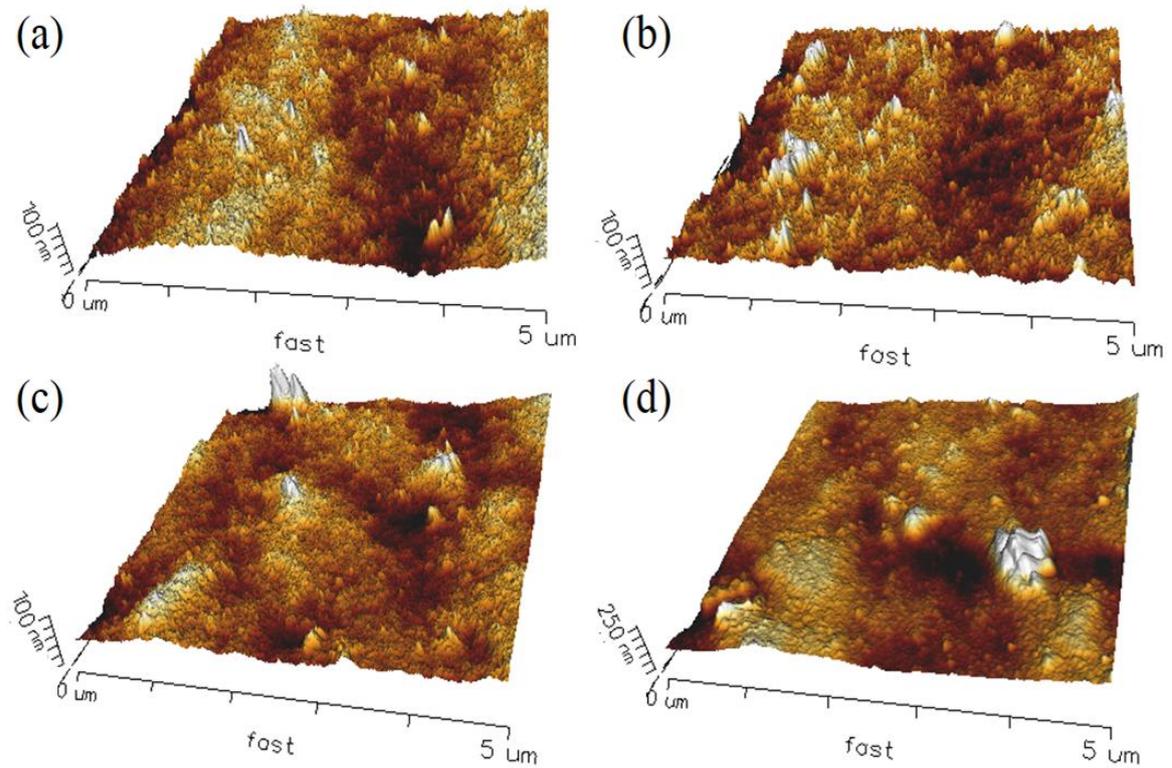


Figura 5.10 - Imagens de AFM dos suportes de AC com diferentes quantidades de Hap-f, antes da polimerização interfacial. (a) AC-0, (b) AC-1, (c) AC-5, (d) AC-10.

Os parâmetros S_a , S_q e S_z (Tabela 5.1) são medidas quantitativas da rugosidade da superfície e mostram um aumento com a incorporação de partículas no substrato poroso de AC, porém o aumento mais expressivo ocorre apenas com a incorporação de 10% de Hap-f.

Tabela 5.1 - Parâmetros do ângulo de contato da água e rugosidade superficial (Sa, Sq, Sz) de substratos porosos AC com diferentes quantidades de Hap-f.

Membrana	Sa (nm)^a	Sq (nm)^b	Sz (nm)^c
AC-0	7,67	10,32	103,9
AC-1	9,53	11,91	109,7
AC-5	10,35	13,16	132,5
AC-10	14,67	21,31	265,6

(a) rugosidade média; (b) raiz quadrada media do eixo z; (c) diferença média entre os picos mais altos e os vales mais baixos.

A incorporação de Hap-f aumentou também a hidrofiliabilidade do substrato poroso de AC, observado por uma diminuição no ângulo de contato da água de 63° para 51,9°, quando se incorporou 5% (mt.) de Hap-f (Figura 5.11). Os grupos hidroxila transferidos do metanol para a superfície da partícula durante o tratamento com plasma têm alta afinidade com a água, formando ligações de hidrogênio, que devem ser responsáveis pelo aumento na hidrofiliabilidade das partículas. A incorporação da Hap-f mais hidrofílica foi capaz de aumentar a hidrofiliabilidade da matriz polimérica, mostrando que as características dos materiais inorgânicos podem ser preservadas quando incorporados em materiais poliméricos. A membrana AC-10 tem um ângulo de contato com a água ainda menor; no entanto, este valor baixo pode estar relacionado não apenas ao aumento da hidrofiliabilidade, mas também ao aumento expressivo na rugosidade superficial discutida acima, o que afeta a formação do ângulo da água com o material polimérico e pode não representar o ângulo real.

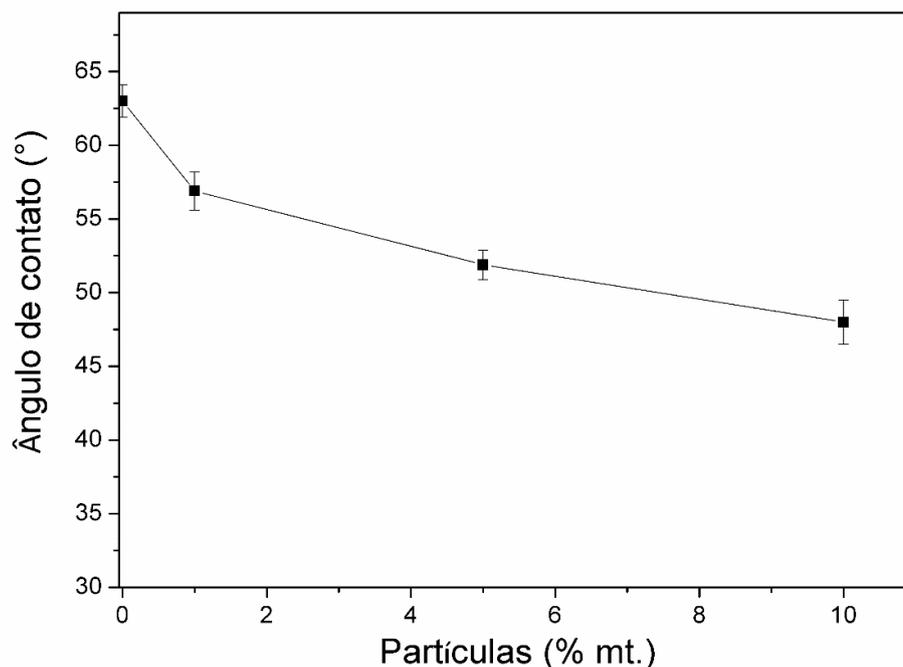


Figura 5.11 – Ângulo de contato dos suportes AC-x.

Quanto às propriedades de transporte dos materiais em testes de osmose inversa, pode-se afirmar que a incorporação de até 5% (mt.) de partículas no substrato poroso de AC com pele de PA não alterou a permeabilidade e a seletividade da membrana (Figura 5.12). Este resultado era esperado tendo em vista que o substrato não afeta as propriedades de transporte das membranas em um processo regulado por pressão, como na OI. No entanto, grandes quantidades de partículas incorporadas no substrato poroso (AC-10/PA-0) criaram aglomerados que influenciaram a formação da camada de PA, formando defeitos que aumentaram a permeabilidade à água, mas diminuíram a rejeição do sal, afetando diretamente o parâmetro B (Tabela 5.2). Como no Capítulo anterior, a rejeição ao $MgSO_4$ é maior que ao $NaCl$ devido ao seu maior raio hidratado, que apresenta maior resistência à difusão.

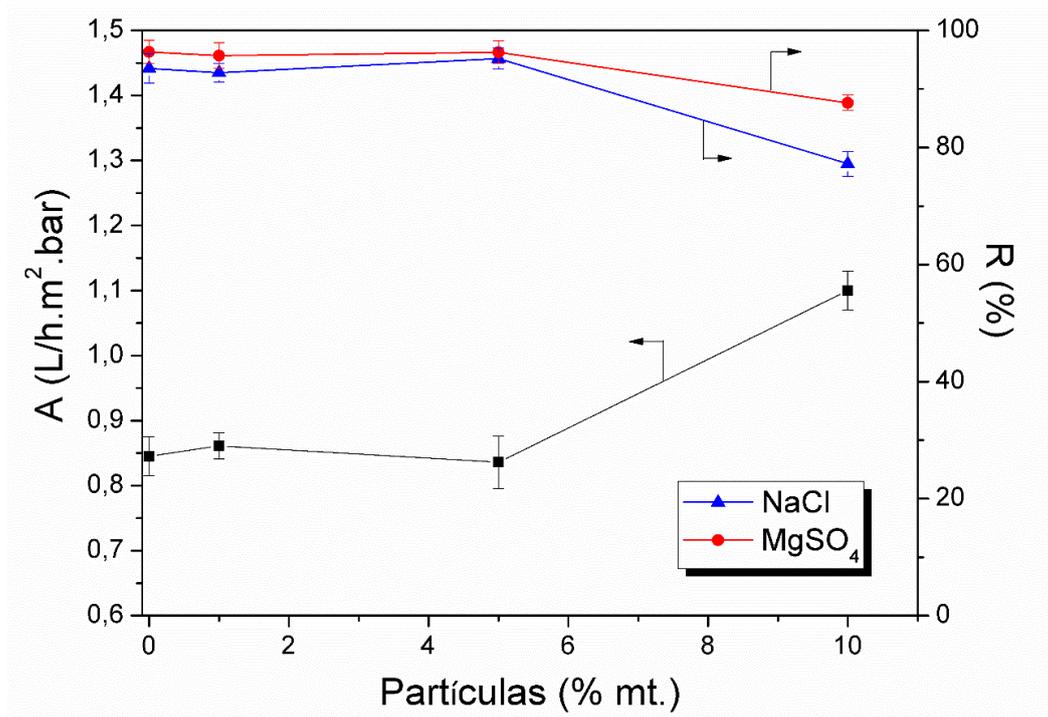


Figura 5.12 – Permeabilidade hidráulica (A) e rejeição salina (R) das membranas AC-x/PA-0.

Por outro lado, a incorporação de partículas inorgânicas no substrato das membranas pode afetar significativamente as propriedades de transporte em processos cuja força motriz é a diferença de pressão osmótica, como na osmose direta. Quando 5% (mt.) de Hap-f foi incorporado ao substrato de AC (AC-5/PA-0), o fluxo de água aumentou de 13,7 para 18,0 L/h.m², representando um aumento de 31%, mantendo constante o fluxo inverso de sal (Figura 5.13). Estes resultados podem estar relacionados com a alteração nas propriedades da membrana com incorporação de Hap-f na matriz polimérica. O aumento da hidrofiliicidade dos substratos tende a reduzir a PCI devido a sua maior afinidade com a água, reduzindo o acúmulo de solutos nos poros do substrato. A redução da concentração de soluto no substrato mantém a diferença de pressão osmótica entre a solução de alimentação e a solução extratora mais próxima dos valores de seio, mantendo, assim, elevada a força motriz de permeação no sistema e, conseqüentemente, maior fluxo de água na OD.

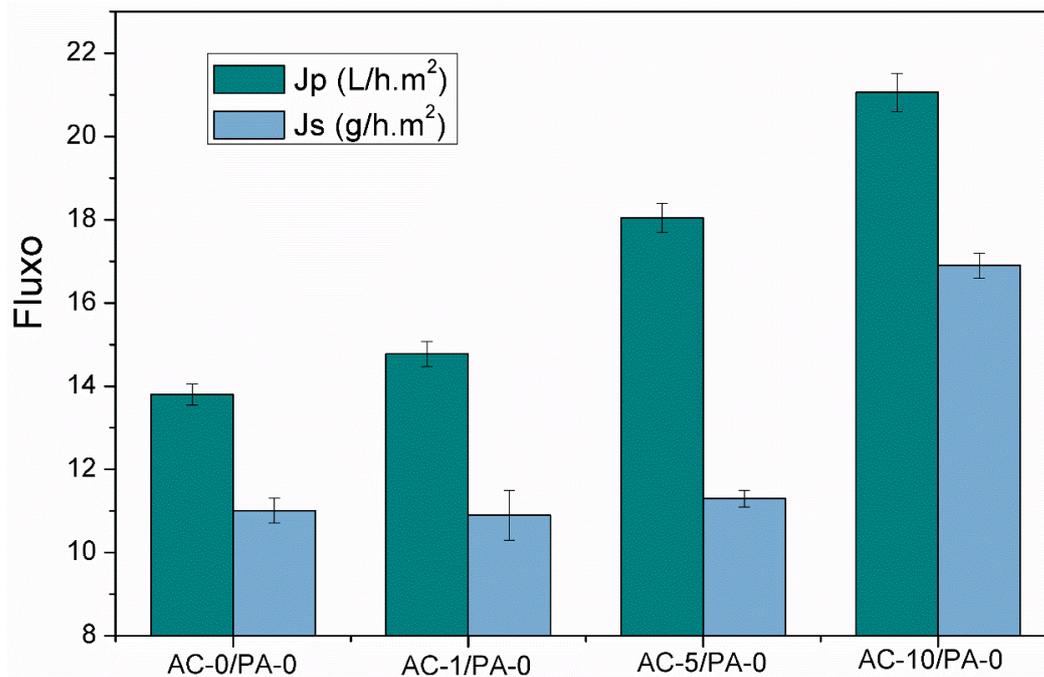


Figura 5.13 - Fluxo de água (J_p) e fluxo inverso de sal (J_s) nos testes de OD das membranas AC-x/PA-0.

O parâmetro estrutural (S) mostrou um declínio com a incorporação de maiores quantidades de partículas (Tabela 5.2), indicando uma diminuição na resistência do substrato para a permeação, que também pode ser responsável pela melhoria no fluxo de água na OD. Quantidades elevadas de Hap-f incorporadas no substrato (AC-10/PA-0) aumentaram o fluxo inverso de sal juntamente com o fluxo de água, devido aos aglomerados e defeitos na camada de PA, o que não é adequado para o processo.

Tabela 5.2 - Propriedades de permeabilidade em OI de membranas incorporam diferentes quantidades de Hap-f em substrato AC e sem partículas na camada PA.

Membrana	B (L/h.m ²)	S (mm)	Js/Jp (g/L)
AC-0/PA-0	0,81 (± 0.01)	1,370	0,80
AC-1/PA-0	0,92 (± 0.02)	1,230	0,73
AC-5/PA-0	0,58 (± 0.02)	1,087	0,62
AC-10/PA-0	5,30 (± 0.03)	0,555	0,80

Resultados semelhantes foram relatados na literatura quando partículas são incorporadas nos suportes porosos. Por exemplo, a incorporação de TiO_2 em substrato de polissulfona aumentou o fluxo de água de 6,9 para 13,8 L/h.m² (EMADZADEH *et al.*, 2014). RASTGAR *et al.* (2017) também mostraram que a incorporação de partículas de ZnO no suporte de polietersulfona reduziu significativamente o ângulo de contato e dobrou o fluxo de água na OD.

Avaliando-se todos os parâmetros da Tabela 5.2 e da Figura 5.13 em conjunto, a melhor combinação de alto fluxo de água e baixos fluxos inversos de sal, B, S e J_s/J_p é observada para o suporte poroso de AC com 5% (mt.) de Hap-f incorporado (AC-5/PA-0). Este substrato foi, então, escolhido para a preparação da membrana composta AC-5/PA-y, onde se incorporou diferentes quantidades de Hap-f, agora, na camada seletiva de PA.

3.2 Membranas nanocompósitas AC-5/PA-y

Os espectros de FT-IR (Figura 5.14) das membranas nanocompósitas confirmam a formação de uma camada de PA sobre o substrato AC-5 devido ao aparecimento dos picos característicos de PA de 1.612, 1.662 e 1.542 cm^{-1} , que podem ser atribuídos ao anel aromático, amida banda I (C = O alongamento) e amida banda II (C – H alongamento), respectivamente (EMADZADEH *et al.*, 2014a). Interações entre partículas e a PA não foram discerníveis pois não houve a formação de novas bandas, mostrando que a dispersão de partículas deve ser apenas física na matriz polimérica.

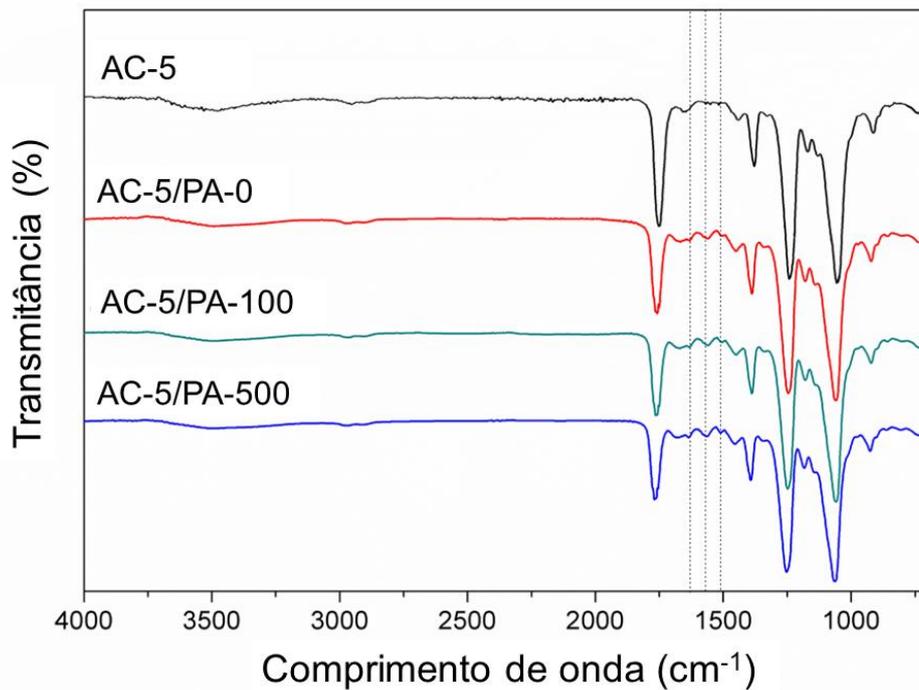


Figura 5.14 – Espectros de FT-IR/ATR do suporte AC-5 e das membranas nanocompósitas AC-5/PA-y.

A incorporação de Hap-f na camada seletiva de PA sobre o substrato AC-5 mostrou uma boa dispersão de partículas para quantidades até 250 mg/L de Hap-f na solução orgânica (membrana AC-5/PA-250). Quantidades mais altas (membrana AC-5/PA-500) formaram aglomerações que causaram defeitos no filme, como mostrado nas imagens de MEV da superfície plana das membranas, na Figura 5.15.

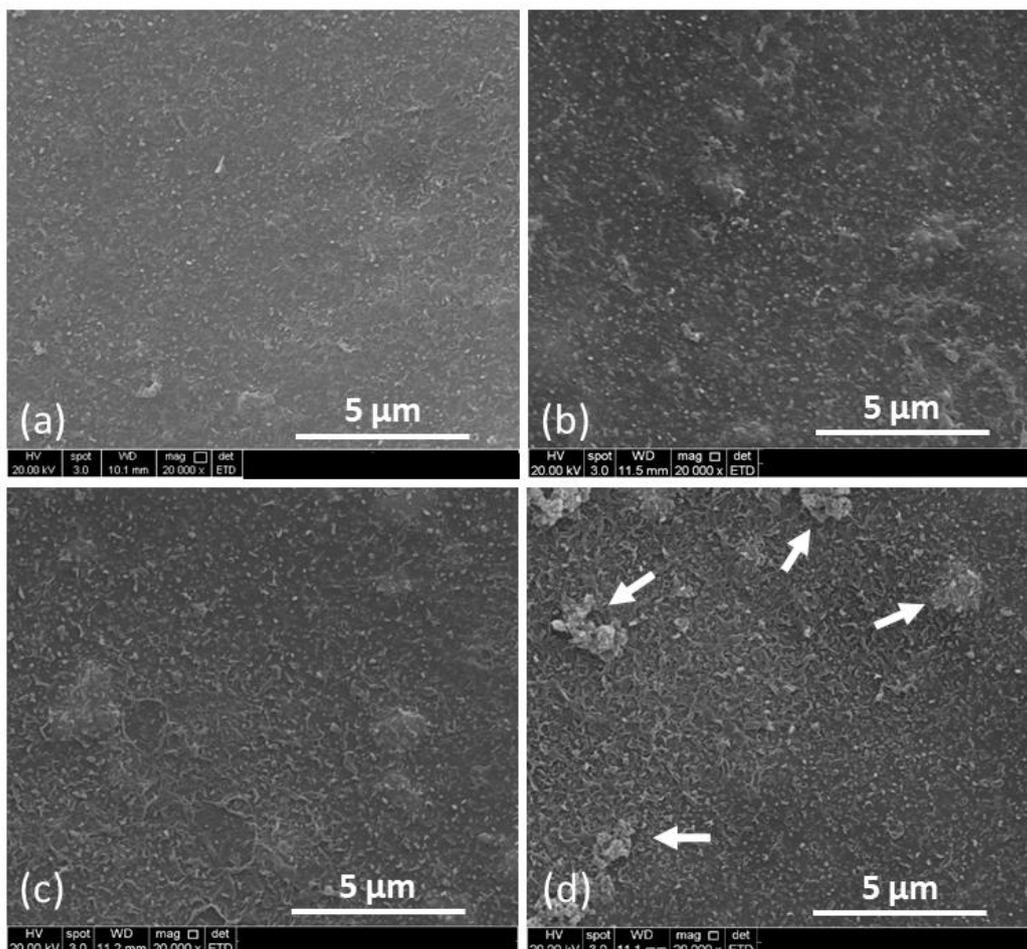


Figura 5.15 - Imagens de MEV da superfície plana das membranas nanocompósitas AC-5/PA-y, sendo (a) AC-5/PA-0, (b) AC-5/PA-100, (c) AC-5/PA-250 e (d) AC-5/PA-500.

A formação de aglomerados também foi confirmada com o mapeamento dos elementos fósforo e cálcio na matriz polimérica pelas análises de EDS (Figura 5.16). Na superfície da membrana AC-5/PA-500 é possível observar regiões de colorações intensas, indicando alta concentração do componente analisado e representando os aglomerados de Hap-f. As membranas com mais baixas concentrações de partículas apresentam uma boa dispersão dos elementos no mapa.

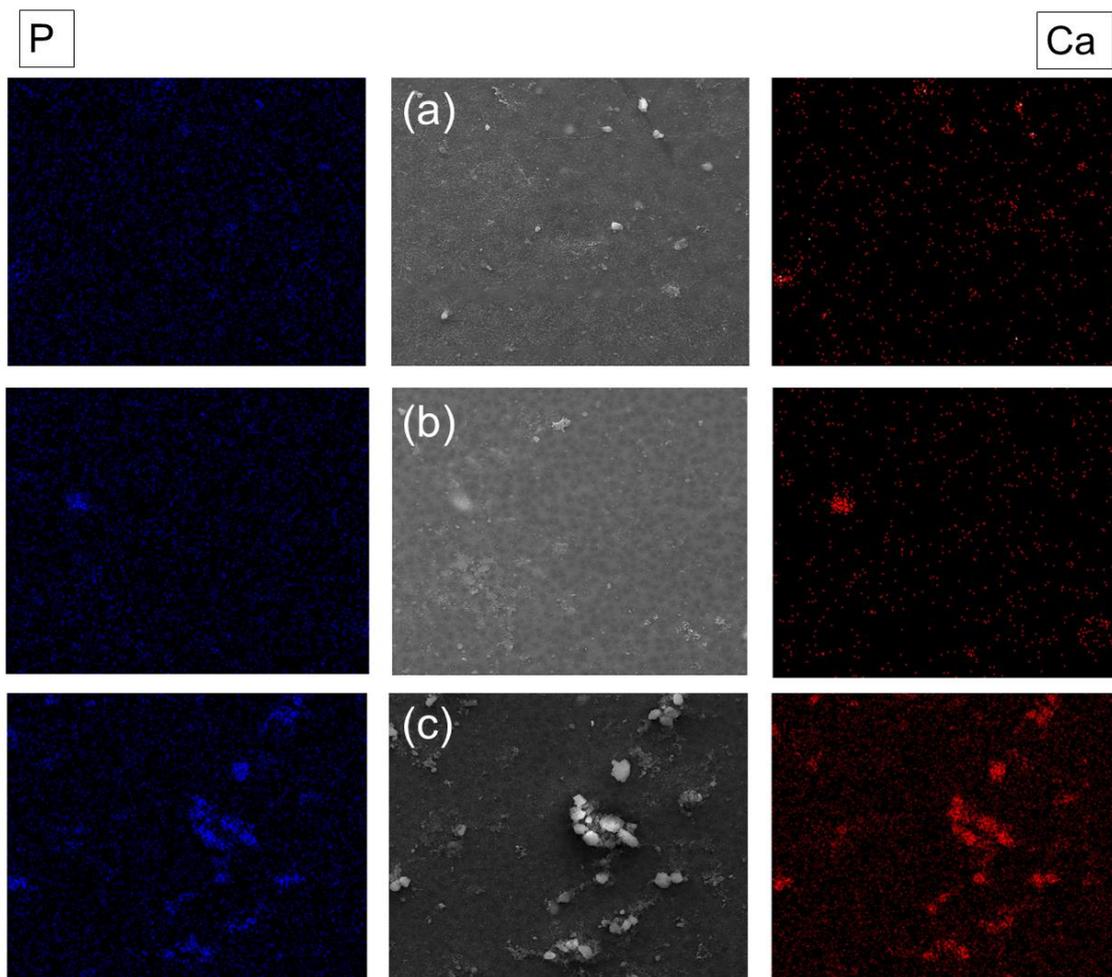


Figura 5.16 – Mapeamento dos elementos fósforo e cálcio por EDS na superfície plana das membranas (a) AC-5/PA-100, (b) AC-5/PA-250 e (c) AC-5/PA-500.

A aglomeração de partículas na camada seletiva também afetou a rugosidade da superfície da membrana. A análise de AFM (Figura 5.17) mostrou um aumento expressivo na rugosidade superficial e nos parâmetros de rugosidade S_a , S_q e S_z (Tabela 5.3) quando 500 mg/L de Hap-f foram incorporados. No entanto, membranas com menores quantidades de partículas apresentaram apenas uma pequena variação desses parâmetros. Como já discutido anteriormente, membranas com alta rugosidade apresentam maior tendência à incrustação e afetam a medida do ângulo de contato.

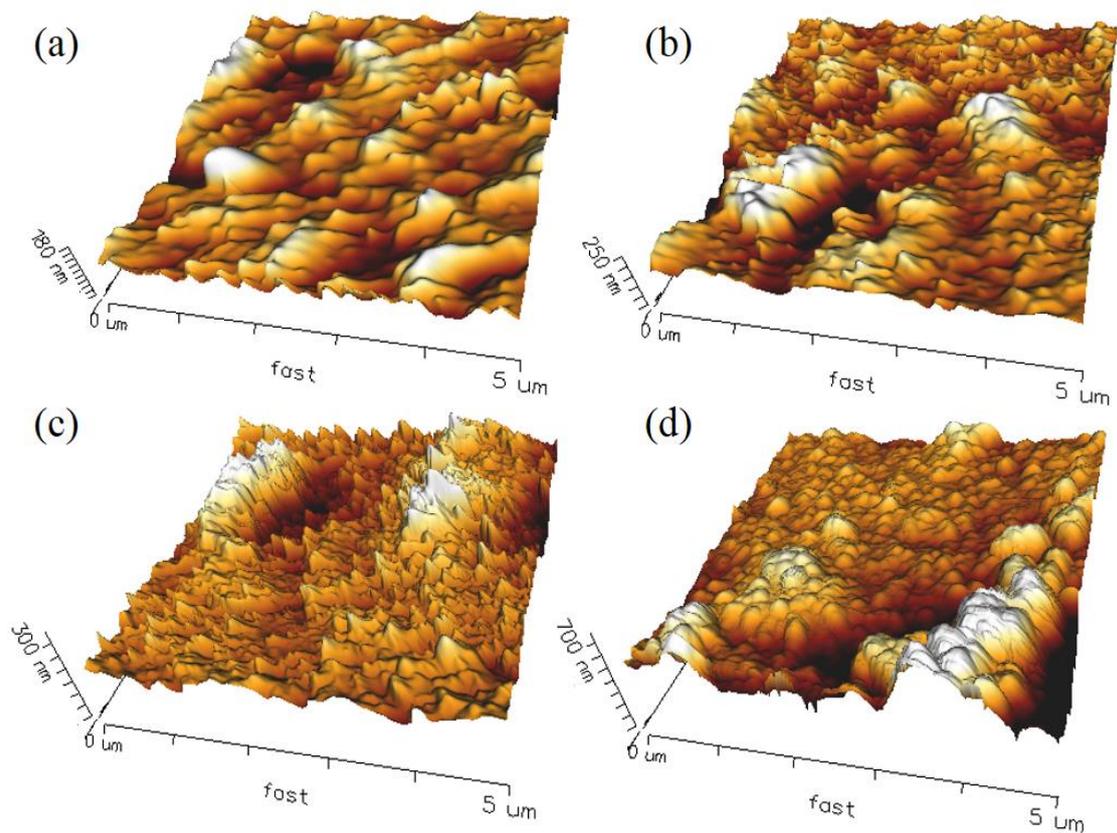


Figura 5.17 - Imagens AFM das membranas com diferentes quantidades de Hap-f incorporadas na camada seletiva: (a) AC-5/PA-0, (b) AC-5/PA-100, (c) AC-5/PA-250 e (d) AC-5/PA-500.

Tabela 5.3 - Parâmetros de rugosidade superficial (S_a , S_q , S_z) do substrato poroso AC-5 com diferentes quantidades de Hap-f na camada seletiva de PA.

Membrana	S_a (nm) ^a	S_q (nm) ^b	S_z (nm) ^c
AC-5/PA-0	19,75	28,26	193,9
AC-5/PA-50	21,88	30,22	210,6
AC-5/PA-100	23,55	31,39	217,2
AC-5/PA-250	26,77	34,03	237,7
AC-5/PA-500	47,11	68,66	780,8

(a) rugosidade média; (b) raiz quadrada media do eixo z; (c) diferença média entre os picos mais altos e os vales mais baixos.

O ângulo de contato com a água também foi medido para avaliar a mudança na hidrofiliicidade da camada de PA incorporando Hap-f. A Figura 5.18 mostra que a Hap-f foi capaz de melhorar a hidrofiliicidade da camada seletiva de PA, reduzindo o ângulo de contato de 74,5° para 59,5° com 250 mg/L de Hap-f incorporados. Esses resultados são expressivos e importantes, pois uma maior hidrofiliicidade da camada seletiva tende a melhorar as interações com a água e, conseqüentemente, aumenta a permeabilidade das membranas em processos osmóticos. O aumento na hidrofiliicidade também mostra que é possível manter as propriedades das partículas inorgânicas e transferi-las para a matriz polimérica. A membrana de AC-5/PA-500 apresenta um ângulo de contato ainda menor, mas, devido ao aumento significativo da rugosidade dessa membrana, observado na análise de AFM, esse resultado pode não expressar o real valor da hidrofiliicidade.

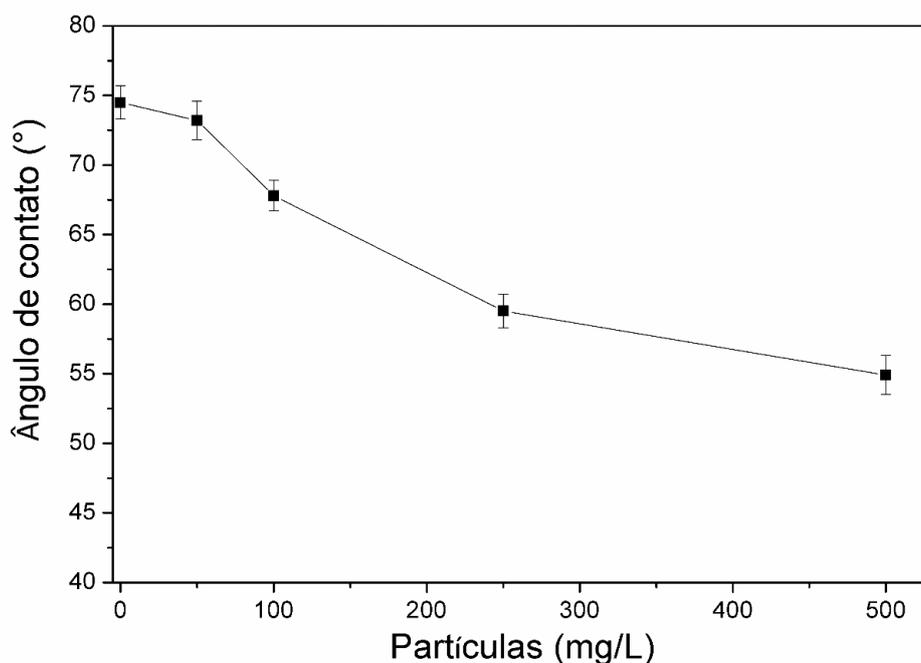


Figura 5.18 – Ângulo de contato das membranas AC-5/PA-y.

A análise do potencial zeta (Figura 5.19) mostra uma carga superficial majoritariamente negativa para as membranas na faixa de pH estudada, com diferentes quantidades de Hap-f na camada de PA. O pH no ponto isoelétrico foi mantido por volta de 3,5, semelhante à literatura para a poliamida (CHILDRESS e ELIMELECH, 1996, ELIMELECH *et al.*, 1994). Nenhuma diferença significativa foi encontrada no potencial zeta entre as membranas até 250 mg/L de Hap-f incorporado, mostrando que a

incorporação das partículas não afeta a carga superficial das membranas até esta concentração. No entanto, a membrana AC-5/PA-500 mostrou um aumento no pH do ponto isoelétrico, o que significa redução na região onde a membrana apresenta cargas superficiais negativas. Isto pode ser devido à formação de aglomerados de partículas que ficaram expostos à superfície, uma vez que a Hap-f tem um ponto isoelétrico verificado em valores de pH próximos a 5,5.

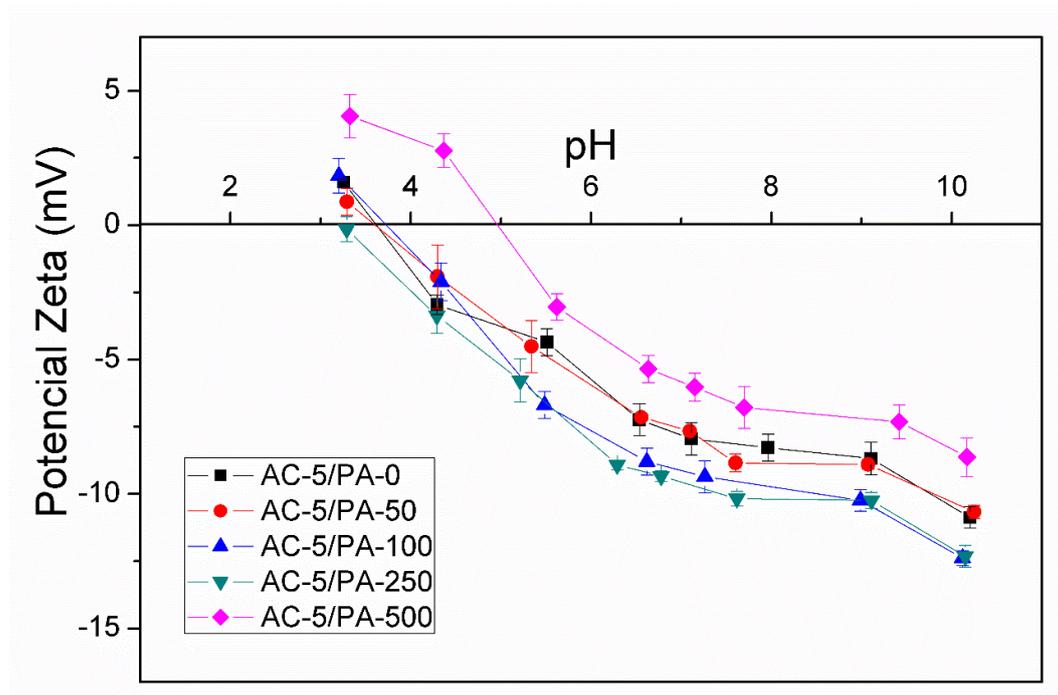


Figura 5.19 - Potencial zeta em diferentes faixas de pH das membranas AC-5/PA-y.

A incorporação de Hap-f na camada seletiva de PA também alterou as propriedades de transporte das membranas em ambos os processos: OI e OD. Na OI, a permeabilidade à água aumentou de 0,84 para 1,41 L/h.m².bar, representando um aumento de 70%, com incorporação de 250 mg/L de Hap-f na camada de PA (AC-5/PA-250), mantendo alta a rejeição de solutos para NaCl e MgSO₄ (Figura 5.20). Quantidades mais elevadas aumentaram a permeabilidade à água até 1,76 L/h.m².bar, acompanhada, porém, de uma diminuição na rejeição de sal e também refletindo no parâmetro de permeabilidade de sal (B) (Tabela 5.4).

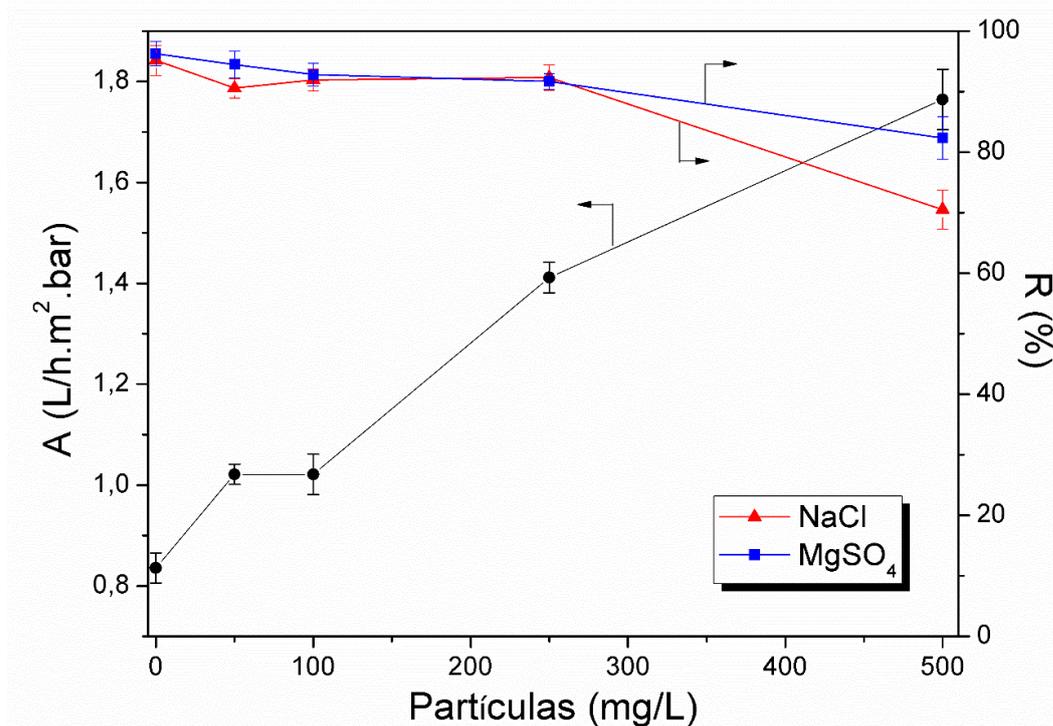


Figura 5.20 – Permeabilidade hidráulica (A) e rejeição salina (R) das membranas AC-5/PA-y.

A incorporação de Hap-f na camada seletiva foi capaz de melhorar a hidrofiliabilidade da superfície e as interações com a água, aumentando o fator de sorção da membrana. Além disso, as partículas podem reorganizar as cadeias poliméricas e criar microvazios que facilitam a difusão. Quantidades de partículas superiores a 250 mg/L formaram os aglomerados vistos nas imagens de microscopia eletrônica de varredura, que promoveram defeitos na pele seletiva e uma redução na rejeição do soluto da membrana.

Esses resultados são mais expressivos do que alguns encontrados na literatura. A incorporação de óxido de grafeno em uma camada de PA, em trabalhos de CHAE *et al.* (2015), aumentou a permeabilidade à água de 0,58 para 1,09 L/h.m².bar nas membranas PSf/PA. Partículas de óxido de grafeno funcionalizadas aumentaram a permeabilidade à água até 1,46 L/h.m².bar em pesquisas de MAHDAVI e RAHIMI (2018). AZELEE *et al.* (2018) adicionaram nanotubos de carbono tratados com ácido em membranas e aumentaram a permeabilidade hidráulica até 1,13 L/h.m².bar. Também incorporando nanotubos de carbono funcionalizados com ácidos, ZHAO *et al.* (2014) aumentaram a permeabilidade hidráulica de 0,93 para 1,75 L/h.m².bar, mantendo a rejeição acima de 90%. Adicionando ZIF-8 em peles de PA, ALJUNDI (2017) aumentou a permeabilidade hidráulica de 0,9 para 1,38 L/h.m².bar.

A adição de partículas na camada seletiva também melhorou o fluxo de água nos testes OD (Figura 5.21), aumentando de 18,0 para 22,6 L/h.m² com a membrana AC-5/PA-250, sem aumentar o fluxo inverso de soluto (Js). Este fluxo de água de 22,6 L/h.m², quando comparado com o fluxo de 13,7 L/h.m² da membrana AC-0/PA-0, i.e., sem partículas, representa um aumento global de 65%. Este aumento também pode estar relacionado à maior afinidade da camada seletiva com a água e menor resistência à difusão quando comparada à membrana sem partículas. Maiores quantidades de Hap-f aumentaram o fluxo inverso de sal devido aos defeitos na camada seletiva da membrana com os aglomerados.

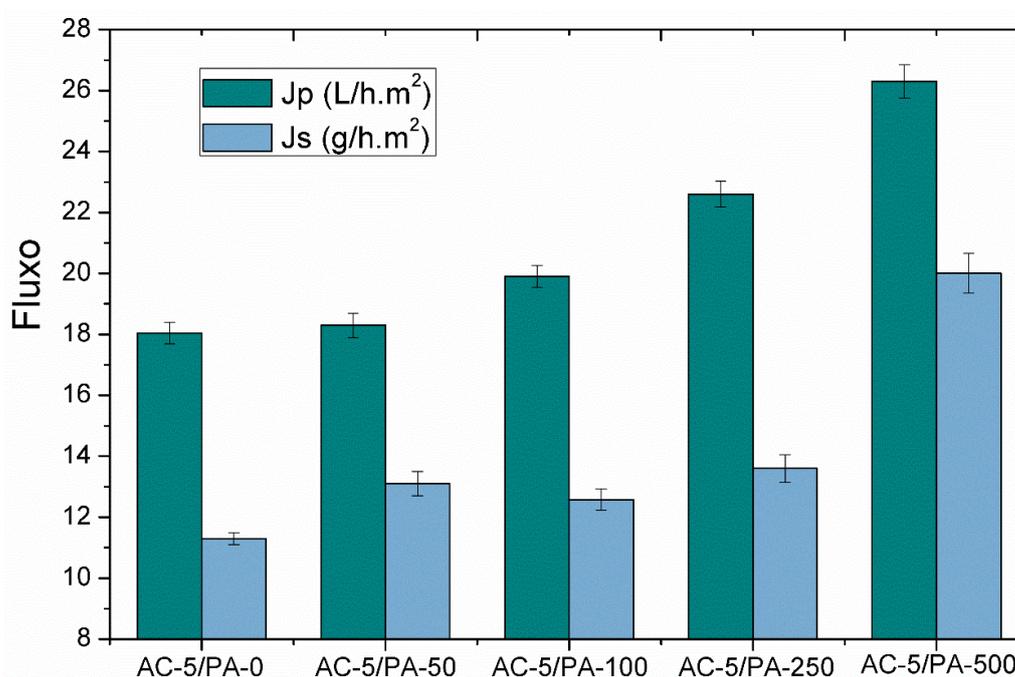


Figura 5.21 - Fluxo de água (Jp) e sal (Js) em testes de OD das membranas AC-5/PA-y.

A Tabela 5.4 mostra alguns dos parâmetros de transporte das membranas nanocompósitas sintetizadas nesta tese. Ao avaliar os desempenhos em conjunto, a membrana AC-5/PA-250 pode ser considerada a melhor combinação de substrato nanocompósito e camada seletiva. Os parâmetros B, S e Js/Jp apresentam valores baixos e, combinados com os parâmetros Jp, Js, A e R, confirmam a membrana com incorporação de 5% de Hap-f no suporte e 250 mg/L de Hap-f na pele como a membrana com o melhor desempenho, tanto na OI quanto na OD.

Tabela 5.4 - Propriedades de permeabilidade em testes de OI das membranas AC-5/PA-y.

Membrana	B (L/h.m²)	S (mm)	Js/Jp (g/L)
AC-5/PA-0	0,58 (±0,07)	1,087	0,62
AC-5/PA-50	1,47 (±0,06)	0,905	0,71
AC-5/PA-100	1,23 (±0,06)	0,863	0,63
AC-5/PA-250	1,62 (±0,08)	0,797	0,60
AC-5/PA-500	10,18 (±0,11)	0,390	0,76

A Tabela 5.5 apresenta a comparação com algumas propriedades encontradas na literatura sobre membranas compostas de poliamida sobre suportes porosos.

Tabela 5.5 – Propriedades de membranas compostas de poliamida com suporte poroso expressas na literatura.

Membrana	A (L/h.m².bar)	B (L/h.m²)	R (%)	S (mm)	Fonte
AC/PA	0,84	0,81	93,5	1,37	Este trabalho
AC-5/PA-250	1,41	1,62	92,3	0,79	Este trabalho
PA/PEI	2,2	0,31	78,2	0,523	(TIAN <i>et al.</i> , 2016)
PA/PS	0,7	-	92,5	-	(PEYKI <i>et al.</i> , 2015)
PA/PS	1,19	0,14	95	0,980	
HTI-NW ^a	0,48	0,09	-	-	(EMADZADEH <i>et al.</i> , 2013)
HTI-ES ^a	0,54	0,12	-	-	
PA/PS	2,93	1,92	79	-	(AMINI <i>et al.</i> , 2015)
PA/PS	1,8	-	96	0,960	(MA <i>et al.</i> , 2013)
PA/PS	1,12	0,67	82,2	0,109	(SHEN <i>et al.</i> , 2016)
PA/PS	1,28	-	98,1	-	
DOW-SW ^a	1,12	-	99,4	-	(DUAN <i>et al.</i> , 2014)
Septo-RO ^a	0,97	-	98,8	-	

^aComerciais; PA: poliamida, PEI: polieter imida

V.4 CONCLUSÕES PARCIAIS

A hidroxiapatita tratada com plasma com hidrofiliçidade aumentada é apresentada como partícula favorável para incorporação em membranas poliméricas para processos osmóticos, visando a melhorias nas propriedades de transporte. A metodologia empregada para a síntese das membranas por polimerização interfacial se mostrou eficaz e resultou em membranas com propriedades aprimoradas quando comparadas às suas precursoras. A adição de partículas hidrofílicas nos suportes porosos de AC aumentou a hidrofiliçidade da matriz e reduziu o fenômeno de polarização de concentração interna, principal limitador do fluxo de água na OD. A adição de 5% (mt.) de partículas apenas no suporte poroso foi capaz de aumentar o fluxo de água em 30%, sem afetar o fluxo inverso de sal.

Além disso, a incorporação da Hap-f na camada seletiva de PA, sobre esse suporte, melhorou a afinidade com a água e reorganizou as cadeias poliméricas, resultando em maior sorção e menor resistência à difusão dos permeantes. Esta característica fez aumentar a permeabilidade hidráulica das membranas na OI em 70%, sem afetar a rejeição, e aumentou em 65% o fluxo de água na OD, quando comparado à membrana original de AC/PA, sem partículas. Este aumento, se aplicado a membranas comerciais, iria resultar em redução de custos de operação e aumento de produtividade dos processos.

O valor do parâmetro estrutural do suporte poroso (S) se mostrou sensível às propriedades morfológicas das membranas, que foram alteradas com a incorporação das partículas inorgânicas. A possibilidade de alteração da hidrofiliçidade das membranas poliméricas com a incorporação da Hap-f hidrofílica, inédita na literatura para esta configuração de membranas osmóticas, representa um avanço na engenharia de materiais, abrindo também uma vasta gama de aplicações.

A combinação do suporte de AC com pele de PA resultou em membranas com boas propriedades de transporte para ambos os processos osmóticos. As membranas nanocompósitas sintetizadas, especialmente a configuração AC-5/PA-250, forneceram subsídios ao entendimento das propriedades dos materiais com desempenho aprimorado para aplicações em processos osmóticos.

Capítulo VI

Conclusões gerais e sugestões para trabalhos futuros

As conclusões finais deste trabalho são fundamentadas nos resultados apresentados na Tabela 6.1, que sistematiza uma comparação dos melhores resultados obtidos entre as membranas sintetizadas durante a elaboração desta tese.

Tabela 6.1 – Propriedades de transporte das principais membranas sintetizadas nesta tese.

Membrana	Osmose Inversa			Osmose Direta			
	A (L/h.m ² .bar)	R _{NaCl} (%)	B (L/h.m ²)	J _p (L/h.m ²)	J _s (g/h.m ²)	J _s /J _p (g/L)	S (mm)
AC	0,39	91,3	1,11	4,24	12,2	2,89	3,34
AC-0,5	-	-	-	7,13 (+68%)	19,3	2,15	1,44
AC-1,0	0,51 (+30%)	89,2	1,91	-	-	-	-
AC/PA	0,84	93,5	0,81	13,7	11,0	0,80	1,37
AC-5/PA-0	-	-	-	18,0 (+31%)	11,3	0,62	1,08
AC-5/PA-250	1,41 (+70%)	92,3	1,62	22,6 (+65%)	13,6	0,60	0,79

*Os valores entre parênteses representam o percentual de aumento do parâmetro quando comparado com o valor da membrana sem partículas adicionadas.

Pela análise da Tabela 6.1 e considerando os demais resultados desta tese, é possível concluir que:

1. As membranas nanocompósitas integrais de acetato de celulose apresentaram propriedades de transporte superiores que as suas precursoras sem partículas. Como pode ser observado, a incorporação de Hap-f aumentou em 30% a permeabilidade hidráulica em OI e em 68% o fluxo de água em OD, sem afetar a seletividade do material. Desta forma, é apontado um caminho para torná-las mais competitivas quanto à produtividade. Este é um resultado relevante uma vez que estas membranas são mais resistentes à presença de cloro na água. Além disso, o acetato de celulose é um material abundante na natureza e a síntese das membranas, realizadas em etapa única, é mais fácil e produz menores volumes de resíduos químicos do que o processo de polimerização interfacial.
2. As membranas compostas de dois polímeros, suporte de AC e pele de PA, apresentaram melhores propriedades do que as membranas integrais de AC. Contudo, alcançar aumentos com relação às propriedades iniciais das membranas integrais de AC, apenas com a incorporação de partículas inorgânicas, já é um resultado que desperta grande interesse, pois mostra o potencial destas partículas, inovadoras na literatura, na atuação em membranas poliméricas.
3. A hidroxiapatita (Hap) não estequiométrica, tratada por plasma, é um material altamente promissor para síntese de membranas nanocompósitas, especialmente naquelas que são formadas por um suporte poroso e uma pele seletiva. A incorporação das partículas de Hap-f na pele e no suporte foi efetiva em aumentar a permeabilidade hidráulica das membranas em 70% na OI e o fluxo de água em 65% na OD, sem alterar significativamente a seletividade do material. Os valores finais destes parâmetros são, inclusive, superiores à grande parte dos trabalhos reportados na literatura relativos a membranas nanocompósitas. O melhor resultado foi observado com a membrana de configuração AC-5/PA-250, que apresenta parâmetros ideais para membranas de processos osmóticos, visto que resultou nos menores valores de S e J_s/J_p e nos maiores valores de permeabilidade hidráulica e fluxo de água, com uma expressiva rejeição aos sais testados.

4. A funcionalização por plasma é uma técnica altamente eficiente para modificação das propriedades de superfície de partículas inorgânicas. A técnica foi eficiente não só para a incorporação de grupos hidroxilas na superfície, e, portanto, promover uma maior hidrofiliabilidade, como também para alterar o tamanho médio das partículas. Desta forma, o tratamento modificou, simultaneamente, duas propriedades importantes para o desempenho de membranas nanocompósitas. Importante registrar que o uso do metanol como precursor foi efetivo na criação de uma atmosfera reativa, sendo adequado para a inserção de grupos hidroxilas na superfície das partículas de Hap.

5. A busca por suportes porosos mais hidrofílicos é muito importante para os processos de osmose direta, pois desta forma se promove a redução do fenômeno de polarização de concentração interna, que é o principal fator limitante do processo. O aumento de hidrofiliabilidade do suporte foi alcançado nesta tese com a incorporação da Hap funcionalizada na matriz polimérica, possibilitando aumentos no parâmetro de fluxo de água das membranas em osmose direta. Além disso, o uso de um polímero mais hidrofílico, como o acetato de celulose, também é um fator inovador, visto que é inédito na literatura.

Com o desenvolvimento desta tese, foi possível avançar no entendimento de como as partículas inorgânicas atuam dentro de uma matriz polimérica e como isso afeta as propriedades de transporte das membranas. A adição de uma partícula inovadora em membranas para processos osmóticos melhorou as propriedades de transporte destes materiais e se apresenta como promissora para aplicação em escala industrial. Desta forma, pode-se afirmar que esta tese abre uma linha de pesquisa para síntese de membranas nanocompósitas, produzidas com tecnologia nacional e com um grande potencial de investimento industrial, principalmente no Brasil.

Finalmente, esta tese teve seus resultados apresentados no XXIX Congresso Interamericano de Engenharia Química incorporando a 68ª Conferência Canadense de Engenharia Química, em Toronto. Além disso, um artigo intitulado “*Plasma*

functionalized hydroxyapatite incorporated in membranes for improved performance of osmotic processes” foi publicado na *Desalination*, revista internacional de alto impacto (OHLAND *et al.*, 2019).

Como sugestões para trabalhos futuros, destacam-se:

- Aprofundar o estudo da funcionalização por plasma, investigando a influência das condições operacionais na inserção de grupos oxigenados e consequente alteração da hidrofiliicidade. Este estudo deve ser realizado através de um planejamento experimental estatístico e aplicado para uma maior gama de partículas inorgânicas;
- Realizar testes de resistência mecânica das membranas sintetizadas nesta tese;
- Testar diferentes polímeros e aditivos nos suportes porosos, principalmente aqueles mais hidrofílicos;
- Adicionar as partículas inorgânicas na fase aquosa e na fase orgânica, simultaneamente, para avaliar a influência deste fator na dispersão das partículas na pele seletiva;
- Sintetizar membranas nanocompósitas do tipo fibras-ocas com Hap-f, montar módulos de permeação para aumento de escala e realizar testes de osmose direta pressurizada, para avaliar quantitativamente a geração de energia com as membranas;
- Análise de viabilidade econômica da funcionalização das partículas de Hap e incorporação em membranas para aplicação industrial.

Referências Bibliográficas

- ACHOUR, A., ISLAM, M., SOLAYMANI, S., VIZIREANU, S., SAEED, K., DINESCU, G. "Influence of plasma functionalization treatment and gold nanoparticles on surface chemistry and wettability of reactive- sputtered TiO₂ thin films", **Applied Surface Science** (2018), doi: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.07.145>.
- AHMAD, A., WAHEED, S., KHAN, S. M., E-GUL, S., SHAFIQ, M., FAROOQ, M., SANAULLAH, K., JAMIL, T. "Effect of silica on the properties of cellulose acetate/polyethylene glycol membranes for reverse osmosis", **Desalination** v. 355, pp. 1–10, Out. 2015.
- ALJUNDI, I. H. "Desalination characteristics of TFN-RO membrane incorporated with ZIF-8 nanoparticles", **Desalination** v. 420, pp. 12–20, Jun. 2017.
- AL-KARAGHOULI, A., KAZMERSKI, L. L. "Energy consumption and water production cost of conventional and renewable-energy-powered desalination processes", **Renewable and Sustainable Energy Reviews** v. 24, pp. 343–356, Dez. 2013.
- AMBIENTE BRASIL. Redação Ambiente Brasil. *Dessalinização da água do mar*. 2011. Disponível em: <http://ambientes.ambientebrasil.com.br/agua/artigos_agua_salgada/dessalinizacao_da_agua_do_mar.html>. Acesso em: 01/08/2016.
- AMINI, M., JAHANSHAH, M., RAHIMPOUR, A. "Synthesis of novel thin film nanocomposite (TFN) forward osmosis membranes using functionalized multi-walled carbon nanotubes", **Journal of Membrane Science** v. 435, pp. 233–241, Jan. 2013.
- AMINI, M., RAHIMPOUR, A., JAHANSHAH, M. "Forward osmosis application of modified TiO₂-polyamide thin film nanocomposite membranes", **Desalination and Water Treatment** v. 57, n. 30, pp. 14013–14023, Jun. 2015.

ANA, Agência Nacional de Águas. Disponível em: < <http://www3.ana.gov.br/portal/ANA/panorama-das-aguas/divisoes-hidrograficas>>, Acesso em: 03/01/2019.

AZELEE, I. W., GOH, P. S., LAU, W. J., ISMAIL, A. F. "Facile acid treatment of multiwalled carbon nanotube-titania nanotube thin film nanocomposite membrane for reverse osmosis desalination", **Journal of Cleaner Production** v. 181, pp. 517-526, Fev. 2018.

BADAWI, N. E., RAMADAN, A. R., ESAWI, A. M. K., EL-MORSI, M. "Novel carbon nanotube–cellulose acetate nanocomposite membranes for water filtration applications", **Desalination** v. 344, pp. 79–85, Abr. 2014.

BAKER, R. W. **Membrane technology and applications**. 2 ed. Califórnia, John Wiley & Sons, 2004.

BAROÑA, G. N. B., LIM, J., CHOI, M., JUNG, B. "Interfacial polymerization of polyamide-aluminosilicate SWNT nanocomposite membranes for reverse osmosis", **Desalination** v. 325, pp. 138–147, Jun. 2013.

BRIÃO, V. B., MAGOGA, J., HEMKEMEIER, M., BRIÃO, E. B., GIRARDELLI, L., SBEGHEN, L., FAVARETTO, D. P. C. "Reverse osmosis for desalination of water from the Guarani Aquifer System to produce drinking water in southern Brazil", **Desalination** v. 344, pp. 402–411, Abr. 2014.

BUONOMENNA, M. G. "Nano-enhanced reverse osmosis membranes", **Desalination** v. 314, pp. 73–88, Jan. 2013.

CAMARGO, C. L. M., 2017, *Estudo em múltiplas escalas da sorção de mercúrio elementar gasoso em adsorventes com base em hidroxiapatita*. Tese de D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

CAMARGO, C. L. M., SALIM, V. M. M., TAVARES, F. W., RESENDE, N. S. "Phenomenological modeling for elemental mercury capture on hydroxyapatite-based adsorbents: An experimental validation", **Fuel** v. 225, pp. 509–518, Mar. 2018.

- CARVALHO, R. B. de., 2005, *Fibras ocas compostas para nanofiltração e osmose inversa preparadas pela técnica de precipitação por imersão de duas soluções poliméricas extrusadas simultaneamente*. Tese de D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- CHAN, W. F., MARAND, E., MARTIN, S. M. "Novel zwitterion functionalized carbon nanotube nanocomposite membranes for improved RO performance and surface anti-biofouling resistance", **Journal of Membrane Science** v. 509, pp. 125–137, Fev. 2016.
- CHEM TUBE 3D, University of Liverpool. Disponível em: < <http://www.chemtube3d.com/solidstate/SShydroxyapatite.htm>>, Acesso em: 03/01/2018.
- CHENG, H. E., WANG, Y. Y., WU, P. C., HUANG, C. H. "Preparation of large-area graphene oxide sheets with a high density of carboxyl groups using O₂/H₂ low-damage plasma", **Surface and Coatings Technology** v. 303, pp. 170–175, Mar. 2016.
- CHILDRESS, A. E., ELIMELECH, M. "Effect of solution chemistry on the surface charge of polymeric reverse osmosis and nanofiltration membranes", **Journal of Membrane Science** v. 119, pp. 253-268, Abr. 1996.
- CHUNG, T. S., LUO, L., WAN, C. F., CUI, Y., AMY, G. "What is next for forward osmosis (FO) and pressure retarded osmosis (PRO)", **Separation and Purification Technology** v. 156, pp. 856–860, Out. 2015.
- COMPESA. Companhia Pernambucana de Saneamento. *Tecnologia japonesa poderá ser usada na dessalinização da água de Noronha*. Nov., 2014. Disponível em: <<http://www.compesa.com.br/noticias/tecnologia-japonesa-podera-ser-usada-na-dessalinizacao-da-agua-de-noronha>>. Acesso em: 01/08/2016.
- DABAGHIAN, Z., RAHIMPOUR, A. "Carboxylated carbon nanofibers as hydrophilic porous material to modification of cellulosic membranes for forward osmosis desalination", **Chemical Engineering Research and Design** v. 104, pp. 647–657, Out. 2015.

- DABAGHIAN, Z., RAHIMPOUR, A., JAHANSHAHI, M. "Highly porous cellulosic nanocomposite membranes with enhanced performance for forward osmosis desalination", **Desalination** v. 381, pp. 117–125, Dez, 2015.
- DIMITRAKELLIS, P., GOGOLIDES, E. "Hydrophobic and superhydrophobic surfaces fabricated using atmospheric pressure cold plasma technology: A review", **Colloid and Interface Science** (2018), doi: 10.1016/j.cis.2018.03.009.
- DONG, H., ZHAO, L., ZHANG, L., CHEN, H., GAO, C., WINSTON HO, W. S. "High-flux reverse osmosis membranes incorporated with NaY zeolite nanoparticles for brackish water desalination", **Journal of Membrane Science** v. 476, pp. 373–383, Nov. 2014.
- DUAN, J., PAN, Y., PACHECO, F., LITWILLER, E., LAI, Z., PINNAU, I. "High-performance polyamide thin-film-nanocomposite reverse osmosis membranes containing hydrophobic zeolitic imidazolate framework-8", **Journal of Membrane Science** v. 476, pp. 303–310, Nov. 2014.
- EL BADAWI, N., RAMADAN, A. R., ESAWI, A. M. K., EL-MORSI, M. "Novel carbon nanotube-cellulose acetate nanocomposite membranes for water filtration applications", **Desalination** v. 344, pp. 79–85, Mar. 2014.
- ELIMELECH, M., CHEN, W. H., WAYPA, J. J. "Measuring the zeta (electrokinetic) potential of reverse osmosis membranes by a streaming potential analyzer", **Desalination** v. 95, pp. 269-266, Dez. 1994.
- ELIMELECH Research Group. Yale University, 2014. Disponível em: <<http://www.yale.edu/env/elimelech/research.html>>, Acesso em: 28/07/2016.
- EMADZADEH, D., LAU, W. J., ISMAIL, A. F. "Synthesis of thin film nanocomposite forward osmosis membrane with enhancement in water flux without sacrificing salt rejection", **Desalination** v. 330, pp. 90–99, Out. 2013.
- EMADZADEH, D., LAU, W. J., MATSUURA, T., HILAL, N., ISMAIL, A. F. "The potential of thin film nanocomposite membrane in reducing organic fouling in forward osmosis process", **Desalination** v. 348, pp. 82–88, Jun. 2014a.

- EMADZADEH, D., LAU, W. J., MATSUURA, T., ISMAIL, A. F., RAHBARI-SISAKHT, M. "Synthesis and characterization of thin film nanocomposite forward osmosis membrane with hydrophilic nanocomposite support to reduce internal concentration polarization", **Journal of Membrane Science** v. 449, pp. 74–85, Ago. 2014b.
- EMADZADEH, D., LAU, W. J., RAHBARI-SISAKHT, M., DANESHFAR, A., GHANBARI, M., MAYAHI, A., MATSUURA, T., ISMAIL, A. F. "A novel thin film nanocomposite reverse osmosis membrane with superior anti-organic fouling affinity for water desalination", **Desalination** v. 368, pp. 106–113, Nov. 2015.
- FALATH, W., SABIR, A., JACOB, K. I. "Highly improved reverse osmosis performance of novel PVA/DGEBA cross-linked membranes by incorporation of Pluronic F-127 and MWCNTs for water desalination", **Desalination** v. 397, pp. 53–66, Jun. 2016.
- FENG, S., YU, G., CAI, X., EULADE, M., LIN, H., CHEN, J., LIU, Y., LIAO, B. Q. "Effects of fractal roughness of membrane surfaces on interfacial interactions associated with membrane fouling in a membrane bioreactor", **Bioresource Technology** v. 244, pp. 560–568, Jul. 2017.
- FIGUEIREDO, A. S., SÁNCHEZ-LOREDO, M. G., MAURÍCIO, A., PEREIRA, M. F. C., MINHALMA, M., DE PINHO, M. N. "Tailoring of structures and permeation properties of asymmetric nanocomposite cellulose acetate/silver membranes", **Journal of Applied Polymer Science** v. 132, n. 21, pp. 1–11, Nov. 2014.
- FRITZMANN, C., LÖWENBERG, J., WINTGENS, T., MELIN, T. "State-of-the-art of reverse osmosis desalination", **Desalination** v. 216, n. 1–3, pp. 1–76, Jan. 2007.
- GLOBO COMUNICAÇÃO. Globo Comunicação e Participação S.A. *Sistema de dessalinização da água já é usado em nove estados no Brasil*. Set, 2014. Disponível em: <<http://g1.globo.com/bom-dia-brasil/noticia/2014/09/sistema-de-dessalinizacao-da-agua-ja-e-usado-em-nove-estados-no-brasil.html>>. Acesso em: 01/08/2016.

- GHAFFOUR, N., MISSIMER, T. M., AMY, G. L. "Technical review and evaluation of the economics of water desalination: Current and future challenges for better water supply sustainability", **Desalination** v. 309, n. 2013, pp. 197–207, Oct. 2013.
- GHANBARI, M., EMADZADEH, D., LAU, W. J., LAI, S. O., MATSUURA, T., ISMAIL, A. F. "Synthesis and characterization of novel thin film nanocomposite (TFN) membranes embedded with halloysite nanotubes (HNTs) for water desalination", **Desalination** v. 358, pp. 33–41, Jun. 2015a.
- GHANBARI, M., EMADZADEH, D., LAU, W. J., MATSUURA, T., DAVOODY, M., ISMAIL, A. F. "Super hydrophilic TiO₂/HNT nanocomposites as a new approach for fabrication of high performance thin film nanocomposite membranes for FO application", **Desalination** v. 371, pp. 104–114, Nov. 2015b.
- GHANBARI, M., EMADZADEH, D., LAU, W. J., RIAZI, H., ALMASI, D., ISMAIL, A. F. "Minimizing structural parameter of thin film composite forward osmosis membranes using polysulfone/halloysite nanotubes as membrane substrates", **Desalination** v. 377, pp. 152–162, Set. 2016.
- GHASEMINEZHAD, S. M, BARIKANI, M., SALEHIRAD, M. "Development of graphene oxide-cellulose acetate nanocomposite reverse osmosis membrane for seawater desalination", **Composites Part B** (2019), doi: <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.10.079>.
- GOHIL, J. M., RAY, P. "A Review on Semi-Aromatic Polyamide TFC Membranes Prepared by Interfacial Polymerization: Potential for Water Treatment and Desalination", **Separation and Purification Technology** (2017), doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2017.03.020>
- HABERT, C. A., BORGES, C. P., NOBREGA, R. **Processos de separação por membranas**. 1. ed. Rio de Janeiro, E-Papers, 2006.
- HAN, G., ZHANG, S., LI, X., CHUNG, T. S. "Progress in pressure retarded osmosis (PRO) membranes for osmotic power generation", **Progress in Polymer Science** v. 51, pp. 1–27, Jul. 2015.

- HASSON, D. "In memory of Sidney Loeb", **Desalination** v. 261, n. 3, pp. 203–204, Mai. 2010.
- HE, W., WANG, Y., SHAHEED, M. H. "Energy and thermodynamic analysis of power generation using a natural salinity gradient based pressure retarded osmosis process", **Desalination** v. 350, pp. 86–94, Jul. 2014.
- HUANG, H., QU, X., DONG, H., ZHANG, L., CHEN, H. "Role of NaA zeolites in the interfacial polymerization process towards a polyamide nanocomposite reverse osmosis membrane", **RSC Advances** v. 3, pp. 8203–8207, Mar. 2013.
- IDA, Internacional Desalination Association. 2015. Disponível em: <<http://idadesal.org/desalination-101/desalination-by-the-numbers/>>, Acesso em: 28/07/2016.
- IFOA, International Forward Osmosis Association. 2016. Disponível em: <<http://forwardosmosis.biz/education/osmotic-process-introduction/>>, Acesso em: 01/08/2016.
- JEONG, B. H., HOEK, E. M. V, YAN, Y., SUBRAMANI, A., HUANG, X., HURWITZ, G., GHOSH, A. K., JAWOR, A. "Interfacial polymerization of thin film nanocomposites: A new concept for reverse osmosis membranes", **Journal of Membrane Science** v. 294, n. 1–2, pp. 1–7, Fev. 2007.
- JONES, E., QADIR, M., VAN VLIET, M. T. H., SMAKHTIN, V., KANG, S. "The state of desalination and brine production: A global outlook", **Science of the Total Environment** v. 657, pp. 1343–1356, Jan. 2019.
- KANG, G. D., CAO, Y. M. "Development of antifouling reverse osmosis membranes for water treatment: A review", **Water Research** v. 46, pp. 584–600, Jan. 2012.
- KIM, H. J., CHOI, Y.-S., LIM, M.-Y., JUNG, K. H., KIM, D.-G., KIM, J.-J., KANG, H., LEE, J.C. "Reverse osmosis nanocomposite membranes containing graphene oxides coated by tannic acid with chlorine-tolerant and antimicrobial properties", **Journal of Membrane Science** v. 514, pp. 25–34, Abr. 2016.

- KIM, S. G., CHUN, J. H., CHUN, B. H., KIM, S. H. "Preparation, characterization and performance of poly(arylene ether sulfone)/modified silica nanocomposite reverse osmosis membrane for seawater desalination", **Desalination** v. 325, pp. 76–83, Jun. 2013.
- KUAN-XIANG, Z., WEN, W., JIAN-HUA, Z., JI-LAI, H., YAN, Z., YING-CUI, F. "Hydrophilicity Difference of TiO₂ Thin Films Induced by Different Plasmas", **Physics Procedia** v. 32, pp. 356–362, Feb. 2012.
- LEE, D. Y., CHOI, J. H., SHIN, J. C., JUNG, M. K., SONG, S. K., SUH, J. K., LEE, C. Y. "Plasma functionalization of powdery nanomaterials using porous filter electrode and sample circulation", **Applied Surface Science** (2018), doi: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.02.194>.
- LI, D., YAN, Y., WANG, H. "Recent advances in polymer and polymer composite membranes for reverse and forward osmosis processes", **Progress in Polymer Science** 2016a. <http://dx.doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2016.03.003>
- LI, M., LIU, Q., JIA, Z., XU, X., CHENG, Y., ZHENG, Y., XI, T., WEI, S. "Graphene oxide/hydroxyapatite composite coatings fabricated by electrophoretic nanotechnology for biological applications", **Carbon** v. 67, pp. 185-197, Set. 2014.
- LI, Q., YU, H., WU, F., SONG, J., PAN, X., ZHANG, M. "Fabrication of semi-aromatic polyamide/spherical mesoporous silica nanocomposite reverse osmosis membrane with superior permeability", **Applied Surface Science** v. 363, pp. 338–345, Jan. 2016b.
- LI, X., WANG, K. Y., HELMER, B., CHUNG, T. S. "Thin-film composite membranes and formation mechanism of thin-film layers on hydrophilic cellulose acetate propionate substrates for forward osmosis processes", **Industrial and Engineering Chemistry Research** v. 51, n. 30, pp. 10039–10050, Feb. 2012.
- LIAO, S., WANG, W., UO, M., OHKAWA, S., AKASAKA, T., TAMURA, K., CUI, F., WATARI, F. "A three-layered nano-carbonated hydroxyapatite /collagen/PLGA

- composite membrane for guided tissue regeneration”, **Biomaterials** v. 26, pp. 7564–7571, Mai. 2005.
- LIM, S., PARK, M. J., PHUNTSHO, S., TIJING, L. D., NISOLA, G. M., SHIM, W. G., CHUNG, W. J., SHON, H. K. “Dual-layered nanocomposite substrate membrane based on polysulfone/graphene oxide for mitigating internal concentration polarization in forward osmosis”, **Polymer** v. 110, pp. 36–48, Jan. 2017.
- LINARES, R. V., LI, Z., YANGALI-QUINTANILLA, V., GHAFFOUR, N., AMY, G., LEIKNES, T., VROUWENVELDER, J. S. "Life cycle cost of a hybrid forward osmosis - low pressure reverse osmosis system for seawater desalination and wastewater recovery", **Water Research** v. 88, pp. 225–234, Out. 2016.
- LIU, L., ZHU, G., LIU, Z., GAO, C. "Effect of MCM-48 nanoparticles on the performance of thin film nanocomposite membranes for reverse osmosis application", **Desalination** v. 394, pp. 72–82, Abr. 2016a.
- LIU, Q., XU, G.R. "Graphene oxide (GO) as functional material in tailoring polyamide thin film composite (PA-TFC) reverse osmosis (RO) membranes", **Desalination** v. 394, pp. 162–175, Mai. 2016.
- LIU, X., QI, S., LI, Y., YANG, L., CAO, B., TANG, C. Y. "Synthesis and characterization of novel antibacterial silver nanocomposite nanofiltration and forward osmosis membranes based on layer-by-layer assembly", **Water Research** v. 47, n. 9, pp. 3081–3092, Mar. 2013.
- LIU, X., NG, H. Y. "Fabrication of layered silica-polysulfone mixed matrix substrate membrane for enhancing performance of thin-film composite forward osmosis membrane", **Journal of Membrane Science** v. 481, pp. 148–163, Fev. 2015.
- LIU, X., FOO, L. X., LI, Y., LEE, J. Y., CAO, B., TANG, C. Y. "Fabrication and characterization of nanocomposite pressure retarded osmosis (PRO) membranes with excellent anti-biofouling property and enhanced water permeability", **Desalination** v. 389, pp. 137–148, Jan. 2016b.

- LONSDALE, H. K., MERTEN, U., RILEY, R. L., JAY, J. "Transport Properties of Cellulose Acetate Osmotic Membranes", **Journal of Applied Polymer Science** v. 9, pp. 1341–1362, Jun. 1965.
- LOW, Z. X., LIU, Q., SHAMSAEI, E., ZHANG, X., WANG, H. "Preparation and Characterization of Thin-Film Composite Membrane with Nanowire-Modified Support for Forward Osmosis Process", **Membranes** v. 5, pp. 136-149, Mar. 2015.
- LU, S., HUANG, H., WU, K. "Silicalite/poly (dimethylsiloxane) nanocomposite pervaporation membranes for acetic acid/water separation", **Journal of Materials Science** v.16, n. 11, pp. 3053–3059, Ago. 2001.
- MA, N., WEI, J., LIAO, R., TANG, C. Y. "Zeolite-polyamide thin film nanocomposite membranes: Towards enhanced performance for forward osmosis", **Journal of Membrane Science** v. 405–406, pp. 149–157, Mar. 2012.
- MA, N., WEI, J., QI, S., ZHAO, Y., GAO, Y., TANG, C. Y. "Nanocomposite substrates for controlling internal concentration polarization in forward osmosis membranes", **Journal of Membrane Science** v. 441, pp. 54–62, Abr. 2013.
- MAHDAVI, H., RAHIMI, A. "Zwitterion functionalized graphene oxide/polyamide thin film nanocomposite membrane: Towards improved anti-fouling performance for reverse osmosis", **Desalination** v. 433, pp. 94–107, Fev. 2018.
- MALAEB, L., AYOUB, G. M. "Reverse osmosis technology for water treatment: State of the art review", **Desalination** v. 267, n. 1, pp. 1–8, Set. 2011.
- MENDES, F. B. S., SALIM, V. M. M., RESENDE, N. S. "Application of Cold Plasma for the Preparation of Gold Nanoparticles Deposited on Titanate Nanotubes". In: **7th International Microscopy Congress**, Rio de Janeiro, 2010.
- MERMIER, N. R. J. D., 2012, *Sistemas para preparo de fibras ocas compostas acoplado inversão de fases e polimerização interfacial simultâneas*. Dissertação de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

- MIHINDUKULASURIYA, S. D. F., LIM, L. T. "Nanotechnology development in food packaging: A review", **Trends in Food Science and Technology** v. 40, n. 2, pp. 149–167, Jan. 2014.
- MORORÓ, R. R., 2015, *Estudo de biorreatores com membranas osmóticas (BRMO) visando à produção de água de elevada qualidade para reuso em indústrias*. Exame de Qualificação, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- MUSCATELLO, J., MÜLLER, E. A., MOSTOFI, A. A., SUTTON, A.P. "Multiscale molecular simulations of the formation and structure of polyamide membranes created by interfacial polymerization", **Journal of Membrane Science** (2016), doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2016.11.024>
- NG, L. Y., MOHAMMAD, A. W., LEO, C. P., HILAL, N. "Polymeric membranes incorporated with metal/metal oxide nanoparticles: A comprehensive review", **Desalination** v. 308, pp. 15–33, Nov. 2013.
- NIKSEFAT, N., JAHANSHAHI, M., RAHIMPOUR, A. "The effect of SiO₂ nanoparticles on morphology and performance of thin film composite membranes for forward osmosis application", **Desalination** v. 343, pp. 140–146, Mar. 2014.
- OHLAND, A. L., 2015, *Membranas de acetato de celulose com nanoestruturas inorgânicas para dessalinização de água por osmose inversa*, Dissertação de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- OHLAND, A. L., SALIM, V. M. M., BORGES, C. P. "Plasma functionalized hydroxyapatite incorporated in membranes for improved performance of osmotic processes", **Desalination** v. 452, pp. 87–93, Fev. 2019.
- OKABE, Y., KURIHARA, S., YAJIMA, T., SEKI, Y., NAKAMURA, I., TAKANO, I. "Formation of super-hydrophilic surface of hydroxyapatite by ion implantation and plasma treatment", **Surface and Coatings Technology** v. 196, n. 1–3, pp. 303–306, Fev. 2005.
- PACHECO, A. J., NASCIMENTO, J. S., ANACLETO, M., BORGES, C. P., SALIM, V. M. M. "Membrane Module Preparation with Carbon Hollow Fiber for Catalytic Reactors". In: **9th Novel Gas Conversion Symposium**, Lyon, 2010.

- PAD/MMA. Programa Água Doce. Ministério do Meio Ambiente. 2017. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/mma-em-numeros/programa-agua-doce>>. Acesso em: 15/12/2018.
- PEÑATE, B., RODRÍGUEZ, L. G. “Current trends and future prospects in the design of seawater reverse osmosis desalination technology”, **Desalination** v. 284, pp. 1–8, Jan. 2012.
- PENDERGAST, M. M., GHOSH, A. K., HOEK, E. M. V. "Separation performance and interfacial properties of nanocomposite reverse osmosis membranes", **Desalination** v. 308, pp. 180–185, Mai. 2013.
- PERERA, D. H. N., NATARAJ, S. K., THOMSON, N. M., SEPE, A., H??TTNER, S., STEINER, U., QIBLAWEY, H., SIVANIAH, E. "Room-temperature development of thin film composite reverse osmosis membranes from cellulose acetate with antibacterial properties", **Journal of Membrane Science** v. 453, pp. 212–220, Out. 2014.
- PEYKI, A., RAHIMPOUR, A., JAHANSHAH, M. "Preparation and characterization of thin film composite reverse osmosis membranes incorporated with hydrophilic SiO₂ nanoparticles", **Desalination** v. 368, pp. 152–158, Mai. 2015.
- QASIM, M., DARWISH, N. A., SARP, S., HILAL, N. "Water desalination by forward (direct) osmosis phenomenon: A comprehensive review", **Desalination** v. 374, pp. 47–69, Jul. 2015.
- RAAIJMAKERS, M. J. T., BENES, N. E. “Current trends in interfacial polymerization chemistry”, **Progress in Polymer Science** (2016), doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2016.06.004>.
- RASTGAR, M., SHAKERI, A., BOZORG, A., SALEHI, H., SAADATTALAB, V. “Impact of nanoparticles surface characteristics on pore structure and performance of forward osmosis membranes”, **Desalination** v. 421, pp. 179–189, Jan. 2017.
- REUVERS, A. J., SMOLDERS, C. A. “Formation of membranes by means of immersion precipitation part ii - The mechanism of formation of membranes prepared from

the system cellulose acetate-acetone-water”, **Journal of Membrane Science** v. 34, pp. 67-86, Mar. 1987.

RODRIGUES, A., BRENHA, H. “Dessalinização é alternativa para abastecer nove Estados”. Set, 2014. Disponível em: <<http://www1.folha.uol.com.br/cotidiano/2014/09/1512290-dessalinizacao-e-alternativa-para-abastecer-9-estados.shtml>>. Acesso em: 01/08/2016.

SABIR, A., SHAFIQ, M., ISLAM, A., SARWAR, A., DILSHAD, M. R., SHAFEEQ, A., ZAHID BUTT, M. T., JAMIL, T. "Fabrication of tethered carbon nanotubes in cellulose acetate/polyethylene glycol-400 composite membranes for reverse osmosis", **Carbohydrate Polymers** v. 132, pp. 589–597, Jun. 2015.

SABIR, A., SHAFIQ, M., ISLAM, A., JABEEN, F., SHAFEEQ, A., AHMAD, A., ZAHID BUTT, M. T., JACOB, K. I., JAMIL, T. "Conjugation of silica nanoparticles with cellulose acetate/polyethylene glycol 300 membrane for reverse osmosis using MgSO₄ solution", **Carbohydrate Polymers** v. 136, pp. 551–559, Set. 2016.

SENADO FEDERAL, “Dessalinizar a água é cada vez mais viável” (2014), Disponível em: < <https://www12.senado.leg.br/emdiscussao/edicoes/escassez-de-agua/leis-e-propostas-quem-cuida-das-aguas/dessalinizar-a-agua-e-cada-vez-mais-viavel>>, Acesso em: 10/01/2019.

SHAKERI, A., SALEHI, H., GHORBANI, F., AMINI, M., HAJIAN, H. N. “Polyoxometalate Based Thin Film Nanocomposite Forward Osmosis Membrane: Superhydrophilic, Anti-Fouling, and High Water Permeable”, **Journal of Colloid and Interface Science** (2018), doi: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.10.069>.

SHAO, Y., XU, F., MARRIAM, I., LIU, W., GAO, Z., QIU, Y. “Quasi-static and dynamic interfacial evaluations of plasma functionalized carbon nanotube fiber”, **Applied Surface Science** v. 465, pp. 795–801, Jan. 2019.

SHAFIQ, M., SABIR, A., ISLAM, A., KHAN, S. M., GULL, N., HUSSAIN, S. N., BUTT, M. T. Z. “Cellulose acetate based thin film nanocomposite reverse osmosis

- membrane incorporated with TiO₂ nanoparticles for improved performance”, **Carbohydrate Polymers** v. 186, pp. 367–376, Jan. 2018.
- SHEN, L., XIONG, S., WANG, Y. "Graphene oxide incorporated thin-film composite membranes for forward osmosis applications", **Chemical Engineering Science** v. 143, pp. 194–205, Dez. 2016.
- SHIRAZI, S., LIN, C. J., CHEN, D. "Inorganic fouling of pressure-driven membrane processes - A critical review", **Desalination** v. 250, n. 1, pp. 236–248, Fev. 2010.
- SILVA, J. C. da., 2015, *Desenvolvimento de membranas de osmose para geração de energia*, Tese de D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- SIRINUPONG, T., YOURAVONG, W., TIRAWAT, D., LAU, W. J., LAI, G. S., ISMAIL, A. F. “Synthesis and Characterization of Thin Film Composite Membranes Made of PSF-TiO₂/GO Nanocomposite Substrate for Forward Osmosis Applications”, **Arabian Journal of Chemistry** (2017), doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2017.05.006>.
- SMA/CPLEA. Secretaria do Meio Ambiente. Coordenadoria de Planejamento Ambiental Estratégico e Educação Ambiental. *Zoneamento ecológico-econômico, Litoral Norte*. São Paulo : SMA/CPLEA, 2005.
- SOUZA, V. C., QUADRI, M. G. N. "Organic-inorganic hybrid membranes in separation processes: A 10-year review", **Brazilian Journal of Chemical Engineering** v. 30, n. 4, pp. 683–700, Nov. 2013.
- SU, J., YANG, Q., TEO, J.F., CHUNG, T.S. “Cellulose acetate nanofiltration hollow fiber membranes for forward osmosis processes”, **Journal of Membrane Science** v. 355, pp. 36–44, Mar. 2010.
- SUPOVÁ, M. “Substituted hydroxyapatites for biomedical applications: A review”, **Ceramics International** v. 41, pp. 9203–9231, Abr. 2015.
- STRAUB, A. P., DESHMUKH, A., ELIMELECH, M. "Pressure-retarded osmosis for power generation from salinity gradients: is it viable?", **Energy & Environmental Science** v. 9, n. 1, pp. 31–48, Nov. 2015.

- TIAN, M., WANG, Y. N., WANG, R. "Synthesis and characterization of novel high-performance thin film nanocomposite (TFN) FO membranes with nanofibrous substrate reinforced by functionalized carbon nanotubes", **Desalination** v. 370, pp. 79–86, Mai. 2015.
- TIAN, M., WANG, Y. N., WANG, R., FANE, A. G. "Synthesis and characterization of thin film nanocomposite forward osmosis membranes supported by silica nanoparticle incorporated nanofibrous substrate", **Desalination** Abr. 2016. <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2016.04.003>
- UN KNOWLEDGEE PLATFORM, "United Nations Secretary-General's Plan: Water Action Decade 2018-2028" (2018), Disponível em: < <https://sustainabledevelopment.un.org/wateractiondecade>>, Acesso em: 30/09/2018.
- VACKOVÁ, T., SPATENKA, P., BALAKRISHNA, S. "Plasma Treatment of Powders and Fibers". In: Thomas, S., Mozetic, M., Cvelbar, U., Spatenka, P., Praveen, K. M. *Non-Thermal Plasma Technology for Polymeric Materials*, 1 ed., Chapter 7, Kerala, India, Elsevier, 2019.
- WANG, J., DLAMINI, D. S., MISHRA, A. K., PENDERGAST, M. T. M., WONG, M. C. Y., MAMBA, B. B., FREGER, V., VERLIEFDE, A. R. D., HOEK, E. M. V. "A critical review of transport through osmotic membranes", **Journal of Membrane Science** v. 454, pp. 516–537, Dez. 2014.
- WANG, Y., ZHANG, M., LIU, Y., XIAO, Q., XU, S. "Quantitative evaluation of concentration polarization under different operating conditions for forward osmosis process", **Desalination** v. 398, pp. 106–113, Jul. 2016.
- WARSINGER, D. M., CHAKRABORTY, S., TOW, E. W., PLUMLEE, M. H., BELLONA, C. "A review of polymeric membranes and processes for potable water reuse", **Progress in Polymer Science** v. 81, pp. 209–237, Jan. 2018.
- WEI, J., QIU, C., TANG, C.Y., WANG, R., FANE, A.G. "Synthesis and characterization of flat-sheet thin film composite forward osmosis membranes", **Journal of Membrane Science** v. 372, pp. 292–302, Fev. 2011.

- WORTHLEY, C. H., CONSTANTOPOULOS, K. T., MARKOVIC, M. G., MARKOVIC, E., CLARKE, S. "A study into the effect of POSS nanoparticles on cellulose acetate membranes", **Journal of Membrane Science** v. 431, pp. 62–71, Jan. 2013.
- XU, G. R., WANG, J. N., LI, C. J. "Strategies for improving the performance of the polyamide thin film composite (PA-TFC) reverse osmosis (RO) membranes: Surface modifications and nanoparticles incorporations", **Desalination** v. 328, pp. 83–100, Ago. 2013.
- YANG, C. C., CHIU, S. J., LIN, C. T. "Electrochemical performance of an air-breathing direct methanol fuel cell using poly(vinyl alcohol)/hydroxyapatite composite polymer membrane", **Journal of Power Sources** v. 177, pp. 40–49, Jan. 2008.
- ZAMANI, F., CHEW, J. W., AKHONDI, E., KRANTZ, W. B., FANE, A. G. "Unsteady-state shear strategies to enhance mass-transfer for the implementation of ultrapermeable membranes in reverse osmosis: A review", **Desalination** v. 356, pp. 328–348, Out. 2015.
- ZHANG, S., WANG, K. Y., CHUNG, T. S., CHEN, H., JEAN, Y. C., AMY, G. "Well-constructed cellulose acetate membranes for forward osmosis: minimized internal concentration polarization with an ultra-thin selective layer", **Journal of Membrane Science** v. 360, pp. 522–535, Jun. 2010.
- ZHAO, H., QIU, S., WU, L., ZHANG, L., CHEN, H., GAO, C. "Improving the performance of polyamide reverse osmosis membrane by incorporation of modified multi-walled carbon nanotubes", **Journal of Membrane Science** v. 450, pp. 249–256, Jan. 2014.
- ZIREHPOUR, A., RAHIMPOUR, A., SEYEDPOUR, F., JAHANSHAH, M. "Developing new CTA/CA-based membrane containing hydrophilic nanoparticles to enhance the forward osmosis desalination", **Desalination** v. 371, pp. 46–57, Mai. 2015.

Anexos

Nesta parte da tese estão descritos de forma resumida alguns dos ensaios preliminares realizados que serviram de base para definição dos parâmetros experimentais de síntese das membranas dos Capítulos IV e V. Variou-se algumas condições experimentais, caracterizou-se as membranas resultantes quanto à morfologia e realizou-se testes de permeabilidade em OD e OI.

A.1. Sínteses preliminares de membranas integrais de AC

A.1.1 Experimental

Realizou-se a síntese preliminar das membranas pelo método de inversão de fase de acordo com trabalhos prévios do laboratório (CARVALHO, 2005), preparando-se soluções poliméricas de acetato de celulose/acetona/formamida, em diferentes concentrações, misturando-se os componentes e colocando-os sob agitação magnética durante 24 h. Após preparadas, as soluções foram vertidas sobre placas de vidro previamente lavadas, secas e livres de material aderido. O espalhamento das soluções foi feito manualmente, utilizando-se uma faca de aço inoxidável com espessura de 0,15 mm. Após o espalhamento, o filme polimérico foi exposto ao ambiente durante diferentes tempos e, em seguida, imerso em banho de precipitação de água destilada até a formação da membrana.

As concentrações de polímero/solvente/não-solvente utilizadas e os tempos de exposição para evaporação parcial do solvente estão apresentados na Tabela A.1.

Tabela A.1 – Variáveis contempladas na síntese das membranas.

Membrana	Concentração AC/AT/FO (m/m)	Tempo de evaporação (s)
AC-01		5
AC-02	20/50/30	30
AC-03		60
AC-04		5
AC-05	25/45/30	30
AC-06		60

Após precipitadas, as membranas foram lavadas com água destilada diversas vezes e, então, submetidas a tratamento térmico de têmpera.

A.1.2 Principais resultados

As membranas integrais de acetato de celulose sintetizadas nos ensaios preliminares de inversão de fase, com diferentes condições experimentais de concentração da solução polimérica e tempo de evaporação parcial do solvente, apresentaram variações morfológicas de acordo com as mudanças das variáveis de síntese. As Figuras A.1 a A.3 mostram imagens de microscopia eletrônica de varredura das membranas sintetizadas com a solução polimérica de 20% (m/m) de AC em formamida e acetona, com variações do tempo de evaporação parcial de solvente de 5, 30 e 60 segundos, respectivamente.

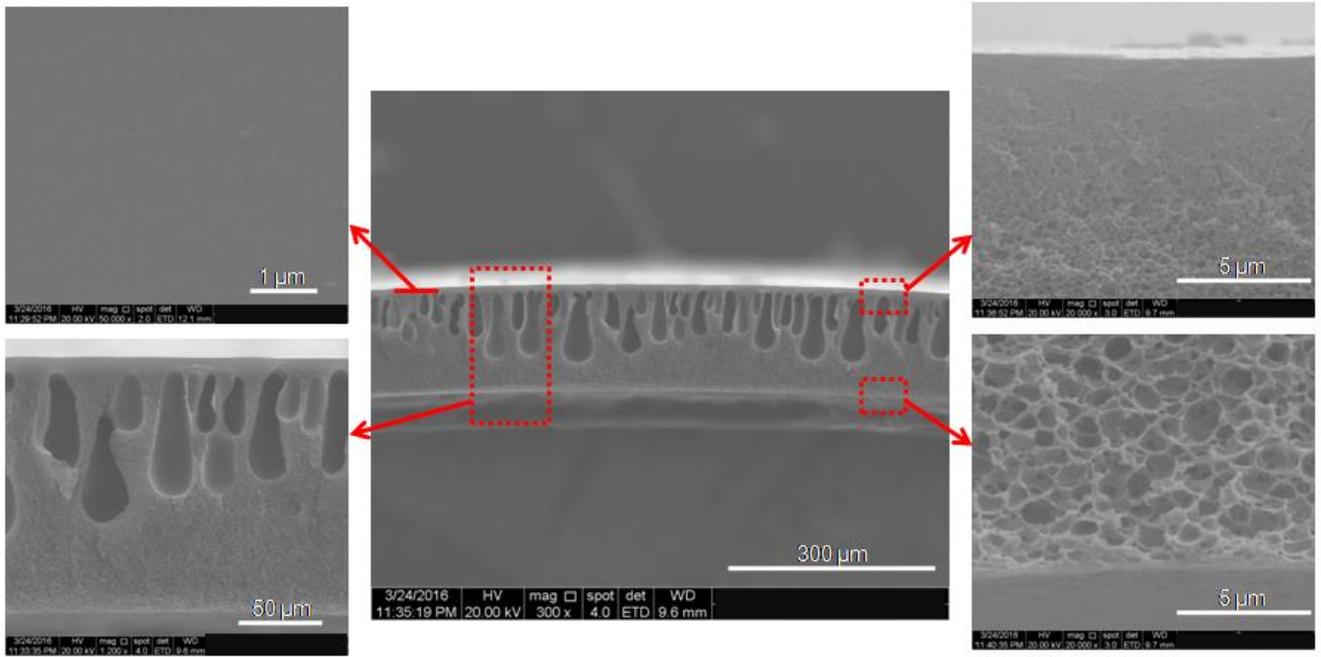


Figura A.1 – Imagens de MEV detalhadas da seção transversal e superior da membrana AC-01.

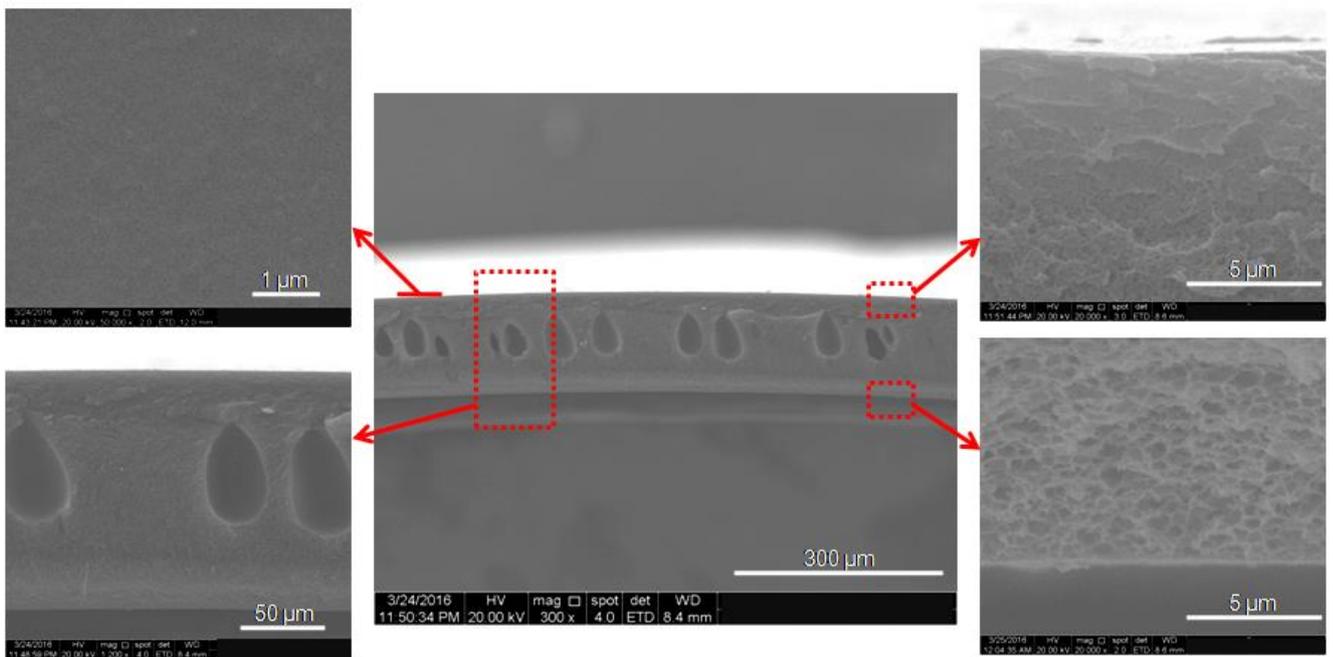


Figura A.2 – Imagens de MEV detalhadas da seção transversal e superior da membrana AC-02.

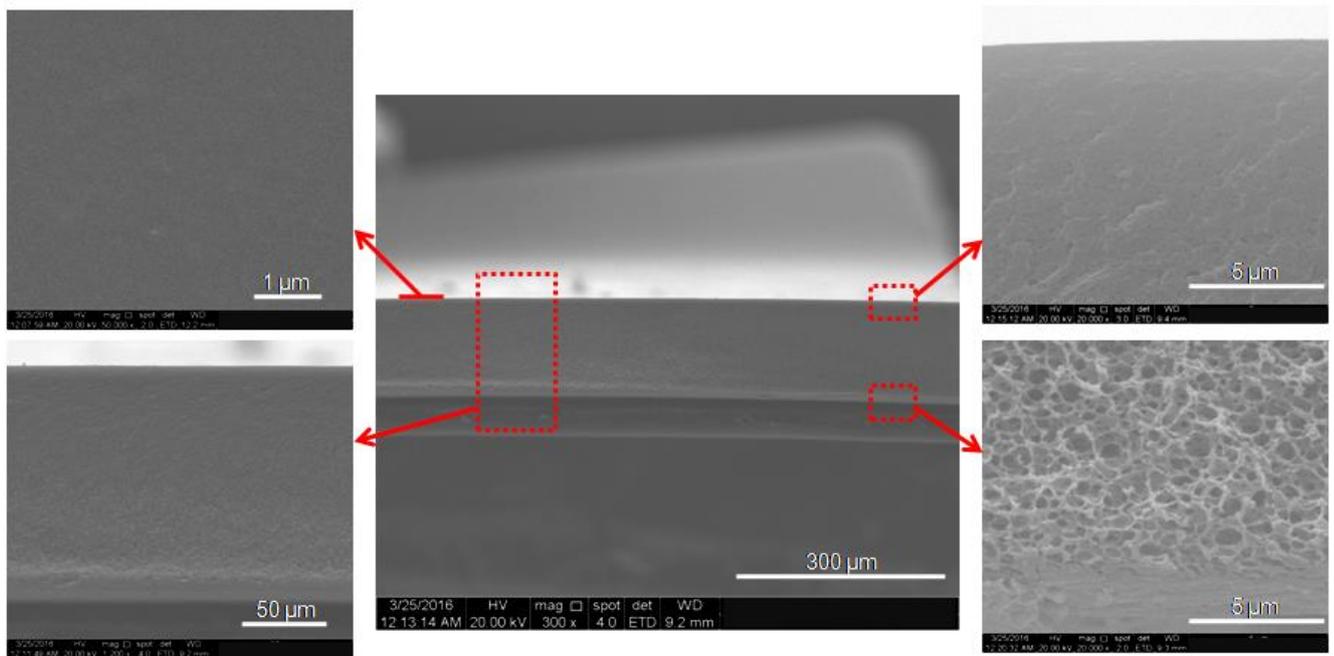


Figura A.3 – Imagens de MEV detalhadas da seção transversal e superior da membrana AC-03.

Observa-se que não houve a formação de poros visíveis na superfície das membranas, que ocorre variação da porosidade ao longo da espessura das membranas e, com o aumento do tempo de evaporação parcial do solvente, ocorre o desaparecimento dos macroporos na seção transversal da membrana.

Este nível foi o de menor concentração de polímero (20% m/m), portanto o menos viscoso, o que favorece os fluxos dos solventes durante o banho de precipitação, fazendo com que a separação de fases ocorra mais rapidamente e, com isto, induzir a formação de macroporos na matriz polimérica, observados nas condições de menor tempo de evaporação. Com um tempo de evaporação de 60 segundos (Figura A.3), não são mais observados macroporos, o que está relacionado ao aumento da resistência à difusão e consequente diminuição dos fluxos de solvente, evitando a separação instantânea de fases.

As Figuras A.4 a A.6 mostram as imagens de microscopia das membranas sintetizadas com a solução polimérica mais concentrada, 25% (m/m) de AC, com os mesmos tempos de evaporação parcial de solvente, variando em 5, 30 e 60 segundos, respectivamente.

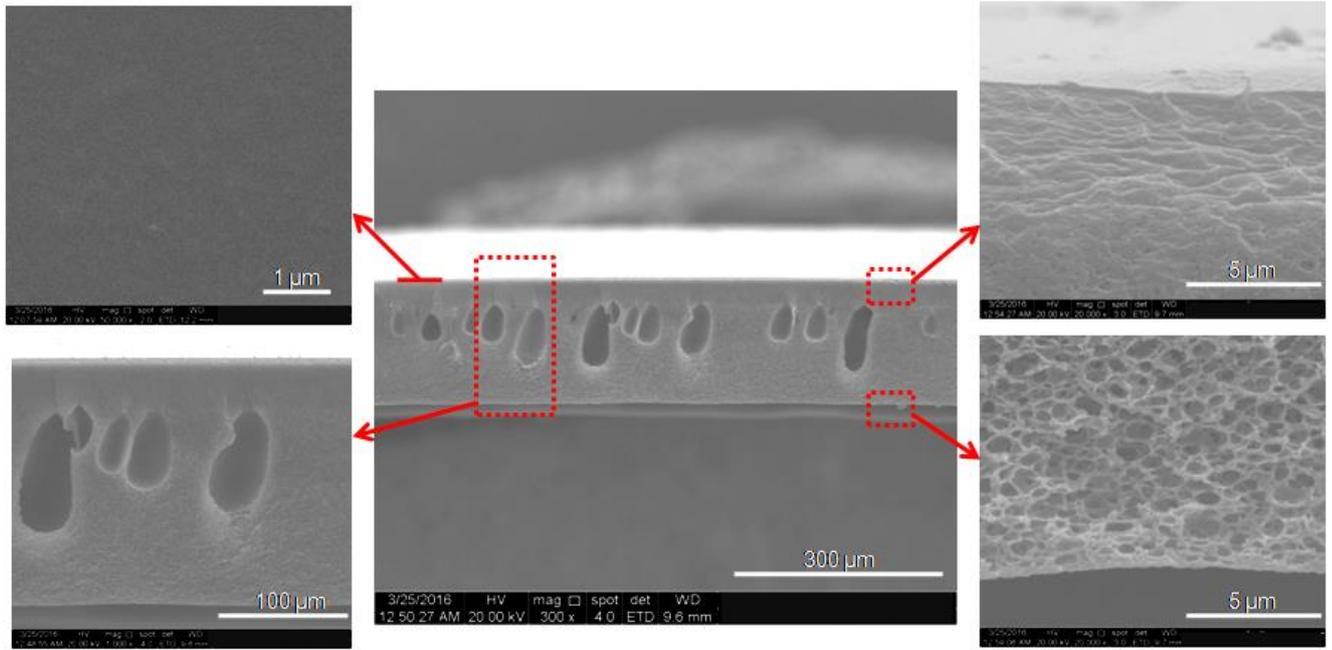


Figura A.4 - Imagens de MEV detalhadas da seção transversal e superior da membrana AC-04.

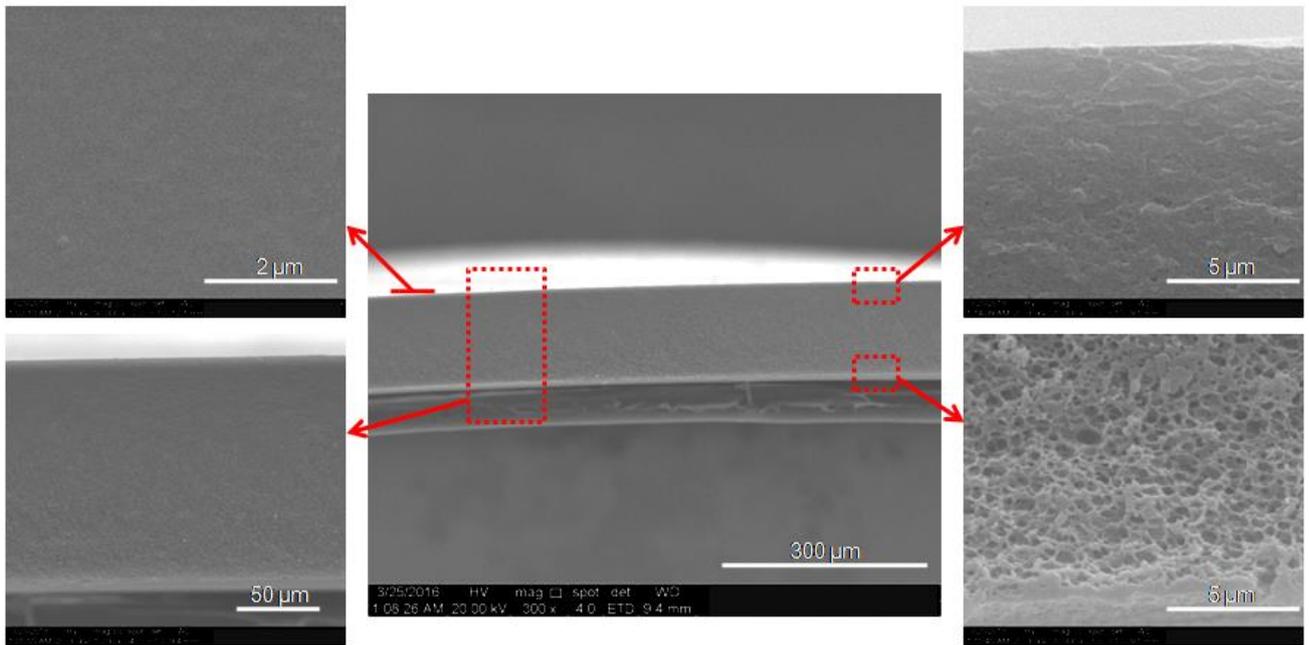


Figura A.5 – Imagens de MEV detalhadas da seção transversal e superior da membrana AC-05.

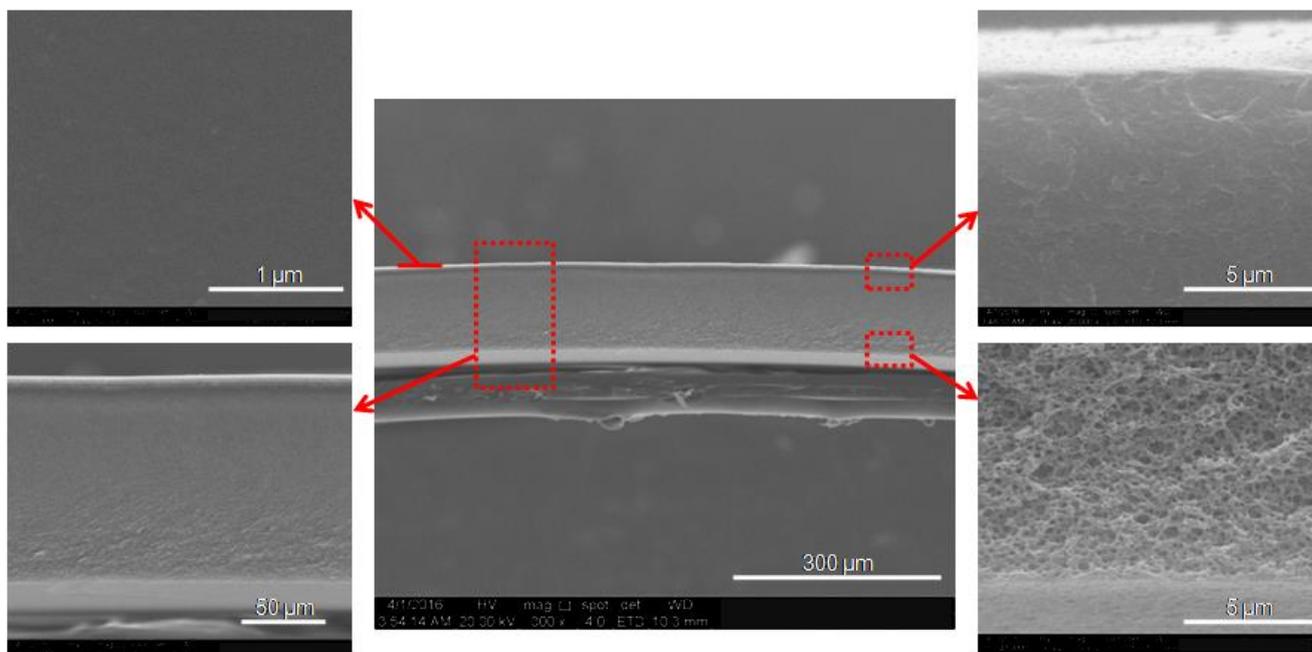


Figura A.6 – Imagens de MEV detalhadas da seção transversal e superior da membrana AC-06.

Observa-se que a formação de macroporos é reduzida com relação às membranas apresentadas anteriormente, e não ocorrem macroporos a partir da segunda condição de membrana testada (Figura A.5). Isto se deve ao fato de a concentração mássica de polímero na solução polimérica ser maior do que nos testes anteriores, portanto apresenta maior viscosidade, resultando numa resistência superior à difusão do solvente e não-solvente, o que reduz a incidência de separação instantânea de fases e formação de macroporos. Também se observou um aumento gradual da porosidade da superfície para a base de cada membrana, devido aos mesmos fatores descritos na sessão anterior, e a diminuição da porosidade total da membrana com o aumento do tempo de evaporação parcial de solvente.

Os testes de permeabilidade das membranas sintetizadas estão apresentados na Tabela A.2.

Tabela A.2 – Resultados experimentais dos testes de permeabilidade das membranas integrais de acetato de celulose sintetizadas por inversão de fase.

Amostra	A^a (L/h.m ² .bar)	B (L/h.m ²)	Jp^b (L/h.m ²)	Js^b (g/h.m ²)	R^a (%)	Js/Jp (g/L)	S (mm)
AC-01	0,57	5,82	3,78	17,70	56,7	4,67	2,33
AC-02	0,43	1,54	7,39	36,95	86,8	4,99	1,68
AC-03	0,40	1,11	4,23	12,26	91,0	2,89	3,40
AC-04	0,20	1,02	5,94	12,03	89,2	2,02	3,37
AC-05	0,09	0,07	3,84	2,40	97,4	0,62	3,63
AC-06	0,12	0,36	4,72	3,43	92,1	0,72	1,91

^a Obtidos com testes de osmose inversa, ^b obtidos com testes de osmose direta.

Ocorre um aumento do fator de rejeição das membranas AC-01 a AC-03 e AC-04 a AC-06, acompanhado da diminuição da permeabilidade hidráulica (A). Tal fato está relacionado ao aumento da densificação da superfície da membrana com o aumento do tempo de evaporação parcial de solvente, o que aumenta a resistência à difusão dos permeantes. Esta resistência é acentuada nas membranas AC-04 a 06 devido à maior concentração de polímero na solução polimérica precursora. A amostra AC-01 apresentou a menor rejeição e a maior permeabilidade hidráulica devido às características observadas nas imagens de MEV, como menor espessura de pele densa, elevada porosidade ao longo da seção transversal e presença de macroporos.

Quanto aos fluxos de água (Jp) obtidos nos testes de osmose direta, observa-se fluxos maiores com a amostra AC-02, alcançando 7,34 L/h.m², porém acompanhado de um alto fluxo inverso de soluto (Js). Já os menores fluxos foram obtidos nas amostras AC-01 e AC-05, com valores em torno de 3,8 L/h.m².

Na osmose direta deve haver um equilíbrio entre as propriedades de transporte. Membranas mais densificadas apresentam um fator de rejeição maior, com baixo fluxo inverso de soluto, o que mantém elevada a diferença de pressão osmótica entre as soluções e, portanto, elevada força motriz do processo. Em contrapartida, estas membranas apresentam elevada resistência à difusão dos permeantes, inclusive ao solvente, diminuindo o fluxo de água. Portanto, deve-se buscar um ponto ótimo entre elevados A, R e Jp, e baixos B, S e Js/Jp.

Fazendo-se essa análise, por apresentar valores interessantes para todos os parâmetros, escolheu-se a membranas AC-03, i.e., membrana de AC com concentração AC/AT/FO de 20/50/30 e 60 s de evaporação parcial de solvente, para servir de base para os trabalhos desta tese envolvendo membranas nanocompósitas integrais de AC.

A.2. Sínteses preliminares de membranas compostas

A.2.1 Experimental

A síntese foi realizada pelo método de polimerização interfacial, onde foram preparadas as soluções de reação de acordo com trabalhos prévios do laboratório (MERMIER, 2012). A fase aquosa foi obtida solubilizando-se 0,24 g de hidrazina e 0,64 g de piperazina em 20 mL de DMF, 50 mL de água destilada e 0,5 mL de NaOH (1 M). Após a solubilização, completou-se com água destilada até o volume de 100 mL e fez-se a medição de pH com fita de medição para confirmar um valor entre 9 e 12. Já para a fase orgânica, solubilizou-se 1,2 g de tricloreto de 1,3,5-benzenotricarbonila (TCM) em 100 mL de hexano.

Foram testados como suporte poroso a membrana comercial de PS para nanofiltração (OT010, Sigma) e a membrana AC-01 sintetizada anteriormente. Cada suporte foi colocado num suporte de teflon, prendendo-se as bordas e mantendo uma área exposta de aproximadamente 125 cm² de membrana. Sobre esta parte exposta, verteu-se a fase aquosa, mantendo-a em contato com a membrana por 2 minutos para saturação dos poros das membranas. Decorrido o tempo, removeu-se a fase aquosa da superfície e eliminou-se o excesso de gotas com uma lâmina de borracha.

Após esta etapa, com o uso de uma pipeta, verteu-se 50 mL de solução orgânica sobre a membrana de forma inclinada, fazendo com que a solução apenas escorresse sobre a superfície da membrana. A Figura A.7 apresenta a esquematização do processo.

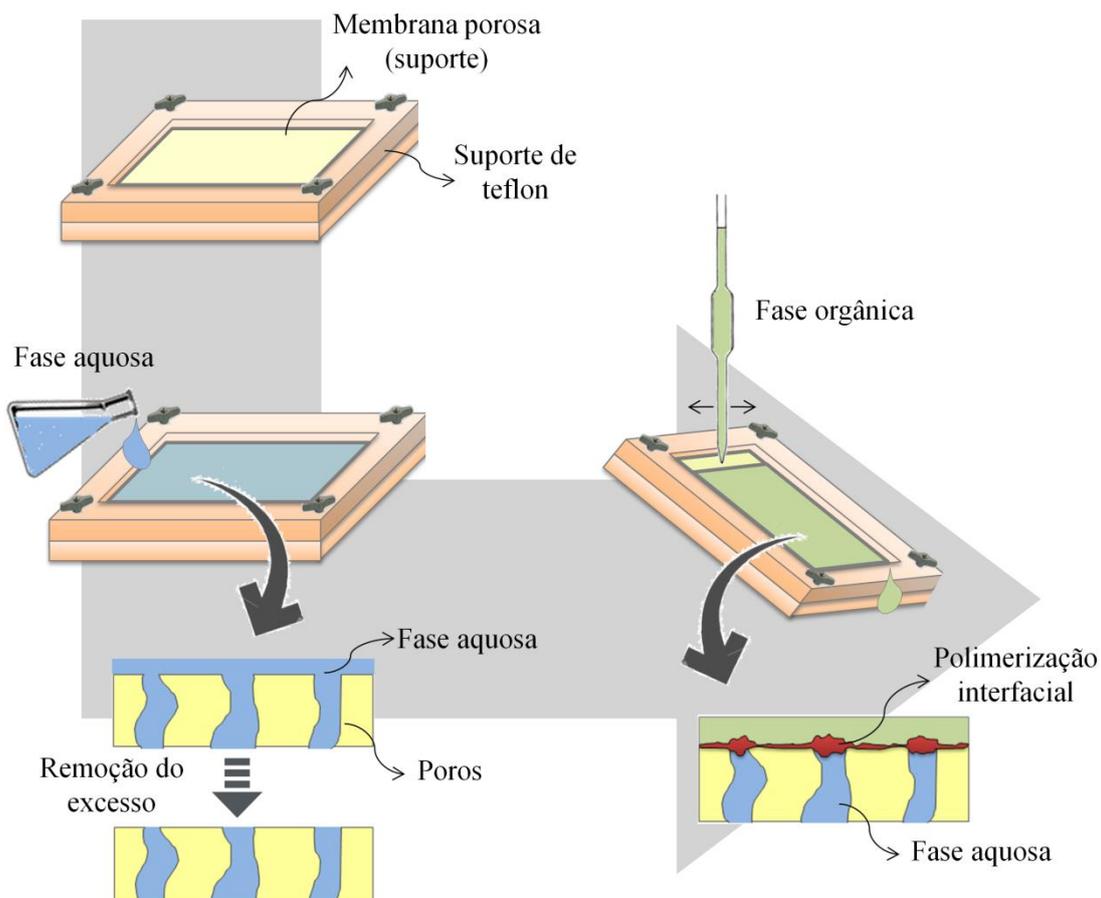


Figura A.7 – Esquemática da síntese das membranas por polimerização interfacial.

Finalizado este processo, a membrana foi posta em estufa a 80°C durante 5 minutos para que ocorresse melhor fixação da pele sobre o suporte e aumentar o grau de reticulação da poliamida.

A.2.2 Principais resultados

A síntese de membranas por polimerização interfacial resultou na formação de uma pele fina de poliamida sobre os suportes porosos, sendo possível a avaliação das propriedades de transporte em testes osmóticos.

As Figuras A.8 e A.9 apresentam imagens da seção transversal e superior do suporte poroso de acetato de celulose e do suporte comercial de polissulfona, respectivamente, antes e após a polimerização interfacial.

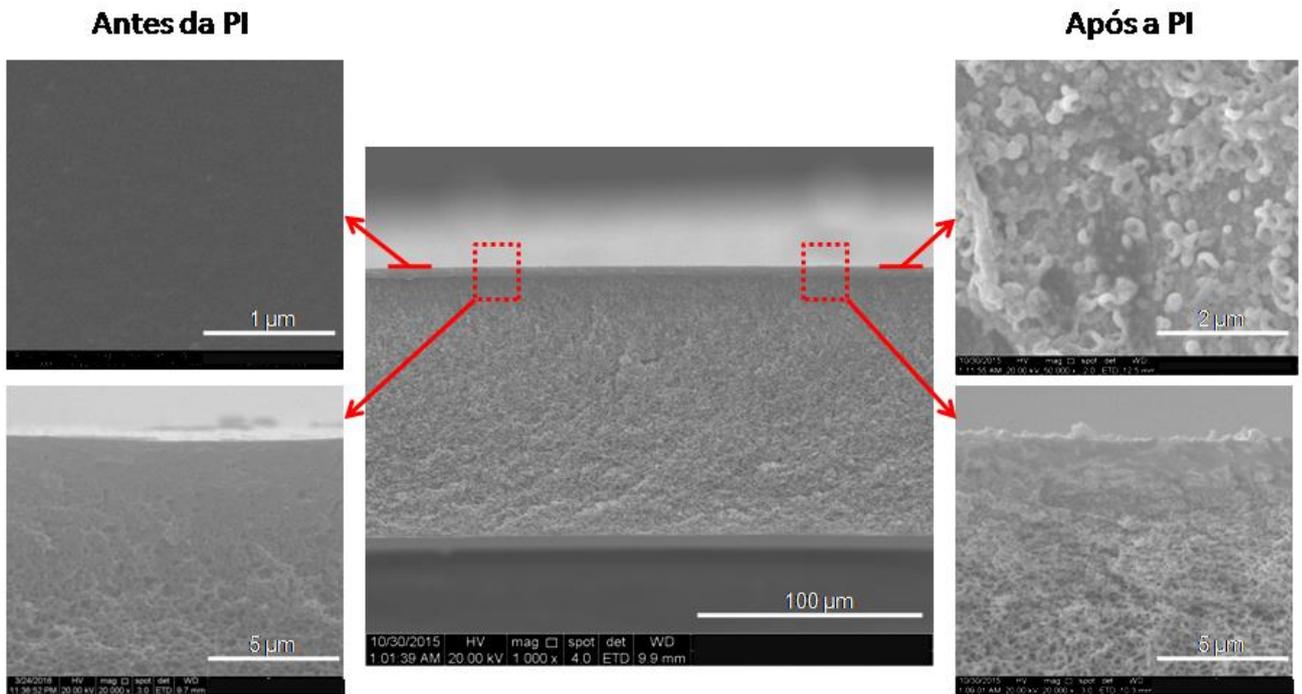


Figura A.8 – Imagens de MEV detalhadas das seções transversal e superior do suporte de acetato de celulose antes e após a polimerização interfacial.

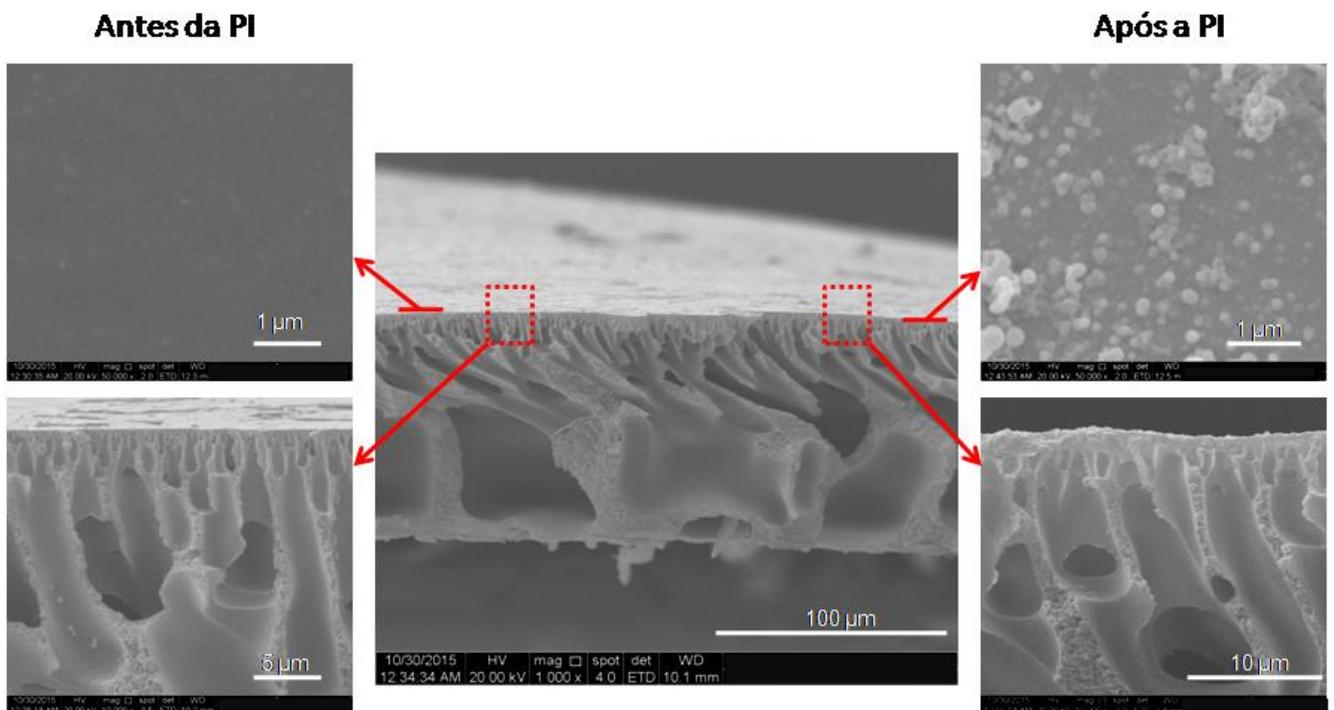


Figura A.9 – Imagens de MEV detalhadas das seções transversal e superior do suporte de polissulfona antes e após a polimerização interfacial.

O suporte de PS se mostra altamente poroso em sua seção transversal, com presença expressiva de macroporos, enquanto o suporte de AC apresenta poros interconectados do tipo esponja. Em ambas as membranas, após a polimerização interfacial, observa-se uma camada superficial mais densa com uma vista superior que apresenta morfologias típicas de poliamida sintetizada por polimerização interfacial.

A Tabela A.3 apresenta os valores dos parâmetros de permeabilidade obtidos nos testes osmóticos para cada membrana, antes e após a polimerização interfacial.

Tabela A.3 – Resultados experimentais dos testes de permeabilidade das membranas sintetizadas por polimerização interfacial.

Amostra	A^a (L/h.m².bar)	B (L/h.m²)	Jp^b (L/h.m²)	Js^b (g/h.m²)	R^a (%)	Js/Jp (g/L)	S (mm)
PS	185,46	96.516,34	1,25	535,49	0,6	428,39	0,38
PS/PA	33,48	1.301,04	2,08	66,76	7,8	32,03	3,10
AC	18,95	1.405,49	4,07	8,16	10,0	2,00	0,66
AC/PA	4,51	36,76	3,33	0,27	50,4	0,08	2,10

^a Obtidos com testes de osmose inversa, ^b obtidos com testes de osmose direta.

Comparando-se os suportes antes e após a polimerização interfacial, observa-se comportamentos semelhantes. Em ambos os casos houve um aumento da rejeição de NaCl e diminuição dos coeficientes A, B e Js. Tais resultados eram esperados, tendo em vista que a polimerização interfacial cria uma camada seletiva sobre o suporte, gerando uma maior resistência ao transporte, o que irá tornar a membrana mais seletiva, porém com menor permeabilidade hidráulica. Porém, os valores de B se mostram elevados devido ao fato de não se ter conseguido a rejeição ideal para a osmose inversa, que é acima de 90%.

Quanto ao fluxo de água (Jp) nos testes de osmose direta, observou-se comportamentos opostos entre os diferentes suportes. Observou-se um aumento do Jp após a polimerização para a membrana com suporte de PS e uma diminuição para a membrana com suporte de AC. Sabe-se que, na osmose direta, quanto maior a rejeição da membrana, maior é mantida a pressão osmótica do sistema e, assim, maior a força motriz do processo. Portanto, membranas com maiores rejeições apresentariam maior fluxo de água. Porém, o acréscimo da pele causa a resistência ao transporte não apenas ao sal, mas

também à água. Visto isso, pode-se dizer que na membrana PS/PA o efeito de aumento da força motriz foi superior ao efeito de resistência ao transporte de água, o que não ocorreu na membrana AC/PA, porém, mesmo assim, a membrana AC/PA ainda apresentou desempenho superior à PS/PA.

Comparando-se o desempenho entre os diferentes suportes através da razão J_s/J_p , também se observa que o suporte de AC apresenta resultados melhores do que a PS. O parâmetro S indica que a membrana AC/PA apresenta menor tendência à PCI do que a PS/PA. O valor deste parâmetro para os suportes porosos sem serem polimerizados apresenta-se menor por estes apresentarem menor resistência à transferência de massa antes da polimerização do que após.

Estes resultados ajudaram a definir o suporte de AC como promissor e escolhê-lo para aprofundar os estudos nesta tese. Porém, a metodologia de síntese da pele não se mostrou eficiente e foi substituída pela descrita no Capítulo V, baseada em trabalhos da literatura.