

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

Gustavo Feliciano de Jesus Barcelos

**INVESTIGAÇÃO TEÓRICA DAS CONDIÇÕES DE SÍNTESE POR INVERSÃO DE
FASE DE SUPORTES ESPONJOSOS DE POLIMETILMETACRILATO PARA
MEMBRANAS DE GRAFENO APLICÁVEIS À DESSALINIZAÇÃO**

Belo Horizonte
2021

Gustavo Feliciano de Jesus Barcelos

Investigação teórica das condições de síntese por inversão de fase de suportes esponjosos de polimetilmetacrilato para membranas de grafeno aplicáveis à dessalinização

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientadora: Profa. Dra. Kátia Cecília de Souza Figueiredo

Coorientador: Prof. Dr. André Santarosa Ferlauto

Belo Horizonte
2021

B242i

Barcelos, Gustavo Feliciano de Jesus.

Investigação teórica das condições de síntese por inversão de fase de suportes esponjosos de polimetilmetacrilato para membranas de grafeno aplicáveis à dessalinização [recurso eletrônico] / Gustavo Feliciano de Jesus Barcelos. - 2021.

1 recurso online (108 f. : il., color.) : pdf.

Orientadora: Kátia Cecília de Souza Figueiredo.

Coorientador: André Santarosa Ferlauto.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.

Apêndices: f. 95-108.

Bibliografia: f. 89-94.

Exigências do sistema: Adobe Acrobat Reader.

1. Engenharia química - Teses. 2. Grafeno - Teses.
3. Dessalinização da água - Teses. 4. Membranas (Tecnologia) - Teses.
5. Solubilidade - Teses. I. Figueiredo, Kátia Cecília de Souza.
II. Ferlauto, André Santarosa. III. Universidade Federal de Minas Gerais.
Escola de Engenharia. IV. Título.

CDU: 66.0(043)



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

FOLHA DE APROVAÇÃO

"INVESTIGAÇÃO TEÓRICA DAS CONDIÇÕES DE SÍNTESE POR INVERSÃO DE FASE DE SUPORTES ESPONJOSOS DE POLIMETILMETACRILATO PARA MEMBRANAS DE GRAFENO APLICÁVEIS À DESSALINIZAÇÃO"

Gustavo Feliciano de Jesus Barcelos

Dissertação submetida à Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, como parte dos requisitos à obtenção do título de **MESTRE EM ENGENHARIA QUÍMICA**.

284ª DISSERTAÇÃO APROVADA EM 14 DE JULHO DE 2021 POR:



Documento assinado eletronicamente por **Katia Cecilia de Souza Figueiredo, Professora do Magistério Superior**, em 21/07/2021, às 07:59, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Luzia Sergina de França Neta, Usuário Externo**, em 21/07/2021, às 10:22, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Gustavo Matheus de Almeida, Professor do Magistério Superior**, em 21/07/2021, às 11:05, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Andre Santarosa Ferlauto, Usuário Externo**, em 21/07/2021, às 15:36, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.ufmg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **0848457** e o código CRC **B70269E8**.

Ao Edivar, à Simone e à Paula, por serem presentes. Meus presentes. Meu presente.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus.

Em um trabalho sobre suportes não poderia deixar de agradecer aos meus. Agradeço ao Edivar (pai), à Simone (mãe) e à Paula (amor) por me suportarem, em vários dos significados possíveis da palavra.

Agradeço à Professora Doutora Kátia Cecília de Souza Figueiredo pela orientação e por ter se portado de modo exemplar frente aos desafios impostos pela pandemia de COVID-19.

Agradeço ao Professor Doutor André Santarosa Ferlauto pela coorientação.

Agradeço à Professora Doutora Luzia Sergina de França Neta e ao Professor Doutor Gustavo Matheus de Almeida pelas avaliações e sugestões.

Agradeço à Professora Doutora Sônia Denise Ferreira Rocha e ao Doutor Thiago Henrique Rodrigues da Cunha pelas avaliações e sugestões.

Agradeço ao Centro de Tecnologia em Nanomateriais e Grafeno (CTNano), à Fundação Christiano Ottoni (FCO) e à Petróleo Brasileiro S.A. (Petrobras) pela bolsa de estudos.

“Não pense que a cabeça aguenta se você parar.”
(Marcelo Ramos Motta, Paulo Coelho, Raul Seixas – Tente outra vez)

RESUMO

A osmose inversa, o principal e mais eficiente método de dessalinização disponível atualmente, é um processo que demanda bombas intensivas em gasto energético. A diminuição do consumo de energia dessa técnica requer o desenvolvimento de membranas mais eficientes, como as membranas de grafeno, que caso atinjam seu melhor desempenho, serão capazes de promover economia de energia de até 15 %. O grafeno utilizado para confecção dessas membranas é produzido por deposição química de vapor sobre um substrato de cobre e, posteriormente, é transferido para um suporte polimérico. Para que as membranas de grafeno cheguem ao mercado, o aprimoramento dos métodos de transferência e das características desses suportes poliméricos são exemplos de melhorias ainda necessárias. Visando contribuir para o desenvolvimento dos suportes poliméricos, o objetivo deste trabalho foi estudar a inversão de fase do polimetilmetacrilato e determinar as melhores condições de síntese de suportes esponjosos para membranas de grafeno a partir desse polímero. Foram pesquisados na literatura os trabalhos que relataram a obtenção de membranas poliméricas com estrutura esponjosa ou em forma de dedo (macroporosa) a partir da inversão de fase do polimetilmetacrilato puro. Para cada uma das condições de síntese apresentadas nesses trabalhos foi calculado o valor de Φ , índice preditor da estrutura de membranas obtidas por inversão de fase a partir dos parâmetros de solubilidade do polímero, do solvente e do não-solvente. Além disso, foi calculado o valor de Φ' , índice proposto nesta dissertação para a predição da estrutura de membranas obtidas por inversão de fase em sistemas com surfactante. Os valores de Φ e Φ' foram analisados utilizando ferramentas estatísticas como intervalos de confiança e testes de hipótese. Os resultados encontrados indicam que a inversão de fase do polimetilmetacrilato para obtenção de estruturas esponjosas deve ser realizada em sistemas cujo valor de Φ seja menor que 0,22 ou o valor de Φ' seja maior que 0,55. Foi possível concluir a partir dos resultados encontrados que tanto o índice Φ quanto o índice Φ' conseguem diferenciar em algum nível sistemas de inversão de fase do polimetilmetacrilato que geram estruturas esponjosas daqueles que geram estruturas em forma de dedo.

Palavras-chave: Membrana de grafeno. Suporte de polimetilmetacrilato. Inversão de fase. Parâmetro de solubilidade.

ABSTRACT

Reverse osmosis, the main and most efficient desalination method available today, is a process that requires energy-intensive pumps. The reduction in energy consumption of this process involves the development of more efficient membranes, such as graphene membranes. If they achieve their best performance, they will be able to promote energy savings of up to 15 %. The graphene used to make these membranes is produced by chemical vapor deposition on a copper substrate and, later, transferred to a polymeric support. For graphene membranes to reach the market, the improvement of transfer methods and the characteristics of these polymeric supports are examples of advances still needed. Aiming to contribute to the development of polymeric supports, the objective of this work was to study the phase inversion of poly(methyl methacrylate) and determine the best conditions for the synthesis of spongy supports for graphene membranes from this polymer. Papers that reported obtaining polymeric membranes with a sponge-like or finger-like (macroporous) structure from the phase inversion of pure poly(methyl methacrylate) were searched in the literature. For each of the synthesis conditions presented in these works, the value of Φ was calculated, the predictive index of the membrane structure obtained by phase inversion from the polymer, solvent and non-solvent solubility parameters. In addition, the value of Φ' was calculated, the index proposed in this dissertation to predict the structure of membranes obtained by phase inversion in systems with surfactant. The values of Φ and Φ' were analyzed using statistical tools such as confidence intervals and hypothesis tests. The results found indicate that the phase inversion of poly(methyl methacrylate) to obtain sponge-like structures must be carried out in systems whose Φ value is less than 0.22 or the Φ' value is greater than 0.55. It was possible to conclude from the results found that both the Φ index and the Φ' index can differentiate at some level poly(methyl methacrylate) phase inversion systems that generate sponge-like structures from those that generate finger-like structures.

Keywords: Graphene membrane. Poly(methyl methacrylate) support. Phase inversion. Solubility parameters.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1** - Desenho conceitual de uma planta de dessalinização por osmose inversa mostrando os vários estágios. A espessura das setas para o consumo de energia representa a quantidade relativa de energia consumida em cada etapa. Fonte: Adaptada de Elimelech e Phillip (2011).....25
- Figura 2** - Processos de osmose e osmose inversa através de membrana porosa. Fonte: Adaptada de Shannon *et al.* (2013).....26
- Figura 3** - Esquema de um sistema de dessalinização por osmose inversa. O volume de alimentação pressurizado é inserido em um módulo de membrana semipermeável, onde é separado em um permeado de água com baixa concentração total de sais, e um concentrado de água com alta concentração total de sais. A energia é colocada no sistema através de uma bomba de alta pressão. Fonte: Adaptada de Elimelech e Phillip (2011).....27
- Figura 4** - Distribuição de produção de permeado em módulo de membrana típico. Fonte: Adaptada de Voutchkov (2018).....29
- Figura 5** - Configuração híbrida de módulo de membranas. Fonte: Adaptada de Voutchkov (2018).....30
- Figura 6** - Desvantagens das membranas de filme fino de poliamida sobre suporte de polissulfona. **(A)** Estrutura da poliamida destacando na caixa tracejada a ligação amida, suscetível ao ataque de cloro e outros agentes oxidantes. **(B)** Micrografia eletrônica de transmissão da seção transversal da membrana mostrando a camada extremamente fina de poliamida no topo do suporte poroso de polissulfona. As regiões escuras acima da camada de poliamida são nanopartículas de ouro usadas para melhorar o contraste das imagens. Ampliação: Micrografia eletrônica de varredura da superfície superior de poliamida indicando a alta rugosidade, estrutura áspera de cristas e vales, que favorece a incrustação. Fonte: Adaptada de Elimelech e Phillip (2011) e Pacheco *et al.* (2010).....32
- Figura 7** - Representação de um elemento de membranas com arranjo em espiral. Fonte: Adaptada de Mendes (2011).....34
- Figura 8** - Representação de um módulo de membranas de fibra oca. Fonte: Adaptada de Chourou *et al.* (2017).....35

Figura 9 - Grafeno e membrana de grafeno. (A) Estrutura do grafeno; (B) Vista lateral de estudo computacional das membranas de grafeno. Fonte: Adaptada de Camargos, Semmer e Silva (2017), bem como Cohen-Tanugi e Grossman (2012).....	36
Figura 10 - Desenho esquemático da transferência de grafeno para substrato polimérico. (A) Remoção de resíduos de grafeno da face oposta a que deveria ter acontecido o crescimento, usando decapante, normalmente persulfato de amônio. (B) Fixação do grafeno ao suporte pressionando ambos no interior de duas lâminas de vidro usando um bastão. (C) Grafeno preso ao cobre e ao substrato alvo. (D) Remoção de cobre usando decapante, normalmente persulfato de amônio. (E) Dupla lavagem com água deionizada. (F) Grafeno e suporte polimérico unidos. Fonte: Adaptada de Kafiah <i>et al.</i> (2016).....	38
Figura 11 - Transferência de grafeno por inversão de fase. Fonte: Adaptada de Li <i>et al.</i> (2018).....	39
Figura 12 - Esquema de síntese de membrana de grafeno. (A) Grafeno na folha de cobre é transferido para suporte polimérico por estampagem. (B) Decapagem do cobre finaliza a etapa de transferência. (C) Selagem de grandes defeitos por polimerização interfacial do nylon-6,6. (D) Introdução de poros artificiais usando plasma de oxigênio. Fonte: Adaptada de Kidambi <i>et al.</i> (2017).....	39
Figura 13 - Membranas de grafeno sobre suporte de polissulfona formadas por inversão de fase. Não-solvente: etanol (A), (B), (C) e (D) ou água (E), (F), (G) e (H). Ângulo de contato entre o grafeno e o não-solvente: (A) e (E). Microscopia eletrônica de varredura da estrutura porosa da polissulfona na interface com o grafeno (B) e (F) e na superfície livre (D) e (H). Seção transversal da membrana (C) e (G). Fonte: Adaptada de Li <i>et al.</i> (2018).....	43
Figura 14 - Estrutura do polimetilmetacrilato. Fonte: Adaptada de Ali, Karim e Buang (2015).....	46
Figura 15 - Microscopia eletrônica de varredura de grafeno sobre cobre após 5 segundos de exposição ao cloreto férrico. Os cristais de cloreto cuproso tendem a permanecer na superfície do grafeno e rasgá-lo. Fonte: Adaptada de O'Hern <i>et al.</i> (2012).....	46
Figura 16 - Mecanismo de formação do suporte por inversão de fase. Fonte: Adaptada de Cheng <i>et al.</i> (1996).....	48

Figura 17 - Diagramas ternários. (A) Polímero genérico/solvente/não-solvente, (B) PMMA/acetato de etila/n-hexano a 25 °C, (C) PMMA/tetraidrofurano/água a 25 °C, (D) PMMA/cicloexanol/água a 70 °C. Fonte: Adaptada de Cheng *et al.* (1996), Matsuyama *et al.* (2002) e Schuhmacher, Soldi e Pires (2001).....48

Figura 18 - Suportes formados por inversão de fase do PMMA utilizando acetona como solvente. (A) a (F) - Microscopias eletrônicas de varredura da seção transversal de suportes obtidos de sistemas com diferentes concentrações de PMMA em acetona. Não-solvente: n-hexano, concentração (% v/v) de PMMA: (A) - 14; (B) - 21; (C) - 29,4. Não-solvente: água, concentração (% v/v) de PMMA: (D) - 14; (E) - 21; (F) - 29,4. Ampliações: 1500 vezes. (G) - Diagrama ternário do sistema PMMA/acetona/não-solvente. Não-solventes: água (○) e n-hexano (□). Fonte: Adaptada de Cheng *et al.* (1996).....50

Figura 19 - Suportes formados por inversão de fase do PMMA utilizando 1,4-dioxano como solvente. Morfologia da seção transversal das membranas de PMMA preparadas por imersão do filme de PMMA/1,4-dioxano em: (A) e (B) - banho de n-propanol por 30 minutos; (C) - banho de n-propanol por 24 h; (D) e (E) - banho de metanol por 30 minutos. Secagem por: (A) e (D) - liofilização (estratégia utilizada para realizar a secagem sem alterar a estrutura polimérica); (B), (C) e (E) - secagem ao ar livre. Ampliações: 3000 vezes. (F) - Diagrama ternário do sistema PMMA/1,4-Dioxano/não-solvente a 30 °C. Não solvente: (●) metanol (■) etanol (Δ) n-propanol (○) n-butanol. Fonte: Adaptada de Tsai *et al.* (2009).....51

Figura 20 - Morfologia de suportes de PMMA imersos em banho de n-propanol por: (A) e (F) - 2 s; (B) e (G) - 1 min; (C) e (H) - 1,5 min; (D) e (I) - 2 min; (E) e (J) - 30 min. Seção transversal ampliada 3000 vezes: (A), (B), (C), (D) e (E); Superfície ampliada 10000 vezes: (F), (G), (H), (I) e (J). Fonte: Adaptada de Kuo *et al.* (2008).....52

Figura 21 - Avaliação da influência do tempo de exposição ao não-solvente e da troca de não-solvente durante a inversão de fase na estrutura porosa do polimetilmetacrilato em sistema PMMA/acetona + Tween 80 (18 % v/v)/não-solvente. Não solvente nos 2 segundos iniciais: (A), (B), (C) e (D) - água; (E) e (F) - metanol; (G) e (H) - n-hexano; Não solvente entre 2 segundos e 10 minutos: (A), (F) e (H) - água; (B) e (E) - metanol; (C) e (G) - n-hexano; (D) - exposição à atmosfera. Ampliações: (A), (B) e (D) - 500 vezes; (C), (G) e (H) - 600 vezes, (E) e (F) - 1200 vezes. Fonte: Adaptada de Wang *et al.* (1998).....53

Figura 22 - Efeito da adição de água na estrutura de suportes de polimetilmetacrilato. Concentração de PMMA: (A), (B) e (C) - 15 % v/v; (D), (E), (F) - 20 % v/v. Concentração de água: (A) e (D) - 0 % v/v; (B) e (F) - 11 % v/v; (C) - 13 % v/v; (E) - 8 % v/v. Ampliações: 300 vezes. (G) - Diagrama ternário. (○) - PMMA/metilpirrolidona/água; (x) - composições capazes de suprimir a formação de poros em forma de dedo. (---) composições necessárias à formação de géis termodinamicamente estáveis. Fonte: Adaptada de Lin, Wang e Lai (2002)

.....54

Figura 23 - Efeito da concentração de surfactante (Tween 80) na morfologia do PMMA. Solvente: acetona. Não-solvente: água. Concentração de Tween 80: (A) 0 % v/v; (B) 1,8 % v/v; (C) 8,9 % v/v; (D) 18 % v/v. Fonte: Adaptada de Lin *et al.* (1997).....56

Figura 24 - Efeito do HLB do surfactante (3,6 % v/v) na morfologia do PMMA. Solvente: acetona. (A) - não-solvente: água, surfactante: Span 85; (B) - não-solvente: água, surfactante: Brij 35; (C) - não-solvente: n-hexano, surfactante: Span 85; (D) - não solvente: n-hexano, surfactante: Brij 35. Fonte: Adaptada de Lin *et al.* (1997).....57

Figura 25 - Diagramas ternários PMMA/acetona/água. (A) Efeito da adição de surfactante no diagrama ternário a 25 °C. Concentração de Tween 80: (●) 0 % v/v, (▲) 1,8 % v/v, (■) 8,9 % v/v, (◇) 18 % v/v. (B) Destaque para a inclinação das linhas de amarração. Fonte: Adaptada de Lai *et al.* (1998) e Lin *et al.* (1997).....57

Figura 26 - Superfície ondulada de membrana preparada pela adição de Span 80 (8,9 % v/v). Sistema: PMMA/acetona/n-hexano. Fonte: Adaptada de Lin *et al.* (1997).....57

Figura 27 - Supressão da formação de poros em forma de dedo pela adição de surfactantes na solução polimérica. (A) PMMA/NMP/água; (B) PMMA/NMP + Span 80 (18 % v/v)/água; (C) PMMA/etanoato de butila/n-hexano; (D) PMMA/etanoato de butila + Tween 20 (8,9 %)/n-hexano. Ampliações: (A) 300 vezes; (B) e (C) 500 vezes; (D) 1500 vezes. (E) Diagramas ternários: PMMA/NMP/água (+), PMMA/etanoato de butila /n-hexano (estrela). Fonte: Adaptada de Cheng *et al.* (1996) e Wang *et al.* (1998).....58

Figura 28 - Microscopia eletrônica de varredura de polimetilmetacrilato obtido usando mistura de acetona, tolueno e carvão ativado como solvente: (A) face superior (0 % de carvão ativado); (B) seção transversal (0 % de carvão ativado); (C) face superior (1,1 % de carvão ativado); (D) seção transversal (1,8 % de carvão ativado). Ampliações: (A) 5000 vezes; (B) e

(D)1000 vezes; (C) e (E) 10000 vezes. Fonte: Adaptada de Spahis, Dellali e Mahmoudi (2012).....59

Figura 29 - Teste de normalidade e análise gráfica do índice de Ruaan e colaboradores (1999). Fonte: Autor.....77

Figura 30 - Teste de normalidade e análise gráfica do índice Φ' . Fonte: Autor.....84

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Influência do solvente e não-solvente na estrutura do suporte de polimetilmetacrilato. Fonte: Adaptada de Cheng <i>et al.</i> (1996).....	46
Tabela 2 - Influência de surfactantes na estrutura do suporte de polimetilmetacrilato. Fonte: Adaptada de Lin <i>et al.</i> (1997).....	53
Tabela 3 - Método de Hoy para cálculo dos parâmetros de solubilidade. Significado dos símbolos no texto. Fonte: Adaptada de Krevelen e Nijenhuis (2009).....	67
Tabela 4 - Exemplos de valores de incremento do Método de Hoy. Significado dos símbolos no texto. Fonte: Adaptada de Krevelen e Nijenhuis (2009).....	67
Tabela 5 - Relação entre estrutura porosa das membranas de polimetilmetacrilato e o índice criado por Ruaan e colaboradores (1999). Fonte: Adaptada de Ruaan e colaboradores (1999).....	68
Tabela 6 - Cálculo do parâmetro de solubilidade do PMMA. Fonte: Autor.....	72
Tabela 7 - Componentes dos parâmetros de solubilidade de solventes e suas misturas. Fonte: Autor.....	73
Tabela 8 - Condições para obtenção de membranas de polimetilmetacrilato com estrutura esponjosa sem adição de surfactantes. Fonte: Autor.....	74
Tabela 9 - Condições para obtenção de membranas de polimetilmetacrilato com estrutura em forma de dedo sem adição de surfactantes. Fonte: Autor.....	75
Tabela 10 - Condições para obtenção de membranas de polimetilmetacrilato com estrutura esponjosa com adição de surfactantes. Fonte: Autor.....	82
Tabela 11 - Condições para obtenção de membranas de polimetilmetacrilato com estrutura em forma de dedo com adição de surfactantes. Fonte: Autor.....	82

LISTA DE SIGLAS E ABREVIACOES

CTNano Centro de Tecnologia em Nanomateriais

CVD Chemical Vapour Deposition

HLB Balanço Hidrofílico Lipofílico

NMP N-metilpirrolidona

PMMA Polimetilmetacrilato

UFMG Universidade Federal de Minas Gerais

LISTA DE SÍMBOLOS

D	Diâmetro do poro	nm
e_{coh}	Densidade de energia coesiva	J
E_{coh}	Energia coesiva	$\text{J}\cdot\text{m}^{-3}$
F_p	Componente molar da função de atração molar	$\text{MPa}^{1/2}\cdot\text{mol}^{-1}$
F_t	Função de atração molar	$\text{MPa}^{1/2}\cdot\text{mol}^{-1}$
L	Comprimento do poro	nm
n	Número de unidades repetidas por segmento efetivo de cadeia polimérica	
p	Pressão	Pa
s	Desvio-padrão	
T	Temperatura	K
T_b	Temperatura de ebulição	K
T_{cr}	Temperatura crítica	K
U	Energia interna	J
V	Volume	m^3
X	Elemento amostral	
\bar{X}	Média amostral	
δ	Parâmetro de solubilidade	$\text{Pa}^{1/2}$
δ_D	Parâmetro de solubilidade relacionado às forças de dispersão	$\text{Pa}^{1/2}$
δ_H	Parâmetro de solubilidade relacionado às ligações de hidrogênio	$\text{Pa}^{1/2}$
δ_P	Parâmetro de solubilidade relacionado às forças polares	$\text{Pa}^{1/2}$
ΔG_M	Energia livre de mistura	J
ΔH_M	Entalpia de mistura	J
ΔH_{vap}	Entalpia de vaporização	J

LISTA DE SÍMBOLOS (CONTINUAÇÃO)

ΔS_M	Entropia de mistura	$J.K^{-1}$
Δ_T	Correção de Lydersen para a não-idealidade do solvente	
$\Delta_T^{(P)}$	Correção para a não-idealidade do polímero	
ΔU_{vap}	Energia interna de vaporização	J
μ	Média populacional	
φ	Fração volumétrica	
Φ	Índice adimensional de Ruaan e colaboradores (1999)	
Φ'	Índice adimensional desenvolvido neste trabalho	

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	19
2. OBJETIVOS.....	22
2.1 OBJETIVO GERAL.....	22
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	22
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	23
3.1 DESSALINIZAÇÃO.....	23
3.2 OSMOSE INVERSA.....	24
3.3 MÓDULOS DE MEMBRANAS.....	28
3.4 MEMBRANAS.....	30
3.5 MEMBRANAS DE GRAFENO.....	36
3.6 POLIMETILMETACRILATO.....	46
3.6.1 Polimetilmetacrilato como suporte de grafeno.....	46
3.6.2 Estrutura porosa do polimetilmetacrilato.....	49
3.6.2.1 Mecanismo.....	49
3.6.2.2 Influência do par solvente/não-solvente.....	52
3.6.2.3 Influência do tempo de exposição ao não-solvente.....	55
3.6.2.4 Influência da adição de não-solvente na solução polimérica.....	56
3.6.2.5 Influência da adição de surfactantes.....	58
3.6.2.6 Influência da adição de carvão ativado.....	62
3.6.2.7 Evaporação auxiliada.....	63
3.6.2.8 Aspectos teóricos de coesão e solubilidade.....	64
4. METODOLOGIA.....	69
5. RESULTADOS.....	72
5.1 COEFICIENTES DE SOLUBILIDADE.....	72
5.2 ÍNDICE DE RUAAN E COLABORADORES (1999).....	73
5.2.1 Análise estatística.....	76
5.3 DESENVOLVIMENTO DE UM NOVO ÍNDICE: Φ'	80
5.3.1 Análise estatística.....	83
6. CONCLUSÕES.....	87
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	88
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	89
APÊNDICE A – FUNDAMENTOS DE ESTATÍSTICA.....	95
APÊNDICE B – CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS DETALHADAS.....	99

1. INTRODUÇÃO

A escassez de água doce provavelmente será um dos grandes obstáculos à sobrevivência dos seres humanos em um futuro não muito distante (MEKONNEN; HOEKSTRA, 2016). Em um mundo onde quatro bilhões de pessoas já vivem em condições de carência de água severa pelo menos um mês por ano, é urgente a busca por formas de aumentar a quantidade de água disponível (MEKONNEN; HOEKSTRA, 2016). Existem formas de melhorar os sistemas de abastecimento de água, como as transferências regionais de recursos hídricos, a construção de novas barragens e a modernização dos métodos de captação e distribuição (MILLER; SHEMER; SEMIAT, 2015; SHANNON *et al.*, 2008; VOUTCHKOV, 2018). No entanto, ainda que essas medidas sejam necessárias e devam ser aplicadas, elas são capazes apenas de aprimorar o uso da água doce existente, e não de aumentá-la (MILLER; SHEMER; SEMIAT, 2015; SHANNON *et al.*, 2008; VOUTCHKOV, 2018). Até então, apenas duas tecnologias se mostraram capazes de realizar esse feito e reduzir a dependência do ciclo hidrológico, a reutilização e a dessalinização (MILLER; SHEMER; SEMIAT, 2015; SHANNON *et al.*, 2008; VOUTCHKOV, 2018). Atualmente, o método de dessalinização de ponta, correspondendo a 65 % das instalações, é a osmose inversa, que apesar de requisitar o uso de bombas com alto consumo energético é mais eficiente que a dessalinização térmica (AMY *et al.*, 2017).

O incremento da eficiência energética das plantas de osmose inversa passa pelo desenvolvimento de novas membranas mais adequadas às necessidades desse processo (AMY *et al.*, 2017; LEE; ARNOT; MATTIA, 2011). Aumento da permeabilidade, da rejeição seletiva de compostos específicos, da resistência à oxidação, da hidrofobicidade e da resistência às incrustações sem prejuízos na rejeição salina são algumas das melhorias que precisam ser alcançadas pela próxima geração de membranas (AMY *et al.*, 2017; LEE; ARNOT; MATTIA, 2011). Avanços na ciência dos materiais oferecerão a possibilidade de se obterem membranas que atendam algumas dessas demandas por meio da utilização de zeólitas, nanotubos de carbono ou grafeno (COHEN-TANUGI; GROSSMAN, 2012). O grafeno é uma folha de átomos de carbono com hibridização sp^2 unidos em uma estrutura hexagonal e já foi mostrado computacionalmente que recorrendo à criação de poros artificiais é possível utilizar o material para confecção de membranas com permeabilidades e rejeições salinas três ordens de magnitude acima das atuais membranas comerciais (COHEN-TANUGI; GROSSMAN, 2012). Essas membranas, caso atinjam seu melhor desempenho, serão capazes de promover entre 10

e 15 % de economia de energia, produzindo até 20 vezes mais água doce por unidade de área que as atuais membranas comerciais e reduzindo 75 % do tamanho e do capital investido necessário à construção de usinas (VOUTCHKOV, 2018).

Para que seja possível a síntese das membranas de grafeno, é necessário que seja promovida robustez mecânica suficiente para possibilitar o manuseio do grafeno e sua exposição a altas pressões (LI *et al.*, 2018). Uma possibilidade é utilizar estratégia semelhante àquela da indústria convencional de membranas, onde uma camada de suporte polimérico poroso apoia a camada ativa fina (LI *et al.*, 2018). No melhor método até então desenvolvido para inserção dessa camada, o grafeno produzido por deposição química de vapor sobre uma folha de cobre recebe em sua face livre uma solução do polímero que se deseja utilizar como suporte (LI *et al.*, 2018). A posterior imersão do conjunto cobre/grafeno/solução polimérica em um banho de não-solvente gera precipitação do polímero sobre o grafeno em um processo conhecido como inversão de fase (LI *et al.*, 2018). Se, em seguida, for realizada a corrosão da placa de cobre e todos os procedimentos anteriormente descritos tiverem sido exitosos, obtém-se uma superfície de grafeno suportada pelo polímero de interesse (LI *et al.*, 2018). Essa superfície é precursora da membrana de dessalinização da água do mar por osmose inversa, bastando a criação de poros artificiais na folha de grafeno para transformar uma em outra (LI *et al.*, 2018).

As tentativas de síntese de membranas de grafeno apoiado em suportes poliméricos indicam que a tecnologia ainda está longe de se aproximar de seu potencial previsto computacionalmente (ALI; KARIM; BUANG, 2015; CHEN; LIN; LIU, 2006; LAI *et al.*, 1998; LAI *et al.*, 1999; SUGAYA; SAKAI, 1999; ZULFIKAR *et al.*, 2005). O principal desafio é conseguir produzir monocamadas de grafeno com áreas comparáveis às de membranas comerciais, sendo os resultados até então obtidos limitados a centímetros quadrados (ALI; KARIM; BUANG, 2015; CHEN; LIN; LIU, 2006; LAI *et al.*, 1998; LAI *et al.*, 1999; SUGAYA; SAKAI, 1999; ZULFIKAR *et al.*, 2005). O desenvolvimento de novos métodos de transferência e suportes aprimorados, que minimizem a geração de defeitos, também ainda se faz necessário (ALI; KARIM; BUANG, 2015; CHEN; LIN; LIU, 2006; LAI *et al.*, 1998; LAI *et al.*, 1999; SUGAYA; SAKAI, 1999; ZULFIKAR *et al.*, 2005). Uma possibilidade é a utilização do polimetilmetacrilato como suporte de membranas de grafeno. Esse polímero apresenta características necessárias aos suportes de grafeno, por exemplo, é leve, resistente ao impacto, apresenta estabilidade térmica e química e é amorfo, o que impede

que a formação do suporte seja dificultada por um processo de cristalização (ALI; KARIM; BUANG, 2015; CHEN; LIN; LIU, 2006; LAI *et al.*, 1998; LAI *et al.*, 1999; SUGAYA; SAKAI, 1999; ZULFIKAR *et al.*, 2005).

Na pesquisa mais recente envolvendo membranas de grafeno realizada no Grupo de Transferência de Massas em Membranas do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Minas Gerais, foi desenvolvido um método para obtenção de suportes porosos de polimetilmetacrilato com estruturas esponjosas, ideais para aplicação em membranas de grafeno (VIVAS, 2020). A metodologia se baseia na evaporação auxiliada por etanol de uma solução de polimetilmetacrilato em clorobenzeno e apresenta taxa de sucesso de 40 %, ou seja, em 60 % das vezes em que o método é aplicado a membrana não é formada ou a estrutura gerada é densa ou macroporosa em decorrência de fatores como formato do recipiente, agitação, temperatura e umidade ambientes (VIVAS, 2020). No presente trabalho, foi dada continuidade a essa investigação de modo teórico devido às restrições impostas pela pandemia de COVID-19. Analisaram-se estatisticamente os resultados experimentais relatados por pesquisadores que estudaram a inversão de fase do polimetilmetacrilato e foi determinada qual a melhor condição de síntese de suportes esponjosos a partir desse polímero. Dessa maneira, espera-se que trabalhos experimentais futuros possam utilizar os resultados aqui relatados para obtenção desses suportes com uma porcentagem de êxito maior que 40 % e com uma menor dependência dos fatores externos citados.

Ruaan e colaboradores (1999) já estudaram a inversão de fase do polimetilmetacrilato e criaram um índice, ao qual atribuíram o símbolo Φ , que possibilita a predição da estrutura das membranas obtidas a partir desse polímero. O principal resultado encontrado pelos autores indica que a obtenção de estruturas esponjosas acontece quando o índice Φ é maior que 0,25. Entretanto, desde a realização desse trabalho, a ideia de utilizar um índice de cálculo simples para predição de estrutura de membranas não havia sido novamente explorada. O surgimento das membranas de grafeno e, conseqüentemente, a demanda por suportes com um tipo específico de porosidade trouxeram motivações atuais para o desenvolvimento de novos trabalhos essa linha de pesquisa. O que se buscou nesta dissertação foi dar continuidade a esse campo de pesquisa, testando o índice Φ com um volume maior de dados por meio da utilização de ferramentas estatísticas. Além disso, nesta pesquisa foi proposto pela primeira vez um índice numérico que permite prever a estrutura gerada pela inversão de fase do polimetilmetacrilato em sistemas com surfactantes.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral deste trabalho foi utilizar dados relatados na literatura acerca da inversão de fase do polimetilmetacrilato para determinar as melhores condições de realização dessa técnica, visando a obtenção de suportes com estrutura porosa esponjosa adequada à aplicação em membranas de grafeno.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos deste trabalho foram:

Realizar um levantamento bibliográfico dos trabalhos experimentais em que foi feita a inversão de fase do polimetilmetacrilato.

Avaliar estatisticamente a aplicabilidade do índice Φ calculado a partir dos parâmetros de solubilidade de solventes, não-solventes e do próprio polimetilmetacrilato para prever as estruturas geradas por inversão de fase.

Propor um índice que torne possível a predição das estruturas de polimetilmetacrilato geradas por inversão de fase em sistemas com surfactantes.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 DESSALINIZAÇÃO

A escassez de água doce é um dos problemas mais preocupantes do século XXI, sendo que há, pelo menos, quinhentos milhões de pessoas no mundo vivendo em condições de escassez de água severa e permanente (MEKONNEN; HOEKSTRA, 2016). O crescimento populacional, a industrialização, a contaminação dos recursos hídricos e as mudanças climáticas tendem a aumentar o desafio de produzir água potável em quantidade e qualidade suficientes em um futuro próximo (SUN *et al.*, 2021). A busca de soluções tecnológicas para aumentar o volume de água disponível torna-se mandatória quando são reconhecidos os malefícios consequentes de recursos hídricos inadequados: diminuição das colheitas e renda dos agricultores, paralisação de empresas que dependem de água em seus processos, perda de biodiversidade e dificuldade de navegação em rios com fluxos muito reduzidos, dentre outros (ELIMELECH; PHILLIP, 2011). Algumas medidas de racionalização do consumo de água, como o planejamento inteligente do uso da terra, precisam ser aplicadas como soluções primárias para a escassez (LEE; ARNOT; MATTIA, 2011; SHANNON *et al.*, 2008). Ações mais dispendiosas como a construção de grandes sistemas de dessalinização são recomendadas somente em países que racionalizaram o consumo e esgotaram as possibilidades de sofisticação das operações realizadas nas fontes naturais de água doce (LEE; ARNOT; MATTIA, 2011; SHANNON *et al.*, 2008).

A Resolução nº 357 de 2005 do CONAMA classifica as águas em três categorias: águas doces com salinidade igual ou inferior a 0,05 ‰; águas salobras com salinidade entre 0,05 ‰ e 3 ‰; águas salinas com salinidade igual ou superior a 3 ‰. A dessalinização é o processo de produção de água doce a partir da água salina, ou seja, redução do teor de sais dissolvidos, normalmente em soluções aquosas com concentrações totais de sais em torno de 36 g/L (água do mar), para concentrações abaixo de 0,5 g/L (AMY *et al.*, 2017). Seu principal objetivo, correspondente a 59 % da capacidade instalada, é aproveitar o potencial de suprimento de água doce via processamento das águas dos oceanos (AMY *et al.*, 2017). Além de apresentarem quantidade abundante, equivalente a 97,5 % de toda a água do planeta, essas águas se localizam próximas aos locais de consumo, dado que quase metade da população mundial vive a menos de 100 km de um oceano (KIM *et al.*, 2019; MILLER; SHEMER; SEMIAT, 2015; SHANNON *et al.*, 2008). As demais aplicações da dessalinização incluem o

tratamento de águas salobras (22 %) e de rios (9 %), reutilização de águas residuais (5 %) e aplicações especiais (5 %) (KIM *et al.*, 2019; MILLER; SHEMER; SEMIAT, 2015; SHANNON *et al.*, 2008).

O mercado de dessalinização vem crescendo ao longo dos anos. Em fevereiro de 2020, a capacidade global acumulada das plantas de dessalinização era de 114,9 milhões de m³/dia, comparado a 52,8 milhões de m³/dia em 2008 e 5 milhões de m³/dia em 1980 (EKE *et al.*, 2020). Os métodos de dessalinização mais comumente utilizados são a destilação *flash* de múltiplos estágios, destilação de múltiplos efeitos, osmose inversa, eletrodialise, eletrodialise reversa, congelamento, evaporação solar, osmose direta, destilação por membranas, assim como umidificação e desumidificação (MILLER; SHEMER; SEMIAT, 2015).

3.2 OSMOSE INVERSA

Entre as tecnologias de dessalinização, as primeiras a serem aplicadas em escala industrial foram as baseadas na dessalinização térmica (destilação *flash* de múltiplos estágios e destilação de múltiplos efeitos) utilizadas na construção de usinas nos países áridos do Golfo, algumas encontrando-se ainda em operação (ELIMELECH; PHILLIP, 2011; LEE; ARNOT; MATTIA, 2011). Essas usinas, por se basearem no aquecimento da água do mar e posterior condensação para produzir água doce, consomem grande quantidade de energia térmica e como resultado emitem volumes significativos de gases de efeito estufa, além de sofrerem os efeitos da corrosão (ELIMELECH; PHILLIP, 2011; LEE; ARNOT; MATTIA, 2011). Como consequência desses problemas, atualmente 65 % das instalações se baseiam no método de separação por osmose inversa, apresentado na Figura 1, tecnologia mais eficiente em termos energéticos tanto para a dessalinização de águas salobras e marinhas quanto para a recuperação de águas residuais (AMY *et al.*, 2017). Devido à sua predominância no mercado, esse método é utilizado como linha de base na comparação com qualquer técnica de dessalinização emergente (AMY *et al.*, 2017).

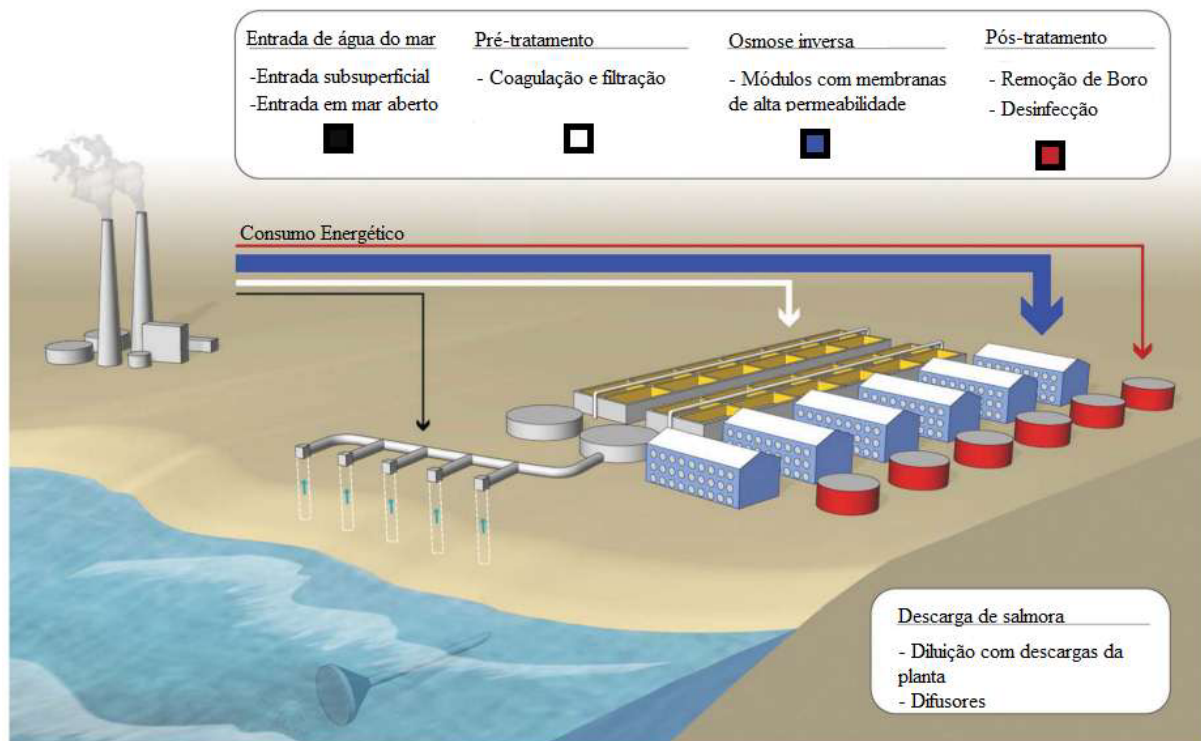


Figura 1 - Desenho conceitual de uma planta de dessalinização por osmose inversa mostrando os vários estágios. A espessura das setas para o consumo de energia representa a quantidade relativa de energia consumida em cada etapa. Fonte: Adaptada de Elimelech e Phillip (2011)

Uma típica usina de dessalinização da água do mar por osmose inversa é composta por uma instalação de captação que garante o fornecimento contínuo de água; uma etapa de pré-tratamento que inclua filtração e coagulação para remoção de partículas e sólidos de grande tamanho evitando incrustações na superfície da membrana; a osmose inversa, principal etapa do processo de separação, acoplada a uma unidade de recuperação da energia dos fluidos pressurizados; o pós-tratamento, que abrange introdução de aditivos, como minerais importantes que foram retirados durante o processo, de modo a tornar a água palatável e não corrosiva, desinfecção e remoção de substâncias indesejadas que conseguem passar através da membrana (boro, por exemplo); e um sistema de descarga do concentrado (ELIMELECH; PHILLIP, 2011; KIM *et al.*, 2019; MILLER ; SHEMER; SEMIAT, 2015).

A compreensão do embasamento do processo de separação por osmose inversa passa pela seguinte observação: se duas soluções, nas mesmas condições, com diferentes concentrações de um mesmo soluto são separadas por uma barreira permeável preferencialmente ao solvente, a tendência natural é que esse solvente passe através da barreira, saindo da solução menos concentrada em direção à mais concentrada até que as concentrações se igualem (CHINARD; ENNS, 1956; SHANNON *et al.*, 2008). Esse fenômeno, conhecido como

osmose ocorre devido à diferença de potencial químico entre as soluções (CHINARD; ENNS, 1956; SHANNON *et al.*, 2008). A pressão osmótica pode ser definida então, como a pressão mínima que deve ser imposta à solução mais concentrada para que o processo osmótico não ocorra (CHINARD; ENNS, 1956; SHANNON *et al.*, 2008). E a osmose inversa consequentemente pode ser determinada como o processo em que uma pressão superior à pressão osmótica é aplicada à solução mais concentrada de forma a inverter o fluxo de solvente, ou seja, fazer com que porções de solvente abandonem a solução mais concentrada em direção à menos concentrada como apresentado na Figura 2 (CHINARD; ENNS, 1956; SHANNON *et al.*, 2008).

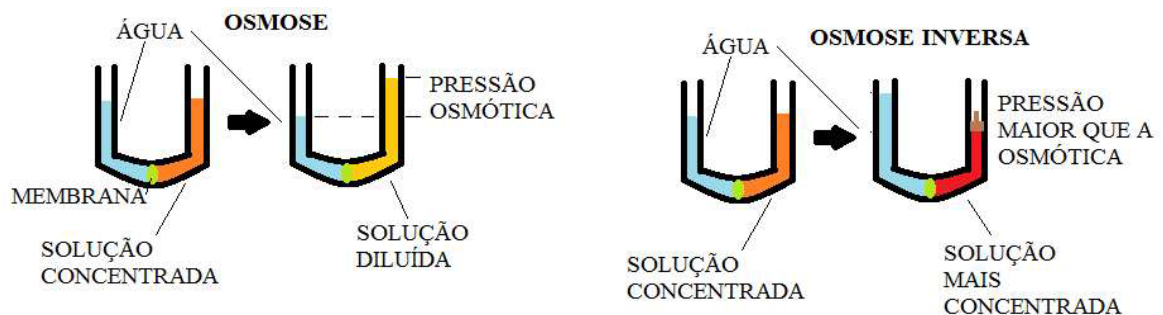


Figura 2 - Processos de osmose e osmose inversa através de membrana porosa. Fonte: Autor

Na planta industrial, quando a pressão osmótica é sobrelevada possibilita-se a permeação seletiva da água através de uma membrana semipermeável, formando uma corrente que recebe o nome de permeado, e restando uma solução salina mais concentrada, denominada concentrado, realizando a separação conforme Figura 3 (ELIMELECH; PHILLIP, 2011; KIM *et al.*, 2019; MILLER; SHEMER; SEMIAT, 2015). A razão entre a vazão de permeado e a vazão de alimentação é denominada recuperação, sendo comumente fixada em 50 % (ELIMELECH; PHILLIP, 2011; KIM *et al.*, 2019; MILLER; SHEMER; SEMIAT, 2015). Para essa recuperação, sabe-se que a pressão osmótica da água do mar aumenta de 28 bar na alimentação para 56 bar no concentrado, fazendo com que seja necessária uma pressão operacional de 61 a 68 bar e demandando uma bomba de alta pressão (AMY *et al.*, 2017). O uso desse equipamento justifica o fato da osmose inversa ser o ponto do processo onde a maior quantidade de energia é consumida, conforme Figura 1, com valores variando entre 70 % e 90 % da energia total da planta (ELIMELECH; PHILLIP, 2011; KIM *et al.*, 2019; MILLER; SHEMER; SEMIAT, 2015).

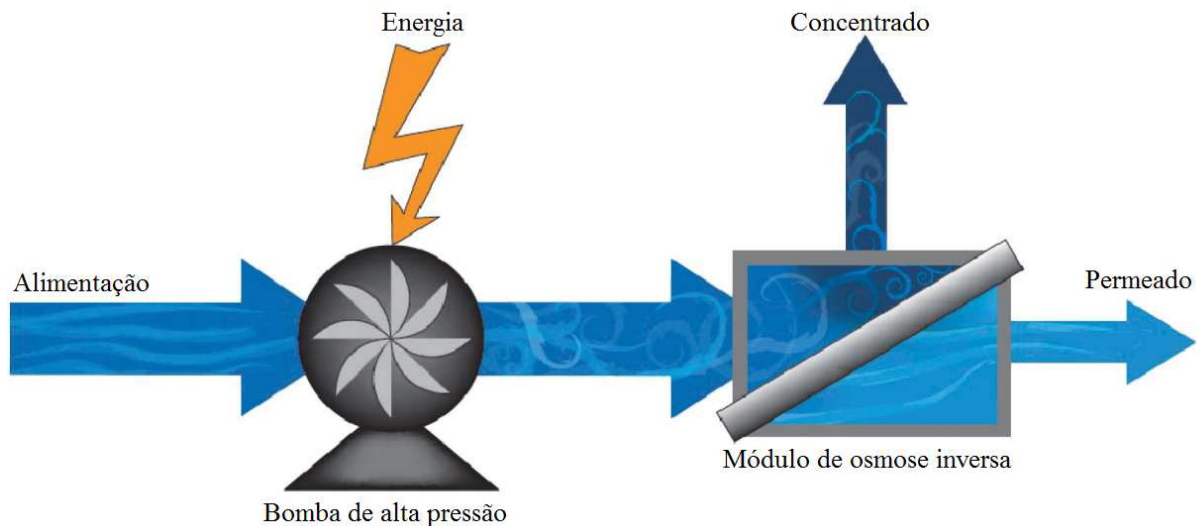


Figura 3 - Esquema de um sistema de dessalinização por osmose inversa. O volume de alimentação pressurizado é inserido em um módulo de membrana semipermeável, onde é separado em um permeado de água com baixa concentração total de sais, e um concentrado de água com alta concentração total de sais. A energia é colocada no sistema através de uma bomba de alta pressão. Fonte: Adaptada de Elimelech e Phillip (2011)

Existem preocupações quanto aos impactos ambientais das grandes usinas de osmose inversa, mas a visão amplamente aceita é que os efeitos não são impeditivos, contanto que medidas apropriadas sejam tomadas desde o momento da implementação (ELIMELECH; PHILLIP, 2011). Podem ser citados alguns exemplos, como operação com baixa velocidade de sucção, uso de grades adequadas, instalação em regiões de baixa produtividade biológica e construção de sistemas difusores de rejeitos eficientes (ELIMELECH; PHILLIP, 2011).

Apesar de os avanços na tecnologia terem resultado em uma redução de 80 % da energia utilizada na produção de água dessalinizada nos últimos 20 anos, o verdadeiro obstáculo para expansão da osmose inversa continua sendo seu alto consumo energético (VOUTCHKOV, 2018). Embora mais eficiente que a dessalinização térmica, a energia ainda é responsável por 30 a 50 % dos custos da água dessalinizada por osmose inversa, em média 1,1 US\$/m³ (VOUTCHKOV, 2018). Por conseguinte, a maior parte das usinas de dessalinização por osmose inversa em grandes áreas urbanas do mundo fornecem apenas uma pequena porção da demanda total de água potável que varia tipicamente entre 5 e 20 % (MILLER; SHEMER; SEMIAT, 2015).

Enquanto o processo completo de destilação *flash* de múltiplos estágios consome em média 15,5 kWh/m³ e a destilação de múltiplos efeitos 7,5 kWh/m³, o valor teórico em um processo reversível de osmose inversa da água do mar com concentração total de sais de 35 g/L é de 1,06 kWh/m³ para recuperação de 50 % (ELIMELECH; PHILLIP, 2011). Para uma planta em

escala real, devido às irreversibilidades, o gasto energético prático somente na etapa de osmose inversa varia entre 2,5 e 4,0 kWh/m³, enquanto as etapas de entrada, pré-tratamento e pós-tratamento somam juntas entre 0,5 kWh/m³ e 1 kWh/m³ (KIM *et al.*, 2019). Para efeito de comparação, o uso de energia para tratamentos convencionais da água doce chega no máximo a 0,4 kWh/m³ (KIM *et al.*, 2019). A análise desses valores indica que a energia necessária para a dessalinização da água do mar, mesmo para a osmose inversa, que é o método de ponta no atual cenário, varia entre oito a treze vezes a da produção de água doce de fontes convencionais, como rios, lagos e aquíferos, continuando a ser atualmente a alternativa com maior gasto energético para a produção de água potável (MILLER; SHEMER; SEMIAT, 2015; VOUTCHKOV, 2018).

Apresentada a importância da redução do consumo de energia nas plantas de osmose inversa, a busca de soluções torna-se mandatória para a evolução da técnica (ELIMELECH; PHILLIP, 2011; VOUTCHKOV, 2018). Alguns pontos-chave do processo precisam ser estudados com cuidado para identificação de melhorias passíveis de serem implementadas, como por exemplo a instalação de dispositivos de recuperação de energia, mudanças de *layout*, uso de bombas maiores e mais eficientes e o aprimoramento dos módulos de membranas (ELIMELECH; PHILLIP, 2011; VOUTCHKOV, 2018). Espera-se que avanços tecnológicos em todo o processo reduzam o custo da água dessalinizada em até 60 % nos próximos 20 anos (ELIMELECH; PHILLIP, 2011; VOUTCHKOV, 2018).

3.3 MÓDULOS DE MEMBRANAS

A partir do conhecimento do processo de dessalinização da água do mar por osmose inversa, emerge o questionamento acerca da possibilidade de desenvolvimento de módulos de membranas mais eficientes em termos energéticos, mantendo ou superando a confiabilidade e o baixo impacto ambiental daqueles disponíveis no mercado (ELIMELECH; PHILLIP, 2011; KIM *et al.*, 2019; SHANNON *et al.*, 2008; VOUTCHKOV, 2018). Até o presente momento, surgiram duas categorias principais de mudanças que permitiriam alcançar parcialmente as melhorias necessárias: mudança na configuração do módulo da membrana, passando a utilizar-se uma configuração híbrida, ou construção de elementos de membrana de alta produtividade e baixo consumo de energia (ELIMELECH; PHILLIP, 2011; KIM *et al.*, 2019; SHANNON *et al.*, 2008; VOUTCHKOV, 2018).

Os módulos tradicionais de membranas são compostos por, em média, sete membranas idênticas em série, conforme Figura 4 (VOUTCHKOV, 2018). Nessa configuração, como o elemento frontal é exposto a todo o fluxo e pressão de alimentação do módulo, ele produz 25 % do fluxo total de permeado e usa mais de 25 % da energia disponível para dessalinização, enquanto o último produz apenas 6 a 8 % do permeado (VOUTCHKOV, 2018). Sabe-se que o declínio do fluxo de permeado ao longo do comprimento do módulo se deve ao aumento da pressão osmótica do fluido quando se passa de uma porção para a subsequente (VOUTCHKOV, 2018).

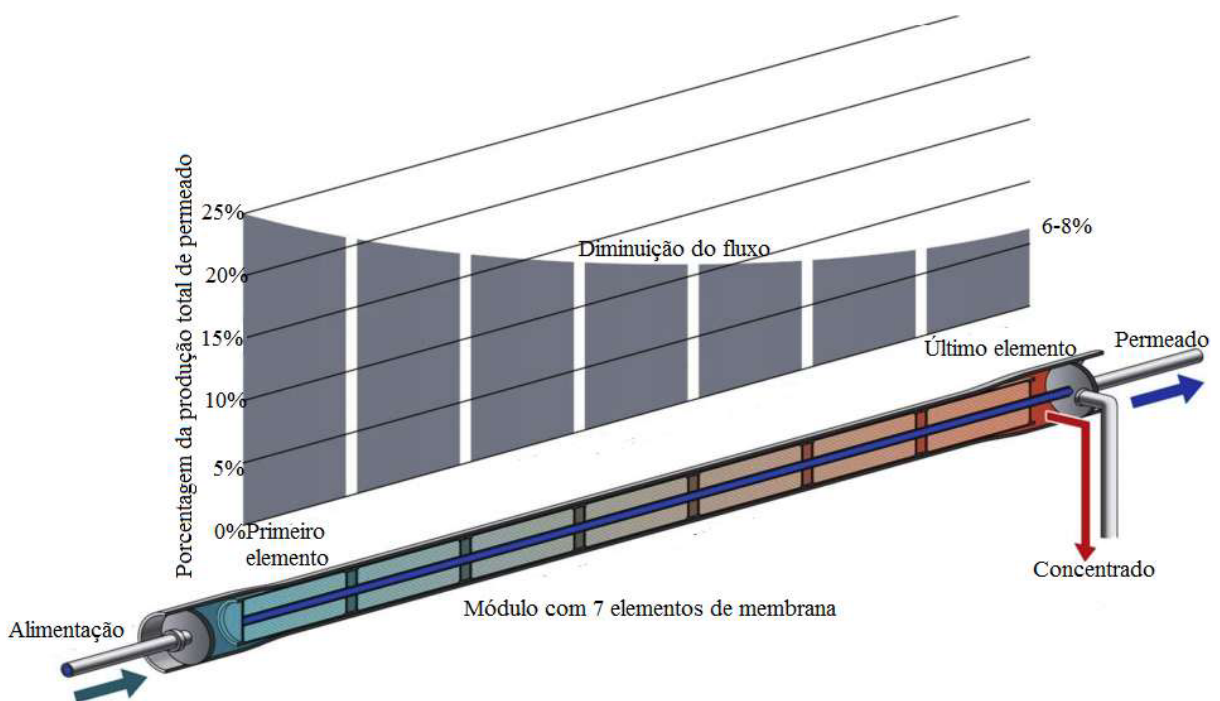


Figura 4 - Distribuição de produção de permeado em módulo de membrana típico. Fonte: Adaptada de Voutchkov (2018)

Como uma grande quantidade de energia é gasta no início do módulo de dessalinização, os seis elementos restantes são trabalhados de forma ineficiente, o que aumenta a demanda energética do sistema (VOUTCHKOV, 2018). Além disso, os dois primeiros recebem e retêm a maior quantidade de partículas e sujeiras orgânicas sendo mais afetados pelos biofilmes enquanto os dois últimos sofrem com a maior salinidade do concentrado e fluxos reduzidos, culminando na maior probabilidade de formação de incrustações minerais na superfície (VOUTCHKOV, 2018).

Em um projeto da Dow Filmetec (um dos quatro grandes fornecedores de módulos de membranas de osmose inversa no mundo), já implementado em algumas plantas, é utilizada

uma configuração híbrida de sete elementos e distribuição de fluxo uniforme, onde cada membrana produz em torno de 14 % do fluxo total de permeado do módulo e consegue-se uma maior eficiência energética (LEE; ARNOT; MATTIA, 2011; VOUTCHKOV, 2018). Essa configuração é alcançada combinando três modelos de membranas com permeabilidades e rejeições diferentes dentro do mesmo módulo, respeitando um limite mínimo para a rejeição de modo que seja garantida a qualidade do permeado, conforme Figura 5 (LEE; ARNOT; MATTIA, 2011; VOUTCHKOV, 2018). Arranjos como esse geram entre 5 e 15 % de economia de energia e reduzem as taxas de incrustação em todos os elementos da membrana (LEE; ARNOT; MATTIA, 2011; VOUTCHKOV, 2018).

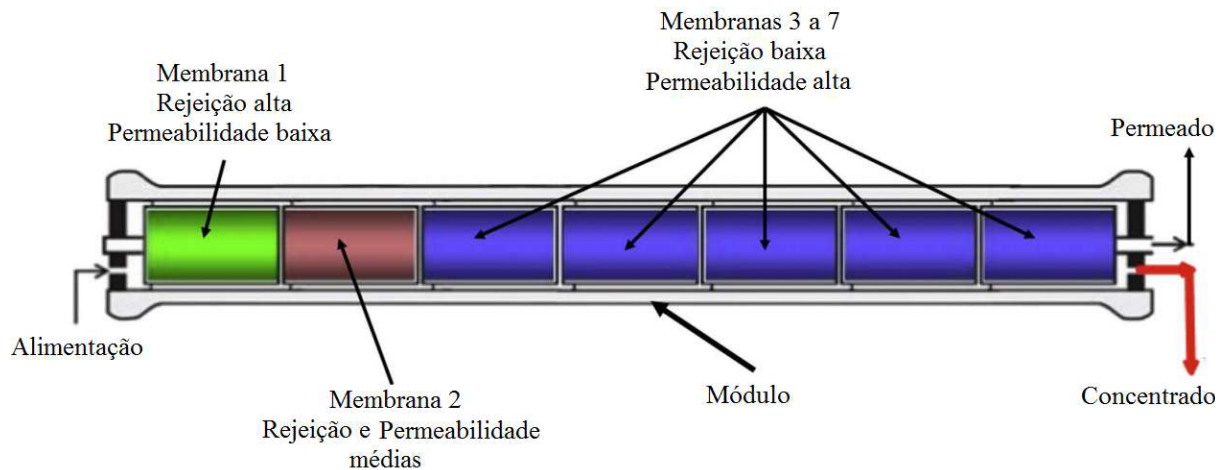


Figura 5 - Configuração híbrida de módulo de membranas. Fonte: Adaptada de Voutchkov (2018)

3.4 MEMBRANAS

Pode-se dizer que a membrana é um objeto, delimitado por duas superfícies, que separa fases com propriedades físico-químicas distintas daquelas da membrana e entre si, de maneira que o transporte de energia e matéria é controlado pela membrana (LONSDALE, 1989). Membranas semipermeáveis compostas unicamente por materiais poliméricos e capazes de produzir água doce a partir da água do mar estão no centro do processo de dessalinização por osmose inversa desde a operação da primeira planta (ELIMELECH; PHILLIP, 2011; LEE; ARNOT; MATTIA, 2011). As membranas atuais, fornecidas pelos principais fabricantes, são baseadas em uma descoberta da década de 1980, a polimerização interfacial de aminas aromáticas monoméricas gerando película fina de poliamida (ELIMELECH; PHILLIP, 2011; LEE; ARNOT; MATTIA, 2011).

Membranas poliméricas de película fina consistem em uma matriz de filme semipermeável denso estruturado aleatoriamente de poliamida (espessura de 0,25 μm), que é colocada sobre uma camada intermediária microporosa de polissulfona (espessura de 50 μm , poros com 0,0325 μm de diâmetro médio), apoiada em uma tela de suporte de poliéster (espessura de 125 μm) (ELIMELECH; PHILLIP, 2011). Nessas membranas, a baixa espessura de suas matrizes proporciona boa permeabilidade à água, $3,5 \cdot 10^{-12} \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ Pa}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (ELIMELECH; PHILLIP, 2011). A tela de suporte permite que a barreira resista à compressão quando exposta às altas pressões e a estrutura porosa do estrato intermediário garante que a fina camada de poliamida não se desprenderá durante o uso (LARSON; CADOTTE; PETERSEN, 1981). As membranas de poliamida/polissulfona/poliéster apresentam ainda boa estabilidade química, suportando variações de pH na faixa de 3 a 11 e temperaturas em torno de 50 °C, condições utilizadas em alguns procedimentos de limpeza (LARSON; CADOTTE; PETERSEN, 1981). Atualmente módulos de membranas típicos de 8” combinando produtividade de 55 m^3/dia de água doce e rejeição salina de 99,8 % estão disponíveis comercialmente, comparadas a produtividades de 34 e 22 m^3/dia e rejeições de 99,7 e 99,6 % em 2004 e 1990 respectivamente (LEE; ARNOT; MATTIA, 2011; VOUTCHKOV, 2018).

Apesar de terem dominado o mercado, essas membranas apresentam alguns problemas. Como exemplo, ainda não foi possível produzi-las com sucesso na forma de fibras ocas. Além disso, sua superfície (ângulo de contato com a água: 60°, rugosidade média quadrática: 200 nm) apresenta tendência a sofrer bioincrustação, ou seja, crescimento de micro-organismos na superfície da membrana que reduz o desempenho do processo (ELIMELECH; PHILLIP, 2011). Esses micro-organismos poderiam ser eliminados pela adição de cloro à alimentação, porém, a poliamida possui uma ligação amida destacada na Figura 6 e anéis aromáticos desprotegidos que são suscetíveis ao ataque do cloro e outros agentes oxidantes (GLATER; HONG; ELIMELECH, 1994; KIM *et al.*, 2019; SHANNON *et al.*, 2008; TANG; KWON; LECKIE, 2009; VOUTCHKOV, 2018). Pode ser citado ainda que, por se tratar de uma película densa, o transporte é relativamente ineficiente, sendo necessária energia substancial para mover as moléculas de água através dessas membranas (GLATER; HONG; ELIMELECH, 1994; KIM *et al.*, 2019; SHANNON *et al.*, 2008; TANG; KWON; LECKIE, 2009; VOUTCHKOV, 2018). Outros problemas incluem a baixa recuperação que resulta na necessidade de se alimentar o sistema com grandes volumes de água, aumentando os custos de sucção, pré-tratamento e produzindo quantidade excessiva de salmoura concentrada e a remoção ineficiente de contaminantes de baixa massa molar, principalmente o boro

(GLATER; HONG; ELIMELECH, 1994; KIM *et al.*, 2019; SHANNON *et al.*, 2008; TANG; KWON; LECKIE, 2009; VOUTCHKOV, 2018).

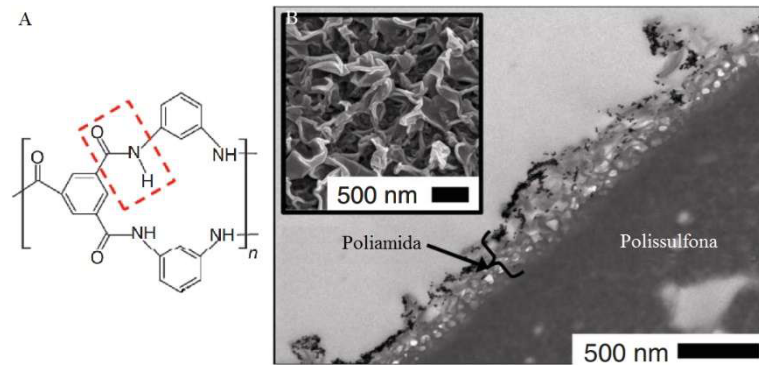


Figura 6 - Desvantagens das membranas de filme fino de poliamida sobre suporte de polissulfona. **(A)** Estrutura da poliamida destacando na caixa tracejada a ligação amida, suscetível ao ataque de cloro e outros agentes oxidantes. **(B)** Micrografia eletrônica de transmissão da seção transversal da membrana mostrando a camada extremamente fina de poliamida no topo do suporte poroso de polissulfona. As regiões escuras acima da camada de poliamida são nanopartículas de ouro usadas para melhorar o contraste das imagens. Ampliação: Micrografia eletrônica de varredura da superfície superior de poliamida indicando a alta rugosidade, estrutura áspera de cristas e vales, que favorece a incrustação. Fonte: Adaptada de Elimelech e Phillip (2011) e Pacheco *et al.* (2010)

Membranas com maior permeabilidade à água e com maiores rejeições de boro (atualmente a melhor membrana, nesse quesito, disponível do mercado apresenta rejeição de boro de apenas 93 %) precisam surgir como alternativa às membranas de poliamida (LEE; ARNOT; MATTIA, 2011). A maior permeabilidade reduziria a pressão de bombeamento necessária e proporcionalmente a demanda energética para gerar fluxos de água razoáveis, respeitando o limite de energia mínimo necessário à superação da pressão osmótica inerente ao concentrado que deixa o processo (AMY *et al.*, 2017; ELIMELECH; PHILLIP, 2011). Analogamente, deslocar as concentrações de boro aos níveis tolerados pelas culturas agrícolas atenuaria as exigências de pós-tratamento o que também levaria ao decréscimo dos custos energéticos e de capital (AMY *et al.*, 2017; ELIMELECH; PHILLIP, 2011).

Embora a produtividade dos módulos tenha aumentado significativamente nos últimos anos, isso se deve mais ao aumento da área de membrana por módulo que a avanços nas membranas propriamente ditas (OKORO *et al.*, 2021). Avanços em propriedades como a permeabilidade das membranas preparadas unicamente a partir de materiais poliméricos têm sido bastante lentos e limitados desde o final da década de 1990 e aparentam estar se aproximando da saturação (HONARPARVAR *et al.*, 2021). Parece necessário abandonar o mecanismo de separação atual, que por se basear somente na difusão da solução na matriz polimérica,

vincula as elevações de permeabilidade às reduções de seletividade (SHAMSABADI *et al.*, 2021).

O surgimento de membranas com baixa tendência a sofrer uma ampla gama de incrustações também se mostra indispensável (ELIMELECH; PHILLIP, 2011; LEE; ARNOT; MATTIA, 2011; SHANNON *et al.*, 2008). Essas características reduziriam as demandas do estágio de pré-tratamento e da limpeza química bem como a pressão excessiva para superar a resistência que surge quando as membranas ficam incrustadas (ELIMELECH; PHILLIP, 2011; LEE; ARNOT; MATTIA, 2011; SHANNON *et al.*, 2008). Consequentemente o consumo de energia e o custo de capital das usinas diminuiriam (ELIMELECH; PHILLIP, 2011; LEE; ARNOT; MATTIA, 2011; SHANNON *et al.*, 2008). Superfícies hidrofílicas e de baixa rugosidade precisam ser sintetizadas de maneira a induzir que durante o uso haja formação de uma fina camada de água em contato com a membrana (ELIMELECH; PHILLIP, 2011; LEE; ARNOT; MATTIA, 2011; SHANNON *et al.*, 2008). Essa camada agiria como uma barreira à adesão e promoveria a desejada resistência a incrustações (ELIMELECH; PHILLIP, 2011; LEE; ARNOT; MATTIA, 2011; SHANNON *et al.*, 2008). Vale ressaltar que a maioria dos polímeros, com estabilidades química e mecânica satisfatórias, utilizados atualmente na fabricação de membranas, são de natureza hidrofóbica (ELIMELECH; PHILLIP, 2011; LEE; ARNOT; MATTIA, 2011; SHANNON *et al.*, 2008).

Materiais com elevada resistência à oxidação, principalmente por cloro, o desinfetante mais econômico, também são fundamentais e devem ser incluídos na próxima geração de membranas (GLATER; HONG; ELIMELECH, 1994). Conforme já dito, os pontos mais sensíveis ao cloro das membranas de sucesso comercial são os grupos amida e os anéis aromáticos (GLATER; HONG; ELIMELECH, 1994). Quando expostos ao cloro, esses grupos em geral sofrem reações que podem causar deformação na cadeia polimérica ou clivagem de ligações causando falha permanente da membrana por redução da rejeição salina (GLATER; HONG; ELIMELECH, 1994). Grupos funcionais associados a pares de elétrons não compartilhados permitem a formação de ligações de hidrogênio com as moléculas de água, sendo importantes para a hidrofílicidade e o transporte facilitado do líquido (GLATER; HONG; ELIMELECH, 1994). Dessa maneira, existem tentativas de preparar membranas com ligações amidas terciárias, grupos funcionais de oxigênio ou enxofre, em substituição ao grupo amida secundário, para melhorar a resistência ao cloro sem aumento da hidrofobicidade (GLATER; HONG; ELIMELECH, 1994). Já estruturas em anel de cinco ou seis átomos de

carbono costumam fornecer características estruturais ótimas necessárias para a formação de vazios com contornos hidrofílicos de tamanho molecular que facilitam a passagem de água (GLATER; HONG; ELIMELECH, 1994). Assim, materiais que possuam anéis aromáticos e ao mesmo tempo sejam inertes ao cloro são fortes candidatos para a composição das membranas do futuro (GLATER; HONG; ELIMELECH, 1994).

Nas membranas de película fina de poliamida, o transporte de água é governado por um mecanismo de difusão da água na matriz densa e altamente reticulada, características necessárias para se obter alta rejeição salina (O'HERN *et al.*, 2012). A premissa básica do conceito de separação por difusão é que as espécies permeadas se dissolvam preferencialmente no material da matriz e se difundam lentamente através dele, como consequência de gradientes de concentração e pressão (O'HERN *et al.*, 2012). Em contraste, no mecanismo de fluxo de poros, o material da membrana idealmente não é um participante ativo em nível molecular, e a separação se baseia na existência de poros com pequenas dimensões que podem ser usados como filtros com base no tamanho, uma vez que pequenas espécies (como a água, diâmetro 0,3 nm) podem passar por eles, enquanto as maiores (como cloreto de sódio, diâmetro médio dos íons hidratados de 0,7 nm) não, conforme Figura 2 (O'HERN *et al.*, 2012). Quando a separação é governada por esse mecanismo, a vazão é função de D^4/L para um poro cilíndrico de diâmetro D e comprimento L , ou seja, aumenta com a diminuição da espessura (O'HERN *et al.*, 2012). É provável portanto, que novas tecnologias de dessalinização possam se basear em membranas nanoporosas finas, que, com canais bem definidos, permitiriam um fluxo mais rápido de água que nas membranas de película fina, mantendo a rejeição salina (O'HERN *et al.*, 2015; PAUL, 2004; SHANNON *et al.*, 2008; TANG; KWON; LECKIE, 2009; VOUTCHKOV, 2018).

Módulos de membranas com arranjo em espiral foram os que até então se adaptaram melhor às características das membranas de película fina de poliamida (BELFORT, 1988; ELIMELECH; PHILLIP, 2011). Nesse arranjo, a alimentação é inserida na superfície externa de membranas planas enroladas ao redor de um tubo, por onde é retirado o permeado, conforme Figura 7 (BELFORT, 1988; ELIMELECH; PHILLIP, 2011). É natural, no entanto, que desenvolvedores de novas tecnologias no campo da dessalinização por osmose inversa busquem por materiais que possam ser conformados em arranjos mais eficazes (BELFORT, 1988; ELIMELECH; PHILLIP, 2011).

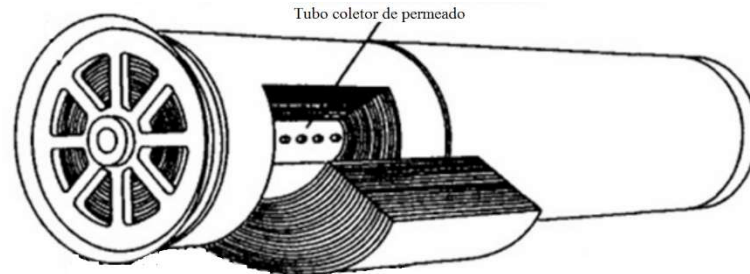


Figura 7 - Representação de um elemento de membranas com arranjo em espiral. Fonte: Adaptada de Mendes (2011)

Um exemplo seria o arranjo de fibras ocas, onde a alimentação é injetada no interior de um módulo que contém de centenas a milhões de membranas em formato cilíndrico de diâmetro muito pequeno, da ordem de 200 μm , de maneira que o permeado é transportado para fora dos cilindros e o concentrado fica retido em seu interior, conforme Figura 8 (BELFORT, 1988). Essa configuração ofereceria maior densidade de empacotamento (até 16.400 m^2/m^3 comparados a 820 m^2/m^3 para o arranjo espiral), e consequentemente maior superfície ativa, produtividade e eficiência energética, sendo mantido o diâmetro do módulo (BELFORT, 1988). Além disso, já foi demonstrada sua aplicabilidade em usinas de dessalinização em escala real, com as membranas de acetato de celulose, que eram maioria no mercado antes da inserção das membranas de película fina de poliamida, na década de 1980 (ELIMELECH; PHILLIP, 2011).

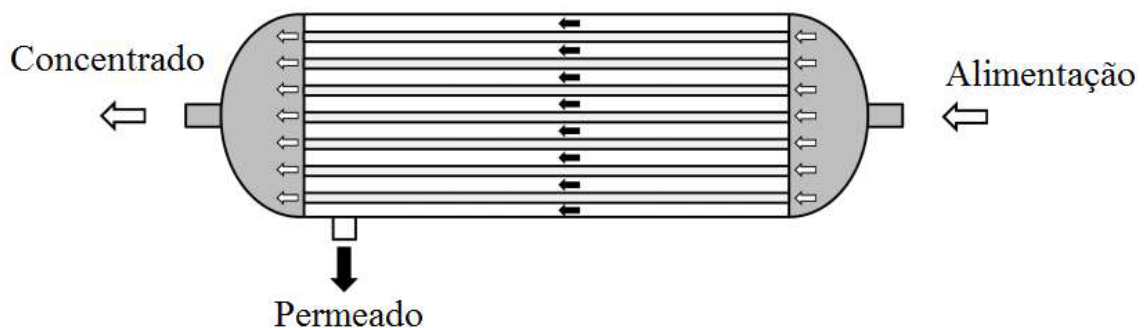


Figura 8 - Representação de um módulo de membranas de fibra oca. Fonte: Adaptada de Chourou *et al.* (2017)

Avanços na ciência dos materiais oferecerão a possibilidade de se obterem membranas para osmose inversa que atendam a algumas dessas demandas (aumento da permeabilidade sem prejuízo na rejeição salina, aumento da rejeição seletiva de compostos específicos, aumento da resistência à oxidação por cloro e outros agentes oxidantes, aumento da hidrofobicidade, adequação ao arranjo de fibras ocas, mecanismo de separação baseado no tamanho de poros, diminuição das taxas de incrustação) (AMY *et al.*, 2017; COHEN-TANUGI; GROSSMAN, 2012; LEE; ARNOT; MATTIA, 2011). Essas mudanças serão possíveis através do

desenvolvimento de membranas a partir de aquaporinas, zeólitas, nanotubos de carbono ou grafeno, todas com potencial para provocar melhorias energéticas de até 0,5 kWh/m³ (AMY *et al.*, 2017; COHEN-TANUGI; GROSSMAN, 2012; LEE; ARNOT; MATTIA, 2011). Mais que isso, caso atinjam todo seu potencial, as membranas nanoestruturadas podem produzir, utilizando a mesma área superficial, até 20 vezes mais água fresca que as membranas disponíveis no mercado atualmente e reduzir o tamanho físico e os custos de construção de usinas em duas vezes (VOUTCHKOV, 2018).

3.5 MEMBRANAS DE GRAFENO

O grafeno consiste em uma folha de átomos de carbono com hibridização sp², unidos em uma estrutura hexagonal, conforme Figura 9 (COHEN-TANUGI; GROSSMAN, 2012). Computacionalmente, já foi mostrado que esse material seria capaz de separar efetivamente o cloreto de sódio da água em concentrações de 72 g/L e pressões de 1000 a 2000 bar (valores irrealistas, mas necessários à simulação e extrapoláveis às condições de operação) (COHEN-TANUGI; GROSSMAN, 2012). Para tanto, seria necessário que fosse criada em sua estrutura uma porosidade artificial de cerca de 10 % (COHEN-TANUGI; GROSSMAN, 2012). A membrana de grafeno nesse caso teria permeabilidade à água de até 1,2.10⁻⁸ m³m⁻²Pa⁻¹s⁻¹ com rejeição salina até três ordens de magnitude maior que as membranas de película fina (permeabilidade: 3,5.10⁻¹² m³m⁻²Pa⁻¹s⁻¹, rejeição salina: 99,8 %, já apresentadas anteriormente) (COHEN-TANUGI; GROSSMAN, 2012). Os resultados indicam ainda que nem mesmo as moléculas de água são capazes de permear o grafeno livre de defeitos, com poros naturais de 0,34 nm. E ao contrário, se forem criados poros artificiais com diâmetro maior que 0,50 nm, a maioria dos íons de sal é capaz de permear-lo (COHEN-TANUGI; GROSSMAN, 2012).

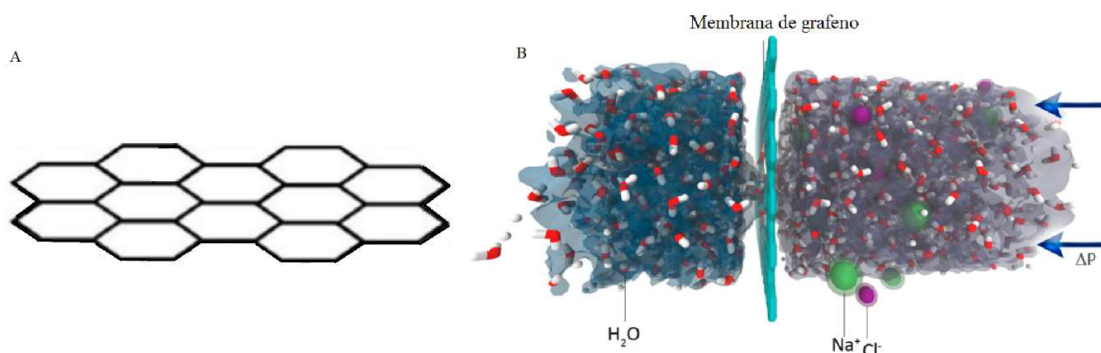


Figura 9 - Grafeno e membrana de grafeno. (A) Estrutura do grafeno; (B) Vista lateral de estudo computacional das membranas de grafeno. Fonte: Adaptada de Camargos, Semmer e Silva (2017), bem como Cohen-Tanugi e Grossman (2012)

Caso o material se concretize como matéria-prima para fabricação de membranas, seu processo de síntese que provavelmente angariará maior sucesso é aquele que produz folhas de grafeno por CVD (Chemical Vapour Deposition) usando metano e hidrogênio, temperaturas próximas a 1000 °C e catálise por substrato de cobre com espessura micrométrica (COHEN-TANUGI; GROSSMAN, 2012; O'HERN *et al.*, 2012). Essa técnica, apesar de previsivelmente gerar grafeno de menor qualidade, permite sua obtenção em áreas da ordem de centímetros, em contraste com as pequenas estruturas obtidas a partir da esfoliação do grafite ($< 1000 \mu\text{m}^2$), técnica não escalável (LI *et al.*, 2009).

São necessários estudos técnicos complementares visando o aumento da área das folhas de grafeno, a eliminação de defeitos cristalinos intrínsecos que inviabilizariam a utilização do grafeno como membrana e das rugas associadas à diferença do coeficiente de expansão térmica entre Cu e grafeno, bem como a simplificação dos procedimentos de síntese (COHEN-TANUGI; GROSSMAN, 2012; LEE; ARNOT; MATTIA, 2011; LI *et al.*, 2009). Solucionados esses problemas, os dois principais desafios passam a ser o alcance de robustez mecânica suficiente para possibilitar o manuseio e a obtenção de distribuição extremamente estreita do tamanho de poro, dado que a rejeição de sal é altamente sensível a esse fator (COHEN-TANUGI; GROSSMAN, 2012; LEE; ARNOT; MATTIA, 2011; LI *et al.*, 2009).

A robustez mecânica pode ser atingida usando estratégia semelhante àquela da indústria convencional de osmose inversa, onde uma camada de suporte polimérico poroso serve para apoiar a camada ativa fina, destacando-se mais uma vantagem do grafeno, o fato de ser o material mais fino até então descoberto, possuindo espessura atômica (0,37 nm) (COHEN-TANUGI; GROSSMAN, 2012; KIDAMBI *et al.*, 2017). A camada de suporte aumentaria ainda a resistência mecânica inerente ao grafeno, sendo indicado por simulações computacionais que esse material apoiado a cada 16 nm pode suportar pressões acima de 5000 bar sem rasgar, o que permitiria inclusive expandir a faixa de condições operacionais atualmente adotada (JUN; TASHI; PARK, 2010).

A inserção do suporte ocorre através do processo de transferência (KAFIAH *et al.*, 2016; O'HERN *et al.*, 2012). Existem relatos de dois métodos de transferência nos trabalhos que buscam a síntese de membranas de grafeno para dessalinização: a estampagem e a inversão de fase (KAFIAH *et al.*, 2016; O'HERN *et al.*, 2012). A transferência por estampagem consiste na aderência do substrato polimérico poroso à face livre do grafeno por meio de um processo

simples de prensagem e posterior decapagem do cobre, conforme Figura 10 (KAFIAH *et al.*, 2016; O’HERN *et al.*, 2012). Quando não realizado de maneira correta, esse processo de transferência introduz rasgos, rachaduras, perda de domínios e rugas no grafeno (KAFIAH *et al.*, 2016; O’HERN *et al.*, 2012). Devido a esses defeitos, normalmente torna-se necessária a selagem para preparar uma membrana eficiente, processo que normalmente é realizado pela polimerização interfacial de nylon-6,6 (KAFIAH *et al.*, 2016; O’HERN *et al.*, 2012).

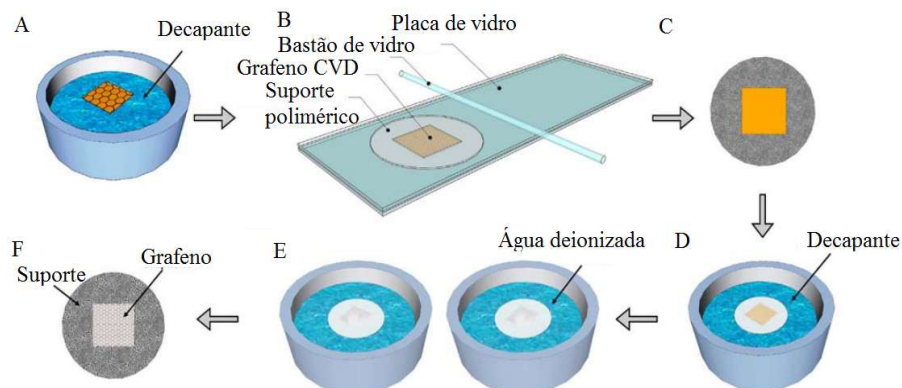


Figura 10 - Desenho esquemático da transferência de grafeno para substrato polimérico. **(A)** Remoção de resíduos de grafeno da face oposta a que deveria ter acontecido o crescimento, usando decapante, normalmente persulfato de amônio. **(B)** Fixação do grafeno ao suporte pressionando ambos no interior de duas lâminas de vidro usando um bastão. **(C)** Grafeno preso ao cobre e ao substrato alvo. **(D)** Remoção de cobre usando decapante, normalmente persulfato de amônio. **(E)** Dupla lavagem com água deionizada. **(F)** Grafeno e suporte polimérico unidos. Fonte: Adaptada de Kafiah *et al.* (2016)

Os cinco principais fatores que influenciam a qualidade da transferência por estampagem são a hidrofobicidade, rugosidade e porosidade do suporte polimérico, a rugosidade do grafeno e o tipo de decapante utilizado para remoção do cobre (KAFIAH *et al.*, 2016; O’HERN *et al.*, 2012; O’HERN *et al.*, 2015). A hidrofobicidade do suporte precisa ser alta o suficiente para impedir que o decapante penetre na interface entre o grafeno e o polímero durante a retirada do cobre, o que poderia provocar a separação dos materiais (KAFIAH *et al.*, 2016; O’HERN *et al.*, 2012; O’HERN *et al.*, 2015). A rugosidade do material polimérico, assim como a do grafeno, tem influência negativa na qualidade do contato entre o grafeno e o material polimérico, e portanto idealmente ambos os materiais devem possuir superfícies lisas, no entanto, deve-se criar mecanismos para garantir que a redução da rugosidade não provocará naturalmente a diminuição de hidrofobicidade (KAFIAH *et al.*, 2016; O’HERN *et al.*, 2012; O’HERN *et al.*, 2015). Os diâmetros dos poros do suporte devem ser pequenos de maneira que impeçam a ruptura de domínios de grafeno não suportados, assim, como já relatado, poros de diâmetros próximos a 16 nm seriam razoáveis, não podendo ser muito pequenos ao ponto de dificultar o transporte de água (diâmetro 0,3 nm) (JUN; TASHI; PARK, 2010). Por fim, o

tipo de decapante deve ser pensado para que a reação gere apenas produtos solúveis, já que o surgimento de cristais ou bolhas na superfície do polímero ou do grafeno tem potencial para separá-los (KAFIAH *et al.*, 2016; O'HERN *et al.*, 2012; O'HERN *et al.*, 2015).

Na transferência por inversão de fase, uma solução líquida do polímero que será usado como suporte é vertida e espalhada sobre a face livre do grafeno (LI *et al.*, 2018). Posteriormente, o conjunto é imerso em um banho de não-solvente que tem a função de remover o solvente da solução polimérica, resultando na solidificação do polímero na interface com o grafeno (LI *et al.*, 2018). Esse método também é finalizado pela decapagem do cobre (LI *et al.*, 2018). Sua vantagem é que a solução polimérica, por estar em fase líquida, consegue seguir a morfologia do grafeno, aumentando sua área superficial e tornando os perfis de rugosidade das superfícies semelhantes após a solidificação (LI *et al.*, 2018). A melhor adesão entre o grafeno e o suporte minimiza os espaços vazios entre os materiais, os rasgos, rachaduras, as perdas de domínio e as denominadas rugas do grafeno, conforme Figura 11 (LI *et al.*, 2018).

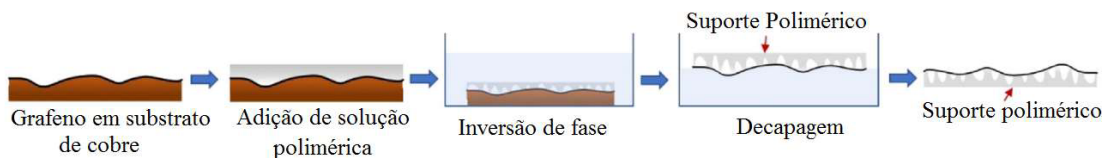


Figura 11 - Transferência de grafeno por inversão de fase. Fonte: Adaptada de Li *et al.* (2018)

Após obtenção de uma superfície totalmente impermeável de grafeno suportado e, se necessário selado, pode-se transformá-la em uma membrana por meio da introdução de nanoporos artificiais na estrutura do grafeno, por exemplo, utilizando feixes de elétrons, de íons de hélio ou íons de gálio assim como plasma de oxigênio, conforme Figura 12 (COHEN-TANUGI; GROSSMAN, 2012; JANG *et al.*, 2017; O'HERN *et al.*, 2012). Já foi mostrado que, como desejado, esses métodos não inserem poros na camada polimérica de suporte, ou mesmo nos materiais poliméricos de selagem, apenas nas folhas de grafeno (COHEN-TANUGI; GROSSMAN, 2012; JANG *et al.*, 2017; O'HERN *et al.*, 2012). Posteriormente a esse processo, ainda é realizada a passivação por grupos funcionais dos átomos de carbono ao redor dos poros, de forma a evitar átomos deficientes de ligações químicas, sendo que essa etapa tem papel importante na determinação das propriedades de transporte em poros muito pequenos (COHEN-TANUGI; GROSSMAN, 2012; JANG *et al.*, 2017; O'HERN *et al.*, 2012). Por exemplo, grupos que interagem intensamente com a água podem impedir o fluxo dessas moléculas, enquanto grupos fortemente carregados podem retardar o transporte dos

solutos devido à repulsão eletrostática (COHEN-TANUGI; GROSSMAN, 2012; JANG *et al.*, 2017; O'HERN *et al.*, 2012).

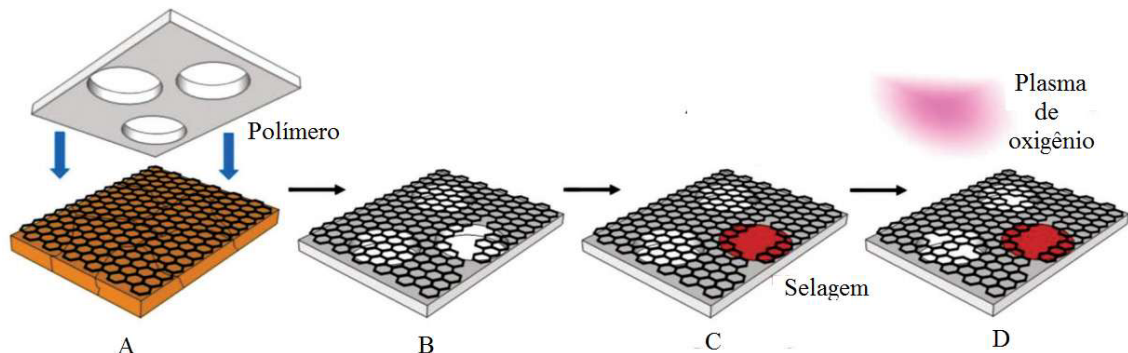


Figura 12 - Esquema de síntese de membrana de grafeno. **(A)** Grafeno na folha de cobre é transferido para suporte polimérico por estampagem. **(B)** Decapagem do cobre finaliza a etapa de transferência. **(C)** Selagem de grandes defeitos por polimerização interfacial do nylon-6,6. **(D)** Introdução de poros artificiais usando plasma de oxigênio. Fonte: Adaptada de Kidambi *et al.* (2017)

Já foi investigado experimentalmente o transporte através de uma camada de grafeno CVD (área: 25 mm², rugosidade média: 185 nm, porosidade decorrente de defeitos intrínsecos oriundos de falhas no processo CVD: 0,012 %, faixa de maior concentração dos diâmetros dos poros: 0 a 15 nm) (O'HERN *et al.*, 2012). O grafeno foi crescido em folha de cobre (espessura: 25 µm, rugosidade média: 500 nm, pureza: 99,8 %) (O'HERN *et al.*, 2012). A folha de grafeno foi transferida por estampagem para um suporte de policarbonato (diâmetro médio de poros: 200 nm, comprimento médio de poros: 10 µm) seguida por decapagem do cobre por persulfato de amônio (concentração: 10 % m/m) (O'HERN *et al.*, 2012). No melhor resultado conseguiu-se recobrir com grafeno até 98 % da área polimérica e obteve-se fluxo de cloreto de potássio 54 % menor que aquele através do suporte sem grafeno (O'HERN *et al.*, 2012). A diminuição de fluxo teórica seria de 90 % se a folha de grafeno não apresentasse defeitos maiores que 50 nm e de 100 % se não apresentasse defeitos (O'HERN *et al.*, 2012).

Em continuação a esse estudo, foram utilizados os mesmos procedimentos e materiais para síntese de novas membranas de grafeno (O'HERN *et al.*, 2015). Nesse novo estudo, além dos defeitos intrínsecos (diâmetros: 1 a 15 nm) são relatados grandes defeitos extrínsecos (diâmetros: 100 a 200 nm), ou seja, oriundos do procedimento de transferência para o suporte polimérico (O'HERN *et al.*, 2015). Os defeitos intrínsecos foram selados com uma película (espessura: 3,5 nm) de háfnia (HfO₂) enquanto os grandes defeitos foram selados com háfnia e nylon-6,6 gerando fluxos de cloreto de potássio 60 % e 92 % menores que aquele através do polímero sem grafeno após as respectivas selagens (O'HERN *et al.*, 2015). Apenas 42 % do

grafeno selado ficou disponível para uso como membrana e maiores reduções nos vazamentos poderiam ocorrer às custas de diminuições adicionais na área ativa do grafeno (O'HERN *et al.*, 2015). Posteriormente foram introduzidos poros (densidade $3,89 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$, diâmetro médio 0,162 nm) no grafeno por bombardeamento de íons de gálio (O'HERN *et al.*, 2015). A membrana assim obtida, apresentou permeabilidade de $3,9 \cdot 10^{-12} \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ Pa}^{-1} \text{ s}^{-1}$, ou seja, mesma ordem de magnitude das atuais membranas comerciais de osmose inversa, além disso apresentou fluxo de sulfato de magnésio (diâmetro médio dos íons hidratados de 0,9 nm) 70 % menor que aquele através do policarbonato sem grafeno (O'HERN *et al.*, 2015). No entanto, o fluxo de cloreto de sódio (diâmetro médio dos íons hidratados de 0,7 nm) para a membrana foi maior que aquele através do suporte sem grafeno, indicando que ocorreu a criação de poros de grandes diâmetros e que as interações no interior dos poros facilitaram o transporte de íons monovalentes (O'HERN *et al.*, 2015).

Em outro trabalho na mesma linha, uma monocamada de grafeno CVD (área: 1 cm^2) cobrindo 95 % da área do substrato de cobre (espessura: 18 μm) em que foi crescida, foi transferida por estampagem para um suporte de policarbonato (diâmetro: 25 mm, diâmetro médio dos poros: 200 nm) previamente tratado com dodecilamina para aumento da hidrofobicidade (JANG *et al.*, 2017). Posteriormente, removeu-se o cobre utilizando-se o decapante persulfato de amônio e os grandes defeitos foram selados por polimerização interfacial do nylon-6,6 (JANG *et al.*, 2017). Foi criada ainda alta densidade de nanoporos (diâmetros: $< 2 \text{ nm}$; porosidade: 10^{13} cm^{-2}) através do bombardeamento de íons gálio seguido de gravação por plasma de oxigênio (JANG *et al.*, 2017). Atingiu-se uma área de poros entre 4 e 5 % da área total da membrana (porcentagem de poros permeáveis à água: 45,24 %) (JANG *et al.*, 2017). O resultado foi uma membrana com permeabilidade de $3,6 \cdot 10^{-11} \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ Pa}^{-1} \text{ s}^{-1}$ e diminuição do fluxo de sulfato de magnésio de 98 % se comparado ao fluxo através do policarbonato (JANG *et al.*, 2017).

Ainda usando policarbonato como suporte (porosidade: 10 %, espessura: 10 μm , diâmetro médio de poros: 200 nm), em outro estudo, foram transferidas por estampagem folhas de grafeno oriundas do processo CVD sobre substrato de cobre (espessura: 18 μm ; pureza: 99,9 %) (KIDAMBI *et al.*, 2017). Em seguida, foi realizada a selagem de defeitos novamente por nylon-6,6 e logo após, foram criados poros artificiais, usando plasma de oxigênio (diâmetros: $< 4 \text{ nm}$, faixa de maior concentração de diâmetros de poro: 0 a 1 nm) para obter membranas de diálise (KIDAMBI *et al.*, 2017). As membranas resultantes apresentaram um aumento de

permeabilidade de até duas ordens de magnitude em comparação com os modelos comerciais de diálise (KIDAMBI *et al.*, 2017).

Há relato de estudo experimental da transferência de grafeno CVD (área: 1 cm²), cultivado sobre folha de cobre (espessura: 25 µm) para membranas comerciais de microfiltração de polipropileno (espessura: 75 µm, diâmetro médio de poros: 100 nm, rugosidade média quadrática: 42,4 nm, ângulo de contato: 115°) e fluoreto de polivinilideno (espessura: 20 µm, diâmetro médio de poros: 20 nm, rugosidade média quadrática: 23,8 nm, ângulo de contato: 90°) (KAFIAH *et al.*, 2016). Após o procedimento de transferência por estampagem, procedeu-se à retirada do cobre utilizando-se solução de persulfato de amônio (concentração: 5 % m/m) (KAFIAH *et al.*, 2016). A membrana de grafeno com suporte de polipropileno obtida bloqueou 57 % do fluxo de cloreto de potássio (concentração: 0,5 mol/L) se comparado ao fluxo através do polímero sozinho, e a selagem de defeitos utilizando nylon-6,6 aumentou esse bloqueio para 84 % (KAFIAH *et al.*, 2016). A folha de grafeno suportada por fluoreto de polivinilideno bloqueou 40 % do fluxo de cloreto de potássio, aumentando para 67 % após selagem com nylon-6,6, novamente comparando com o fluxo através do suporte polimérico isolado (KAFIAH *et al.*, 2016). O melhor desempenho do suporte de polipropileno foi atribuído à sua maior hidrofobicidade (KAFIAH *et al.*, 2016).

Já foi testado o crescimento de grafeno CVD (área: 63 cm²) sobre substrato de cobre seguido de transferência por inversão de fase para suporte de polietersulfona (espessura: 100 µm; porosidade: 35 %) (QIN *et al.*, 2017). A transferência se deu por solubilização do polímero (concentração: 20 % m/m) em N-metilpirrolidona (NMP), distribuição sob a superfície do grafeno e posterior imersão em água (QIN *et al.*, 2017). Obteve-se polietersulfona com 3 camadas: a primeira camada ultrafina ligada ao grafeno (espessura: 500 nm, diâmetro dos poros: 50-500 nm), a segunda camada com poros em forma de dedo (diâmetro médio dos poros: 3 µm, densidade de poros: 4,5.10⁶ cm⁻²) e a terceira camada microporosa (QIN *et al.*, 2017). Em seguida, dissolveu-se o cobre utilizando persulfato de amônio (QIN *et al.*, 2017). O resultado foi uma superfície pouco permeável à água (área dos defeitos: < 0,003 % ou < 1 µm², diâmetro dos defeitos: < 300 nm) (QIN *et al.*, 2017). A selagem foi realizada por filtração de suspensão aquosa de nanopartículas de poliestireno (diâmetro das partículas: 1 nm a 2 µm) (QIN *et al.*, 2017). A estrutura selada suportou 50 bar de pressão sem quebra e, mesmo com essa alta pressão foi impermeável à água (QIN *et al.*, 2017). Visando-se obter uma membrana de nanofiltração, utilizou-se feixe de íons de gálio para criação de poros

artificiais (diâmetro médio dos poros: 1 nm, densidade de poros permeáveis à água: $1,57 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$) (QIN *et al.*, 2017). O resultado foi uma membrana com permeabilidade de $1,4 \cdot 10^{-10} \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ Pa}^{-1} \text{ s}^{-1}$, cinco vezes maior que a das membranas de nanofiltração poliméricas, com alta rejeição de moléculas maiores que 1 nm (QIN *et al.*, 2017). Para espécies com diâmetro hidratado menor que 1 nm, como cloreto de sódio e sulfato de magnésio, observa-se o enriquecimento ao invés da rejeição sendo esse fenômeno atribuído ao alto diâmetro dos poros e às interações no interior dos poros de grafeno (QIN *et al.*, 2017). Para analisar a tendência a sofrer bioincrustações, a membrana foi exposta a suspensão de *Escheriquia coli* ($1 \cdot 10^7$ unidades de formação de colônia/mL) por 5 horas e não foram observadas colônias (QIN *et al.*, 2017). A repetição do experimento com a membrana comercial Dow NF 270 gerou diversas colônias (QIN *et al.*, 2017).

Já foi estudada também a transferência por inversão de fase de grafeno CVD (dimensões: 7 cm x 4,5 cm, rugosidade média: 9,58 nm) sintetizado sobre folhas de cobre para suporte polimérico de polissulfona (massa molar: 35000 g/mol) (LI *et al.*, 2018). A inversão de fase se deu por dissolução da polissulfona em metilpirrolidona (concentração: 20 % m/m) seguida de imersão em etanol (concentração: 94,5 %) ou água (LI *et al.*, 2018). Sequencialmente, realizou-se decaagem por persulfato de amônio (concentração: 10 % m/m) (LI *et al.*, 2018). O melhor resultado, usando etanol como não-solvente, foi uma membrana de grafeno suportado por polissulfona (espessura de 10 μm), com rugosidade média (11,16 nm) próxima à da folha de grafeno suportado por cobre em que defeitos não intencionais foram limitados (LI *et al.*, 2018). As medidas de transporte para essa membrana mostraram bloqueio de fluxo de cloreto de potássio (concentração: 0,5 mol/L) de 99,5 % em comparação com a polissulfona sem grafeno e impermeabilidade à água até pressão de 20 bar (LI *et al.*, 2018).

Ao longo desse estudo foi também investigada a influência das características do não-solvente na estrutura polimérica obtida por inversão de fase e duas delas foram elencadas como determinantes da qualidade do suporte: o ângulo de contato entre o não-solvente e o grafeno e o coeficiente de difusão do não-solvente no solvente (LI *et al.*, 2018). Ângulos de contato baixos indicam uma baixa tensão superficial do líquido e uma boa molhabilidade superficial do grafeno pelo não-solvente durante a inversão de fase, resultando em boa dispersão do não-solvente e na formação de grandes poros próximos à superfície do grafeno (LI *et al.*, 2018). Baixos coeficientes de difusão implicam em difusão lenta do não-solvente no solvente, o que normalmente resulta numa estrutura polimérica esponjosa (LI *et al.*, 2018). Difusões rápidas

geram estruturas de poros em forma de dedos, que oferecem fraca sustentação mecânica ao grafeno e impedem a aplicação a altas pressões, como na osmose inversa (LI *et al.*, 2018). Também foi relatada a formação de uma camada densa não porosa na face oposta à que fica em contato com o grafeno, impermeável à passagem de água, o que dificulta a utilização do artefato como membrana de dessalinização (LI *et al.*, 2018). A Figura 13 mostra os resultados experimentais em que se basearam as explicações precedentes: o etanol tem ângulo de contato baixo com o grafeno ($11,22^\circ$) e como consequência gerou poros maiores na superfície em contato com o material (diâmetro médio de $421,68 \pm 110,61$ nm para poros em contato com o grafeno e $26,48 \pm 15,61$ nm para poros na superfície livre) (LI *et al.*, 2018). A água tem coeficiente de difusão na NMP mais alto que o do etanol ($1,80 \cdot 10^3$ m²/s e $1,06 \cdot 10^3$ m²/s respectivamente) e como consequência gerou a estrutura indesejada de poros em forma de dedos com uma camada superficial não porosa, enquanto o etanol gerou uma estrutura esponjosa (LI *et al.*, 2018).

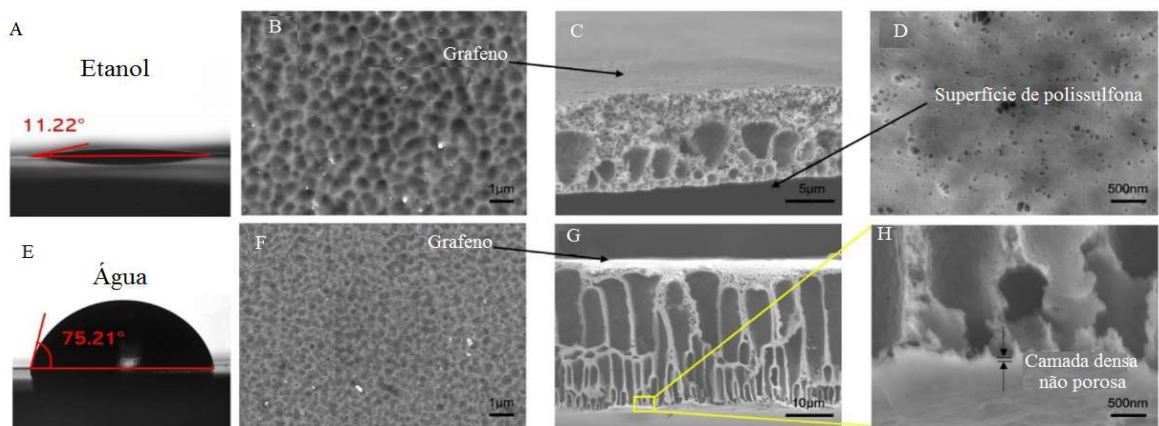


Figura 13 - Membranas de grafeno sobre suporte de polissulfona formadas por inversão de fase. Não-solvente: etanol (A), (B), (C) e (D) ou água (E), (F), (G) e (H). Ângulo de contato entre o grafeno e o não-solvente: (A) e (E). Microscopia eletrônica de varredura da estrutura porosa da polissulfona na interface com o grafeno (B) e (F) e na superfície livre (D) e (H). Seção transversal da membrana (C) e (G). Fonte: Adaptada de Li *et al.* (2018)

Em uma pesquisa recente, que também objetivava a síntese de membranas de grafeno para dessalinização, uma solução comercial de polimetilmetacrilato (PMMA) em clorobenzeno (concentração: 6 % m/m, massa molar: 495000 g/mol) foi espalhada por *Spin Coating* sobre uma folha de grafeno sintetizada em substrato de cobre (pureza: 99,8 %, espessura: 25 μ m, área: 10 cm²), formando um filme fino (VIVAS, 2020). O *Spin Coating* consistiu em verter a solução de PMMA sobre a superfície do sistema grafeno/cobre, previamente fixado por sucção ao equipamento e rotacionado a até 10000 rpm (VIVAS, 2020). Passados 5 dias, foi realizada a decapagem do cobre por eletrólise (solução eletrolítica: hidróxido de sódio 0,01 mol/L, tensão: 13 V, corrente: 9 mA), liberando o filme de PMMA/grafeno em um recipiente

com água (VIVAS, 2020). O autor relata que a corrosão por eletrólise é mais rápida, permite a reutilização do catalisador e gera uma transferência de grafeno com estrutura mais uniforme, verificada por microscopia óptica, se comparada à corrosão por persulfato de amônio (concentração: 0,1 mol/L, tempo de imersão: 24 horas) (VIVAS, 2020). Esse filme foi retirado da água com o auxílio de um substrato poroso de PMMA ao qual se aderiu (VIVAS, 2020). Esse suporte havia sido previamente preparado por inversão de fase de uma solução de PMMA em acetona (concentração: 15 % m/m, massa molar: 996000 g/mol) utilizando água como não-solvente e conservado entre placas de vidro por 8 dias até a secagem completa, de modo a evitar que o material se enrolasse e se fragilizasse (VIVAS, 2020). O polímero assim obtido apresentou uma camada densa e duas regiões porosas, uma com poros maiores e outra com microestrutura mais fechada (VIVAS, 2020). Após a adesão do grafeno, as laterais presas à placa de vidro foram recortadas e descartadas (VIVAS, 2020). Para avaliar a permeabilidade da membrana produzida foram realizadas medidas de permeabilidade gasosa de gás carbônico e nitrogênio (VIVAS, 2020). O material apresentou permeabilidades para o gás carbônico de $6,08 \cdot 10^{-2}$ GPU e para o nitrogênio de $0,9 \cdot 10^{-2}$ GPU, equivalentes a reduções de 81,9 % e 83,7 % se comparadas às respectivas permeabilidades do polímero isolado (VIVAS, 2020). Houve ainda um incremento de 10,08 % na seletividade entre os gases, atingindo o valor de 6,16 (VIVAS, 2020).

Como pode ser visto nos trabalhos anteriormente apresentados, normalmente o grafeno é produzido na forma de folhas planas, uma conformação que, por necessitar utilizar espaçadores entre os elementos, limita a razão área/volume do grafeno a cerca de $200 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$ (CHONG *et al.*, 2019). Entretanto, já foi relatada a primeira produção de grafeno por CVD em um substrato cilíndrico que aumentou a razão área/volume para $2000 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$ graças à sua maior densidade de empacotamento, conforme já foi discutido anteriormente quando foram abordadas as membranas de fibra oca (CHONG *et al.*, 2019). Além do aumento da área superficial, outra vantagem da configuração de fibra oca para aplicações industriais é o fato de ela gerar uma melhor distribuição dos fluxos que passam através do grafeno, já que ela reduz a ocorrência de pontos-mortos (CHONG *et al.*, 2019). Na pesquisa em questão, o grafeno foi crescido por CVD sobre um cilindro com 1,8 mm de diâmetro composto por duas camadas: uma fina camada externa de cobre puro suportada por uma camada de uma mistura de cobre e ferro (CHONG *et al.*, 2019). O procedimento de síntese foi realizado como descrito a seguir: o cilindro que serviu como substrato foi aquecido até 1000 °C em hidrogênio por 15 minutos a pressão constante de 15 torr; posteriormente, metano foi introduzido em uma razão CH_4/H_2 de

9:1 por 30 minutos; por fim, o fluxo de metano foi interrompido e o sistema foi resfriado a uma taxa entre 40 e 300 °C min⁻¹ (CHONG *et al.*, 2019). Os testes de caracterização indicaram a obtenção de multicamadas de grafeno e pequenas regiões de camada única com uma densidade de defeitos aceitável (CHONG *et al.*, 2019). Como o enfoque do trabalho era o uso dos cilindros em sistemas como reatores catalíticos ou trocadores de calor, as demais etapas como decapagem e transferência não foram realizadas, mas os resultados evidenciam a possibilidade de no futuro serem sintetizadas membranas de fibra oca de grafeno (CHONG *et al.*, 2019).

3.6 POLIMETILMETACRILATO

3.6.1 Polimetilmetacrilato como suporte de grafeno

Os estudos até então relatados mostram que houve grandes avanços na síntese de membranas de grafeno com suportes poliméricos, mas que a tecnologia ainda está longe de se aproximar de seu potencial previsto computacionalmente. O principal desafio continua sendo ampliar a área do grafeno produzido, ainda limitada a centímetros quadrados. No entanto, existem outros problemas, como o grande número de etapas de síntese (crescimento, transferência para o polímero, decapagem, selagem e criação de poros) que é prejudicial para o aumento de escala de um processo que competirá com métodos de produção muito mais simples e baratos como o das membranas de poliamida. Além disso, o mais adequado é que as unidades sejam planejadas para operar continuamente e que novos estudos sejam dedicados a pesquisar como esse sistema poderia funcionar, principalmente no que diz respeito à homogeneidade das transferências de calor e massa no interior dos reatores, uma vez que a uniformidade das propriedades ao longo o filme é muito importante (LIN; PENG; LIU, 2019; ZURUTUZA; MARINELLI, 2014). O desenvolvimento de novos métodos de transferência e suportes aprimorados, que minimizem a geração de defeitos, também ainda se faz necessário. Nesse cenário, investigações emergentes podem buscar diferentes materiais para obtenção de suportes mais adequados às necessidades das membranas de grafeno ou trabalhar na melhoria dos processos de síntese e transferência dos polímeros já estudados em trabalhos anteriores.

O polimetilmetacrilato se apresenta como um polímero com boas perspectivas de uso como suporte de grafeno para membranas de dessalinização (VIVAS, 2020). No entanto, apenas um trabalho na literatura versa sobre o assunto (VIVAS, 2020). A ideia deriva de suas boas

propriedades, como a leveza, resistência ao impacto e estabilidade térmica (transição vítrea a 116 °C e um único estágio de degradação a 400 °C na análise termogravimétrica) (ZULFIKAR *et al.*, 2005). Outra característica interessante é o fato de já ter sido relatada a síntese com sucesso de membranas de fibra oca a partir do polímero, conformação muito eficiente, como já discutido anteriormente (LAI *et al.*, 1998). Também é conhecido que membranas de PMMA aplicadas a separação de gases tem boa seletividade O₂/N₂, apesar de baixa permeabilidade, sendo possível reduzir esse problema utilizando-se configurações assimétricas obtidas por inversão de fase (LAI *et al.*, 1998). O polimetilmetacrilato ainda tem uma estabilidade química razoável (não é atacado por ácido clorídrico, ácido láctico, ácido sulfúrico 10 % ou hidróxido de sódio após 30 dias de exposição a 50 °C) não podendo, no entanto, ser exposto a solventes a base de hidrocarbonetos clorados e aromáticos, ésteres ou cetonas (ALI; KARIM; BUANG, 2015). Vale ressaltar ainda uma característica importante do material que é seu caráter amorfo, o que impede que a formação do suporte seja dificultada por um processo de cristalização (ALI; KARIM; BUANG, 2015). Outras propriedades incluem: densidade: 1,20 g/cm³ à temperatura ambiente, uma das mais altas resistências ao ultravioleta dentre os materiais poliméricos e o fato de ser um polímero transparente à luz que, no entanto, se torna opaco após a inversão de fase (ALI; KARIM; BUANG, 2015). Isso ocorre porque a formação de poros com diâmetro comparável ao comprimento de onda visível causa dispersão e impede a passagem da luz através do material (CHEN; LIN; LIU, 2006; LAI *et al.*, 1999; SUGAYA; SAKAI, 1999).

A estrutura do polimetilmetacrilato é mostrada na Figura 14. Por não possuir um núcleo aromático, o PMMA não interage significativamente com o grafeno por meio de interações $\pi - \pi$ e, em teoria, se absorve mais fracamente na sua superfície que outros materiais poliméricos (WOOD *et al.*, 2015). Essa característica possibilita inclusive que o polímero seja usado como intermediário na transferência via úmida do grafeno CVD para síntese de membranas aplicáveis à separação de gases, por exemplo (PARAENSE *et al.*, 2017). Portanto, para obtenção de um suporte de grafeno a partir do polimetilmetacrilato, faz-se necessário que medidas para garantir uma interação satisfatória entre os materiais sejam tomadas (O'HERN *et al.*, 2012; WOOD *et al.*, 2015). A massa molar do polímero tem efeito significativo na força com que esse se adere à superfície do grafeno e é um parâmetro que merece atenção, sendo que polímeros de alta massa molar normalmente têm uma área maior de contato com o grafeno o que favorece a união das superfícies (O'HERN *et al.*, 2012; WOOD *et al.*, 2015). A condição necessária para obtenção de um suporte de PMMA de boa qualidade é uma massa

molar alta o suficiente para provocar emaranhamento e adsorção na morfologia do grafeno, e para impedir a ocorrência de falhas mecânicas durante a transferência, sendo desejadas para o polimetilmetacrilato massas molares iguais ou superiores a 495000 g/mol (O'HERN *et al.*, 2012; WOOD *et al.*, 2015).

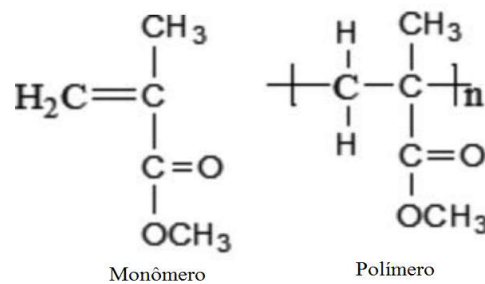


Figura 14 - Estrutura do polimetilmetacrilato. Fonte: Adaptada de Ali, Karim e Buang (2015)

Existe relato de que quando o processo de decapagem do cobre é realizado utilizando-se cloreto de ferro (III), sendo novamente a síntese de membranas para a separação de gases um exemplo de processo em que esse método de transferência é utilizado, o íon férrico em meio ácido aumenta a reticulação do polimetilmetacrilato (WOOD *et al.*, 2015). A maior reticulação seria positiva ao tornar a interação entre o polímero e o grafeno mais forte, no entanto, esse método de remoção de cobre pode gerar cloreto de cobre (I) pouco solúvel, e sua cristalização pode levar ao rompimento do grafeno, conforme Figura 15 (O'HERN *et al.*, 2012).

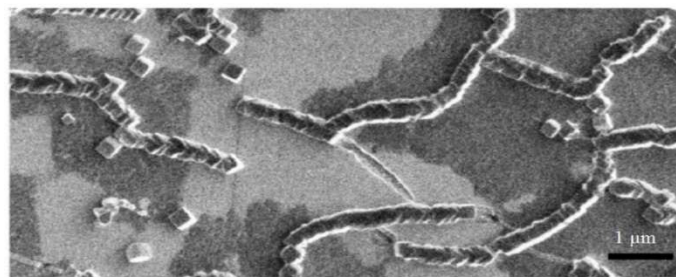


Figura 15 - Microscopia eletrônica de varredura de grafeno sobre cobre após 5 segundos de exposição ao cloreto férrico. Os cristais de cloreto cuproso tendem a permanecer na superfície do grafeno e rasgá-lo. Fonte: Adaptada de O'Hern *et al.* (2012)

3.6.2 Estrutura porosa do polimetilmetacrilato

3.6.2.1 Mecanismo

Além de promover interação adequada entre os materiais, é necessário que a estrutura do suporte obtido seja capaz de fornecer sustentação mecânica suficiente para o grafeno

comportar as condições de operação (CHENG *et al.*, 1996; LAI *et al.*, 1999). A estrutura do suporte polimérico pode ser de dois tipos: simétrica ou assimétrica (CHENG *et al.*, 1996; LAI *et al.*, 1999). Os suportes simétricos possuem distribuição uniforme de poros ao longo de sua extensão (CHENG *et al.*, 1996; LAI *et al.*, 1999). Já os do tipo assimétrico apresentam diferentes tamanhos de poros desigualmente distribuídos no material (CHENG *et al.*, 1996; LAI *et al.*, 1999). A estrutura assimétrica comumente é composta por uma película densa de 0,1 a 2 μm , formada na interface entre a solução polimérica e o não-solvente e uma subcamada porosa que no geral é esponjosa ou apresenta poros em forma de dedo, conforme foi apresentado na Figura 13 (CHENG *et al.*, 1996; LAI *et al.*, 1999).

As estruturas com grandes poros em forma de dedo são atraentes para várias aplicações especializadas (WANG *et al.*, 1998). Quando usadas como suporte para uma camada seletiva fina em processos de ultrafiltração podem, por exemplo, separar partículas de tamanho coloidal daquelas de baixa massa molar (SMOLDERS *et al.*, 1992; WANG *et al.*, 1998). Em sistemas de liberação controlada de fármacos, os grandes poros da estrutura podem funcionar com um reservatório do medicamento enquanto uma película fina controla a taxa de liberação dessa substância (WANG *et al.*, 1998; WANG *et al.*, 1999). Além disso, para utilização em osmose direta, membranas com grandes poros em forma de dedo e alta porosidade são necessárias para maximizar o desempenho e reduzir os efeitos da polarização por concentração (AHN *et al.*, 2013). Embora sejam importantes para todas essas aplicações, os grandes poros constituem um incômodo no caso de membranas destinadas às aplicações em alta pressão como a separação de gases e a osmose inversa (CHENG *et al.*, 1996; LAI *et al.*, 1999). Isso se deve ao grande volume de vazios dessa morfologia e, conseqüentemente, à sua baixa resistência mecânica (CHENG *et al.*, 1996; LAI *et al.*, 1999). A presença de uma película densa na superfície de um suporte de grafeno para dessalinização também não é desejável, já que reduziria o fluxo de água e aumentaria a pressão necessária à operabilidade da membrana (CHENG *et al.*, 1996; LAI *et al.*, 1999). Portanto, a estrutura esponjosa é a mais adequada para a confecção de suportes de grafeno em membranas de dessalinização. Outra aplicação importante dessa estrutura é o desenvolvimento de implantes ósseos de polimetilmetacrilato, já que ela favorece a fixação e a integração com os tecidos corporais adjacentes (PUPPI *et al.*, 2018).

A morfologia do polimetilmetacrilato é determinada pelas condições em que foi realizada sua síntese e uma análise minuciosa dessa etapa faz-se necessária para obtenção de um polímero

com propriedades adequadas (CHENG *et al.*, 1996; LAI *et al.*, 1999). O método tradicional de síntese de membranas porosas de PMMA envolve a separação de fases a partir de uma solução do polímero, o que normalmente é feito por resfriamento ou adição de não-solvente (MATSUYAMA *et al.*, 2002). Na precipitação por imersão, processo de fabricação de membranas por adição de não-solvente mais utilizado, a solução polimérica é colocada em um suporte e imersa em um banho de não-solvente (MATSUYAMA *et al.*, 2002). De acordo com o mecanismo típico desse processo, espera-se que a imersão gere fluxos simultâneos de solvente para fora do filme polimérico e de não-solvente no sentido contrário (CHENG *et al.*, 1996; LAI *et al.*, 1999). O resultado esperado é a transição de fase e precipitação do polímero, conforme Figura 16 (CHENG *et al.*, 1996; LAI *et al.*, 1999).

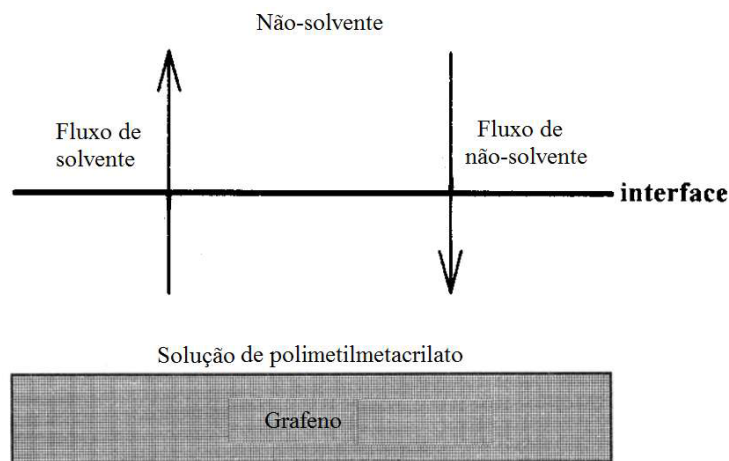


Figura 16 - Mecanismo de formação do suporte por inversão de fase. Fonte: Adaptada de Cheng *et al.* (1996)

O mecanismo apresentado anteriormente relaciona a estrutura do suporte ao histórico da composição do filme polimérico durante a inversão de fase, podendo ser estudado em diagramas ternários, como os mostrados na Figura 17 (CHENG *et al.*, 1996). Os diagramas ternários são diagramas sob a forma de um triângulo equilátero em que os três vértices correspondem aos componentes puros, os lados representam misturas binárias dos componentes cujos vértices são vizinhos e os pontos internos correspondem às misturas ternárias (REIZNAUTT *et al.*, 2013). A composição de uma mistura representada por um ponto no diagrama ternário é determinada pela propriedade dos triângulos equiláteros em que a soma dos comprimentos de qualquer reta traçada a partir de um ponto no interior do triângulo perpendicularmente a cada um dos lados, é igual ao comprimento da altura do triângulo (REIZNAUTT *et al.*, 2013).

No diagrama ternário, quando a síntese caminha diretamente para a região de solidificação, o polímero solidifica em uma estrutura densa (CHENG *et al.*, 1996). Quando o caminho cruza a região de separação de fases líquido-líquido, a solução se separa em fases ricas e pobres em polímero, resultando em estrutura porosa (CHENG *et al.*, 1996).

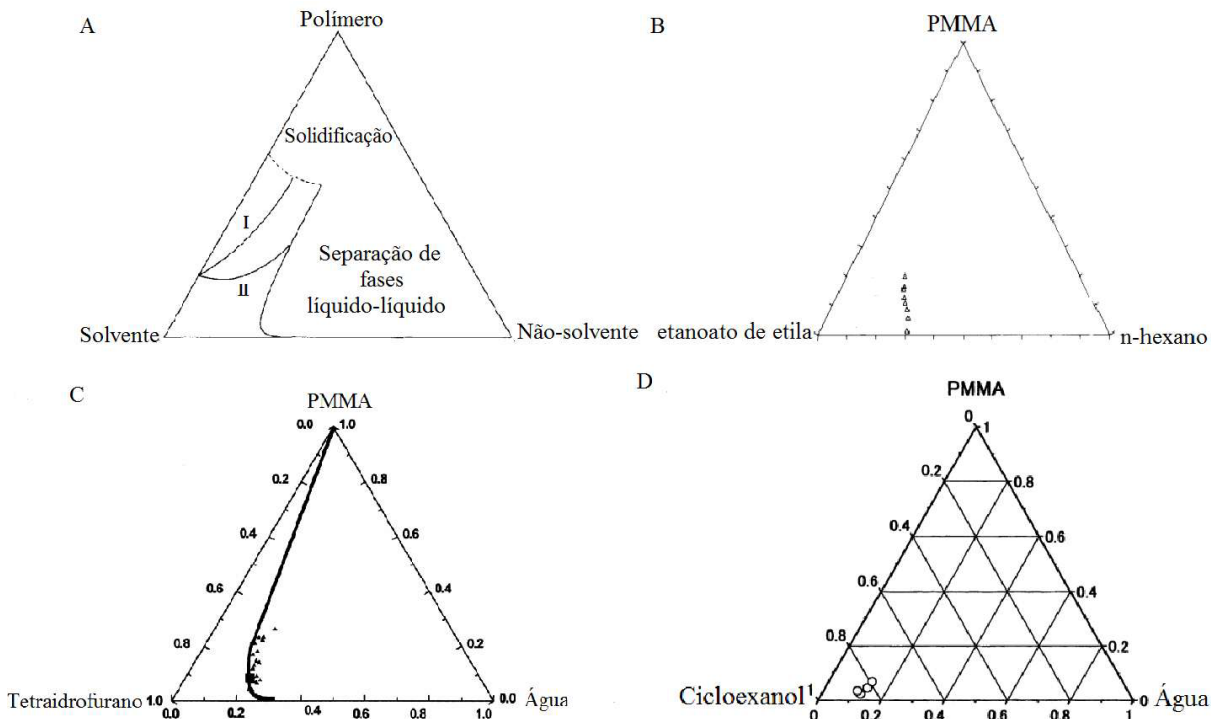


Figura 17 - Diagramas ternários. (A) Polímero genérico/solvente/não-solvente, (B) PMMA/acetato de etila/n-hexano a 25 °C, (C) PMMA/tetraidrofurano/água a 25 °C, (D) PMMA/cicloexanol/água a 70 °C. Fonte: Adaptada de Cheng *et al.* (1996), Matsuyama *et al.* (2002) e Schuhmacher, Soldi e Pires (2001)

Os diagramas ternários ilustram a visão termodinâmica da operação (CHENG *et al.*, 1996). Do ponto de vista cinético, é conhecido que baixas taxas de separação produzem membranas com estruturas semelhantes a esponjas, enquanto separações instantâneas provocam a formação de grandes poros que se assemelham a dedos (CHENG *et al.*, 1996). Relacionando ambos os aspectos, há uma tendência que curvas de separação de fases líquido-líquido próximas do eixo PMMA/solvente apareçam em sistemas em que ocorre a precipitação instantânea e, por consequência, com maior probabilidade de formação de estruturas em forma de dedo (CHENG *et al.*, 1996). De modo análogo, geralmente curvas de separação de fases líquido-líquido próximas do eixo PMMA/não-solvente aparecem em sistemas em que ocorre a precipitação lenta e, por consequência, que levam à formação de estruturas esponjosas (CHENG *et al.*, 1996). Porém, há exceções para ambos os casos (CHENG *et al.*, 1996). Dos sistemas que ainda serão discutidos nesta revisão, PMMA/acetona/n-hexano, PMMA/NMP/água, PMMA/1,4-dioxano/metanol, PMMA/1,4-dioxano/n-propanol e PMMA/

etanoato de butila/n-hexano são exemplos que seguem a regra, já PMMA/acetona/água é um exemplo de exceção (CHENG *et al.*, 1996).

3.6.2.2 Influência do par solvente/não-solvente

Um dos fatores determinantes das peculiaridades dos produtos obtidos de uma síntese por inversão de fase é a combinação de diferentes pares de solventes e não-solventes (CHENG *et al.*, 1996). A Tabela 1 mostra a conformação resultante do preparo de uma solução 14,7 % v/v de PMMA 140000 g/mol em diferentes solventes, disposição em placa de vidro de forma a obter uma espessura de 300 µm, e imersão em banhos de diversos não-solventes, à temperatura ambiente, com volumes correspondentes a 60 vezes o da solução polimérica (CHENG *et al.*, 1996). A concentração da solução polimérica foi escolhida porque foi a menor em que os autores conseguiram obter uma estrutura usando água como não-solvente e acetona como solvente e foi fixada para todos os sistemas para eliminar o efeito da concentração da solução polimérica na estrutura (CHENG *et al.*, 1996).

Tabela 1 - Influência do solvente e não-solvente na estrutura do suporte de polimetilmetacrilato. Fonte: Adaptada de Cheng *et al.* (1996)

Solvente	Não-solvente	Estrutura porosa
Butanona	N-hexano	Esponja
Acetona	Água	Esponja
Acetona	Metanol	Esponja
Acetato de etila	N-hexano	Esponja
N-metilpirrolidona	N-hexano	Esponja
Tetraidrofurano	Água	Esponja
Tetraidrofurano	N-hexano	Esponja
Acetona	N-hexano	Esponja
N-metilpirrolidona	Água	Forma de dedo
Acetato de butila	N-hexano	Forma de dedo
Dioxano	Água	Forma de dedo

Foi observada a tendência geral de quando a miscibilidade entre o solvente e o não-solvente é alta a estrutura gerada possuir grandes poros em forma de dedo (CHENG *et al.*, 1996). Isso acontece porque nesses casos o não-solvente pode facilmente transpor a interface e penetrar na solução polimérica (CHENG *et al.*, 1996). O fato de a água ter uma miscibilidade maior com a NMP que com a acetona justifica, por exemplo, o fato do sistema PMMA/NMP/água gerar poros em forma de dedo enquanto o sistema PMMA/acetona/água gera poros em forma de esponja (CHENG *et al.*, 1996).

As taxas de entrada de não-solvente e saída de solvente também são determinantes da estrutura do polímero, mas estruturas semelhantes podem ser geradas por diferentes combinações dessas taxas (CHENG *et al.*, 1996). Por exemplo, os sistemas PMMA/acetona/n-hexano e PMMA/acetona/água geram ambos estruturas esponjosas com diferença perceptível apenas no tamanho dos poros (CHENG *et al.*, 1996). Para o primeiro sistema, a separação de fases ocorre majoritariamente devido à difusão do n-hexano para a solução polimérica (CHENG *et al.*, 1996). Já para o segundo sistema, a separação ocorre principalmente pela difusão da acetona para o interior do não-solvente, dada a fraca afinidade entre a água e o polimetilmetacrilato (CHENG *et al.*, 1996). Essa saída do solvente gera uma estrutura com poros menores que a gerada pela entrada do não-solvente, conforme Figura 18 (CHENG *et al.*, 1996). Observam-se também comportamentos diferentes quando a concentração da solução polimérica é aumentada (CHENG *et al.*, 1996). Quando n-hexano é utilizado como não-solvente, o aumento da concentração da solução polimérica provoca principalmente aumento da espessura da pele densa, já quando água é utilizada como não-solvente, o aumento da espessura ocorre de maneira uniforme na membrana (CHENG *et al.*, 1996).

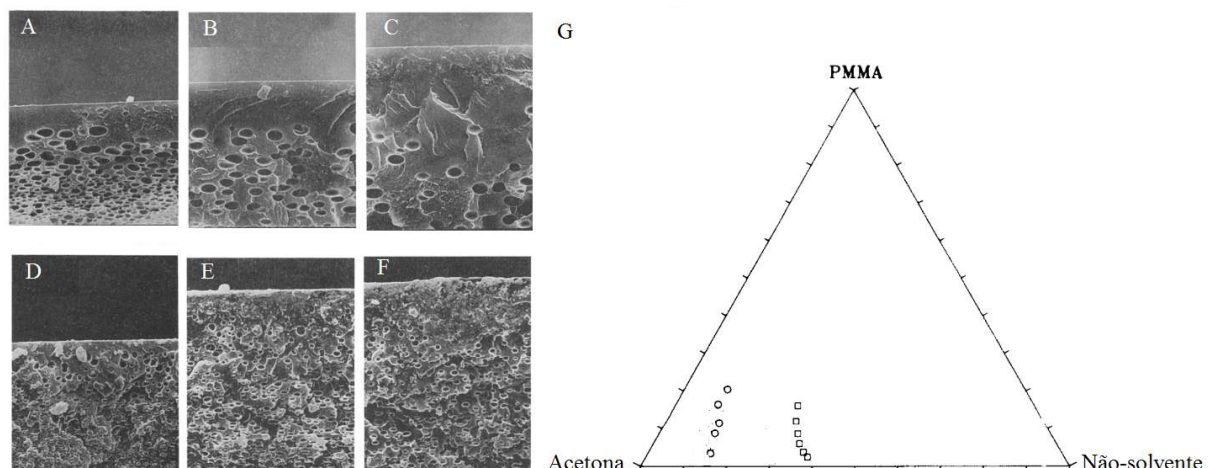


Figura 18 - Suportes formados por inversão de fase do PMMA utilizando acetona como solvente. (A) a (F) - Microscopias eletrônicas de varredura da seção transversal de suportes obtidos de sistemas com diferentes concentrações de PMMA em acetona. Não-solvente: n-hexano, concentração (% v/v) de PMMA: (A) - 14; (B) - 21; (C) - 29,4. Não-solvente: água, concentração (% v/v) de PMMA: (D) - 14; (E) - 21; (F) - 29,4. Ampliações: 1500 vezes. (G) - Diagrama ternário do sistema PMMA/acetona/não-solvente. Não-solventes: água (○) e n-hexano (□). Fonte: Adaptada de Cheng *et al.* (1996)

Nos processos tradicionais de síntese por inversão de fase, o filme polimérico após ser removido do banho de não-solvente é seco ao ar (TSAI *et al.*, 2009). No entanto, caso o par solvente/não-solvente não seja escolhido de maneira adequada, esse método de secagem pode gerar mudanças estruturais significativas no suporte (TSAI *et al.*, 2009). Isso é raro mas acontece em decorrência da união de três fatores: a afinidade entre o polimetilmetacrilato e o

não-solvente é grande, o não-solvente evapora ao ar mais rápido que o solvente, e o tempo de imersão no banho de não-solvente não é suficiente para proceder a redução do teor de solvente a níveis satisfatórios (TSAI *et al.*, 2009). Para o sistema PMMA/1,4-dioxano/n-propanol, por exemplo, a análise do diagrama ternário apresentado na Figura 19, indica que a 30 °C, 25 % de 1,4-dioxano é suficiente para gerar uma mistura homogênea (TSAI *et al.*, 2009). A alta afinidade entre o n-propanol e o PMMA faz com que quantidades significativas de solvente sejam deixadas na fase rica em polímero, mesmo realizando-se a inversão de fase por 24 horas (TSAI *et al.*, 2009). Esses dois fenômenos aliados à evaporação mais rápida do n-propanol em relação ao 1,4-dioxano faz com que durante a secagem, devido à redução do teor de não-solvente na mistura, o sistema caia na região de homogeneidade do diagrama ternário, provocando redissolução do polimetilmetacrilato nos resíduos de 1,4-dioxano (TSAI *et al.*, 2009). Os resultados dos ensaios obtidos utilizando soluções de PMMA (massa molar: 120000 g/mol, concentração da solução: 20 % m/m) em 1,4-dioxano espalhadas em placas de vidro com 300 µm de espessura, seguida de inversão de fase com n-propanol (alta afinidade com PMMA) e metanol (baixa afinidade com PMMA) e posterior secagem ao ar a 30 °C (umidade relativa: 70 %) por 3 dias são também ilustrados na Figura 19 (TSAI *et al.*, 2009). Nota-se que ao contrário do n-propanol, o metanol consegue remover quantidade suficiente de 1,4-dioxano para impedir a redissolução do PMMA durante a secagem ao ar (TSAI *et al.*, 2009).

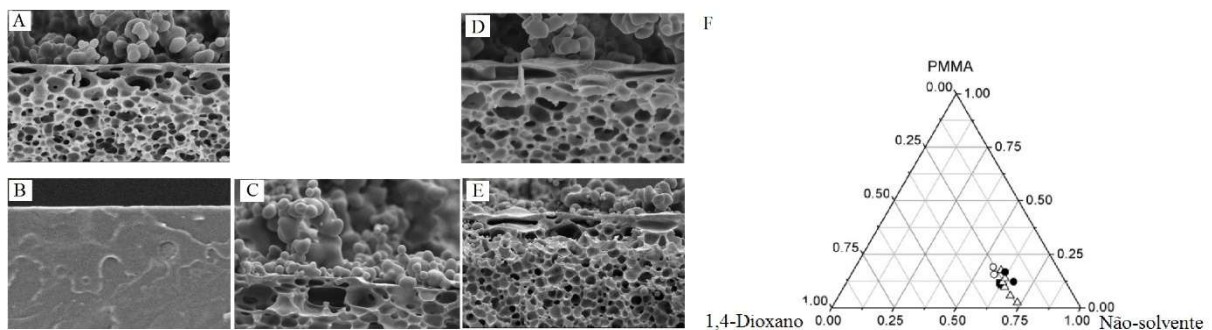


Figura 19 - Suportes formados por inversão de fase do PMMA utilizando 1,4-dioxano como solvente. Morfologia da seção transversal das membranas de PMMA preparadas por imersão do filme de PMMA/1,4-dioxano em: (A) e (B) - banho de n-propanol por 30 minutos; (C) - banho de n-propanol por 24 h; (D) e (E) - banho de metanol por 30 minutos. Secagem por: (A) e (D) - liofilização (estratégia utilizada para realizar a secagem sem alterar a estrutura polimérica); (B), (C) e (E) - secagem ao ar livre. Ampliações: 3000 vezes. (F) - Diagrama ternário do sistema PMMA/1,4-Dioxano/não-solvente a 30 °C. Não solvente: (●) metanol (■) etanol (Δ) n-propanol (○) n-butanol. Fonte: Adaptada de Tsai *et al.* (2009)

3.6.2.3 Influência do tempo de exposição ao não-solvente

Para garantir que um suporte com a estrutura adequada seja obtido, é necessário se atentar também para o tempo de exposição da solução polimérica ao banho de não-solvente (KUO *et al.*, 2008). Em um estudo prévio ao anteriormente relatado, também com soluções semelhantes de polimetilmetacrilato em 1,4-dioxano (massa molar do PMMA: 120000 g/mol, concentração da solução: 20 % m/m, espessura do filme: 300 μm) imersas em banho de n-propanol a 30 °C e posteriormente secas por liofilização, foi avaliada a influência do tempo de inversão de fase na morfologia do polímero e os resultados são resumidos na Figura 20 (KUO *et al.*, 2008). A secagem por liofilização foi novamente realizada para impedir que houvesse influência desse processo nas características do suporte, o que pode ocorrer se a secagem for feita ao ar, por exemplo, como já relatado (KUO *et al.*, 2008). Percebe-se pelas imagens que tempos de exposição muito curtos podem gerar polimetilmetacrilato com uma estrutura densa indesejada (KUO *et al.*, 2008).

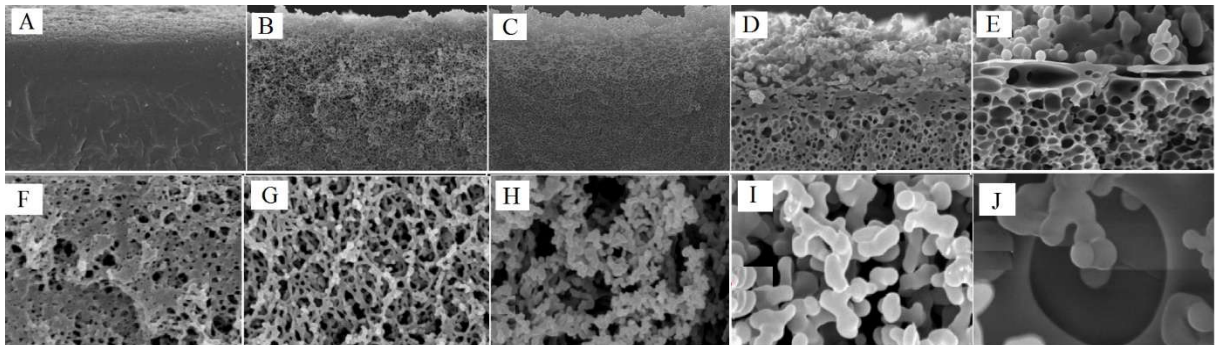


Figura 20 - Morfologia de suportes de PMMA imersos em banho de n-propanol por: (A) e (F) - 2 s; (B) e (G) - 1 min; (C) e (H) - 1,5 min; (D) e (I) - 2 min; (E) e (J) - 30 min. Seção transversal ampliada 3000 vezes: (A), (B), (C), (D) e (E); Superfície ampliada 10000 vezes: (F), (G), (H), (I) e (J). Fonte: Adaptada de Kuo *et al.* (2008)

Em outro ensaio para avaliar a influência do tempo de imersão no banho de não-solvente na morfologia do polímero, foi realizado um experimento com dois banhos de não-solvente e testadas soluções de PMMA (massa molar: 140000 g/mol, concentração da solução: 14,5 % v/v, espessura do filme de solução: 300 μm) em acetona às quais foi adicionado Tween 80 (monooleato de polioxietileno (20) sorbitano), um surfactante, na concentração de 18 % v/v (WANG *et al.*, 1998). O primeiro banho foi de água, metanol ou n-hexano por 2 segundos (WANG *et al.*, 1998). O segundo banho, de água, metanol, n-hexano ou exposição direta ao ar atmosférico durou 9 minutos e 58 segundos (WANG *et al.*, 1998). Os resultados, resumidos na Figura 21, indicaram que para esses sistemas, ao contrário do observado para o sistema PMMA/1,4-dioxano/n-propanol, os primeiros dois segundos são determinantes da estrutura

porosa do suporte, ou seja, a composição do segundo banho não alterou significativamente os resultados (WANG *et al.*, 1998). Posteriormente nesse documento será discutida a influência da adição de surfactantes na morfologia do polímero (WANG *et al.*, 1998).

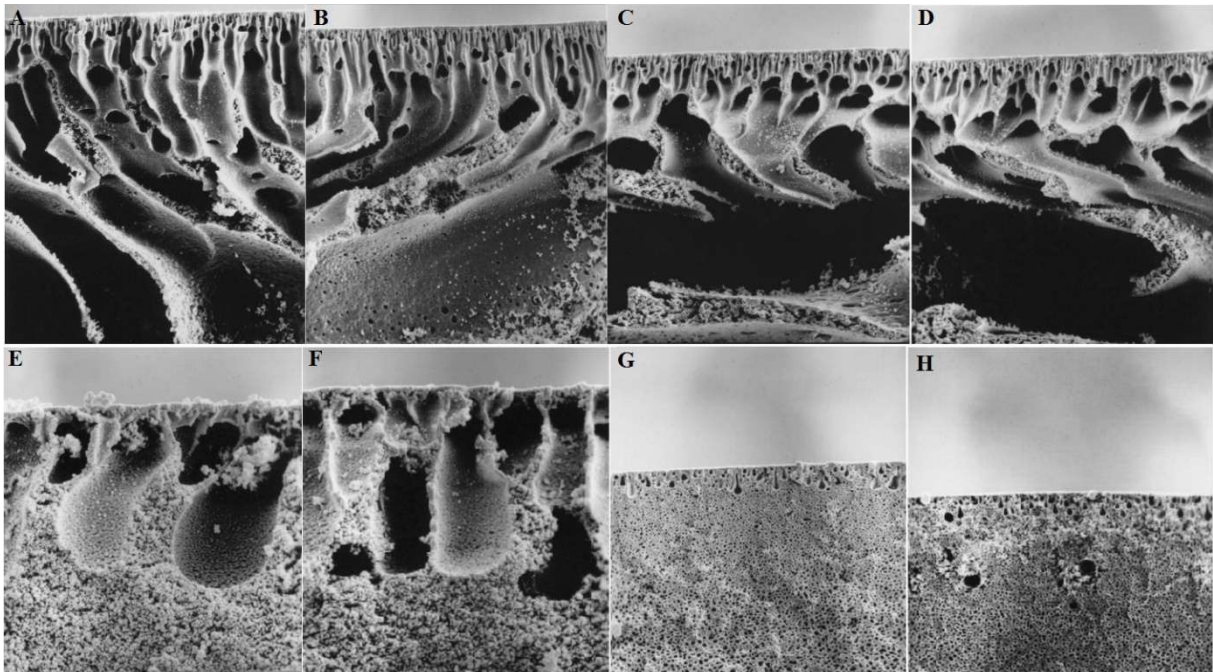


Figura 21 - Avaliação da influência do tempo de exposição ao não-solvente e da troca de não-solvente durante a inversão de fase na estrutura porosa do polimetilmetacrilato em sistema PMMA/acetona + Tween 80 (18 % v/v)/ não-solvente. Não solvente nos 2 segundos iniciais: (A), (B), (C) e (D) - água; (E) e (F) - metanol; (G) e (H) - n-hexano; Não solvente entre 2 segundos e 10 minutos: (A), (F) e (H) - água; (B) e (E) - metanol; (C) e (G) - n-hexano; (D) - exposição à atmosfera. Ampliações: (A), (B) e (D) - 500 vezes; (C), (G) e (H) - 600 vezes, (E) e (F) - 1200 vezes. Fonte: Adaptada de Wang *et al.* (1998)

3.6.2.4 Influência da adição de não-solvente na solução polimérica

A adição de não-solvente na solução polimérica em momento anterior à inversão de fase pode ser eficiente na supressão da formação de grandes poros em forma de dedo e na fixação da estrutura porosa do suporte, mas, em contrapartida, pode gerar formação da indesejada película densa (LIN; WANG; LAI, 2002). A explicação mecanística para esse fenômeno é a indução da gelificação do polímero, que provoca redução do fluxo de não-solvente devido a diminuição da mobilidade das cadeias poliméricas (LIN; WANG; LAI, 2002). A gelificação é a combinação da separação líquido-líquido com a vitrificação da fase rica em PMMA, que interrompe a separação de fases e resulta na formação de um gel (LIN; WANG; LAI, 2002). Define-se gel como uma rede tridimensional que contém predominantemente líquido (LIN; WANG; LAI, 2002). Para que a adição de não-solvente afete as propriedades do material obtido, não é necessário que se forme um gel termodinamicamente estável, mas apenas com

elasticidade adequada e sustentável por tempo suficiente para fixar a estrutura porosa durante a inversão de fase (LIN; WANG; LAI, 2002). Um estudo da adição de água (não-solvente) em uma solução polimérica de polimetilmetacrilato em NMP, formando filmes de 300 μm sobre suporte de vidro, seguida por inversão de fase em banho de água a 25 $^{\circ}\text{C}$ é ilustrado na Figura 22 (LIN; WANG; LAI, 2002). Esse estudo mostrou que realmente o aumento na concentração de água na solução polimérica prévia à inversão de fase suprimiu a formação dos grandes poros em forma de dedo (LIN; WANG; LAI, 2002).

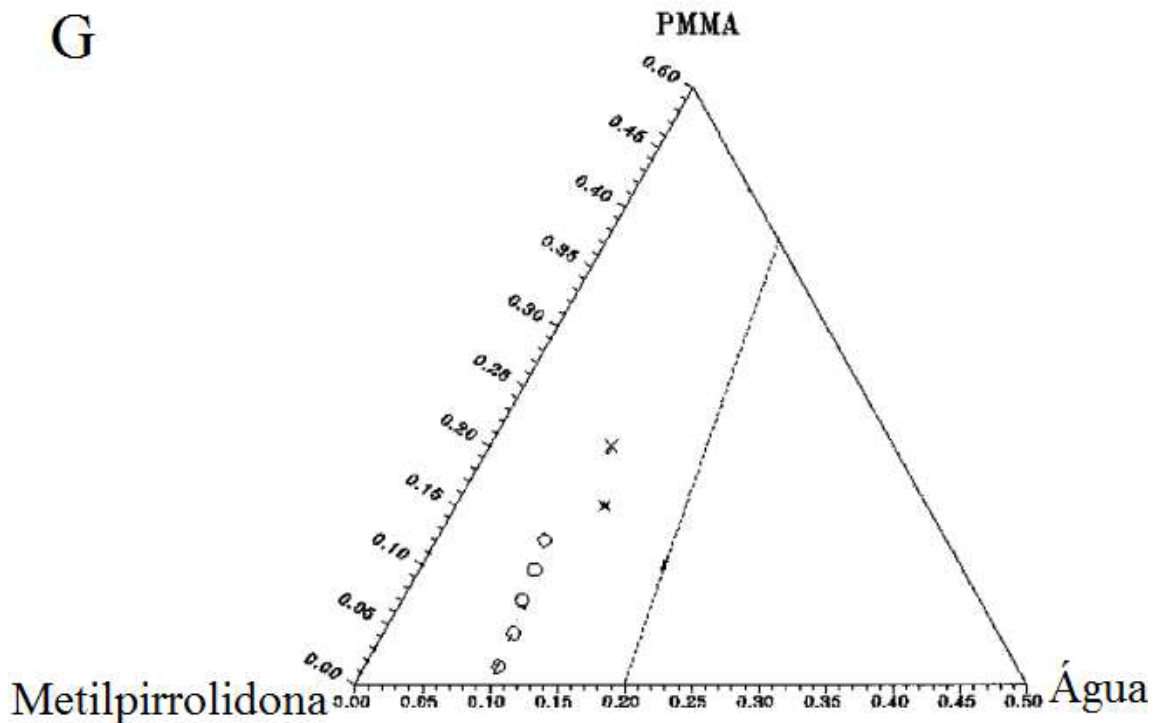
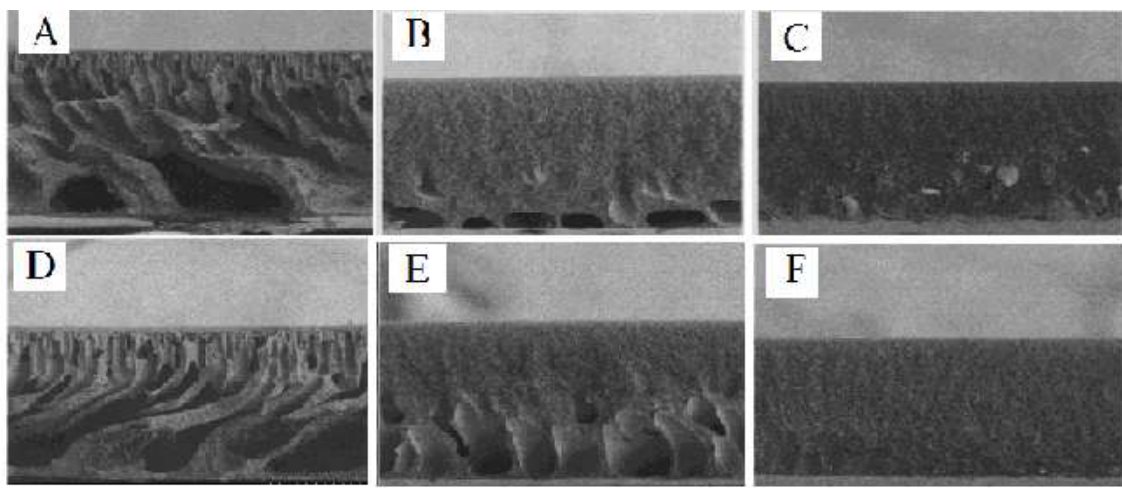


Figura 22 - Efeito da adição de água na estrutura de suportes de polimetilmetacrilato. Concentração de PMMA: (A), (B) e (C) - 15 % v/v; (D), (E), (F) - 20 % v/v. Concentração de água: (A) e (D) - 0 % v/v; (B) e (F) - 11 % v/v; (C) - 13 % v/v; (E) - 8 % v/v. Ampliações: 300 vezes. (G) - Diagrama ternário. (o) - PMMA/metilpirrolidona/água; (x) - composições capazes de suprimir a formação de poros em forma de dedo. (---) composições necessárias à formação de géis termodinamicamente estáveis. Fonte: Adaptada de Lin, Wang e Lai (2002)

3.6.2.5 Influência da adição de surfactantes

Neste trabalho, já foi apresentada a importância de membranas com boas propriedades anti-incrustantes para a aplicação na dessalinização por osmose inversa (KERR *et al.*, 2001). O polimetilmetacrilato possui propriedades razoáveis de resistência à incrustação quando exposto à água do mar, sendo utilizado inclusive como substituto do vidro em instrumentos ópticos submarinos (KERR *et al.*, 2001). Seis diferentes polímeros foram pré-tratados por imersão em água destilada durante duas semanas e, em seguida, expostos a uma solução contendo bactérias marinhas por 60 minutos (KERR *et al.*, 2001). O PMMA (ângulo de contato com a água: 69°, rugosidade média quadrática: 32,5 nm) apresentou a segunda menor área incrustada (12,12 %) (KERR *et al.*, 2001). Os demais polímeros estudados apresentaram as seguintes áreas: politereftalato de etileno (3,62 %), polietersulfona (13,95 %), policarbonato (14,49 %), poliestireno (15,87 %) e polimetilpenteno (51,01 %) (KERR *et al.*, 2001). Visando buscar alternativas para minimizar as incrustações, foram testados também outros pré-tratamentos, substituindo a imersão em água destilada por soluções 5 % m/v de dois surfactantes catiônicos: cloreto de benzalcônio e cloreto de dialquil dimetil amônio (KERR *et al.*, 2001). O ganho de massa após as duas semanas foi igual para os três banhos (1,4 %) mas os resultados das medições das outras propriedades diferiram consideravelmente (KERR *et al.*, 2001). O ângulo de contato do polimetilmetacrilato após a exposição à solução bacteriana foi de 75° (água), 68° (cloreto de benzalcônio) e 73° (cloreto de dialquil dimetil amônio) e a área incrustada foi reduzida pela ação dos surfactantes para 5,26 % (cloreto de benzalcônio) e 3,63 % (cloreto de dialquil dimetil amônio) (KERR *et al.*, 2001).

Surfactantes são substâncias capazes de diminuir a tensão interfacial entre a solução polimérica e o não-solvente e, conseqüentemente, influenciar a estrutura do polímero, logo é possível utilizar sua adição durante a inversão de fase para controlar as propriedades dos suportes (LIN *et al.*, 1997). A molécula de um surfactante possui tanto grupos polares quanto apolares e uma das características normalmente utilizadas em sua escolha é o HLB ou Balanço Hidrofilico-Lipofílico, que é calculado a partir da relação entre o tamanho e importância desses grupos na estrutura (ICI AMERICAS INC., 1980; LIN *et al.*, 1997). O HLB pode ser usado, por exemplo, para indicar a afinidade e solubilidade de uma substância em sistemas oleosos ou aquosos e para prever quais serão as fases dispersas e contínuas de emulsões (ICI AMERICAS INC., 1980; LIN *et al.*, 1997). Assim, surfactantes com HLB > 11 podem ser usados para gerar emulsões de óleos (fase dispersa) em água (fase contínua), para

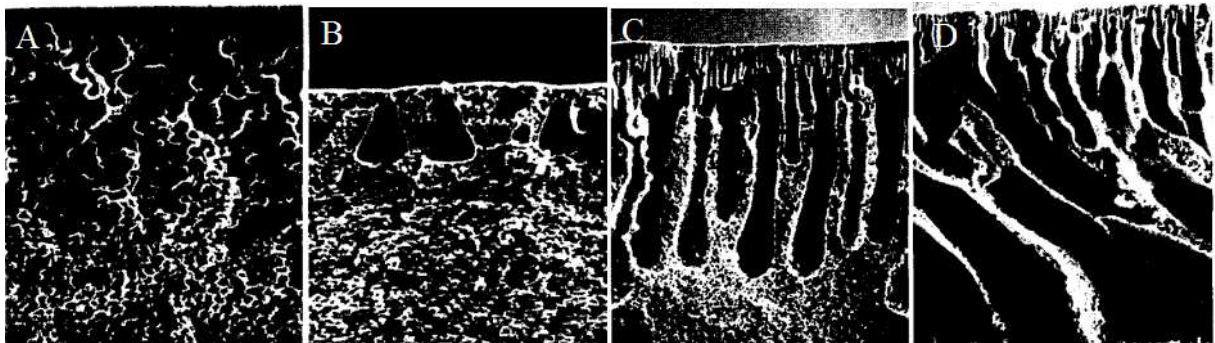
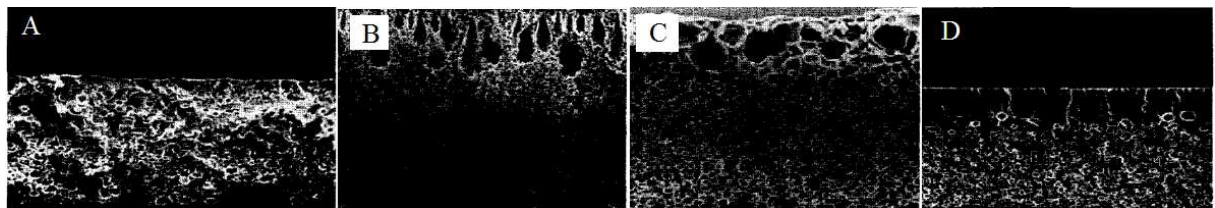
solubilizar óleos ou para agir como detergente, ou seja, surfactantes com $HLB > 11$ geram produtos com características aquosas (ICI AMERICAS INC., 1980). Analogamente, surfactantes com $HLB < 9$ geram produtos com características oleosas e podem ser usados para gerar emulsões de água (fase dispersa) em óleo (fase contínua) ou para dispersar em óleo produtos solúveis em água (ICI AMERICAS INC., 1980).

O número que é atribuído ao HLB, na maioria das vezes, é uma indicação da porcentagem em massa da porção hidrofílica da molécula de surfactante, de forma que um surfactante hipotético 100 % hidrofílico receberia um HLB de 20 (ICI AMERICAS INC., 1980). Por exemplo, entende-se que o Tween 20 ($HLB = 16,7$) tem, aproximadamente, 84 % de sua molécula hidrofílica (ICI AMERICAS INC., 1980). A principal exceção para essa regra são os surfactantes iônicos que, mesmo com uma porção hidrofílica de massa molecular baixa, a ionização torna o caráter hidrofílico do surfactante bastante significativo, podendo apresentar inclusive um $HLB > 20$ (ICI AMERICAS INC., 1980). Para esses surfactantes que fogem à regra, o HLB é determinado experimentalmente, com testes que vão desde a solubilidade em água até o uso do surfactante para emulsificar determinado óleo cujo "HLB requerido" seja conhecido (ICI AMERICAS INC., 1980).

A inversão de fase do polimetilmetacrilato (massa molar: 140000 g/mol) foi realizada usando acetona como solvente (concentração das soluções: 12,5 % v/v de PMMA, espessura do filme de solução: 300 μm), água ou n-hexano como não-solvente e oito surfactantes com HLB diferentes (LIN *et al.*, 1997). Percebeu-se que sistemas que geram estruturas esponjosas têm seu comportamento invertido e passam a gerar poros em forma de dedo pela adição de surfactantes, em concentrações a partir de 1,8 % v/v, na solução polimérica anterior à inversão de fase (LIN *et al.*, 1997). Além disso, o aumento da concentração desses compostos provoca intensificação desse fenômeno (LIN *et al.*, 1997). Vale ressaltar ainda que surfactantes com índice HLB alto tendem a provocar mudança de estrutura quando a água é usada como não-solvente (LIN *et al.*, 1997). Analogamente, surfactantes com HLB baixo formam poros em formas de dedo quando n-hexano é usado como não solvente (LIN *et al.*, 1997). Os resultados são sintetizados na Tabela 2 e Figuras 23 e 24 (LIN *et al.*, 1997).

Tabela 2 - Influência de surfactantes na estrutura do suporte de polimetilmetacrilato. Fonte: Adaptada de Lin *et al.* (1997)

Surfactante	HLB	Provoca formação de poros em forma de dedo?	
		água	n-hexano
Span 85 [Trioleato de sorbitano]	1,8	Não	Sim
Span 80 [Monooleato de sorbitano]	4,3	Não	Sim
Span 40 [Monopalmitato de sorbitano]	6,7	Não	Sim
Span 20 [Monolaurato de sorbitano]	8,6	Não	Sim
Tween 85 [Trioleato de polioxietileno (20) sorbitano]	11,0	Sim	Não
Tween 80 [Monooleato de polioxietileno (20) sorbitano]	15,0	Sim	Não
Tween 20 [Monolaurato de polioxietileno (20) sorbitano]	16,7	Sim	Não
Brij 35 [Polioxietileno (23) lauril éter]	16,9	Sim	Não

**Figura 23** - Efeito da concentração de surfactante (Tween 80) na morfologia do PMMA. Solvente: acetona. Não-solvente: água. Concentração de Tween 80: (A) 0 % v/v; (B) 1,8 % v/v; (C) 8,9 % v/v; (D) 18 % v/v. Fonte: Adaptada de Lin *et al.* (1997)**Figura 24** - Efeito do HLB do surfactante (3,6 % v/v) na morfologia do PMMA. Solvente: acetona. (A) - não-solvente: água, surfactante: Span 85; (B) - não-solvente: água, surfactante: Brij 35; (C) - não-solvente: n-hexano, surfactante: Span 85; (D) - não-solvente: n-hexano, surfactante: Brij 35. Fonte: Adaptada de Lin *et al.* (1997)

Uma possível explicação para a influência dos surfactantes na morfologia do polimetilmetacrilato é a aproximação da curva de separação líquido-líquido do eixo PMMA/solvente do diagrama ternário ilustrado na Figura 25 (LIN *et al.*, 1997). Esse fenômeno, além da diminuição da tensão interfacial já mencionada, pode provocar a formação

de uma superfície ondulada indesejada para um suporte, quando o não-solvente tem uma baixa tensão interfacial, conforme Figura 26 (LIN *et al.*, 1997).

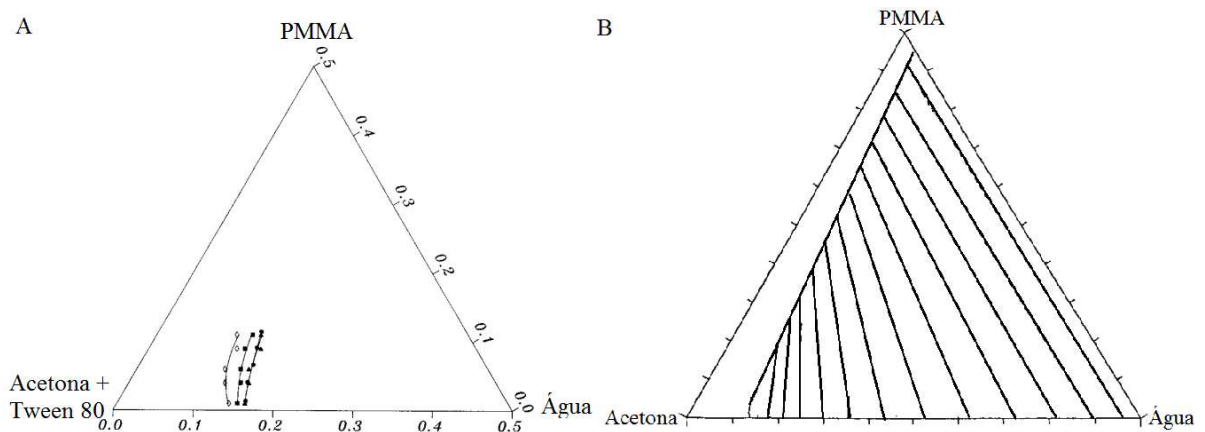


Figura 25 - Diagramas ternários PMMA/acetona/água. (A) Efeito da adição de surfactante no diagrama ternário a 25 °C. Concentração de Tween 80: (●) 0 % v/v, (▲) 1,8 % v/v, (■) 8,9 % v/v, (◊) 18 % v/v. (B) Destaque para a inclinação das linhas de amarração. Fonte: Adaptada de Lai *et al.* (1998) e Lin *et al.* (1997)



Figura 26 - Superfície ondulada de membrana preparada pela adição de Span 80 (8,9 % v/v). Sistema: PMMA/acetona/n-hexano. Fonte: Adaptada de Lin *et al.* (1997)

O efeito oposto também é válido (WANG *et al.*, 1998). Para um sistema de síntese de suportes que possa gerar estrutura porosa em forma de dedo, adicionar à solução polimérica um surfactante com baixa afinidade com o não-solvente pode suprimir essa formação (WANG *et al.*, 1998). A adição de Span 80 (concentração: 18 % v/v), um surfactante hidrofóbico, à solução de PMMA (massa molar: 140000 g/mol, concentração da solução: 14,5 % v/v, espessura do filme de solução: 300 μm) em NMP que posteriormente foi imersa em água por 10 minutos e secou ao ar, por exemplo, suprimiu a formação dos grandes poros (WANG *et al.*, 1998). Analogamente, adicionando-se Tween 20 (concentração: 8,9 % v/v), um surfactante hidrofílico, à solução de polimetilmetacrilato (nas mesmas condições) em acetato de butila, em seguida imergindo-se em n-hexano por 10 minutos e secando ao ar, obtém-se uma

formação esponjosa (WANG *et al.*, 1998). As estruturas obtidas nos ensaios encontram-se ilustradas na Figura 27 (WANG *et al.*, 1998).

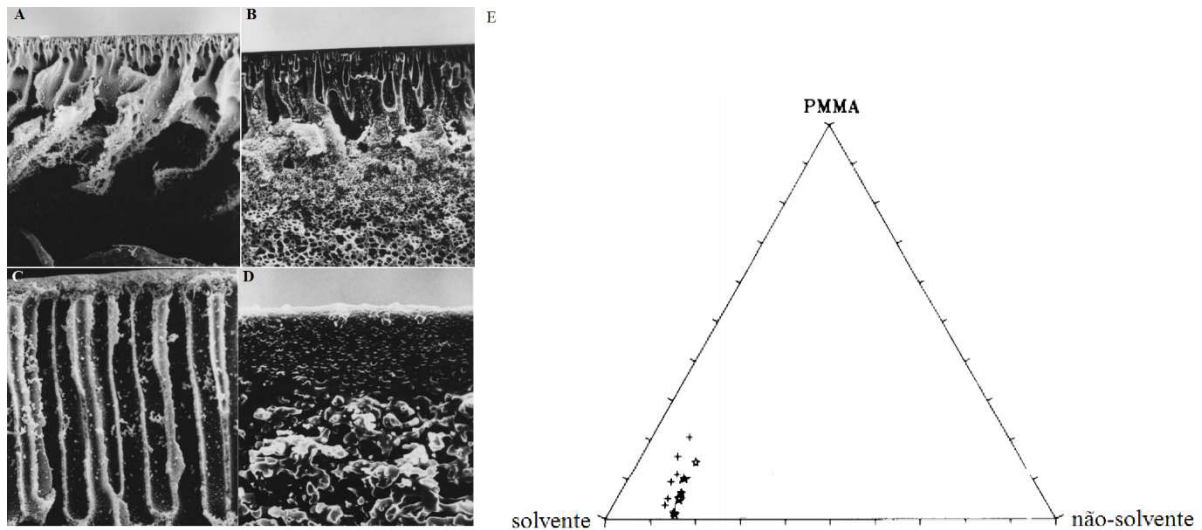


Figura 27 - Supressão da formação de poros em forma de dedo pela adição de surfactantes na solução polimérica. (A) PMMA/NMP/água; (B) PMMA/NMP + Span 80 (18 % v/v)/água; (C) PMMA/etanoato de butila/n-hexano; (D) PMMA/etanoato de butila + Tween 20 (8,9 %)/n-hexano. Ampliações: (A) 300 vezes; (B) e (C) 500 vezes; (D) 1500 vezes. (E) Diagramas ternários: PMMA/NMP/água (+), PMMA/etanoato de butila/n-hexano (estrela). Fonte: Adaptada de Cheng *et al.* (1996) e Wang *et al.* (1998)

3.6.2.6 Influência da adição de carvão ativado

Há relato de que o carvão ativado pode aumentar consideravelmente a porosidade do PMMA e modificar sua morfologia, ao mesmo tempo em que diminui seu ângulo de contato com a água, conforme Figura 28 (SPAHIS; DELLALI; MAHMOUDI, 2012). No estudo, o carvão foi obtido a partir do caroço de azeitona carbonizado na presença de nitrogênio na faixa de temperatura de 700 a 800 °C e ativado por cloreto de zinco e hidróxido de potássio (SPAHIS; DELLALI; MAHMOUDI, 2012). Posteriormente, o carvão ativado foi suspenso em tolueno ou em mistura de tolueno e acetona e, em seguida, as suspensões resultantes foram utilizadas para solubilizar polimetilmetacrilato previamente triturado (foram obtidas soluções com 80 % em massa de solvente e os seguintes teores de carvão ativado: 1,8 %; 1,5 %; 1,1 %; 0,7 %; 0,4 % e 0 % m/m) (SPAHIS; DELLALI; MAHMOUDI, 2012). Depois disso, procedeu-se à inversão de fase (SPAHIS; DELLALI; MAHMOUDI, 2012). As membranas resultantes apresentaram ângulo de contato com a água que diminuiu com o aumento da concentração de carvão, de 53° (0 % de carvão ativado) até 45° (1,8 % de carvão ativado) quando o polímero é solubilizado em tolueno e de 43° (0 % de carvão ativado) até 35° (1,8 % de carvão ativado)

quando o solvente é uma mistura de acetona e tolueno (SPAHS; DELLALI; MAHMOUDI, 2012).

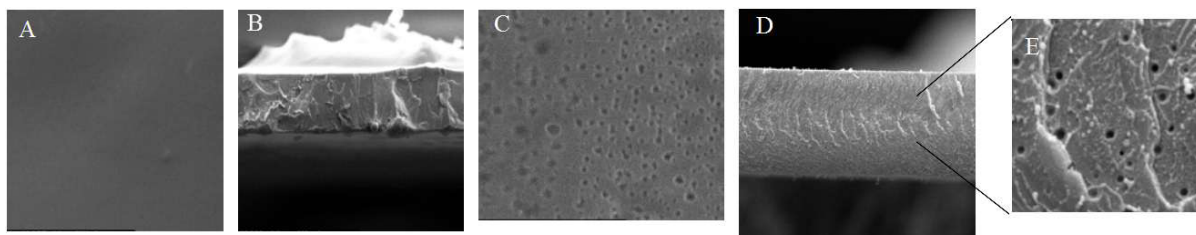


Figura 28 - Microscopia eletrônica de varredura de polimetilmetacrilato obtido usando mistura de acetona, tolueno e carvão ativado como solvente: **(A)** face superior (0 % de carvão ativado); **(B)** seção transversal (0 % de carvão ativado); **(C)** face superior (1,1 % de carvão ativado); **(D)** seção transversal (1,8 % de carvão ativado). Ampliações: **(A)** 5000 vezes; **(B)** e **(D)** 1000 vezes; **(C)** e **(E)** 10000 vezes. Fonte: Adaptada de Spahis, Dellali e Mahmoudi (2012)

3.6.2.7 Evaporação auxiliada

Também já foi relatada na literatura a obtenção de suportes de polimetilmetacrilato por meio de um método de evaporação auxiliada (VIVAS, 2020). Em uma placa de petri (dimensões: 100 mm x 20 mm) foram adicionados 20 mL de solução de PMMA em clorobenzeno (massa molar: 495000 g/mol, concentração: 6 % m/m) e, posteriormente, recobriu-se essa solução com 40 mL de etanol (VIVAS, 2020). Após secagem completa do etanol e do clorobenzeno, nas condições ambientes no período de duas horas, houve a formação de uma estrutura esponjosa assimétrica com película fina com permeabilidade ao gás carbônico de 3,97 GPU e ao nitrogênio de 2,63 GPU, equivalente a uma seletividade de 1,5 a pressão de 2 bar e temperatura de 25 °C (VIVAS, 2020). No entanto, esse método era instável, com probabilidade de êxito de apenas 40 % (VIVAS, 2020). O autor relata ainda que a chance de sucesso era maior em dias não chuvosos com temperatura ambiente menor que 30 °C e próxima a 27 °C, assim como umidade relativa menor que 70 % e próxima a 50 % (VIVAS, 2020). Durante a síntese, perturbações causadas pela adição de etanol e exaustão da capela precisavam ser evitadas (VIVAS, 2020). Além disso, placas de petri com dimensões 150 mm x 25 mm apresentavam resultados ruins e volumes de etanol 4 a 5 vezes superiores ao volume da solução polimérica geravam suportes satisfatórios (VIVAS, 2020).

3.6.2.8 Aspectos teóricos de coesão e solubilidade

A energia coesiva de uma substância em um estado condensado é definida como o aumento em sua energia interna que seria gerado se todas suas forças intermoleculares fossem eliminadas, conforme Equação 1 (KREVELEN; NIJENHUIS, 2009).

$$E_{coh} = \Delta U \quad (1)$$

Onde E_{coh} é a energia coesiva em J e U é a energia interna em J (KREVELEN; NIJENHUIS, 2009).

A densidade de energia coesiva, por sua vez, é definida como a energia coesiva por unidade de volume, conforme Equação 2 (KREVELEN; NIJENHUIS, 2009).

$$e_{coh} = \frac{E_{coh}}{V} \quad (2)$$

Onde e_{coh} é a densidade de energia coesiva em $J.m^{-3}$ ou Pa e V é o volume em m^3 (KREVELEN; NIJENHUIS, 2009).

O parâmetro de solubilidade, um valor largamente utilizado para correlacionar interações de polímeros e solventes, é definido como a raiz quadrada da densidade de energia coesiva no estado amorfo à temperatura ambiente, conforme Equação 3 (KREVELEN; NIJENHUIS, 2009).

$$\delta = \sqrt{e_{coh}} \quad (3)$$

Onde δ é o parâmetro de solubilidade em $Pa^{1/2}$ (KREVELEN; NIJENHUIS, 2009).

Esse parâmetro pode ser decomposto em três grandezas que representam as forças de dispersão, as forças polares e as ligações de hidrogênio, conforme Equação 4 (KREVELEN; NIJENHUIS, 2009).

$$\delta^2 = \delta_D^2 + \delta_P^2 + \delta_H^2 \quad (4)$$

Onde δ_D é o parâmetro de solubilidade relacionado às forças de dispersão em $Pa^{1/2}$, δ_P é o parâmetro de solubilidade relacionado às forças polares em $Pa^{1/2}$ e δ_H é o parâmetro de

solubilidade relacionado às ligações de hidrogênio em $\text{Pa}^{1/2}$ (KREVELEN; NIJENHUIS, 2009).

O critério termodinâmico determina que duas substâncias são miscíveis se a energia livre de mistura, determinada pela Equação 5, é negativa (KREVELEN; NIJENHUIS, 2009).

$$\Delta G_M = \Delta H_M - T \Delta S_M \quad (5)$$

Onde ΔG_M é a energia livre de mistura em J, ΔH_M é a entalpia de mistura em J, T é a temperatura em K, ΔS_M é a entropia de mistura em J.K^{-1} (KREVELEN; NIJENHUIS, 2009).

Como a entropia de mistura é normalmente positiva, de acordo com a Equação 5, há um limite máximo para o valor da entalpia de mistura de forma que a energia livre de mistura seja negativa (KREVELEN; NIJENHUIS, 2009). A entalpia de mistura pode ser calculada pela Equação 6 (KREVELEN; NIJENHUIS, 2009).

$$\Delta H_M = \varphi_1 \varphi_2 V \left[(\delta_{D,i} - \delta_{D,j})^2 + (\delta_{P,i} - \delta_{P,j})^2 + (\delta_{H,i} - \delta_{H,j})^2 \right] \quad (6)$$

Onde φ é a fração volumétrica e os índices i e j denotam os dois componentes de uma mistura binária (KREVELEN; NIJENHUIS, 2009).

Se for calculada a raiz quadrada do termo entre colchetes na Equação 6, chega-se a uma grandeza conhecida como a diferença entre os parâmetros de solubilidade, conforme Equação 7 (KREVELEN; NIJENHUIS, 2009).

$$\Delta \delta_{i-j} = \sqrt{[(\delta_{D,i} - \delta_{D,j})^2 + (\delta_{P,i} - \delta_{P,j})^2 + (\delta_{H,i} - \delta_{H,j})^2]} \quad (7)$$

Onde $\Delta \delta_{i-j}$ é a diferença entre os parâmetros de solubilidade em $\text{Pa}^{1/2}$ (KREVELEN; NIJENHUIS, 2009).

A partir da observação das Equações 6 e 7, percebe-se que como a entalpia de mistura tem um valor limite máximo, conseqüentemente, a diferença entre os coeficientes de solubilidade também tem um limite máximo para que a dissolução de um polímero em um solvente ocorra

(em torno de $5 \text{ MPa}^{1/2}$) (KREVELEN; NIJENHUIS, 2009). Por isso, um polímero é, normalmente, solúvel em solventes que têm uma estrutura química similar à sua e, conseqüentemente, valores de componentes do parâmetro de solubilidade próximos aos seus (KREVELEN; NIJENHUIS, 2009).

Resta o problema de como calcular os parâmetros de solubilidade de polímeros e solventes (KREVELEN; NIJENHUIS, 2009). Para líquidos de massa molar baixa, a energia coesiva é normalmente aproximada pela mudança de energia interna durante a vaporização, que pode ser calculada, por exemplo, a partir da entalpia de vaporização, conforme Equação 8 (KREVELEN; NIJENHUIS, 2009).

$$E_{coh} \approx \Delta U_{vap} = \Delta H_{vap} - p \Delta V \quad (8)$$

Onde ΔU_{vap} é a energia interna de vaporização em J, ΔH_{vap} é a entalpia de vaporização em J e p é a pressão em Pa (KREVELEN; NIJENHUIS, 2009).

Para misturas de solventes, por sua vez, os parâmetros de solubilidade podem ser determinados a partir da média dos parâmetros de solubilidade dos componentes da mistura ponderada por suas respectivas frações volumétricas (KREVELEN; NIJENHUIS, 2009).

Como polímeros não podem ser vaporizados, são necessários métodos indiretos para determinação de suas energias coesivas e parâmetros de solubilidade (KREVELEN; NIJENHUIS, 2009). Em um desses métodos, por exemplo, calculam-se os parâmetros de solubilidade de uma série de solventes a partir de suas entalpias de vaporização e testando-se a solubilidade de um dado polímero nesses solventes, consegue-se estimar os parâmetros de solubilidade deste polímero (KREVELEN; NIJENHUIS, 2009). Além disso, caso seja necessária a determinação de cada componente (δ_D , δ_P e δ_H) do parâmetro de solubilidade, existem métodos teóricos de estimação que se baseiam na contribuição de grupos para a estrutura molecular, como o Método de Hoy apresentado a seguir (KREVELEN; NIJENHUIS, 2009).

O Método de Hoy se baseia em um conjunto de equações com 4 funções aditivas, algumas equações auxiliares e as expressões finais para o parâmetro de solubilidade e seus componentes, conforme apresentado na Tabela 3 (KREVELEN; NIJENHUIS, 2009). Nessa

tabela, F_t é a função de atração molar, F_p é o componente polar da função de atração molar, V é o volume molar da molécula de solvente ou da unidade estrutural do polímero, Δ_T é a correção de Lydersen para a não-idealidade do solvente e $\Delta_T^{(P)}$ é a correção para a não-idealidade do polímero, α é o número de agregação molecular que descreve a associação das moléculas, n é o número de unidades repetidas por segmento efetivo de cadeia polimérica (KREVELEN; NIJENHUIS, 2009). Exemplos de valores desses parâmetros para alguns grupos podem ser encontrados na Tabela 4 (KREVELEN; NIJENHUIS, 2009).

Tabela 3 - Método de Hoy para cálculo dos parâmetros de solubilidade. Significado dos símbolos no texto. Fonte: Adaptada de Krevelen e Nijenhuis (2009)

Fórmula	Pequenas moléculas líquidas (solventes)	Polímeros
Funções aditivas	$F_t = \sum N_i F_{t,i}$	$F_t = \sum N_i F_{t,i}$
	$F_p = \sum N_i F_{p,i}$	$F_p = \sum N_i F_{p,i}$
	$V = \sum N_i V_i$	$V = \sum N_i V_i$
	$\Delta_T = \sum N_i \Delta_{T,i}$	$\Delta_T^{(P)} = \sum N_i \Delta_{T,i}^{(P)}$
Equações auxiliares	$\log \alpha = 3,39 \frac{T_b}{T_{cr}} - 0,1585 - \log V$	$\alpha^{(P)} = 777 \frac{\Delta_T^{(P)}}{V}$
	T_b = temperatura de ebulição T_{cr} = temperatura crítica $\frac{T_b}{T_{cr}} = 0,567 + \Delta_T - (\Delta_T)^2$ (Equação de Lydersen)	$n = \frac{0,5}{\Delta_T^{(P)}}$
Expressões para δ e componentes de δ	$\delta = \frac{F_t + B}{V}$ $B = 277$	$\delta = \frac{F_t + \frac{B}{n}}{V}$
	$\delta_p = \delta \left(\frac{1}{\alpha} \frac{F_p}{F_t + B} \right)^{1/2}$	$\delta_p = \delta \left(\frac{1}{\alpha^{(P)}} \frac{F_p}{F_t + \frac{B}{n}} \right)^{1/2}$
	$\delta_H = \delta \left[\frac{\alpha - 1}{\alpha} \right]^{1/2}$	$\delta_H = \delta \left[\frac{\alpha^{(P)} - 1}{\alpha^{(P)}} \right]^{1/2}$
	$\delta_D = (\delta^2 - \delta_p^2 - \delta_H^2)^{1/2}$	$\delta_D = (\delta^2 - \delta_p^2 - \delta_H^2)^{1/2}$

Tabela 4 - Exemplos de valores de incremento do Método de Hoy. Significado dos símbolos no texto. Fonte: Adaptada de Krevelen e Nijenhuis (2009)

Grupos	$F_{t,i}$ (MPa ^{1/2} mol ⁻¹)	$F_{p,i}$	V_i (cm ³ mol ⁻¹)	$\Delta_{T,i}$	$\Delta_{T,i}^{(P)}$
-CH ₃	303,5	0	21,55	0,023	0,022
-CH ₂ -	269,0	0	15,55	0,020	0,020
>C<	65,5	0	3,56	0,000	0,040
-COO-	640,0	528	23,70	0,047	0,050

Ruaan e colaboradores (1999) usaram os conceitos de parâmetro de solubilidade (Equação 3) e diferença entre os parâmetros de solubilidade (Equação 7) para criar um índice, que pode ser usado como indicador da estrutura de uma membrana, definido pela Equação 9.

$$\Phi = \frac{\Delta \delta_{p-s} \Delta \delta_{p-ns}}{\delta_p \Delta \delta_{s-ns}} \quad (9)$$

Onde Φ é o índice adimensional de Ruaan e colaboradores (1999), e os indicadores p, s e ns denotam, respectivamente, o polímero, o solvente e o não-solvente de uma inversão de fase.

O resultado encontrado pelos autores mostra que altos valores de Φ estão associados a sistemas que geram estruturas em forma de dedo, enquanto baixos valores de Φ são encontrados em sistemas que geram estrutura esponjosa (RUAAN *et al.*, 1999). Para soluções de polimetilmetacrilato com concentrações próximas a 15 % e espessuras de filme próximas a 300 μm , por exemplo, os autores sugeriram a seleção de solventes e não-solventes que resultem em um valor de Φ menor que 0,25 para obtenção de estruturas esponjosas (RUAAN *et al.*, 1999). Essa conclusão foi obtida a partir da análise dos dados experimentais relatados por Cheng e colaboradores (1996), conforme apresentado na Tabela 5 (RUAAN *et al.*, 1999). Na ocasião, Ruaan e colaboradores (1999) usaram o método de Hoy para determinação do parâmetro de solubilidade do PMMA e suas componentes e usaram valores disponíveis na literatura para os parâmetros dos solventes.

Tabela 5 - Relação entre estrutura porosa das membranas de polimetilmetacrilato e o índice criado por Ruaan e colaboradores (1999). Fonte: Adaptada de Ruaan e colaboradores (1999)

Solvente	Não-solvente	Φ	Estrutura porosa da membrana obtida por Cheng e colaboradores (1996)
Butanona	N-hexano	0,05	Esponja
Acetona	Água	0,06	Esponja
Acetona	Metanol	0,07	Esponja
Acetato de etila	N-hexano	0,09	Esponja
N-metilpirrolidona	N-hexano	0,19	Esponja
Tetraidrofurano	Água	0,19	Esponja
Tetraidrofurano	N-hexano	0,22	Esponja
Acetona	N-hexano	0,23	Esponja
N-metilpirrolidona	Água	0,25	Forma de dedo
Acetato de butila	N-hexano	0,27	Forma de dedo
Dioxano	Água	0,41	Forma de dedo

4. METODOLOGIA

Para avaliar estatisticamente a aplicabilidade a um volume maior de dados do índice proposto por Ruaan e colaboradores (1999), primeiramente, foram pesquisados na literatura os trabalhos publicados que relataram a obtenção de membranas poliméricas com estrutura esponjosa ou em forma de dedo a partir da inversão de fase por imersão-precipitação do polimetilmetacrilato puro.

A partir desses trabalhos, foram obtidas condições de síntese de membranas de polimetilmetacrilato (solvente e não-solvente utilizados) que foram divididas em quatro grupos:

- Condições que levam à formação de estruturas esponjosas sem adição de surfactante;
- Condições que levam à formação de estruturas em forma de dedo sem adição de surfactante;
- Condições que levam à formação de estruturas esponjosas com adição de surfactante
- Condições que levam à formação de estruturas em forma de dedo com adição de surfactante.

Os dados pertencentes aos dois primeiros grupos foram usados na Equação 9 para calcular o índice adimensional de Ruaan e colaboradores (Φ) para cada par solvente/não-solvente que resultou em uma membrana com estrutura esponjosa ou em forma de dedo. Para tanto, o método de Hoy foi usado para calcular o parâmetro de solubilidade do PMMA e suas componentes, usando a estrutura do monômero do PMMA apresentada na Figura 14 e as equações e valores de incremento descritas nas Tabelas 3 e 4.

Além disso, foram usadas componentes dos parâmetros de solubilidade de solventes calculados pelo método de Hoy disponíveis no *Handbook* de Barton (1991) e calculadas componentes dos parâmetros de solubilidade de misturas de solventes usando a média ponderada pelas frações volumétricas dos constituintes dessas misturas, conforme Equação 10.

$$\delta_{x,mistura} = \varphi_1 \delta_{x,1} + \varphi_2 \delta_{x,2} \quad (10)$$

Onde $\delta_{x,mistura}$ é a componente do parâmetro de solubilidade da mistura binária que deseja-se calcular (relacionada às forças de dispersão, às forças polares ou às ligações de hidrogênio), φ_1 e φ_2 são as frações volumétricas de cada um dos dois componentes da mistura binária, bem como $\delta_{x,1}$ e $\delta_{x,2}$ são as componentes do parâmetro de solubilidade de cada um dos dois componentes da mistura binária. A Equação 10 é definida de tal forma que, por exemplo, uma mistura com 20 % v/v de acetona e 80 % v/v de N-hexano terá como parâmetro de solubilidade 20 % do parâmetro de solubilidade da acetona somados a 80 % do parâmetro de solubilidade do N-hexano.

Os valores de Φ obtidos para os dois primeiros grupos foram submetidos a testes de normalidade usando o *software* Minitab.

As médias e desvios-padrão dos valores de Φ foram calculadas para ambos os grupos. Também foram determinados intervalos de confiança de 95 % para a média populacional dos valores de Φ usando o *software* Minitab.

Foi realizado um teste de hipótese para determinar se estatisticamente as médias populacionais dos valores de Φ do primeiro e segundo grupo poderiam ser iguais ao nível de confiança de 95 %.

Analysaram-se as respostas dos testes anteriormente descritos para avaliar se quando testado estatisticamente com um volume maior de dados o índice Φ manteve sua capacidade de indicação da estrutura das membranas.

Uma descrição detalhada dos fundamentos em que se baseiam os testes de normalidade, os intervalos estatísticos para uma amostra e os testes de hipótese para duas amostras será apresentada no Apêndice A.

Para os dois últimos grupos, foram seguidas as mesmas etapas descritas para os dois primeiros, porém, como Ruaan e colaboradores (1999) não relataram em seu estudo misturas contendo surfactantes, foi proposto neste trabalho um índice, mais adequado para esse tipo de

situação, que recebeu o símbolo Φ' . O índice proposto, assim como o índice de Ruan e colaboradores (1999), apresenta um cálculo de execução simples e se baseia somente em parâmetros cujos valores são abundantes na literatura (parâmetros de solubilidade e índice HLB).

Por fim, analisando-se os resultados de todos os testes, foram determinadas condições para síntese de membranas de polimetilmetacrilato, com ou sem adição de surfactantes, para obtenção de estruturas esponjosas ou em forma de dedo.

5. RESULTADOS

5.1 COEFICIENTES DE SOLUBILIDADE

O cálculo do parâmetro de solubilidade do PMMA e suas componentes está apresentado na Tabela 6.

Tabela 6 - Cálculo do parâmetro de solubilidade do PMMA. Fonte: Autor

Etapa	Cálculo
Funções aditivas	$F_t = \sum N_i F_{t,i} = (2 \times 303,5) + (1 \times 269) + (1 \times 65,5) + (1 \times 640) = 1581,5$
	$F_p = \sum N_i F_{p,i} = (2 \times 0) + (1 \times 0) + (1 \times 0) + (1 \times 528) = 528$
	$V = \sum N_i V_i = (2 \times 22,55) + (1 \times 15,55) + (1 \times 3,56) + (1 \times 23,7) = 85,91$
	$\Delta_T^{(P)} = \sum N_i \Delta_{T,i}^{(P)} = (2 \times 0,022) + (1 \times 0,020) + (1 \times 0,040) + (1 \times 0,050) = 0,154$
Equações auxiliares	$\alpha^{(P)} = 777 \frac{\Delta_T^{(P)}}{V} = 777 \times \frac{0,154}{85,91} = 1,39$
	$n = \frac{0,5}{\Delta_T^{(P)}} = \frac{0,5}{0,154} = 3,25$
Expressões para δ e componentes de δ	$\delta = \frac{F_t + \frac{B}{n}}{V} = \frac{1581,5 + \frac{277}{3,25}}{85,91} = 19,40 \text{ MPa}^{1/2}$
	$\delta_p = \delta \left(\frac{1}{\alpha^{(P)}} \frac{F_p}{F_t + \frac{B}{n}} \right)^{1/2} = 19,40 \left(\frac{1}{1,39} \times \frac{528}{1581,5 + \frac{277}{3,25}} \right)^{1/2} = 9,26 \text{ MPa}^{1/2}$
	$\delta_H = \delta \left[\frac{\alpha^{(P)} - 1}{\alpha^{(P)}} \right]^{1/2} = 19,40 \times \left(\frac{1,39 - 1}{1,39} \right)^{1/2} = 10,28 \text{ MPa}^{1/2}$
	$\delta_D = (\delta^2 - \delta_p^2 - \delta_H^2)^{1/2} = [(19,40^2) - (9,26^2) - (10,28^2)]^{1/2} = 13,60 \text{ MPa}^{1/2}$

As componentes dos parâmetros de solubilidade dos solventes que foram estudados nesta pesquisa estão indicadas na Tabela 7 (BARTON, 1991). As componentes dos parâmetros de solubilidade das misturas de solventes calculadas a partir desses dados também constam nessa tabela.

Tabela 7 - Componentes dos parâmetros de solubilidade de solventes e suas misturas. Fonte: Autor

Solvente (%v/v)	δ_D (MPa ^{1/2})	δ_P (MPa ^{1/2})	δ_H (MPa ^{1/2})
Acetato de butila	14,5	7,8	6,8
Acetato de etila	13,4	8,6	8,9
Acetona	13	9,8	11
Água	12,2	22,8	40,4
Butanol	15	10	15,4
Butanona	14,1	9,3	9,5
Cicloexanol	13,8	8,6	15,3
Cicloexanona	15,6	9,4	11
Clorobenzeno	17,4	9,4	0
1,4-Dioxano	16,3	10,1	7,9
Etanol	12,6	11,2	20
Metanol	11,6	13	24
N-hexano	14,9	0	0
N-metilpirrolidona	16,5	10,4	13,5
Propanol	14,1	10,5	17,7
Tetraidrofurano	13,3	11	6,7
Acetato de etila (20); N-hexano (80)	14,6	1,72	1,78
Acetona (20); N-hexano (80)	14,52	1,96	2,2
Acetona (77); N-heptano (23)	13,53	6,86	8,47
Acetona (77); N-hexano (23)	13,44	6,86	8,47
Acetona (77); N-octano (23)	13,55	6,86	8,47
Acetona (82); Etanol (18)	12,93	10,05	12,62
Água (50); Metanol (50)	11,9	17,9	32,2
Água (5); N-metilpirrolidona (95)	16,28	11,02	14,84
Água (8); N-metilpirrolidona (92)	16,16	11,39	15,65
Água (11); N-metilpirrolidona (89)	16,03	11,76	16,46

5.2 ÍNDICE DE RUAAN E COLABORADORES (1999)

Estão apresentadas, respectivamente, nas Tabelas 8 e 9 as condições relatadas na literatura para obtenção de estruturas esponjosas e em forma de dedo a partir da inversão de fase por imersão-precipitação do polimetilmetacrilato sem adição de surfactantes. Nas tabelas também estão apresentados os índices de Ruaan e colaboradores (1999) calculados nesta dissertação para cada uma das condições e os valores encontrados pelos próprios autores para as condições que eles também analisaram.

Tabela 8 - Condições para obtenção de membranas de polimetilmetacrilato com estrutura esponjosa sem adição de surfactantes. Fonte: Autor.

Solvente (% v/v)	Não-solvente (% v/v)	Referências	Φ - Calculado neste trabalho	Φ - Ruaan e colaboradores (1999)
Acetato de butila	N-hexano	(CHENG <i>et al.</i> , 1996)	0,27	0,27
Acetato de etila	N-hexano	(CHENG <i>et al.</i> , 1996)	0,09	0,09
Acetona	Água	(CHENG <i>et al.</i> , 1996; KARIMI; KISH, 2009; LIN <i>et al.</i> , 1997)	0,06	0,06
Acetona	Etanol	(PUPPI <i>et al.</i> , 2018)	0,06	x
Acetona	N-hexano	(CHENG <i>et al.</i> , 1996)	0,05	0,23
Acetona	Metanol	(RUAAN; CHANG; WANG, 1999)	0,06	0,07
Butanona	N-hexano	(CHENG <i>et al.</i> , 1996)	0,05	0,05
Cicloexanona	N-hexano	(CHENG <i>et al.</i> , 1996)	0,11	x
Clorobenzeno	Etanol	(VIVAS, 2020)	0,27	x
1,4-Dioxano	Butanol	(TSAI <i>et al.</i> , 2009)	0,13	x
1,4-Dioxano	Etanol	(TSAI <i>et al.</i> , 2009)	0,15	x
1,4-Dioxano	Metanol	(TSAI <i>et al.</i> , 2009)	0,16	x
1,4-Dioxano	Propanol	(KUO <i>et al.</i> , 2008; TSAI <i>et al.</i> , 2009)	0,14	x
N-metilpirrolidona	Água	(LIN <i>et al.</i> , 2009; LIN; CHEN; SUEN, 2011)	0,26	0,25
N-metilpirrolidona	N-hexano	(LAI <i>et al.</i> , 1999; RUAAN; CHANG; WANG, 1999)	0,19	0,19
Tetraidrofurano	Água	(RUAAN; CHANG; WANG, 1999)	0,19	0,19
Tetraidrofurano	N-hexano	(CHENG <i>et al.</i> , 1996)	0,22	0,22
1,4-Dioxano	Água (50); Metanol (50)	(CHENG <i>et al.</i> , 1996)	0,17	x
Acetato de etila	Acetato de etila (20); N-hexano (80)	(CHENG <i>et al.</i> , 1996)	0,09	x
Acetato de etila	Acetona (20); N-hexano (80)	(CHENG <i>et al.</i> , 1996)	0,05	x
Acetona (82); Etanol (18)	Água	(LIN <i>et al.</i> , 1997)	0,14	x
Acetona (77); N-heptano (23)	N-hexano	(CHENG <i>et al.</i> , 1996)	0,20	x
Acetona (77); N-hexano (23)	N-hexano	(CHENG <i>et al.</i> , 1996)	0,20	x
Acetona (77); N-octano (23)	N-hexano	(CHENG <i>et al.</i> , 1996)	0,20	x

Tabela 9 - Condições para obtenção de membranas de polimetilmetacrilato com estrutura em forma de dedo sem adição de surfactantes. Fonte: Autor.

Solvente (% v/v)	Não-solvente (% v/v)	Referências	Φ - Calculado neste trabalho	Φ - Ruaan e colaboradores (1999)
Acetato de butila	N-hexano	(CHENG <i>et al.</i> , 1996; WANG <i>et al.</i> , 1998)	0,27	0,27
Acetona	Água	(KARIMI; KISH; MODARRES, 2003)	0,06	0,06
Cicloexanol	Água	(MATSUYAMA <i>et al.</i> , 2002)	0,30	x
1,4-Dioxano	Água	(RUAAN; CHANG; WANG, 1999)	0,18	0,41
N-metilpirrolidona	Água	(CHENG <i>et al.</i> , 1996; LAI <i>et al.</i> , 1999; LIN; WANG; LAI, 2002; WANG <i>et al.</i> , 1998)	0,26	0,25
Água (5); N-metilpirrolidona (95)	Água	(LIN; WANG; LAI, 2002)	0,33	x
Água (8); N-metilpirrolidona (92)	Água	(LIN; WANG; LAI, 2002)	0,39	x
Água (11); N-metilpirrolidona (89)	Água	(LIN; WANG; LAI, 2002)	0,45	x

Os índices calculados nesta dissertação foram iguais aos valores calculados por Ruaan e colaboradores (1999) para a maioria das condições, com exceção apenas dos sistemas 1,4-Dioxano/água e acetona/N-hexano. Como no trabalho de Ruaan e colaboradores (1999) não estão disponíveis os valores exatos dos parâmetros de solubilidade utilizados no cálculo dos índices, não é possível entender exatamente o motivo dessa diferença, que pode ter origem, por exemplo, na fonte utilizada para obtenção dos parâmetros de solubilidade dos solventes apresentados na Tabela 7.

O trabalho de Ruaan e colaboradores (1999) analisou apenas dados originados do trabalho de Cheng e colaboradores (1996) coletados nas mesmas condições experimentais para as membranas de polimetilmetacrilato. A inspeção visual dos dados das Tabelas 8 e 9 permite afirmar que, quando a análise é expandida para um número maior de trabalhos e condições experimentais, sem que sejam fixados os procedimentos de síntese, como a espessura do filme polimérico, por exemplo, é impossível determinar um índice numérico que dependa somente das propriedades do PMMA, do solvente e do não-solvente e diferencie completamente estruturas esponjosas de estruturas em forma de dedo.

Essa constatação vem da observação que alguns pares solvente/não-solvente podem gerar tanto estruturas em forma de dedo quanto estruturas esponjosas como é o caso de acetato de butila/N-hexano, acetona/água, N-metilpirrolidona/água dependendo das condições experimentais. Como foram poucos os dados obtidos para esses pares de solvente/não-solvente, não foi possível estabelecer conclusões acerca de quais outras propriedades levaram à formação de uma ou outra estrutura. Dados experimentais mais detalhados para cada uma dessas condições (e todas as outras presentes nas Tabelas 8 e 9) podem ser encontrados no Apêndice B.

Embora não seja possível fazer uma distinção entre estruturas esponjosas e em forma de dedo usando apenas o índice de Ruan e colaboradores (1999), ele diferencia essas estruturas em algum grau e para avaliar a qualidade dessa diferenciação foi feita uma análise estatística dos valores de Φ calculados neste trabalho.

5.2.1 Análise estatística

A primeira etapa da análise estatística foi a avaliação da normalidade dos índices calculados neste trabalho (quarta coluna das Tabelas 8 e 9) cujos resultados estão apresentados na Figura 29.

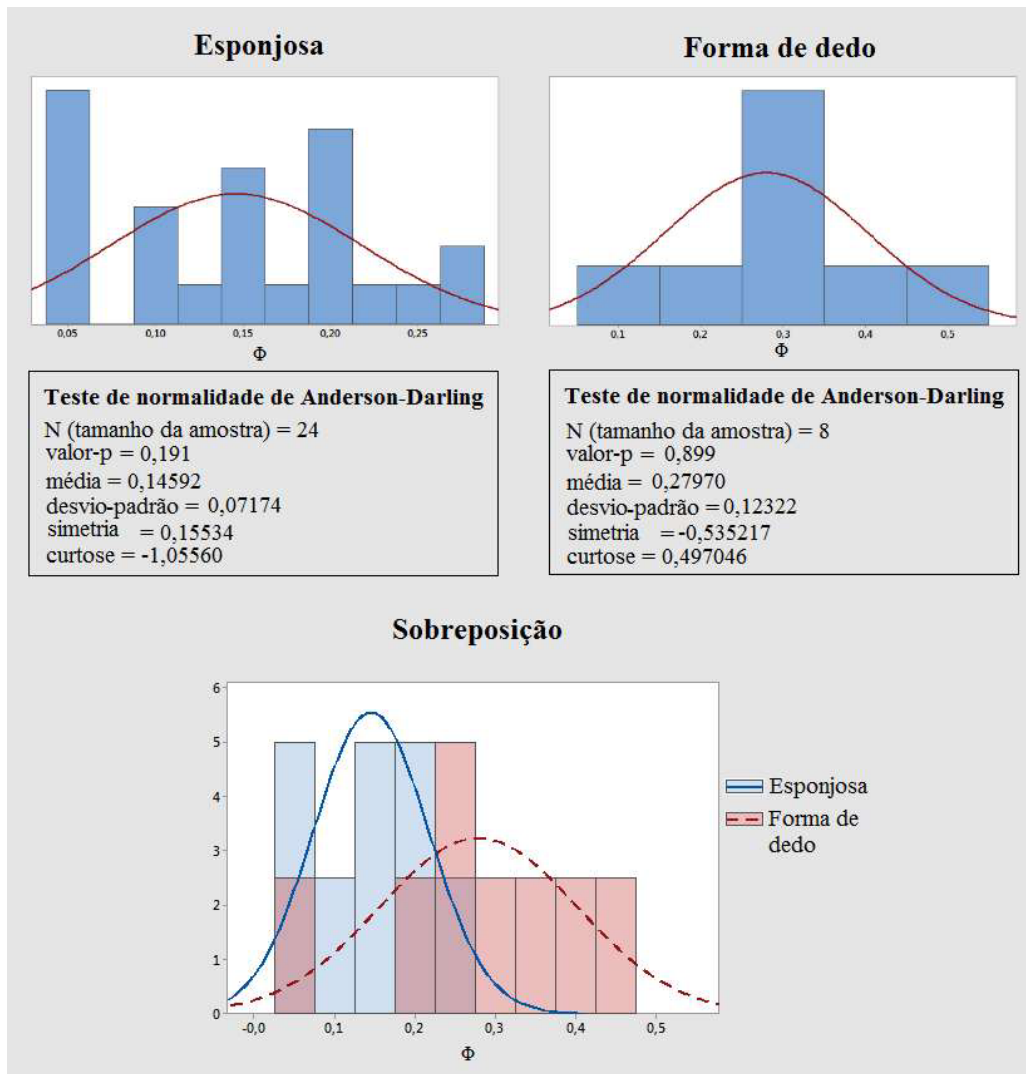


Figura 29 - Teste de normalidade e análise gráfica do índice de Ruauan e colaboradores (1999). Fonte: Autor

Uma série de informações importantes podem ser retiradas da análise da Figura 29. Uma delas é que, como ambos os valores-p calculados pelo teste de normalidade de Anderson-Darling foram maiores que 0,05, não é possível rejeitar a hipótese da normalidade das populações das quais foram retiradas ambas as amostras ao nível de confiança de 95 %. Como o tamanho das amostras é pequeno, é possível que o teste de normalidade não descarte a normalidade de uma distribuição consideravelmente não normal. Entretanto, assumiu-se que as populações são normais para que elas pudessem ser analisadas usando ferramentas estatísticas como os cálculos de intervalos de confiança para as médias e a realização de testes de hipótese. Para os objetivos deste trabalho, essa informação é suficiente, porém dados de curtose e simetria também estão apresentados na imagem para o caso do leitor precisar delas para aplicações mais rigorosas dos dados disponibilizados.

Com os valores de média e desvio-padrão apresentados na Figura 29, foram calculados intervalos de confiança para a média ao nível de confiança de 95 %. Os intervalos obtidos foram os apresentados a seguir:

- Média populacional de Φ (μ_Φ) para estruturas esponjosas: $0,11562 \leq \mu_\Phi \leq 0,17621$
- Média populacional de Φ (μ_Φ) para estruturas em forma de dedo:
 $0,17668 \leq \mu_\Phi \leq 0,38271$

Como pode ser observado, os intervalos não se sobrepõem, o que é uma evidência de que estruturas esponjosas e estruturas em forma de dedo em média apresentam valores diferentes de Φ .

Também foi calculado o intervalo de confiança para a média ao nível de confiança de 95 % para a estrutura em forma de dedo desconsiderando o valor de $\Phi = 0,06$ por se tratar de um ponto muito distante dos demais. O novo conjunto de dados apresentou média amostral de 0,31143 e desvio-padrão amostral de 0,08896. O intervalo obtido foi o apresentado a seguir:

- Média populacional de Φ (μ_Φ) para estruturas em forma de dedo:
 $0,22915 \leq \mu_\Phi \leq 0,39370$

Como pode ser observado, o novo intervalo é ainda mais distante do intervalo para a média de Φ das estruturas esponjosas, o que fortalece a evidência de que estruturas esponjosas e estruturas em forma de dedo em média apresentam valores diferentes de Φ .

A estrutura de uma membrana depende tanto de fatores cinéticos quanto de fatores termodinâmicos. Entretanto, apesar de o índice Φ não levar em consideração fatores cinéticos, os resultados encontrados são coerentes com o que acontece na prática. Um valor baixo de $\Delta\delta_{s-ns}$ indica alta afinidade entre solvente e não-solvente, bem como leva a um valor alto do índice Φ , já que δ_{s-ns} está no denominador (Equação 9). Portanto, o fato de valores altos de Φ gerarem estruturas em forma de dedo está de acordo com o fato de alta afinidade entre solvente e não-solvente gerar estruturas em forma de dedo. De forma semelhante, um valor alto de $\Delta\delta_{p-s}$ indica baixa afinidade entre polímero e solvente, bem como leva a um valor alto do índice Φ , já que $\Delta\delta_{p-s}$ está no numerador (Equação 9). Portanto, o fato de valores altos de Φ

gerarem estruturas em forma de dedo também está de acordo com o fato de baixa afinidade entre polímero e solvente gerar estruturas em forma de dedo.

Também foi realizado um teste de hipótese estatístico para avaliar se ao nível de confiança de 95 % a média do valor de Φ para estruturas esponjosas poderia ser igual à média do valor de Φ para estrutura em forma de dedo. O teste apresentou um valor-p de 0,02264 (menor que 0,05) o que leva à rejeição da hipótese nula. Ou seja, ao nível de confiança de 95 % pode-se afirmar que as médias de Φ para estruturas esponjosas e em forma de dedo são diferentes.

Observando-se a sobreposição dos histogramas na Figura 29 percebe-se que, para as amostras analisadas, a probabilidade de obtenção de estruturas esponjosas é maior quando Φ está entre 0 e 0,22 e a probabilidade de obtenção de estruturas em forma de dedo é maior quando Φ é maior que 0,22. É importante citar que, conforme apresentado na revisão bibliográfica, 0,25 foi o limite fixado por Ruaan e colaboradores (1999) para a transição entre estrutura esponjosa e forma de dedo em sistemas com concentração da solução polimérica próxima a 15 % v/v e espessura de filme próxima a 300 μm . O resultado encontrado, portanto, foi próximo ao relatado pelos pesquisadores.

Para uma escolha com maior probabilidade de sucesso do par solvente/não-solvente, outros fatores que não são descritos pelos parâmetros de solubilidade, mas afetam o transporte durante a formação da membrana precisam ser levados em consideração. A diminuição da concentração da solução polimérica, por exemplo, tende a aumentar a probabilidade de formação de estruturas em forma de dedo e, portanto, soluções muito diluídas precisam de um valor muito baixo de Φ para gerarem estruturas esponjosas (RUAAN *et al.*, 1999). De forma análoga, o aumento da espessura do filme de solução polimérica tende a aumentar a probabilidade de formação de poros em forma de dedo, logo filmes com grande espessura demandam um valor muito baixo de Φ para gerarem estruturas esponjosas (RUAAN *et al.*, 1999).

A partir desses resultados é possível explicar ainda a dificuldade de Vivas (2020) em ultrapassar a marca de 40 % de sucesso na síntese de suportes de polimetilmetacrilato com estrutura esponjosa. O autor estava trabalhando com clorobenzeno como solvente e etanol como não-solvente, ou seja, em um sistema com Φ igual a 0,27, um valor que se encontra na região onde a estrutura em forma de dedo é mais provável. Além disso, a solução de PMMA

utilizada por Vivas (2020) tinha concentração de 6 % m/m (aproximadamente 6,5 % v/v), muito baixa se comparada aos 15 % v/v das soluções analisadas por Ruaan e colaboradores (1999) e o filme polimérico tinha espessura de cerca de 2,5 mm, muito alta se comparada aos 0,3 mm de espessura dos filmes poliméricos analisados por Ruaan e colaboradores (1999).

Conforme já foi relatado na literatura, uma técnica comumente aplicada quando deseja-se aumentar a probabilidade de sucesso na síntese de membranas de PMMA com um tipo específico de estrutura porosa é a adição de surfactantes na solução polimérica antes da inversão de fase. Considerando que o trabalho de Ruaan e colaboradores (1999) não abordou esse tipo de sistema e dada sua importância, foi proposto nesta dissertação um novo índice capaz de prever a estrutura de membranas de PMMA geradas por inversão de fase de misturas com surfactantes.

5.3 DESENVOLVIMENTO DE UM NOVO ÍNDICE: Φ'

Como já foi relatado, a adição de surfactantes na solução polimérica é uma alternativa comumente usada para modificar a estrutura de uma membrana. Sabe-se, conforme descrito na revisão bibliográfica, que:

- se é adicionado um surfactante com HLB alto a uma solução que normalmente gera estrutura esponjosa quando imersa em um não-solvente hidrofílico, esse sistema passa a gerar estruturas em forma de dedo;
- se é adicionado um surfactante com HLB baixo a uma solução que normalmente gera estrutura esponjosa quando imersa em um não-solvente hidrofóbico, esse sistema passa a gerar estruturas em forma de dedo;
- se é adicionado um surfactante com HLB baixo a uma solução que normalmente gera estrutura em forma de dedo quando imersa em um não-solvente hidrofílico, esse sistema passa a gerar estruturas esponjosas;

- se é adicionado um surfactante com HLB alto a uma solução que normalmente gera estrutura em forma de dedo quando imersa em um não-solvente hidrofóbico, esse sistema passa a gerar estruturas esponjosas.

Para manter algum grau de similaridade com o índice de Ruan e colaboradores (1999), para o desenvolvimento do índice criado neste trabalho (Φ'), optou-se por utilizar como indicador de hidrofiliicidade do não-solvente a média das componentes de seu parâmetro de solubilidade relacionadas às forças polares ($\delta_{P, \text{não-solvente}}$) e às ligações de hidrogênio ($\delta_{H, \text{não-solvente}}$). Assim, um surfactante com HLB alto combinado com valores altos de $\delta_{P, \text{não-solvente}}$ ou $\delta_{H, \text{não-solvente}}$ gera estruturas em forma de dedo, o mesmo ocorrendo para um surfactante com HLB baixo combinado com valores baixos de $\delta_{P, \text{não-solvente}}$ e $\delta_{H, \text{não-solvente}}$. Já as estruturas esponjosas são obtidas quando um surfactante com HLB alto é combinado com valores baixos de $\delta_{P, \text{não-solvente}}$ e $\delta_{H, \text{não-solvente}}$ ou quando um surfactante com HLB baixo é combinado com valores altos de $\delta_{P, \text{não-solvente}}$ ou $\delta_{H, \text{não-solvente}}$. Logo, quanto maior a diferença relativa em módulo entre o valor do HLB e o valor da média entre $\delta_{P, \text{não-solvente}}$ e $\delta_{H, \text{não-solvente}}$, maior a probabilidade de obtenção de uma estrutura esponjosa. Com base nessa constatação foi proposta a Equação 11 para o índice Φ' , onde os números 16,9, 22,8 MPa^{1/2} e 40,4 MPa^{1/2} foram escolhidos para que tanto o termo referente ao HLB quanto o termo referente à média dos parâmetros de solubilidade variasse entre 0 e 1 no intervalo de dados analisado neste trabalho.

$$\Phi' = \left| \frac{HLB}{16,9} - \frac{\left(\frac{\delta_{P, \text{não-solvente}}}{22,8 \text{ MPa}^{1/2}} + \frac{\delta_{H, \text{não-solvente}}}{40,4 \text{ MPa}^{1/2}} \right)}{2} \right| \quad (11)$$

Estão apresentadas nas, respectivamente, nas Tabelas 10 e 11 as condições relatadas na literatura para obtenção de estruturas esponjosas e em forma de dedo a partir da inversão de fase por imersão-precipitação do polimetilmetacrilato com adição de surfactantes. Nas Tabelas 10 e 11 também estão apresentados os índices Φ' , para cada uma dessas condições, calculados a partir dos dados de HLB de surfactantes apresentados na Tabela 2 e dos parâmetros de solubilidade de solventes (não-solventes, nesse caso) apresentados na Tabela 7.

Tabela 10 - Condições para obtenção de membranas de polimetilmetacrilato com estrutura esponjosa com adição de surfactantes. Fonte: Autor.

Surfactante	Não-solvente (% v/v)	Referências	Φ'
Span 20	Água	(LIN <i>et al.</i> , 1997)	0,49
Span 40	Água	(LIN <i>et al.</i> , 1997)	0,62
Span 80	Água	(LIN <i>et al.</i> , 1997)	0,75
Span 85	Água	(LIN <i>et al.</i> , 1997)	0,89
Brij 35	N-hexano	(LIN <i>et al.</i> , 1997)	1,00
Tween 20	N-hexano	(LIN <i>et al.</i> , 1997; WANG <i>et al.</i> , 1998)	0,99
Tween 80	N-hexano	(LAI <i>et al.</i> , 1999; LIN <i>et al.</i> , 1997; WANG <i>et al.</i> , 1998)	0,89
Tween 85	N-hexano	(LIN <i>et al.</i> , 1997)	0,65

Tabela 11 - Condições para obtenção de membranas de polimetilmetacrilato com estrutura em forma de dedo com adição de surfactantes. Fonte: Autor.

Surfactante	Não-solvente (% v/v)	Referências	Φ'
Brij 35	Água	(LIN <i>et al.</i> , 1997)	0
Tween 20	Água	(LIN <i>et al.</i> , 1997)	0,01
Tween 80	Água	(LAI <i>et al.</i> , 1999; LIN <i>et al.</i> , 1997; WANG <i>et al.</i> , 1998)	0,11
Tween 85	Água	(LIN <i>et al.</i> , 1997)	0,35
Span 80	Água	(LIN <i>et al.</i> , 1997)	0,75
Span 20	N-hexano	(LIN <i>et al.</i> , 1997)	0,51
Span 40	N-hexano	(LAI <i>et al.</i> , 1999; LIN <i>et al.</i> , 1997; WANG <i>et al.</i> , 1998)	0,40
Span 80	N-hexano	(LIN <i>et al.</i> , 1997)	0,25
Span 85	N-hexano	(LIN <i>et al.</i> , 1997)	0,11
Tween 80	Metanol	(WANG <i>et al.</i> , 1998)	0,31

Novamente, a inspeção visual dos dados das Tabelas 10 e 11 permite afirmar que, sem que sejam fixados os procedimentos de síntese, como a concentração de surfactante, por exemplo, é impossível determinar um índice numérico que dependa somente das propriedades do surfactante e do não-solvente e diferencie completamente estruturas esponjosas de estruturas em forma de dedo.

Essa constatação pode ser tirada pela observação de que o par Span 80/água pode gerar tanto estruturas em forma de dedo quanto estruturas esponjosas dependendo das condições experimentais. Como foi obtido apenas um par com essa característica, não foi possível estabelecer conclusões acerca de quais outras propriedades levaram à formação de uma ou outra estrutura. Dados experimentais mais detalhados para cada essas condições (e todas as outras presentes nas Tabelas 10 e 11) podem ser encontrados no Apêndice B.

Embora não seja possível fazer uma distinção entre estruturas esponjosas e em forma de dedo usando apenas o índice Φ' , ele diferencia essas estruturas em algum grau e para avaliar a qualidade dessa diferenciação a análise estatística dos valores de Φ' calculados neste trabalho também foi realizada.

5.3.1 Análise estatística

A primeira etapa da análise estatística foi a avaliação da normalidade dos índices Φ' calculados (quarta coluna das Tabelas 10 e 11) cujos resultados estão apresentados na Figura 30.

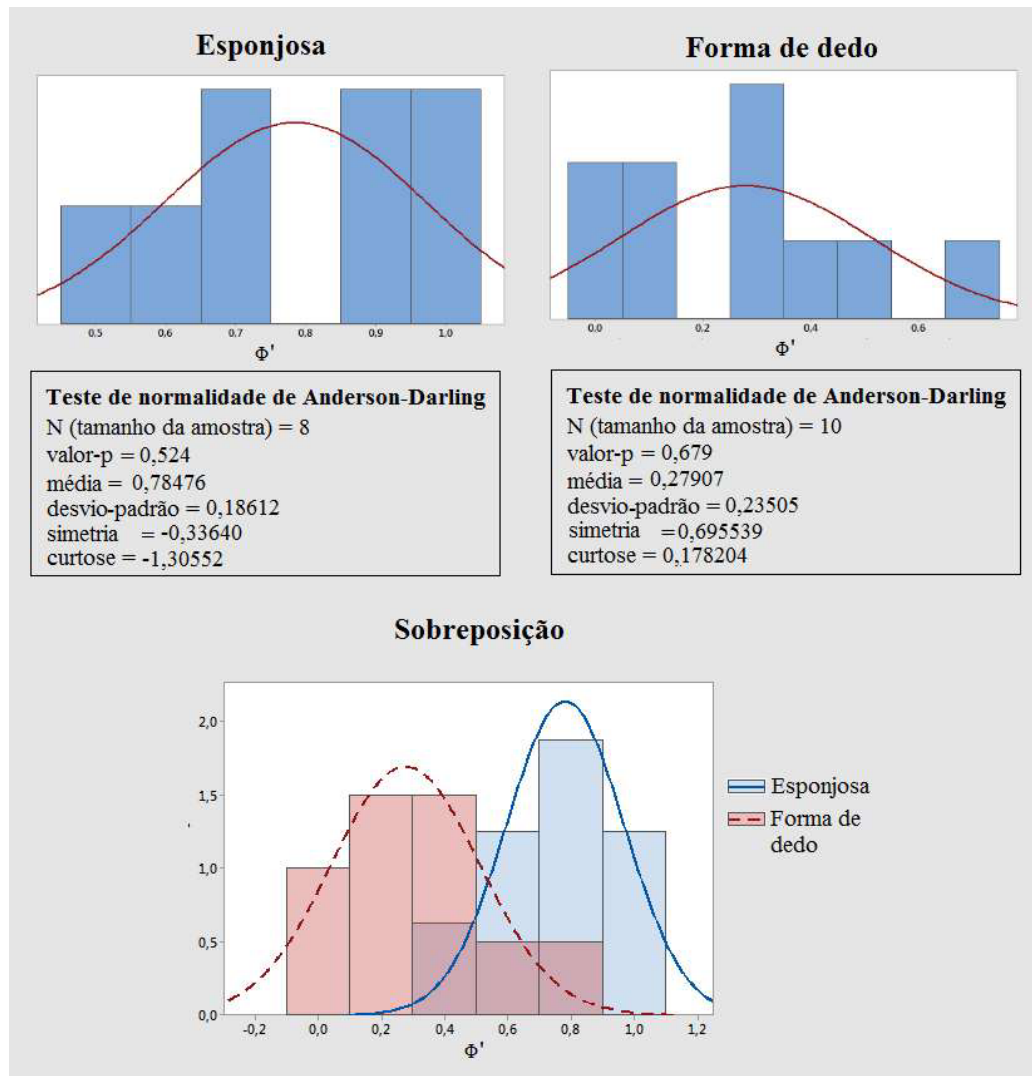


Figura 30 - Teste de normalidade e análise gráfica do índice Φ' . Fonte: Autor

Uma informação importante que pode ser obtida na Figura 30 é que, como ambos os valores-p calculados pelo teste de normalidade de Anderson-Darling foram maiores que 0,05, não é possível rejeitar a hipótese da normalidade das populações das quais foram retiradas ambas as amostras ao nível de confiança de 95 %. Como o tamanho das amostras é pequeno, é possível que o teste de normalidade não descarte a normalidade de uma distribuição consideravelmente não normal. Entretanto, assumiu-se que as populações são normais para que elas pudessem ser analisadas usando ferramentas estatísticas como os cálculos de intervalos de confiança para as médias e a realização de testes de hipótese. Conforme já dito anteriormente, para os objetivos deste trabalho, essa informação é suficiente, porém dados de curtose e simetria também estão apresentados na imagem para o caso do leitor precisar delas para aplicações mais rigorosas dos dados disponibilizados.

Com os valores de média e desvio-padrão apresentados na Figura 30 foram calculados intervalos de confiança para a média ao nível de confiança de 95 %. Os intervalos obtidos foram os apresentados a seguir:

- Média populacional de Φ' ($\mu_{\Phi'}$) para estruturas esponjosas: $0,62916 \leq \mu_{\Phi'} \leq 0,94037$
- Média populacional de Φ' ($\mu_{\Phi'}$) para estruturas em forma de dedo:
 $0,11092 \leq \mu_{\Phi'} \leq 0,44721$

Como pode ser observado, para o índice Φ' os intervalos também não se sobrepõem, o que é uma evidência de que estruturas esponjosas e estruturas em forma de dedo em média apresentam valores diferentes de Φ' .

Novamente os resultados encontrados são coerentes com o que acontece na prática. Um valor alto do índice Φ' significa que existe uma diferença grande entre a hidrofiliabilidade do surfactante e a hidrofiliabilidade do não-solvente, o que dificulta a entrada do não-solvente na solução polimérica e, portanto, gera estruturas esponjosas.

Também foi realizado um teste de hipótese estatístico para avaliar se ao nível de confiança de 95 % a média do valor de Φ' para estruturas esponjosas poderia ser igual à média do valor de Φ' para estrutura em forma de dedo. O teste apresentou um valor-p de 0,001408 (muito menor que 0,05) o que leva à rejeição da hipótese nula. Ou seja, ao nível de confiança de 95 % pode-se afirmar que as médias de Φ' para estruturas esponjosas e em forma de dedo são diferentes.

Observando-se a sobreposição dos histogramas na Figura 30 percebe-se que, para as amostras analisadas, a probabilidade de obtenção de estruturas esponjosas é maior quando Φ' está entre 0,55 e 1 e a probabilidade de obtenção de estruturas em forma de dedo é maior quando Φ' está entre 0 e 0,55.

É importante ressaltar que os resultados encontrados para o índice Φ não podem ser comparados com os resultados encontrados para o índice Φ' porque os índices foram criados para serem aplicados em sistemas diferentes. Enquanto Φ é usado somente para analisar sistemas sem surfactantes, Φ' é usado somente para analisar sistemas com surfactantes.

Dessa maneira, os índices são complementares e os resultados aqui relatados contribuem para o conhecimento científico acerca da inversão de fase do polimetilmetacrilato ao demonstrarem pela primeira vez a aplicação de um índice numérico que permite prever a estrutura gerada pela inversão de fase do polímero em sistemas com surfactantes.

Todas as inversões de fase cujos resultados foram utilizados tanto para a análise do índice Φ quanto para a análise do índice Φ' foram realizadas pelos autores em um recipiente de vidro. Entretanto, conforme já apresentado nesta dissertação, existe uma técnica de transferência do grafeno para o suporte polimérico em que a inversão de fase é realizada sobre a superfície do próprio grafeno. Nesse caso, é esperado que a mudança de substrato influencie na estrutura porosa do suporte obtido e deve ser tomado um cuidado adicional para aumentar a probabilidade de obtenção de um suporte adequado. O ângulo de contato entre o não-solvente e o grafeno deve ser baixo, ou seja, deve haver uma baixa tensão superficial do líquido e uma boa molhabilidade superficial do grafeno pelo não-solvente durante a inversão de fase, resultando em uma boa dispersão do não-solvente e na formação de poros superficiais na superfície polimérica em contato com o grafeno (LI *et al.*, 2018). Caso o ângulo de contato entre o grafeno e o não-solvente seja muito alto, é possível a formação de uma camada densa não porosa de polímero em contato com o grafeno, o que reduziria a permeabilidade da membrana e dificultaria sua aplicação à dessalinização.

6. CONCLUSÕES

É possível afirmar que os resultados encontrados nesta pesquisa cumpriram com os objetivos que motivaram sua realização.

Embora já existam ideias para obtenção de estruturas esponjosas ou em forma de dedo, como o conhecimento que uma separação líquido-líquido instantânea provoca a formação de poros em forma de dedo e uma separação lenta gera estruturas esponjosas, ainda não existem respostas para questões como qual o tempo crítico de separação para que seja gerada uma estrutura esponjosa. Portanto, não há limites tão claros e bem definidos entre as estruturas como os apresentados no trabalho de Ruaan e colaboradores (1999) e nesta dissertação. Tanto o índice Φ quanto o índice Φ' podem ser calculados usando apenas parâmetros cujos valores são abundantes na literatura (parâmetros de solubilidade e índice HLB). Embora os índices representem apenas a natureza termodinâmica dos sistemas, os resultados mostraram que eles podem ser usados para uma rápida seleção prévia de solventes e não-solventes para o PMMA, diminuindo a dependência da realização de experimentos.

A análise estatística realizada comprovou que tanto o índice criado por Ruaan e colaboradores (1999) quanto o índice proposto nesta dissertação conseguem diferenciar em algum nível sistemas de inversão de fase do polimetilmetacrilato que geram estruturas esponjosas daqueles que geram estruturas em forma de dedo. É importante citar que os índices são complementares: enquanto Φ deve ser aplicado em sistemas do tipo PMMA/solvente/não-solvente, o índice Φ' deve ser aplicado em sistemas do tipo PMMA/solvente+surfactante/não-solvente.

As melhores condições para realização da inversão de fase do polimetilmetacrilato visando a obtenção de suportes esponjosos para membranas de grafeno foram determinadas: sistemas cujo índice Φ seja menor que 0,22 ou o índice Φ' esteja entre 0,55 e 1.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Sugere-se que trabalhos futuros realizem uma série de experimentos controlados com diferentes combinações de solventes e não-solventes que levem a sistemas com valor de Φ entre 0,2 e 0,3, assim como diferentes combinações de surfactantes e não-solventes que levem a sistemas com valor de Φ' entre 0,5 e 0,6. O objetivo desses experimentos seria esclarecer e explicar teoricamente o que acontece nessas regiões de transição das estruturas. Outra sugestão interessante é a realização de estudos da inversão de fase de outros polímeros além do polimetilmetacrilato para aferir se o valor de transição se repete, conforme relatado por Ruaan e colaboradores (1999). Esses estudos também seriam importantes porque ainda não está definido se o polimetilmetacrilato será o polímero que dominará o mercado dos suportes das membranas de grafeno.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AHAD, N. A.; YIN, T. S.; OTHMAN, A. R. YAACOB, C. R. Sensitivity of Normality Tests to Non-normal Data. **Sains Malaysiana**. V. 40, n. 6, p. 637-641, 2011.

AHN, S.; KIM, I.; SONG, D.; JEGAL, J.; KWON, Y.; RHEE, H. Pore Structure and Separation Properties of Thin Film Composite Forward Osmosis Membrane with Different Support Structures. **Membrane Journal**. V. 23, n. 3, p. 251-256, junho 2013.

ALI, U.; KARIM, K. J. B. A.; BUANG, N. A. A Review of the Properties and Applications of Poly (Methyl Methacrylate) (PMMA). **Polymer Reviews**. V. 55, n. 4, p. 678-705, junho 2015.

AMY, G.; GHAFFOR, N.; LI, Z.; FRANCIS, L.; LINARES, R. V.; MISSIMER, T.; LATTEMANN, S. Membrane-based sea water desalination: Present and future prospects. **Desalination**. V. 401, p. 16-21, janeiro 2017.

BARTON, A. F. M. CRC Handbook of Solubility Parameters and Other Cohesion Parameters. 2. ed. Florida: CRC Press, 1991. 768 p.

BELFORT, G. Membrane modules: comparison of different configurations using fluid mechanics. **Journal of Membrane Science**. V. 35, n. 3, p. 245-270, fevereiro 1988.

CAMARGOS, J. S. F.; SEMMER, A. O.; SILVA, S. N. Características e aplicações do grafeno e do óxido de grafeno e as principais rotas para síntese. **The Journal of Engineering and Exact Sciences**. V. 3, n. 8, p. 1118-1130, 2017.

CHENG, J.; WANG, D.; LIN, F.; LAI, J. Formation and gas flux of asymmetric PMMA membranes. **Journal of Membrane Science**. V. 109, n. 1, p. 93-107, janeiro 1996.

CHEN, Z.; LIN, C. B.; LIU, W. Hydrolysis Induced Formation of Macrovoids in Poly(methyl methacrylate). **Journal of Applied Polymer Science**. V. 99, n. 6, p. 3451-3465, janeiro 2006.

CHINARD, F. P.; ENNS, T. Osmotic Pressure. **Science**. V. 124, n. 3220, p. 472-474, setembro 1956.

CHONG, J. Y.; WANG, B.; SHERRELL, P. C.; PESCI, F. M.; MATTEVI, C.; LI, K. Fabrication of Graphene-Covered Micro-Tubes for Process Intensification. **Advanced Engineering Materials**. V. 21, n. 11, p. 1-6, agosto 2019.

CHOROU, F.; AZNAR, M. S.; CHEN, J.; DREIZLER, A. A new efficient model for multicomponent membrane separation and application to the Argon Power Cycle. *In: Western States Section of the Combustion Institute, 2017. Anais [...]* University of Wyoming, 2017. p. 1-16.

COHEN-TANUGI, D.; GROSSMAN, J. F. Water Desalination across Nanoporous Graphene. **Nano Letters**. V. 12, n. 7, p. 3602-3608, junho 2012.

EKE, J.; YUSUF, A.; GIWA, A.; SODIQ, A. The global status of desalination: An assessment of current desalination technologies, plants and capacity. **Desalination**. V. 495, p. 1-17, dezembro 2020.

ELIMELECH, M.; PHILLIP, W. A. The Future of Seawater Desalination: Energy, Technology, and the Environment. **Science**. V. 333, n. 6043, p. 712-717, agosto 2011.

GHASEMI, A.; ZAHEDIASL, S. Normality Test for Statistical Analysis: A Guide for Non-Statisticians. **International Journal of Endocrinology Metabolism**. V. 10, n. 2, p. 486-489, 2012.

GLATER, J.; HONG, S.; ELIMELECH, M. The search for a chlorine-resistant reverse osmosis membrane. **Desalination**. V. 95, n. 3, p. 325-345, julho 1994.

HONARPARAVAR, S.; ZHANG, X.; CHEN, T.; ALBORZI, A.; AFROZ, K.; REIBLE, D. Frontiers of Membrane Desalination Processes for Brackish Water Treatment: A Review. **Membranes**. V. 11, n. 4, p. 246, março 2021.

ICI AMERICAS INC., The HLB system – a time-saving guide to emulsifier selection. **CHEMMUNIQUE**, p. 1-22, Delaware, 1980.

JANG, D.; IDROBO, J.; LAOUI, T.; KARNIK, R. Water and Solute Transport Governed by Tunable Pore Size Distributions in Nanoporous Graphene Membranes. **ACS Nano**. V. 11, n. 10, p. 10042-10052, outubro 2017.

JUN, S.; TASHI, T.; PARK, H. Size Dependence of the Nonlinear Elastic Softening of Nanoscale Graphene Monolayers under Plane-Strain Bulge Tests: A Molecular Dynamics Study. **Journal of Nanomaterials**. V. 2011, p. 1-6, novembro 2010.

KAFIAH, F. M.; KHAN, Z.; IBRAHIM, A.; KARNIK, R.; ATIEH, M.; LAOUI, T. Monolayer graphene transfer onto polypropylene and polyvinylidenedifluoride microfiltration membranes for water desalination. **Desalination**. V. 388, p. 29-37, junho 2016.

KARIMI, M.; KISH, M. H.; MODARRES, H. Formation of Porous Filaments by immersion precipitation process. *In: 5th International Membrane Science and Technology Conference, 2003. Anais [...]* University of New South Wales, 2003.

KARIMI, M.; KISH, M. H. Poly(methyl methacrylate) Membrane: Dynamic Measurement of Concentrations During Water-Induced Phase Separation. **Macromolecular Symposia**. V. 279, n. 1, p. 210-220, maio 2009.

KERR, A.; SMITH, M. J.; COWLING, M. J.; HODGKIESS, T. The biofouling resistant properties of six transparent polymers with and without pre-treatment by two antimicrobial solutions. **Materials & Design**. V. 22, n. 5, p. 383-392, agosto 2001.

KIDAMBI, P. R.; JANG, D.; IDROBO, J.; BOUTILIER, M. S. H.; WANG, L.; KONG, J.; KARNIK, R. Nanoporous Atomically Thin Graphene Membranes for Desalting and Dialysis Applications. **Advanced Materials**. V. 29, n. 33, p. 1-8, junho 2017.

KIM, J.; PARK, K.; YANG, D. R.; HONG, S. A comprehensive review of energy consumption of seawater reverse osmosis desalination plants. **Applied Energy**. V. 254, novembro 2019.

KREVELEN, D. W.; NIJENHUIS, K. **Properties of Polymers**. 4. ed. Amsterdam: Elsevier, 2009. 1031 p.

KUO, C.; SU, S.; TSAI, H.; SU, Y.; WANG, D.; LAI, J. Formation and evolution of a bicontinuous structure of PMMA membrane during wet immersion process. **Journal of Membrane Science**. V. 315, n. 1-2, p. 187-194, maio 2008.

LAI, J.; LIN, F.; WU, T.; WANG, D. On the formation of macrovoids in PMMA membranes. **Journal of Membrane Science**. V. 155, n. 1, p. 31-43, março 1999.

LAI, J.; LIN, S.; LIN, F.; WANG, D. Construction of Ternary Phase Diagrams in Nonsolvent/Solvent/PMMA Systems. **Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics**. V. 36, p. 607-615, dezembro 1998.

LARSON, R. E.; CADOTTE, J. E.; PETERSEN, R. J. The FT-30 seawater reverse osmosis membrane-element test results. **Desalination**. V. 38, p. 473-483, novembro 1981.

LEE, K. P.; ARNOT, T.C.; MATTIA, D. A review of reverse osmosis membrane materials for desalination – development to date and future potential. **Journal of Membrane Science**. V. 370, n. 1-2, p. 1-22, março 2011.

LIN, F.; WANG, D.; LAI, C.; LAI, J. Effect of surfactants on the structure of PMMA membranes. **Journal of Membrane Science**. V. 123, n. 2, p. 281-291, janeiro 1997.

LIN, K.; WANG, D.; LAI, J. Nonsolvent-Induced Gelation and Its Effect on Membrane Morphology. **Macromolecules**. V. 35, n. 17, p. 6697-6706, julho 2002.

LIN, L.; PENG, H.; LIU, Z. Synthesis challenges for graphene industry. **Nature Materials**. V. 18, p. 520-524, May 2019.

LIN, R. Y.; CHEN, B. S.; CHEN, G. L.; WU, J. Y.; CHIU, H. C.; SUEN, S. Y. Preparation of porous PMMA/Na⁺-montmorillonite cation-exchange membranes for cationic dye adsorption. **Journal of Membrane Science**. V. 326, n. 1, p. 117-129, janeiro 2009.

LIN, R. Y.; CHEN, B. S.; SUEN, S. Y. Preparation of Porous Polymethyl Methacrylate/OrganoMontmorillonite Composite Membranes for Phenolic Compound Adsorption. **Separation Science and Technology**. V. 46, n. 3, março 2011.

LI, S.; LEE, J.; HU, Q.; OH, T.; YOO, J. Scalable graphene composite membranes for enhanced ion selectivity. **Journal of Membrane Science**. V. 564, p. 159-165, outubro 2018.

LI, X.; CAI, W.; AN, J.; KIM, S.; NAH, J.; YANG, D.; PINER, R.; VELAMAKANNI, A.; JUNG, I.; TUTUC, E.; BANERJEE, S. K.; COLOMBO, L.; RUOFF, R. S. Large-Area Synthesis of High-Quality and Uniform Graphene Films on Copper Foils. **Science**. V. 324, n. 5932, p. 1312-1314, maio 2009.

LONSDALE, H. K. What is a membrane? Part II. **Journal of Membrane Science**. V. 43, n. 1, p. 1-3, 1989.

MATSUYAMA, H.; TAKIDA, Y.; MAKI, T.; TERAMOTO, M. Preparation of porous membrane by combined use of thermally induced phase separation and immersion precipitation. **Polymer**. V. 43, n. 19, p. 5243-5248, setembro 2002.

MEKONNEN, M. M.; HOEKSTRA, A. Y. Four billion people facing severe water scarcity. **Science Advances**. V. 2, n. 2, p. 1-6, fevereiro 2016.

MENDES, P. N. **Otimização do processo de produção de leite condensado empregando pré-concentração por membranas**. 2011. 57f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Leite e Derivados). Departamento de Ciência e Tecnologia de Leite e Derivados, Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, 2011.

MILLER, S.; SHEMER, H.; SEMIAT, R. Energy and environmental issues in desalination. **Desalination**. V. 366, p. 2-8, junho 2015.

MONTGOMERY, D. C.; RUNGER, G. C. Estatística Aplicada e Probabilidade para Engenheiros. 4. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2010. 784 p.

O'HERN, S. C.; JANG, D.; BOSE, S.; IDROBO, J.; SONG, Y.; LAOUI, T.; KONG, J.; KARNIK, R. Nanofiltration across Defect-Sealed Nanoporous Monolayer Graphene. **Nano Letters**. V. 15, n. 5, p. 3254-3260, abril 2015.

O'HERN, S. C.; STEWART, C. A.; BOUTILIER, M. S. H.; IDROBO, J.; BHAVIRIPUDI, S.; DAS, S. K.; KONG, J.; LAOUI, T.; ATIEH, M.; KARNIK, R. Selective Molecular Transport through Intrinsic Defects in a Single Layer of CVD Graphene. **ACS Nano**. V. 6, n. 11, p. 10130-10138, outubro 2012.

OKORO, E. E.; JOSEPHS, R.; SANNI, S. E.; NCHILA, Y. Advances in the Use of Nanocomposite Membranes for Carbon Capture Operations. **International Journal of Chemical Engineering**. Junho, 2021.

PACHECO, F. A.; PINNAU, I.; REINHARD, M.; LECKIE, J. O. Characterization of isolated polyamide thin films of RO and NF membranes using novel TEM techniques. **Journal of Membrane Science**. V. 358, n. 1-2, p. 51-59, 2010.

PARAENSE, M. O.; CUNHA, T. H. R.; FERLAUTO, A. S.; FIGUEIREDO, K. C. S. Monolayer and bilayer graphene on polydimethylsiloxane as a composite membrane for gas-barrier applications. **Journal of Applied Polymer Science**. V. 134, n. 47, p. 1-9, agosto 2017.

PARAENSE, M. O. **Permeação de gases através de membrana composta por grafeno e poli(dimetilsiloxano)**. 2017. 169 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2017.

PAUL, D. R. Reformulation of the solution-diffusion theory of reverse osmosis. **Journal of Membrane Science**. V. 241, n. 2, p. 371-386, outubro 2004.

PUPPI, D.; MORELLI, A.; BELLO, F.; VALENTINI, S.; CHIELLINI, F. Additive Manufacturing of Poly(Methyl Methacrylate) Biomedical Implants with Dual-Scale Porosity. **Macromolecular Materials and Engineering**. V. 303, n. 9, p. 1-9, 2018.

QIN, Y.; HU, Y.; KOEHLER, S.; CAI, L.; WEN, J.; TAN, X.; XU, W. L.; SHENG, Q.; HOU, X.; XUE, J.; YU, M.; WEITZ, D. Ultrafast Nanofiltration through Large-Area Single-Layered Graphene Membranes. **Applied Materials & Interfaces**. V. 9, n. 11, p. 9239-9244, março 2017.

REIZNAUTT, Q. B.; GIRELLI, B.; CATHARINA, V. M. S.; SAMIOS, D.; GARCIA, I. T. S. Físico-química experimental: uma proposta para abordar equilíbrio de fases em sistemas ternários. **Química Nova**. V. 36, n. 9, p. 1447-1452, julho 2013.

RUAAN, R. C.; CHANG, T. WANG, D. Selection Criteria for Solvent and Coagulation Medium in View of Macrovoid Formation in the Wet Phase Inversion Process. **Journal of Polymer Science – Part B: Polymer Physics**. V. 37, p. 1495-1502, 1999.

SCHUHMACHER, E.; SOLDI, V.; PIRES, A. T. N. PMMA or PEO in THF/H₂O mixture: phase diagram, separation mechanism and application. **Journal of Membrane Science**. V. 184, n. 2, p. 187-196, março 2001.

SHAMSABADI, A. A.; REZAKAZEMI, M.; SEIDI, F.; RIAZI, H.; AMINABHAVI, T.; SOROUSH, M. Next generation polymers of intrinsic microporosity with tunable moieties for ultrahigh permeation and precise molecular CO₂ separation. **Progress in Energy and Combustion Science**. V. 84, maio 2021.

SHANNON, M. A.; BOHN, W. P.; ELIMELECH, M.; GEORGIADIS, J. G.; MARIÑAS, B. J.; MAYES, A. M. Science and technology for water purification in the coming decades. **Nature**. V. 452, p. 301-310, março 2008.

SMOLDERS, C. A.; REUVERS, A. J.; BOOM, R. M.; WIENK, I. M. Microstructures in phase-inversion membranes. Part 1. Formation of macrovoids. **Journal of Membrane Science**. V. 73, p. 259-275, 1992.

SPAHIS, N.; DELLALI, M.; MAHMOUDI, H. Synthesis and Characterization of Polymeric/ Activated Carbon Membranes. *In: Water, energy and environment international seminar, 2011. Anais [...]* Procedia Engineering, 2012, V. 33, p. 47-51.

SUGAYA, H.; SAKAI, Y. Polymethylmethacrylate: From Polymer to Dialyzer. **Contributions to Nephrology**. V. 125, p. 1-8, 1999.

SUN, D.; ADDAE, E. A.; JEMMALI, H.; MENSAH, I. A.; MUSAH, M.; MENSAH, C. N.; TWUN, F. A. Examining the determinants of water resources availability in sub-Saharan Africa: a panel-based econometrics analysis. **Environmental Science and Pollution Research**. V. 28, p. 21212-21230, janeiro 2021.

TANG, C. Y.; KWON, Y.; LECKIE, J. O. Effect of membrane chemistry and coating layer on physiochemical properties of thin film composite polyamide RO and NF membranes: I. FTIR and XPS characterization of polyamide and coating layer chemistry. **Desalination**. V. 242, n. 1-3, p. 149-167, junho 2009.

TSAI, H.; KUO, C.; SU, S.; WANG, D.; LAI, J. The morphological evolution of solvent-containing PMMA membranes in various solvent removal processes. **Journal of Membrane Science**. V. 345, n. 1, p. 288-297, setembro de 2009.

VIVAS, V. H. **Desenvolvimento de uma membrana composta de grafeno sobre substrato polimérico poroso de PMMA para dessalinização e purificação de água**. 2020. 142f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2020.

VOUTCHKOV, N. Energy use for membrane seawater desalination – current status and trends. **Desalination**. V. 431, p. 2-14, abril 2018.

WANG, D.; LIN, F.; CHEN, L.; LAI, J. Application of asymmetric TPX membranes to transdermal delivery of nitroglycerin. **Journal of Controlled Release**. V. 50, p. 187-195, 1999.

WANG, D.; LIN, F.; WU, T.; LAI, J. Formation mechanism of the macrovoids induced by surfactant additives. **Journal of Membrane Science**. V. 142, n. 2, p. 191-204, maio 1998.

WOOD, J. D.; DOIDGE, G. P.; CARRION, E. A.; KOEPKE, J. C.; KAITZ, J. A.; DATYE, I.; BEHNAM, A.; HEWAPARAKRAMA, J.; ARUIN, B.; CHEN, Y.; DONG, H.; HAASCH, R. T.; LYDING, J. L.; POP, E. Annealing free, clean graphene transfer using alternative polymer scaffolds. **Nanotechnology**. V. 26, n. 5, p. 1-9, janeiro 2015.

ZULFIKAR, M. A.; MOHAMMAD, A. W.; KADHUM, A. A.; HILAL, N. Poly(methyl methacrylate)/SiO₂ Hybrid Membranes: Effect of Solvents on Structural and Thermal Properties. **Applied Polymer Science**. V. 99, n. 6, p. 3163-3171, dezembro 2005.

ZURUTUZA, A.; MARINELLI, C. Challenges and opportunities in graphene commercialization. **Nature Nanotechnology**. V. 9, p. 730-734, October 2014.

APÊNDICE A – FUNDAMENTOS DE ESTATÍSTICA

TESTES DE NORMALIDADE

A suposição de que a população da qual foi extraída uma dada amostra pequena (menos de 30 elementos) segue uma distribuição normal precisa ser checada para a validação de muitos procedimentos estatísticos e testes paramétricos, como correlações, regressões, testes t, construção de intervalos de confiança para variáveis e análise de variância (GHASEMI; ZAHEDIASL, 2012).

Uma curva normal se assemelha a um sino com alta frequência no centro e baixa frequência nos extremos (AHAD *et al.*, 2011). Graças a esse formato característico, a normalidade pode ser avaliada visualmente por meio de gráficos, como histogramas e diagramas de caixa ou pode ser testada estatisticamente (GHASEMI; ZAHEDIASL, 2012). Os histogramas permitem analisar se as amostras seguem a típica forma de sino ou se distanciam dessa forma, seja pela presença de vazios próximos ao centro ou por grandes picos longe do centro (GHASEMI; ZAHEDIASL, 2012). Os diagramas de caixa, por sua vez, mostram a mediana como uma linha dentro de uma caixa que começa no primeiro e termina no terceiro quartil (GHASEMI; ZAHEDIASL, 2012). Do topo e da base dessa caixa saem linhas que se estendem até o ponto máximo e mínimo ou a uma distância equivalente a 1,5 vezes o tamanho da caixa, sendo que os pontos que não são compreendidos por essas linhas são denominados *outliers* (GHASEMI; ZAHEDIASL, 2012). Alguns critérios usados para avaliar a normalidade a partir de um diagrama de caixa são que a mediana deve estar aproximadamente no centro da caixa, e as linhas externas devem ser relativamente simétricas (GHASEMI; ZAHEDIASL, 2012).

Quando os métodos gráficos não são suficientes devido à sua subjetividade, são aplicados os testes estatísticos de normalidade, como o teste de Anderson-Darling usado neste trabalho e disponível na maioria dos *softwares* estatísticos, que comparam a amostra com a distribuição normal teórica com mesma média e desvio-padrão que essa amostra (AHAD *et al.*, 2011; GHASEMI; ZAHEDIASL, 2012). Nesse caso, a hipótese nula é que a distribuição é normal, assim testes significantes (valor-p < 0,05) levam à conclusão que a distribuição não é normal (AHAD *et al.*, 2011; GHASEMI; ZAHEDIASL, 2012). Os testes estatísticos também calculam a simetria e a curtose (achatamento) dos dados, sendo que o valor de ambas deve ser

próximo de zero em uma distribuição normal (AHAD *et al.*, 2011; GHASEMI; ZAHEDIASL, 2012). As Equações A1 e A2 são usadas para o cálculo da simetria e da curtose respectivamente (AHAD *et al.*, 2011):

$$Distorção = \frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^3}{(n-1)s^3} \quad (A1)$$

Onde X é um elemento, \bar{X} é a média, n é o número de pontos e s é o desvio-padrão (AHAD *et al.*, 2011).

$$Curtose = \frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^4}{(n-1)s^4} - 3 \quad (A2)$$

INTERVALOS ESTATÍSTICOS PARA UMA AMOSTRA

Um parâmetro pode ser estimado a partir de dados de uma amostra, porém, um valor pontual transmite pouca informação acerca da qualidade dessa estimativa (MONTGOMERY; RUNGER, 2010). Uma das formas de contornar esse problema é o cálculo de limites que representem um intervalo de confiança plausível do valor do parâmetro (MONTGOMERY; RUNGER, 2010). Em muitos casos, a determinação de tais intervalos é uma tarefa simples e que depende somente dos dados fornecidos pela estimativa pontual (MONTGOMERY; RUNGER, 2010).

É preciso destacar, que assim como para uma estimativa pontual, o intervalo de confiança é obtido de uma única amostra e não é possível afirmar que ele contém o valor verdadeiro e desconhecido de um parâmetro (como a média populacional), embora ele seja calculado de forma que isso seja muito provável (MONTGOMERY; RUNGER, 2010). Os intervalos foram definidos de forma que, se os procedimentos aqui descritos fossem repetidos infinitas vezes, obtendo dados de trabalhos experimentais diferentes (amostras aleatórias diferentes de mesmo tamanho n) e calculando um número infinito de intervalos de confiança, 95 % desses intervalos, em média, conteriam o valor verdadeiro da média populacional (MONTGOMERY; RUNGER, 2010). Ou seja, não se sabe se as médias estão contidas nos intervalos calculados, mas o método usado resulta em afirmações corretas 95 % das vezes, em outras palavras, os

intervalos calculados englobam o valor da média populacional com confiança de 95 % (MONTGOMERY; RUNGER, 2010).

Neste trabalho, foram calculados intervalos de confiança para a média populacional de populações cuja variância populacional era desconhecida. Em casos como esse, os intervalos são calculados pelos procedimentos a seguir (desde que a população seja normal ou a amostra tenha mais de 40 elementos) (MONTGOMERY; RUNGER, 2010).

Primeiro a média amostral (\bar{X}) e o desvio-padrão amostral (s) são calculados e, posteriormente, aplica-se a Equação A3 para a determinação do intervalo de confiança de 95 % para a média populacional (μ) (MONTGOMERY; RUNGER, 2010).

$$\bar{X} - t_{2,5,n-1} \frac{s}{\sqrt{n}} \leq \mu \leq \bar{X} + t_{2,5,n-1} \frac{s}{\sqrt{n}} \quad (A3)$$

sendo n o tamanho da amostra e $t_{2,5,n-1}$ o valor da distribuição *t-student* com área à direita de 2,5 % e $n - 1$ graus de liberdade (MONTGOMERY; RUNGER, 2010).

TESTES DE HIPÓTESE PARA DUAS AMOSTRAS

Muitos problemas de engenharia requerem a rejeição de hipóteses acerca de parâmetros e para a resolução desses problemas foi criado um método de inferência estatística chamado teste de hipótese (MONTGOMERY; RUNGER, 2010). Como todos os métodos de inferência estatística, o teste de hipótese se baseia no uso de informações obtidas a partir de uma amostra aleatória para tirar conclusões acerca da população de interesse (MONTGOMERY; RUNGER, 2010). Neste trabalho, os testes de hipótese foram aplicados na análise de experimentos simples comparativos de parâmetros de duas populações independentes (MONTGOMERY; RUNGER, 2010).

Os testes de hipótese se baseiam em uma premissa simples (MONTGOMERY; RUNGER, 2010). Supondo, por exemplo, que deseja-se testar a igualdade de duas médias populacionais, como realizado nesta dissertação, a primeira etapa é calcular a diferença das médias amostrais (MONTGOMERY; RUNGER, 2010). Caso o valor resultante seja próximo de zero, não há

evidência que as médias populacionais sejam diferentes, por outro lado, caso o valor seja muito diferente de zero, as médias populacionais, provavelmente, também são diferentes (MONTGOMERY; RUNGER, 2010).

Falta estabelecer uma medida de quão longe de zero a diferença das médias amostrais precisa estar para que as médias populacionais sejam consideradas diferentes (MONTGOMERY; RUNGER, 2010). Para o caso específico de duas amostras pequenas oriundas de populações normalmente distribuídas com variâncias desconhecidas e diferentes, como as que foram analisadas nesta dissertação, essa medida baseia-se na distribuição *t-student* seguindo os critérios abaixo (MONTGOMERY; RUNGER, 2010).

Calcula-se o valor de T substituindo-se na Equação A4 o termo $\mu_1 - \mu_2$ por zero (suposição que as médias populacionais são iguais (MONTGOMERY; RUNGER, 2010).

$$T = \frac{(\bar{X}_1 - \bar{X}_2) - (\mu_1 - \mu_2)}{\sqrt{\frac{s_1^2}{n_1} + \frac{s_2^2}{n_2}}} \quad (A4)$$

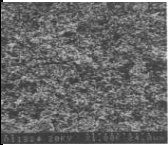
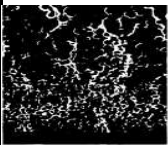

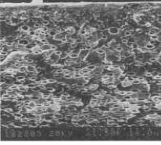
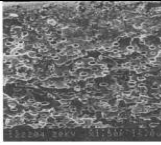
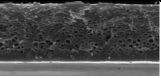
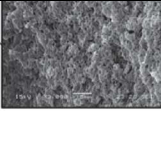
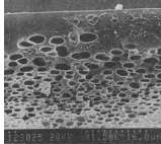
Onde n_1 e n_2 são os números de elementos das amostras 1 e 2; s_1 e s_2 são os desvios-padrão das amostras 1 e 2; \bar{X}_1 e \bar{X}_2 são as médias das amostras 1 e 2 (MONTGOMERY; RUNGER, 2010).

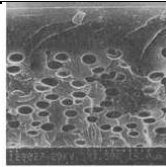
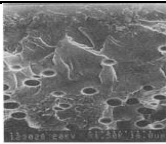
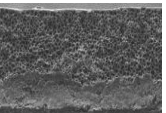
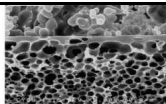
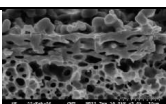
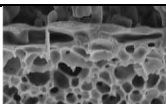
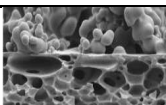
Posteriormente, calcula-se o valor-p, ou seja, a probabilidade de encontrar valores maiores ou iguais a $|T|$ somada à probabilidade de encontrar valores menores ou iguais a $-|T|$ na distribuição *t-student* com grau de liberdade igual ao valor mínimo entre n_1-1 e n_2-1 (MONTGOMERY; RUNGER, 2010).

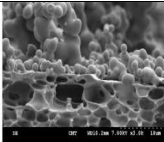
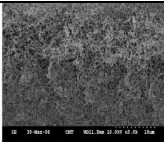
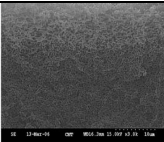
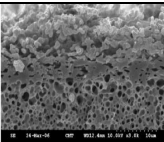
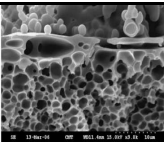
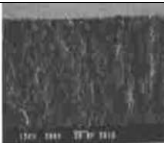
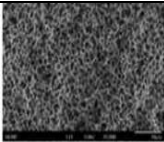
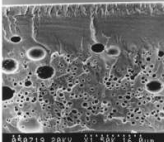
Caso o valor-p seja menor que 0,05 diz-se que a hipótese de que as médias são iguais foi rejeitada ao nível de significância de 5 % (ou ao nível de confiança de 95 %) (MONTGOMERY; RUNGER, 2010). Caso o valor-p seja maior que 0,05 diz-se que não é possível rejeitar a hipótese das médias serem iguais ao nível de confiança de 95 % (MONTGOMERY; RUNGER, 2010).


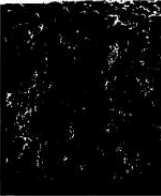
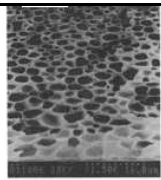
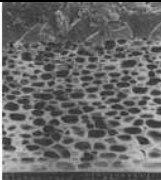
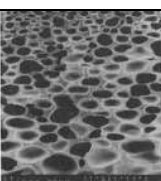
APÊNDICE B – CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS DETALHADAS

Quadro B1 - Condições detalhadas para obtenção de membranas de polimetilmetacrilato com estrutura esponjosa sem adição de surfactantes. Fonte: Autor.

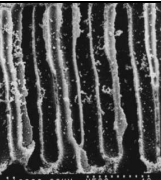
Solvente (% v/v)	Não-solvente (% v/v)	Referências	Detalhamento	Imagem
Acetato de butila	N-hexano	(CHENG <i>et al.</i> , 1996)	<p>Espessura do filme polimérico: 300 μm Concentração da solução polimérica: 21 % v/v Secagem: Vácuo por 24 h Massa molar do PMMA: 140 kDa Temperatura: Ambiente Razão de volume não-solvente/solução: 60</p>	
Acetato de etila			<p>Espessura do filme polimérico: 300 μm Concentração da solução polimérica: 14,7 % v/v Secagem: Vácuo por 24 h Massa molar do PMMA: 140 kDa Temperatura: Ambiente Razão de volume não-solvente/solução: 60</p>	
Acetona	Água	(LIN <i>et al.</i> , 1997)	<p>Espessura do filme polimérico: 300 μm Concentração da solução polimérica: 12,5 % v/v Secagem: Ao ar Massa molar do PMMA: 140 kDa Temperatura: Ambiente</p>	
		(CHENG <i>et al.</i> , 1996)	<p>Espessura do filme polimérico: 300 μm Concentração da solução polimérica: 14,7 % v/v Secagem: Vácuo por 24 h Massa molar do PMMA: 140 kDa Temperatura: Ambiente Razão de volume não-solvente/solução: 60</p>	
			<p>Espessura do filme polimérico: 300 μm Concentração da solução polimérica: 21 % v/v Secagem: Vácuo por 24 h Massa molar do PMMA: 140 kDa Temperatura: Ambiente Razão de volume não-solvente/solução: 60</p>	
			<p>Espessura do filme polimérico: 300 μm Concentração da solução polimérica: 29,4 % v/v Secagem: Vácuo por 24 h Massa molar do PMMA: 140 kDa Temperatura: Ambiente Razão de volume não-solvente/solução: 60</p>	
		(KARIMI; KISH, 2009)	<p>Concentração da solução polimérica: 15,15 % v/v Massa molar do PMMA: Mn = 75 kDa Mw = 84</p>	
Acetona	Etanol	(PUPPI <i>et al.</i> , 2018)	<p>Concentração da solução polimérica: 30 % m/v Secagem: Imersão em água por 72 h. Coifa por 24 h. 80 °C por 48 h. Vácuo por 8 h Massa molar do PMMA: 85,4 kDa Tempo de imersão: 15 minutos</p>	
Acetona	N-hexano	(CHENG <i>et al.</i> , 1996)	<p>Espessura do filme polimérico: 300 μm Concentração da solução polimérica: 14,7 % v/v Secagem: Vácuo por 24 h Massa molar do PMMA: 140 kDa Temperatura: Ambiente Razão de volume não-solvente/solução: 60</p>	

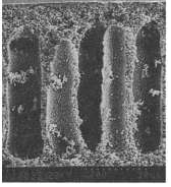
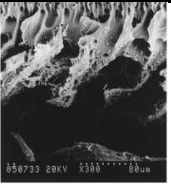

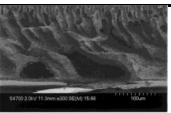
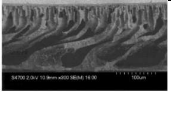

Acetona	N-hexano	(CHENG <i>et al.</i> , 1996)	<p>Espessura do filme polimérico: 300 μm Concentração da solução polimérica: 21 % v/v Secagem: Vácuo por 24 h Massa molar do PMMA: 140 kDa Temperatura: Ambiente Razão de volume não-solvente/solução: 60</p>	
			<p>Espessura do filme polimérico: 300 μm Concentração da solução polimérica: 29,4 % v/v Secagem: Vácuo por 24 h Massa molar do PMMA: 140 kDa Temperatura: Ambiente Razão de volume não-solvente/solução: 60</p>	
Acetona	Metanol	(RUAAN; CHANG; WANG, 1999)	<p>Espessura do filme polimérico: 300 μm Concentração da solução polimérica: 14,7 % v/v</p>	
Butanona	N-hexano	(CHENG <i>et al.</i> , 1996)	<p>Espessura do filme polimérico: 300 μm Concentração da solução polimérica: 14,7 % v/v Secagem: Vácuo por 24 h Massa molar do PMMA: 140 kDa Temperatura: Ambiente Razão de volume não-solvente/solução: 60</p>	
Ciclohexanona	N-hexano			
Clorobenzeno	Etanol	(VIVAS, 2020)	<p>Espessura do filme polimérico: 2546,48 μm Concentração da solução polimérica: 6 % m/m Secagem: Evaporação do solvente e não-solvente por 2 h Massa molar do PMMA: 495 kDa Temperatura: Ambiente Razão de volume não-solvente/solução: 2 Tempo de imersão: 2 h</p>	
1,4-Dioxano	Butanol	(TSAI <i>et al.</i> , 2009)	<p>Espessura do filme polimérico: 300 μm Concentração da solução polimérica: 20 % m/m Secagem: Liofilização Massa molar do PMMA: Mn = 120 kDa Temperatura: Ambiente Tempo de imersão: 30 minutos</p>	
1,4-Dioxano	Etanol			
1,4-Dioxano	Metanol			<p>Espessura do filme polimérico: 300 μm Concentração da solução polimérica: 20 % m/m Secagem: Ao ar (3 dias, 30 °C, umidade relativa 70 %) Massa molar do PMMA: Mn = 120 kDa Temperatura: Ambiente Tempo de imersão: 30 minutos</p>
		<p>Espessura do filme polimérico: 300 μm Concentração da solução polimérica: 20 % m/m Secagem: Liofilização Massa molar do PMMA: Mn = 120 kDa Temperatura: Ambiente Tempo de imersão: 30 minutos</p>		
1,4-Dioxano	Propanol	<p>Espessura do filme polimérico: 300 μm Concentração da solução polimérica: 20 % m/m Secagem: Ao ar (3 dias, 30 °C, umidade relativa 70 %) Massa molar do PMMA: Mn = 120 kDa Temperatura: Ambiente Tempo de imersão: 12 horas</p>		



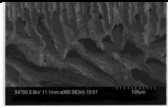
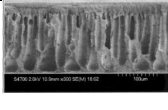
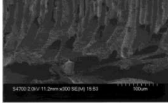
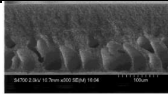
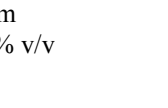
1,4-Dioxano	Propanol	(TSAI <i>et al.</i> , 2009)	<p>Espessura do filme polimérico: 300 μm Concentração da solução polimérica: 20 % m/m Secagem: Ao ar (3 dias, 30 °C, umidade relativa 70 %) Massa molar do PMMA: $M_n = 120$ kDa Temperatura: Ambiente Tempo de imersão: 24 horas</p>	
		(KUO <i>et al.</i> , 2008)	<p>Espessura do filme polimérico: 300 μm Concentração da solução polimérica: 20 % m/m Secagem: Liofilização Massa molar do PMMA: $M_n = 120$ kDa Temperatura: 30 °C Tempo de imersão: 1 minuto</p>	
			<p>Espessura do filme polimérico: 300 μm Concentração da solução polimérica: 20 % m/m Secagem: Liofilização Massa molar do PMMA: $M_n = 120$ kDa Temperatura: 30 °C Tempo de imersão: 1,5 minuto</p>	
			<p>Espessura do filme polimérico: 300 μm Concentração da solução polimérica: 20 % m/m Secagem: Liofilização Massa molar do PMMA: $M_n = 120$ kDa Temperatura: 30 °C Tempo de imersão: 2 minutos</p>	
			<p>Espessura do filme polimérico: 300 μm Concentração da solução polimérica: 20 % m/m Secagem: Liofilização Massa molar do PMMA: $M_n = 120$ kDa Temperatura: 30 °C Tempo de imersão: 30 minutos</p>	
N-metilpirrolidona	Água	(LIN <i>et al.</i> , 2009)	<p>Espessura do filme polimérico: 200 μm Concentração da solução polimérica: 20 % m/m Secagem: Rinsagem em água deionizada por 24 h e secagem por 24 h na temperatura ambiente Massa molar do PMMA: $M_w = 90,4$ kDa Temperatura: Ambiente</p>	
		(LIN; CHEN; SUEN, 2011)	<p>Espessura do filme polimérico: 200 μm Concentração da solução polimérica: 20 % m/m Secagem: 24 horas Massa molar do PMMA: $M_w = 90,395$ kDa Temperatura: Ambiente</p>	
N-metilpirrolidona	N-hexano	(LAI <i>et al.</i> , 1999)	<p>Espessura do filme polimérico: 300 μm Concentração da solução polimérica: 12,5 % v/v Secagem: Ao ar Massa molar do PMMA: 140 kDa Temperatura: Ambiente Tempo de imersão: 10 minutos</p>	
		(RUAAN; CHANG; WANG, 1999)	<p>Espessura do filme polimérico: 300 μm Concentração da solução polimérica: 14,7 % v/v</p>	
Tetraidrofurano	Água	(RUAAN; CHANG; WANG, 1999)	<p>Espessura do filme polimérico: 300 μm Concentração da solução polimérica: 14,7 % v/v</p>	
Tetraidrofurano	N-hexano	(CHENG <i>et al.</i> , 1996)	<p>Espessura do filme polimérico: 300 μm Concentração da solução polimérica: 14,7 % v/v</p>	
1,4-Dioxano	Água (50); Metanol (50)		<p>Secagem: Vácuo por 24 h Massa molar do PMMA: 140 kDa</p>	

1,4-Dioxano	Água (50); Metanol (50)	(CHENG <i>et al.</i> , 1996)	Temperatura: Ambiente	
Acetato de etila	Acetato de etila (20); N-hexano (80)		<p> Espessura do filme polimérico: 300 μm Concentração da solução polimérica: 14,7 % v/v Secagem: Vácuo por 24 h Massa molar do PMMA: 140 kDa Temperatura: Ambiente Razão de volume não-solvente/solução: 60 </p>	
Acetato de etila	Acetona (20); N-hexano (80)		<p> Espessura do filme polimérico: 300 μm Concentração da solução polimérica: 14,7 % v/v Secagem: Vácuo por 24 h Massa molar do PMMA: 140 kDa Temperatura: Ambiente Razão de volume não-solvente/solução: 60 </p>	
Acetona (82); Etanol (18)	Água	(LIN <i>et al.</i> , 1997)	<p> Espessura do filme polimérico: 300 μm Concentração da solução polimérica: 12,5 % v/v Secagem: Ao ar Massa molar do PMMA: 140 kDa Temperatura: Ambiente </p>	
Acetona (77); N-heptano (23)	N-hexano	(CHENG <i>et al.</i> , 1996)	<p> Espessura do filme polimérico: 300 μm Concentração da solução polimérica: 14,7 % v/v Secagem: Vácuo por 24 h Massa molar do PMMA: 140 kDa Temperatura: Ambiente Razão de volume não-solvente/solução: 60 </p>	
Acetona (77); N-hexano (23)	N-hexano			
Acetona (77); N-octano (23)	N-hexano			



Quadro B2 - Condições detalhadas para obtenção de membranas de polimetilmetacrilato com estrutura em forma de dedo sem adição de surfactantes. Fonte: Autor.

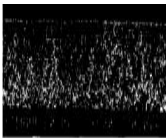
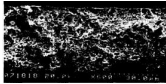
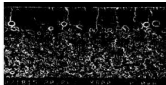


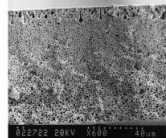
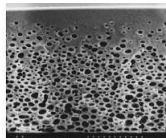
Solvente (% v/v)	Não-solvente (% v/v)	Referências	Detalhamento	Imagem
Acetato de butila	N-hexano	(WANG <i>et al.</i> , 1998)	<p> Espessura do filme polimérico: 300 μm Concentração da solução polimérica: 14,5 % m/m Secagem: Ao ar Massa molar do PMMA: 140 kDa </p>	
Acetato de	N-hexano			

Solvente (% v/v)	Não-solvente (% v/v)	Referências	Detalhamento	Imagem
butila		(CHENG <i>et al.</i> , 1996)	<p>Espessura do filme polimérico: 300 μm Concentração da solução polimérica: 14,7 % v/v Secagem: Vácuo por 24 h Massa molar do PMMA: 140 kDa Temperatura: Ambiente Razão de volume não-solvente/solução: 60</p>	
Acetona	Água	(KARIMI; KISH; MODARRES, 2003)	<p>Concentração da solução polimérica: 20 % m/m Temperatura: 25-28 ° C</p>	
Cicloexanol	Água	(MATSUYAMA <i>et al.</i> , 2002)	<p>Espessura do filme polimérico: 300 μm Concentração da solução polimérica: 20 % m/m Secagem: Liofilização Massa molar do PMMA: $M_w = 10,1$ kDa $M_n = 48,3$ kDa Temperatura: 70 °C Razão de volume não-solvente/solução: 60 Tempo de imersão: 15 horas</p>	
1,4-Dioxano	Água	(RUAAN; CHANG; WANG, 1999)	<p>Espessura do filme polimérico: 300 μm Concentração da solução polimérica: 14,7 % v/v</p>	
N-metilpirrolidona	Água	(LAI <i>et al.</i> , 1999)	<p>Espessura do filme polimérico: 300 μm Concentração da solução polimérica: 12,5 % v/v Secagem: Ao ar Massa molar do PMMA: 140 kDa Tempo de imersão: 10 minutos</p>	
		(WANG <i>et al.</i> , 1998)	<p>Espessura do filme polimérico: 300 μm Concentração da solução polimérica: 14,5 % m/m Secagem: Ao ar Massa molar do PMMA: 140 kDa Tempo de imersão: 10 minutos</p>	
		(CHENG <i>et al.</i> , 1996)	<p>Espessura do filme polimérico: 300 μm Concentração da solução polimérica: 14,7 % v/v Secagem: Vácuo por 24 h Massa molar do PMMA: 140 kDa Temperatura: Ambiente Razão de volume não-solvente/solução: 60</p>	
		(LIN; WANG; LAI, 2002)	<p>Espessura do filme polimérico: 300 μm Concentração da solução polimérica: 15 % v/v Secagem: Ao ar Temperatura: Ambiente</p>	
			<p>Espessura do filme polimérico: 300 μm Concentração da solução polimérica: 20 % v/v Secagem: Ao ar Temperatura: Ambiente</p>	
		(CHENG <i>et al.</i> , 1996)	<p>Espessura do filme polimérico: 300 μm Concentração da solução polimérica: 21 % v/v Secagem: Vácuo por 24 h Massa molar do PMMA: 140 kDa Temperatura: Ambiente Razão de volume não-solvente/solução: 60</p>	

Solvente (% v/v)	Não-solvente (% v/v)	Referências	Detalhamento	Imagem
N-metilpirrolidona	Água	(CHENG <i>et al.</i> , 1996)	<p>Espessura do filme polimérico: 300 μm Concentração da solução polimérica: 29,4 % v/v Secagem: Vácuo por 24 h Massa molar do PMMA: 140 kDa Temperatura: Ambiente Razão de volume não-solvente/solução: 60</p>	
		(LAI <i>et al.</i> , 1999)	<p>Espessura do filme polimérico: 500 μm Concentração da solução polimérica: 12,5 % v/v Secagem: Ao ar Massa molar do PMMA: 140 kDa Tempo de imersão: 10 minutos</p>	
<p>Espessura do filme polimérico: 2000 μm Concentração da solução polimérica: 12,5 % v/v Secagem: Ao ar Massa molar do PMMA: 140 kDa Tempo de imersão: 10 minutos</p>				
Água (5); N-metilpirrolidona (95)	Água	(LIN; WANG; LAI, 2002)	<p>Espessura do filme polimérico: 300 μm Concentração da solução polimérica: 15 % v/v Secagem: Ao ar Temperatura: Ambiente</p>	
			<p>Espessura do filme polimérico: 300 μm Concentração da solução polimérica: 20 % v/v Secagem: Ao ar Temperatura: Ambiente</p>	
<p>Espessura do filme polimérico: 300 μm Concentração da solução polimérica: 15 % v/v Secagem: Ao ar Temperatura: Ambiente</p>				
<p>Espessura do filme polimérico: 300 μm Concentração da solução polimérica: 20 % v/v Secagem: Ao ar Temperatura: Ambiente</p>				
Água (11); N-metilpirrolidona (89)			<p>Espessura do filme polimérico: 300 μm Concentração da solução polimérica: 15 % v/v Secagem: Ao ar Temperatura: Ambiente</p>	


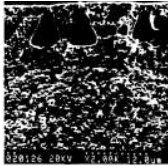
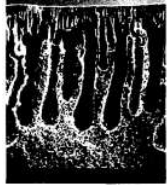

Quadro B3 – Condições detalhadas para obtenção de membranas de polimetilmetacrilato com estrutura esponjosa com adição de surfactantes. Fonte: Autor.

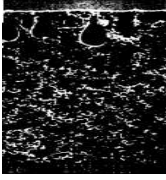
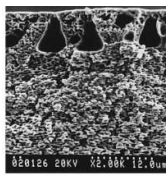
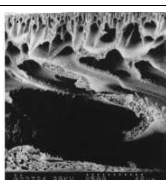
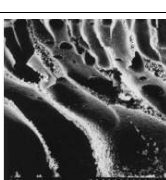
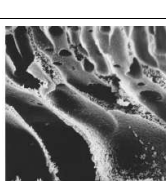
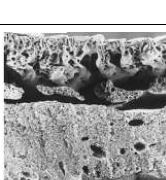
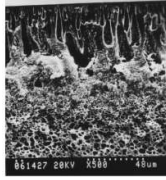
Surfactante	Não-solvente (% v/v)	Referência	Detalhamento	Imagem
Span 20	Água	(LIN <i>et al.</i> , 1997)	<p>Solvente: Acetona Concentração de surfactante: 3,6 % v/v Espessura do filme polimérico: 300 μm Concentração da solução polimérica: 12,5 % v/v Secagem: Ao ar Massa molar do PMMA: 140 kDa Temperatura: Ambiente</p>	
Span 40				

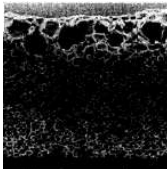
Span 80	Água	(LIN <i>et al.</i> , 1997)	Solvente: Acetona Concentração de surfactante: 3,6 % v/v Espessura do filme polimérico: 300 µm Concentração da solução polimérica: 12,5 % v/v Secagem: Ao ar Massa molar do PMMA: 140 kDa Temperatura: Ambiente	
Span 85				
Brij 35	N-hexano			
Tween 20	N-hexano	(WANG <i>et al.</i> , 1998)	Solvente: Acetato de butila Concentração de surfactante: 8,9 % v/v Espessura do filme polimérico: 300 µm Concentração da solução polimérica: 14,5 % m/m Secagem: Ao ar Massa molar do PMMA: 140 kDa Tempo de imersão: 10 minutos	
		(LIN <i>et al.</i> , 1997)	Solvente: Acetona Concentração de surfactante: 3,6 % v/v Espessura do filme polimérico: 300 µm Concentração da solução polimérica: 12,5 % v/v Secagem: Ao ar Massa molar do PMMA: 140 kDa Temperatura: Ambiente	
Tween 80	N-hexano	(LIN <i>et al.</i> , 1997)	Solvente: Acetona Concentração de surfactante: 3,6 % v/v Espessura do filme polimérico: 300 µm Concentração da solução polimérica: 12,5 % v/v Secagem: Ao ar Massa molar do PMMA: 140 kDa Temperatura: Ambiente	
		(LAI <i>et al.</i> , 1999)	Solvente: Acetona Concentração de surfactante: 18 % v/v Espessura do filme polimérico: 300 µm Concentração da solução polimérica: 12,5 % v/v Secagem: Ao ar Massa molar do PMMA: 140 kDa Tempo de imersão: 10 minutos	
		(WANG <i>et al.</i> , 1998)	Solvente: Acetona Concentração de surfactante: 18 % v/v Espessura do filme polimérico: 300 µm Concentração da solução polimérica: 14,5 % m/m Secagem: Ao ar Massa molar do PMMA: 140 kDa Tempo de imersão: 10 minutos	
		(WANG <i>et al.</i> , 1998)	Solvente: Acetona Concentração de surfactante: 1,8 % v/v Espessura do filme polimérico: 300 µm Concentração da solução polimérica: 14,5 % m/m Secagem: Ao ar Massa molar do PMMA: 140 kDa Tempo de imersão: 10 minutos	

Tween 85	N-hexano	(LIN <i>et al.</i> , 1997)	<p>Solvente: Acetona Concentração de surfactante: 3,6 % v/v Espessura do filme polimérico: 300 μm Concentração da solução polimérica: 12,5 % m/m Secagem: Ao ar Massa molar do PMMA: 140 kDa Temperatura: Ambiente</p>
----------	----------	----------------------------	--

Quadro B4 - Condições detalhadas para obtenção de membranas de polimetilmetacrilato com estrutura em forma de dedo com adição de surfactantes. Fonte: Autor.

Surfactante	Não-solvente (% v/v)	Referências	Detalhamento	Imagem
Brij 35	Água	(LIN <i>et al.</i> , 1997)	<p>Solvente: Acetona Concentração de surfactante: 3,6 % v/v Espessura do filme polimérico: 300 μm Concentração da solução polimérica: 12,5 % v/v Secagem: Ao ar Massa molar do PMMA: 140 kDa Temperatura: Ambiente</p>	
Tween 20			<p>Solvente: Acetona Concentração de surfactante: 3,6 % v/v Espessura do filme polimérico: 300 μm Concentração da solução polimérica: 12,5 % v/v Secagem: Ao ar Massa molar do PMMA: 140 kDa Temperatura: Ambiente</p>	
Tween 80			<p>Solvente: Acetona Concentração de surfactante: 1,8 % v/v Espessura do filme polimérico: 300 μm Concentração da solução polimérica: 12,5 % v/v Secagem: Ao ar Massa molar do PMMA: 140 kDa Temperatura: Ambiente</p>	
			<p>Solvente: Acetona Concentração de surfactante: 3,6 % v/v Espessura do filme polimérico: 300 μm Concentração da solução polimérica: 12,5 % v/v Secagem: Ao ar Massa molar do PMMA: 140 kDa Temperatura: Ambiente</p>	
			<p>Solvente: Acetona Concentração de surfactante: 8,9 % v/v Espessura do filme polimérico: 300 μm Concentração da solução polimérica: 12,5 % v/v Secagem: Ao ar Massa molar do PMMA: 140 kDa Temperatura: Ambiente</p>	
			<p>Solvente: Acetona Concentração de surfactante: 18 % v/v Espessura do filme polimérico: 300 μm Concentração da solução polimérica: 12,5 % v/v Secagem: Ao ar Massa molar do PMMA: 140 kDa Temperatura: Ambiente</p>	

Tween 80	Água	(LIN <i>et al.</i> , 1997)	Solvente: Acetona (82 % v/v) Etanol (18 % v/v) Concentração de surfactante: 1,8 % v/v Espessura do filme polimérico: 300 μm Concentração da solução polimérica: 12,5 % v/v Secagem: Ao ar Massa molar do PMMA: 140 kDa Temperatura: Ambiente	
		(WANG <i>et al.</i> , 1998)	Solvente: Acetona Concentração de surfactante: 1,8 % v/v Espessura do filme polimérico: 300 μm Concentração da solução polimérica: 14,5 % m/m Secagem: Ao ar Massa molar do PMMA: 140 kDa Tempo de imersão: 10 minutos	
			Solvente: Acetona Concentração de surfactante: 18 % v/v Espessura do filme polimérico: 300 μm Concentração da solução polimérica: 14,5 % m/m Secagem: Ao ar Massa molar do PMMA: 140 kDa Tempo de imersão: 2 segundos	
			Solvente: Acetona Concentração de surfactante: 18 % v/v Espessura do filme polimérico: 300 μm Concentração da solução polimérica: 14,5 % m/m Secagem: Ao ar Massa molar do PMMA: 140 kDa Tempo de imersão: 10 minutos	
		(LAI <i>et al.</i> , 1999)	Solvente: Acetona Concentração de surfactante: 18 % v/v Espessura do filme polimérico: 500 μm Concentração da solução polimérica: 12,5 % v/v Secagem: Ao ar Massa molar do PMMA: 140 kDa Tempo de imersão: 10 minutos	
			Solvente: Acetona Concentração de surfactante: 18 % v/v Espessura do filme polimérico: 2000 μm Concentração da solução polimérica: 12,5 % v/v Secagem: Ao ar Massa molar do PMMA: 140 kDa Tempo de imersão: 10 minutos	
Tween 85		(LIN <i>et al.</i> , 1997)	Solvente: Acetona Concentração de surfactante: 3,6 % v/v Espessura do filme polimérico: 300 μm Concentração da solução polimérica: 12,5 % v/v Secagem: Ao ar Massa molar do PMMA: 140 kDa Temperatura: Ambiente	
Span 80		(WANG <i>et al.</i> , 1998)	Solvente: N-metilpirrolidona Concentração de surfactante: 18 % v/v Espessura do filme polimérico: 300 μm Concentração da solução polimérica: 14,5 % m/m Secagem: Ao ar Massa molar do PMMA: 140 kDa Tempo de imersão: 10 minutos	

Span 20	N-hexano	(LIN <i>et al.</i> , 1997)	<p>Solvente: Acetona Concentração de surfactante: 3,6 % v/v Espessura do filme polimérico: 300 μm Concentração da solução polimérica: 12,5 % v/v Secagem: Ao ar Massa molar do PMMA: 140 kDa Temperatura: Ambiente</p>	
Span 40			<p>Solvente: Acetona Concentração de surfactante: 3,6 % v/v Espessura do filme polimérico: 300 μm Concentração da solução polimérica: 12,5 % v/v Secagem: Ao ar Massa molar do PMMA: 140 kDa Temperatura: Ambiente</p>	
Span 80			<p>Solvente: Acetona Concentração de surfactante: 3,6 % v/v Espessura do filme polimérico: 300 μm Concentração da solução polimérica: 12,5 % v/v Secagem: Ao ar Massa molar do PMMA: 140 kDa Temperatura: Ambiente</p>	
Span 85			<p>Solvente: Acetona Concentração de surfactante: 3,6 % v/v Espessura do filme polimérico: 300 μm Concentração da solução polimérica: 12,5 % v/v Secagem: Ao ar Massa molar do PMMA: 140 kDa Temperatura: Ambiente</p>	
Tween 80	Metanol	(WANG <i>et al.</i> , 1998)	<p>Solvente: Acetona Concentração de surfactante: 18 % v/v Espessura do filme polimérico: 300 μm Concentração da solução polimérica: 14,5 % m/m Secagem: Ao ar Massa molar do PMMA: 140 kDa Tempo de imersão: 10 minutos</p>	