

Membranas de Poliamida 6 por inversão de fases: Formação de membranas pelos métodos de imersão em banho coagulante e por evaporação de solvente**Polyamide 6 membranes by phase inversion: Formation of membranes by coagulation bath immersion methods and by solvent evaporation**

DOI:10.34117/bjdv6n10-184

Recebimento dos originais: 08/09/2020

Aceitação para publicação: 08/10/2020

Marcos Gomes Bezerra

Bacharelado em Ciência e Tecnologia – Tecnologia de Materiais/UFRN
Escola de Ciência e Tecnologia - Universidade Federal do Rio Grande do Norte
Endereço: Rua Estudante Valdir, 181 - Parnamirim/RN, CEP: 59151-288
E-mail: marcosgo@ufrn.edu.br

Mariana Ahrends Cavalcanti Landeira

Bacharelada em Engenharia de Materiais/UFRN
Escola de Ciência e Tecnologia - Universidade Federal do Rio Grande do Norte
Endereço: Av. Abel Cabral, 577 - Parnamirim/RN, CEP: 59151-250
E-mail: marianalandeira@hotmail.com

Amanda Melissa Damião Leite

Doutora em Ciência e Engenharia de Materiais/UFCG
Escola de Ciência e Tecnologia - Universidade Federal do Rio Grande do Norte
Endereço: Praça Jose Clemente Pereira, 1998 - Natal/RN, CEP: 590764-330
E-mail: amanda.leite@ect.ufrn.br

Kaline Melo de Souto Viana

Doutora em Engenharia de Processos/UFCG
Escola de Ciência e Tecnologia - Universidade Federal do Rio Grande do Norte
Endereço: Rua Adauto Câmara, 1298 - Natal/RN, CEP: 59030-570
E-mail: kalineviana@ect.ufrn.br

RESUMO

Membranas de poliamida 6 foram produzidas a partir do método de inversão de fases por imersão em banho coagulante e por evaporação de solvente. Foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Neste trabalho serão discutidos os mecanismos de formação de membranas pelo método de inversão de fases, traçando um paralelo entre duas variações do método, a precipitação por imersão e a evaporação de solvente, mostrando o impacto dessas variações nas estruturas das membranas obtidas.

Palavras-chave: membranas, poliamida 6, inversão de fases, imersão, evaporação de solvente.

ABSTRACT

Polyamide 6 membranes were produced from the phase inversion method by immersion in a coagulating bath and by solvent evaporation. They were characterized by scanning electron microscopy (SEM). In this work the mechanisms of membrane formation by the phase inversion method will be discussed, drawing a parallel between two variations of the method, the precipitation

by immersion and the evaporation of solvent, showing the impact of these variations on the obtained membrane structures.

Keywords: membranes, polyamide 6, phase inversion, immersion, solvent evaporation.

1 INTRODUÇÃO

A aplicação de membranas sintéticas em tecnologias de separação de substâncias vem sendo crescente nos últimos 50 anos. A propriedade principal a ser explorada em uma membrana é a habilidade de controlar a permeação de uma dada substância através dela, e ao mesmo tempo, bloquear a passagem de outras substâncias não desejadas (Baker, 2004). Os materiais poliméricos, por apresentarem grande versatilidade, são empregados na produção de membranas em diversas aplicações, como em sistemas de drug delivery, separação de gases, tratamento de efluentes e tratamentos de resíduos da indústria alimentícia (Bortoluzzi et al., 2020).

A poliamida 6 (PA6), também conhecida como Nylon 6, é um termoplástico de engenharia, linear e semicristalino. Tanto a sua configuração como natureza química, fornecem a PA6 suas características mecânicas e químicas como baixo peso, resistência ao desgaste e à abrasão, higroscopia e facilidade de processamento (Kohan, 1995).

As propriedades de uma membrana estão relacionadas com a natureza química dos materiais que a constituem e com a morfologia da mesma. Membranas microporosas são usadas para tratamentos de efluentes, em contrapartida, membranas densas são utilizadas para a separação de misturas gasosas. A estrutura da membrana irá ditar o fluxo através dela, logo, irá determinar a sua aplicação.

Foi na década de 60, por meio de pesquisas conduzidas por Loeb e Sourirajan, que membranas anisotrópicas passaram a ser empregadas na indústria. A técnica de Loeb-Sourirajan, que mais tarde passou a ser chamada de técnica de inversão de fases, veio a produzir membranas com uma maior permeabilidade do que as encontradas anteriormente sintetizadas a partir dos mesmos materiais (Loeb e Sourirajan, 1963). Membranas anisotrópicas consistem em um único material, porém a porosidade e o tamanho dos poros variam transversalmente. A parte superior da membrana é composta por uma camada densa de polímero, denominada pele filtrante, a mesma é responsável pelas propriedades de seletividade e de fluxo. Abaixo da pele filtrante se encontra a matriz microporosa responsável por dar estabilidade mecânica ao material (Baker, 2004).

Todas as aplicações do método de inversão de fases consistem em três estágios fundamentais. O polímero escolhido é dissolvido em um solvente apropriado (1). Uma vez pronta a solução polimérica, a mesma é vertida em uma placa de vidro com o intuito de formar um filme

plano (2). Ocorre então a troca entre o solvente e o não solvente do meio externo (3), podendo esse ser água, soluções coagulantes, mistura de gases ou vapor de água. Quando o solvente deixa o filme, as cadeias poliméricas passam a nuclear e inicia-se a precipitação, a partir das regiões de maior concentração de polímero. O fim do processo de formação das membranas é caracterizado pela completa saída de solvente a partir do filme.

Variadas morfologias de membranas podem ser obtidas pelo método de inversão de fases em função dos parâmetros de síntese que podem ser controlados, formando na membrana a estrutura necessária para realizar a atividade desejada. A diferença entre as técnicas de inversão de fases é o mecanismo de perda de solvente a partir da solução polimérica.

Membranas obtidas por imersão consistem em estruturas porosas, assimétricas, onde é possível a existência de macrovazios (*fingers*), resultante de variações de tensão superficial durante a precipitação (Matz, 1972). Em contrapartida, membranas obtidas por evaporação de solvente, são caracterizadas como estruturas mais densas, possuindo poucos ou nenhum macrovazio, onde a precipitação das cadeias poliméricas ocorre mais lentamente, em ralação as membranas formadas por imersão.

O objetivo deste trabalho é descrever o método de formação de membranas por inversão de fases assim como o controle de microestruturas, traçando um paralelo entre as sínteses por imersão em banho coagulante e por evaporação de solvente.

Inversão de Fases

O método de inversão de fases se baseia no princípio de que um sistema metaestável pode ser criado quando uma solução verdadeira constituída de polímero e solvente é formada, e o equilíbrio pode ser atingido por uma série de caminhos onde cada um deles pode gerar uma estrutura de membrana diferente.

Quando o solvente começa a penetrar na massa polimérica as macromoléculas que antes estavam juntas em função das suas ligações secundárias, passam a se distanciar, uma vez que o solvente agora ocupa o espaço entre elas, diminuindo as forças de ligação intermoleculares, conferindo às cadeias poliméricas mais mobilidade e transformando a mistura em um gel. Com a diminuição das forças de ligação secundária, a subsequente entrada de solvente na massa polimérica torna-se mais fácil, e quando a distância entre as cadeias adjacentes é suficientemente grande, tem-se a formação de uma solução verdadeira, e o gel se transforma em um líquido transparente e viscoso (Canevarolo, 2002).

É necessário considerar que a solução polimérica formada, em virtude da volatilidade do solvente, é bastante instável e se não mantidas as condições necessárias para que o solvente vença a energia coesiva da massa de polímero, ele tenderá a evaporar a partir da solução, resultando na formação de precipitados. O método de inversão de fases permite que a partir de um estado onde existe a mobilidade entre as cadeias poliméricas, organizá-las de modo formar a membrana desejada.

Quando a solução iniciadora é exposta ao meio de precipitação, a superfície superior começa a precipitar, esse fenômeno acontece rapidamente e a pele filtrante é formada. Vários mecanismos foram sugeridos para explicar a formação da pele filtrante. Foi convencionalizado que durante os primeiros instantes da evaporação, o solvente é perdido a partir da superfície e a concentração de polímero na superfície é aumentada (Banks e Sharples, 1966). Devido a elevada concentração de polímero na interface membrana/meio de precipitação, a nucleação se inicia. Posteriormente, o processo de aglomeração, caracterizado pela junção dos núcleos precipitados e crescidos, é bastante lento pois depende da mobilidade dos núcleos em uma composição já empobrecida do agente mobilizador, que no caso é o solvente, e da energia livre da superfície (Kamide e Manabe, 1985).

Uma vez formada a camada superior densa, a mesma atua como um freio para a posterior difusão de solvente e não solvente, facilitando a coexistência entre a fase sólida, rica em polímero e a fase líquida, pobre em polímero (Strathmann et al., 1971). A fase sólida é caracterizada como matriz da membrana e a sua estrutura geralmente varia transversalmente. Na fase líquida, os poros são gerados a partir da saída do solvente e entrada de não solvente, e o perfil e a regularidade dos poros é o resultado da atividade entre o solvente e o não solvente durante a precipitação dessa fase previamente líquida. O comportamento de precipitação de soluções poliméricas é complicado por ser um processo de cinética lenta causada pela viscosidade dessas soluções e por efeitos termodinâmicos que permitem que soluções metaestáveis existam por um prolongado período de tempo sem haver precipitação (Baker, 2004).

Controle de microestrutura

O mecanismo de formação de membranas pode ser compreendido como um processo de gelatinização, consistindo nos passos de aglomeração e dessolvatação de polímero, seguido pela perda de líquido a partir do gel e capilaridade (Keilin, 1964). No momento da aglomeração o polímero assume a forma de gotículas esféricas que acabam por encapsular a maior parte do solvente. O solvente encapsulado forma os poros finais da membrana. Com a continuação da dessolvatação, as gotículas aglomeradas se juntam e se ligam através da mistura de polímero. Esse

mecanismo de precipitação é chamado de formação de agregado e foi estudado por Lonsdale (1966). A formação de agregado, em baixos graus de supersaturação (baixa taxa de saída de solvente), é um processo lento pois é necessário haver alguma orientação nas moléculas de polímero para que ocorra a formação dos agregados. A superfície superior do filme possui alguma orientação devido ao espalhamento da solução com o bastão de vidro, favorecendo a formação de agregados na mesma (Reuvers et al., 1987).

É acreditado que a assimetria das membranas pode ser racionalizada em termos de cinética de precipitação. A precipitação de polímero pode ser tratada como um caso análogo ao da cristalização a partir de soluções supersaturadas. A relação entre nucleação e crescimento foi discutido por Volmer (1939). Com o aumento da supersaturação o tamanho crítico dos núcleos diminui. Uma vez que a densidade dos núcleos formados espontaneamente é uma função do tamanho dos núcleos, em alta supersaturação a taxa de precipitação é maior do que em baixa supersaturação e, mais importante, a precipitação possui uma dispersão mais refinada. Esse conceito geral da precipitação pode ser transferido para a formação de membranas. Na superfície superior, onde a solução está diretamente em contato com o não solvente, o grau de supersaturação é extremamente alto e a densidade de núcleos e a taxa de crescimento dos mesmos também são altas, o resultado é uma estrutura refinadamente dispersa que corresponde a pele filtrante da membrana. Com o avanço da precipitação para dentro do filme, sua composição se torna progressivamente rica em solvente, e não solvente se difunde através da pele já formada para as zonas de precipitação. O grau de supersaturação é significativamente diminuído e o precipitado se torna cada vez mais grosseiro. Desse jeito, o tamanho médio dos poros aumenta do topo para o fundo da membrana (Strathmann et al., 1971).

O efeito dos aditivos e modificadores da receita original de Loeb e Surirajan é ajustar a relação entre as taxas de saída de solvente e entrada de não solvente na solução para produzir membranas com a porosidade necessária.

Formação de poros

O controle do tamanho, forma e dispersão dos poros é fundamental para a aplicação da membrana em processos de separação. Ao longo dos anos, muitos modelos foram propostos para explicar a formação de poros em membranas poliméricas. Matz (1972) propôs um mecanismo baseado na convecção interfacial resultante de uma instabilidade hidrodinâmica. Esse mecanismo presume que a tensão interfacial da interface solução polimérica/meio externo se torna zero em algum momento durante o processo de transferência de massa. Nesse momento, intrusões de não

solvente na solução polimérica são favoráveis, causando a iniciação de vazios. A difusão de solvente a partir da solução polimérica para as intrusões causa o crescimento das mesmas formando os vazios (Paulsen et al., 1994).

Frommer e Messalem (1973) propuseram uma instabilidade hidrodinâmica similar, o mecanismo seria regido pelos gradientes de tensão superficial. Esse mecanismo de instabilidade é chamado de instabilidade de Marangoni e é baseado no trabalho de Sternling e Scriven (1959), que mostraram que em sistemas onde está ocorrendo transferência de massas, gradientes de tensão superficial podem configurar células de convecção. Célula de convecção é um fenômeno estudado na mecânica dos fluidos, ocorre quando existem diferenças de densidade em um corpo de líquido ou gás e essas diferenças resultam em correntes crescentes e/ou decrescentes no corpo do fluido. Frommer e Messalem propuseram que a iniciação e o subsequente crescimento dos vazios estão associados com a alta taxa de precipitação de polímero.

A alta taxa de precipitação pode resultar de fluxos convectivos induzidos na solução polimérica. Esses fluxos convectivos são resultados da tendência de mistura dos solventes e não solventes de baixo peso molecular. Foi notado experimentalmente que o aumento da viscosidade suprime este fluxo, reduzindo a taxa de precipitação e a formação de macrovazios. Stevens et al. (1980) conduziram uma análise de estabilidade linear do processo de formação de poros baseada no mecanismo de Marangoni (gradiente de tensão superficial) e os resultados confirmaram a suposição. Além disso, eles afirmaram que a formação de poros pode ser suprimida pela a adição de não solvente na solução polimérica inicial. Ao adicionar não solvente na solução inicial, diminui-se a diferença de solubilidade, entre o solvente e o não solvente, no polímero, diminuindo a taxa de difusão dos mesmos através da membrana, resultando na redução da taxa de precipitação, e, portanto, reduzindo a formação de poros.

Ray et al. (1985) propuseram um mecanismo de formação baseado na instabilidade gerada por largos gradientes de concentrações que podem ser criados durante o processo de evaporação do solvente. Esse modelo foi desenvolvido posteriormente por Gleason (1990), que constatou que para esse mecanismo ser operativo o banho de precipitação tinha que ter maior afinidade para o solvente do que para a solução polimérica. Isso impede a explicação da formação de macrovazios para a precipitação por evaporação de solvente. Se existe um gradiente de concentração largo, um leve ondulamento na interface pode causar um aumento na magnitude da energia potencial intermolecular do sistema, devido ao fato de se tratarem de moléculas que são fortemente atraídas (solvente e não solvente) para perto uma da outra. Isso cria uma força motriz na qual pode iniciar uma convecção livre na solução polimérica, que pode causar caminhos periodicamente espaçados

via orientações de cisalhamento das moléculas poliméricas (Paulsen et al., 1994). Dessa forma, é assumido que os macrovazios se formam onde o não solvente penetra nessas regiões regularmente espaçadas, de caminhos de permeação preferidos. Gradientes de concentração mais largos promovem a formação de poros mais proeminentes com uma larga distribuição de tamanhos.

Shojaie et al. (1992) também observaram macrovazios em membranas formadas por evaporação de solvente. Foi proposto um mecanismo de formação e crescimento dos mesmos baseado nas suas observações experimentais. Os poros são iniciados por nucleação uma vez que a solução polimérica pode diminuir sua energia livre de Gibbs pelo processo de nucleação. Cada núcleo possui nele o potencial de crescimento e finalmente se tornar um poro.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Materiais

Para a preparação das membranas, a matriz polimérica usada foi a poliamida 6 Polyform B300, com viscosidade IV = 140-160 mL/g, sob a forma de grânulos de coloração branca. Para o método de imersão foram formadas membranas puras, a partir de 20% de polímero e 80% de ácido fórmico (98% de pureza), e membranas com 5% de argila montmorilonita organofílica e sal de cloreto de potássio (KCl) em variadas composições. Para o método de evaporação de solvente, foi utilizado polímero puro e ácido fórmico (85% de pureza), em variadas composições de polímero.

Metodologia

Imersão em banho coagulante

Para obtenção das membranas por imersão, realizou-se primeiro a dissolução da argila (no teor de 5%) no solvente, durante 3 horas, para em seguida, ser adicionado o polímero, formando assim, uma proporção de 20:80 (polímero:solvente). A solução foi mantida sob agitação constante por 24 horas para total homogeneização. Após isso, foi adicionado à solução o sal (aditivo) nos teores de 5%, 10% e 15% em relação à massa total de parte sólida, e mantido sob agitação por cerca de 1 hora. Para efeito de comparação, foram produzidas membranas sem adição de argila, as quais seguiram o mesmo procedimento, dissolvendo apenas o polímero no solvente.

A solução então foi espalhada manualmente em uma placa de vidro (previamente lavada e seca), com o auxílio de um bastão de vidro, que em seguida foi imersa em um banho de precipitação contendo água destilada. Depois de concluída a precipitação, a membrana foi removida da placa e lavada com água destilada para a retirada total do solvente residual.

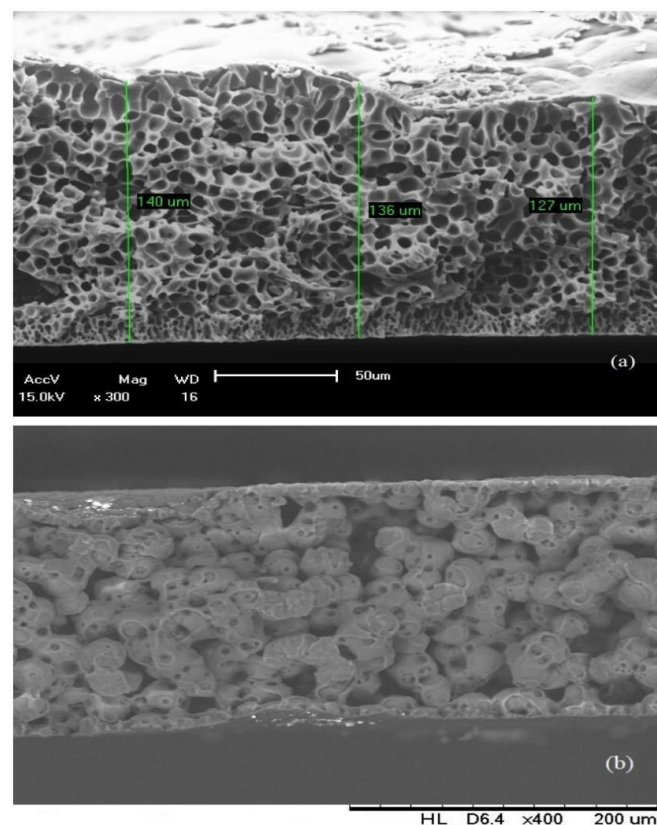
Evaporação de solvente

Para a obtenção das membranas por evaporação de solvente a solução iniciadora foi preparada com teores de polímero variando entre 22% e 30%. A mistura ficou sob agitação constante por 24 horas, das quais, as 7 primeiras horas foram sob a temperatura de 60 °C. Após o período de agitação a solução foi vertida em uma placa de vidro, e espalhada com auxílio de um bastão de vidro a fim de formar um filme. As membranas precipitaram-se em temperatura ambiente de 25°C e umidade do ar média de 55%.

As membranas obtidas pelo método de imersão foram caracterizadas com o auxílio do microscópio eletrônico de varredura Shimadzu SSX 550 Superscan, e as membranas obtidas pelo método de evaporação de solvente com o auxílio do microscópio eletrônico de varredura Hitachi TM3000. Todas as membranas foram fraturadas em nitrogênio líquido com intuito de evitar deformação plástica e analisadas transversalmente.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO**Microscopia Eletrônica de Varredura**

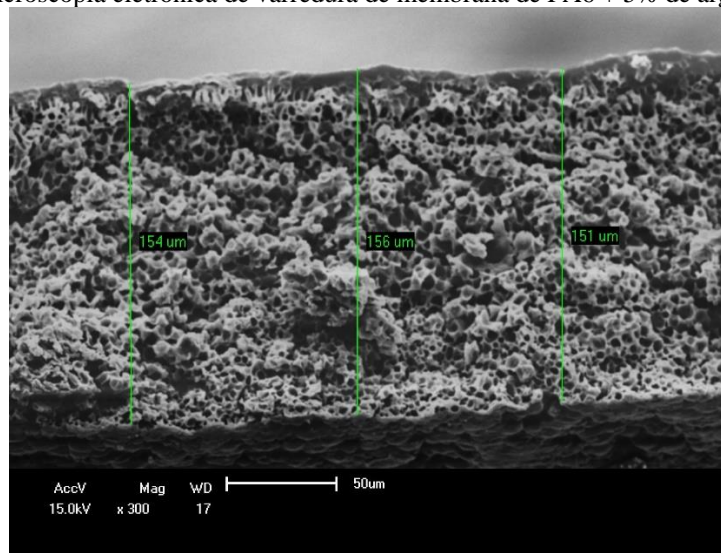
Figura 1. Microscopia eletrônica de varredura de membranas de PA6 puras formadas por (a) imersão e (b) evaporação de solvente.



Na Figura 1 pode ser analisado o efeito da variação do método de inversão de fases. A membrana da Figura 1.a é caracterizada pela estrutura repleta de poros, onde o tamanho dos mesmos varia transversalmente na membrana. Já na figura 1.b, a membrana possui uma estrutura mais densa, onde é possível ver os pequenos poros que de acordo com Shojaie et al. (1992), agiram como agentes nucleantes durante o processo de precipitação, esses se caracterizam por estarem dentro das esferas de polímero então aglomeradas.

É possível ver o resultado do estagio de crescimento de precipitado nas duas membranas. No caso da membrana formada por imersão, o não solvente, que no caso é a água destilada, possui uma elevada afinidade com o polímero e o solvente, facilitando o fluxo das espécies de baixa massa molar através da solução iniciadora, aumentando a taxa de precipitação do polímero, favorecendo a formação dos poros, e não favorecendo o crescimento dos núcleos precipitados, resultando nessa estrutura microporosa. Já na membrana formada por evaporação de solvente, o processo de precipitação se dá de forma mais lenta. O não solvente, que neste caso é o ar, possui maior dificuldade em fluir através da solução iniciadora, resultando em uma menor taxa de precipitação em relação a membrana da Figura 1.a. Neste caso, existem menos fluxos convectivos de moléculas de baixa massa molecular durante o processo de nucleação e posterior crescimento de precipitado, e como proposto por Frommer e Messalem (1973) tem-se como resultado essa estrutura relativamente mais densa, porém ainda possuindo macrovazios entre os núcleos crescidos.

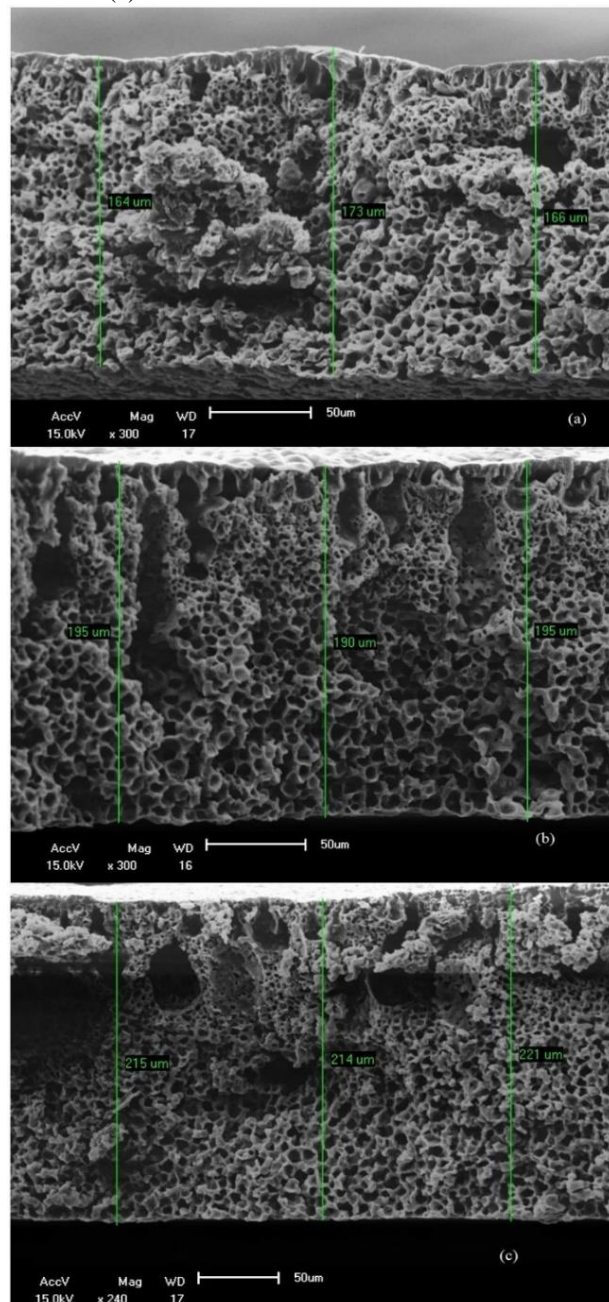
Figura 2. Microscopia eletrônica de varredura de membrana de PA6 + 5% de argila (imersão).



Com o auxílio da Figura 2, pode ser observado o impacto da adição de argila na estrutura de membranas de PA6 formadas por imersão. Quando comparada com a Figura 1.a, é percebido que os poros se tornaram menores e com uma distribuição de tamanhos mais estreita. Além disso, a

forma dos poros foi afetada. Na Figura 1.a, pode ser observado principalmente nos poros da região superior da membrana, que os mesmos apresentam uma forma característica, o polímero se precipitou ao redor de corpos líquidos, e a membrana da Figura 2 não apresenta tal característica. Os poros da membrana contendo 5% de argila, são resultados das partículas de argila, que operam como agentes formadores de poros, aumentando a viscosidade da solução (Montes et al., 2008), dificultando a troca entre solvente e não solvente. O processo de precipitação ocorre de maneira mais lenta, formando uma estrutura mais regular em relação a membrana sem adição de argila.

Figura 3. Microscopia eletrônica de varredura de membranas de PA6 + 5% de argila (imersão) com a adição de 5% de KCl (a), 10% de KCl (b) e 15% de KCl (c).

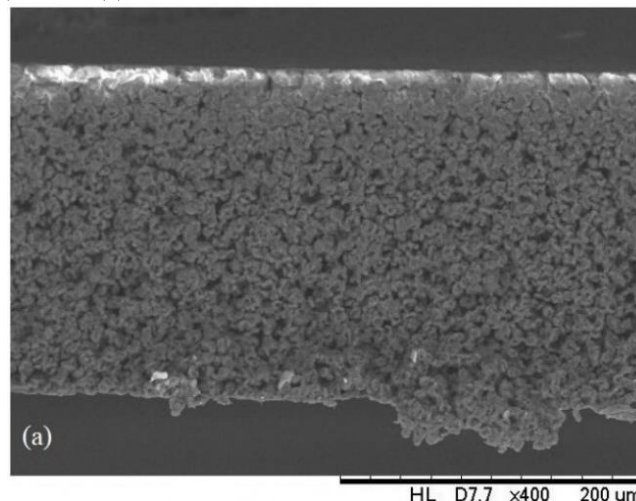


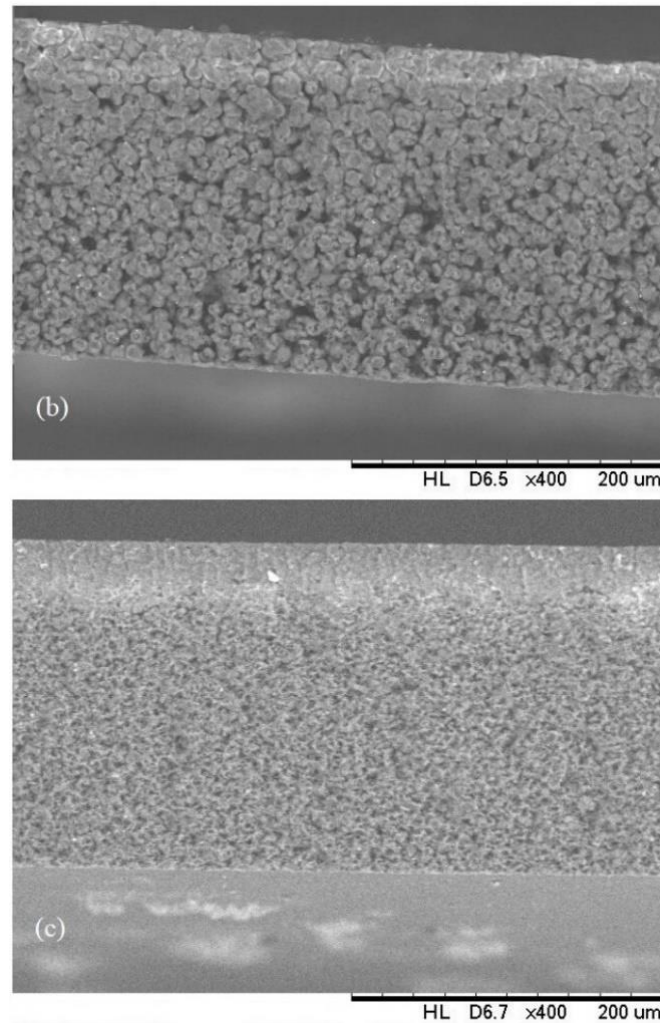
A influência do KCl usado como aditivo na estrutura de membranas de PA6 + 5% de argila, formadas por imersão pode ser observada na Figura 3. É evidente que a morfologia das membranas varia com a adição de KCl. O Aumento dos teores de KCl é acompanhado pelo o aumento de macrovazios, deixando a estrutura morfológica mais irregular e aberta. Esses macrovazios são mais notáveis a medida em que se incorpora um maior teor de aditivo, tal comportamento se dá pela elevada solubilidade do sal na água, que quando removido, gera a forma e o tamanho dos macroporos (Medeiros et al., 2014).

De acordo com Keilin (1964), o sal forma complexos iônicos com o polímero, que acabam por aumentar a repulsão entre os agregados, e além disso, os sais tendem a atrair osmoticamente a água para a estrutura, explicando a formação de macrovazios de formatos específicos (*fingers*) que podem ser observados nas Figuras 3.b e 3.c. Pode ser observado também, a partir da Figura 3, que o aumento do teor de aditivo resulta no aumento da espessura das membranas. Tal efeito pode ser resultado da repulsão entre agregados gerado pelos complexos iônicos formados a partir do KCl resultando em uma estrutura menos compactada, podendo facilitar o fluxo de substâncias através da matriz microporosa.

Levando em consideração as membranas formadas por evaporação de solvente, o impacto da concentração de polímero foi estudado anteriormente (Bezerra, et al., 2019). O aumento da concentração de polímero implica no aumento da viscosidade da solução iniciadora, resultando na maior dificuldade de difusão das espécies de baixa massa molar. Como resultado, se tem a formação de membranas mais densas com o aumento da concentração de polímero. Os microporos são formados pela saída das moléculas de ar que inicialmente atuaram como agentes nucleantes durante a precipitação.

Figura 4. Microscopia eletrônica de varredura de membranas de PA6 (evaporação de solvente) com concentração de polímero de 26% (a), 28% (b) e 30% (c).





A influência do aumento da concentração de polímero na solução iniciadora pode ser observada na Figura 4. A partir da Figura 4.c o resultado da alta viscosidade da solução iniciadora é evidenciado. A membrana resultante apresenta uma densa camada superior, seguida por uma subestrutura relativamente mais refinada, em comparação com às membranas de menor concentração.

Foi realizado um ensaio de porosidade aparente e foi constatado que a membrana de maior concentração de polímero (Figura 4.c), mesmo apresentando menos poros, absorve mais água do que a membrana formada a partir de 28% de polímero (Figura 4.b). Tal fenômeno pode ser atribuído à natureza higroscópica da PA6 e a densidade da camada superior, que tenderia a acumular água entre as cadeias adjacentes da pele filtrante.

A partir das micrografias apresentadas, pode ser observado que o meio de precipitação é um fator de extrema importância para estrutura final da membrana a ser produzida. O meio de precipitação irá ditar os parâmetros da interface entre o filme e o sistema, irá determinar a forma com a qual o não solvente penetra o filme, e como consequência, vai ditar os mecanismos de

precipitação e formação de poros. A cinética das moléculas de solvente e não solvente irão determinar a taxa de precipitação de polímero e a formação de fluxos convectivos que podem configurar a formação de poros e macrovazios, a partir da fase líquida pobre em polímero. A adição de argila e o aumento da concentração de polímero nas soluções iniciadoras, tem o papel de aumentar a viscosidade da solução e frear o fluxo das moléculas de baixa massa molar através dela, resultando em uma menor taxa de precipitação. A adição de aditivos como o sal KCl, operam na modificação da estrutura da membrana, como foi observado na formação dos macrovazios. É importante ressaltar que cada possível aplicação de uma membrana é função da sua estrutura e da natureza química dos materiais que a constituem.

4 CONCLUSÃO

Membranas formadas por imersão em banho coagulante e por evaporação de solvente foram obtidas com sucesso. O meio de precipitação é o fator chave para a morfologia das membranas, e é a diferença primordial entre as variações da técnica de inversão de fases.

No caso das membranas formadas por imersão, o meio de precipitação é caracterizado por ser inicialmente composto por água destilada, porém ao longo do tempo, o solvente difunde a partir da solução iniciadora para o banho de imersão, modificando a composição do mesmo e modificando a cinética de precipitação. A difusibilidade da água na solução polimérica favorece a entrada da mesma no sistema em precipitação, esse fluxo característico da entrada de não solvente e saída de solvente dificultou o crescimento de precipitado e favoreceu a formação de poros e macrovazios nas membranas formadas por imersão, e a forma dos mesmos é resultante da precipitação ao redor de corpos líquidos.

As membranas formadas por evaporação de solvente, em função do meio de precipitação, que foi a atmosfera da capela laboratorial, durante a precipitação, o não solvente caracterizado por ser o ar não possui tanta afinidade com a solução polimérica como a água destilada. Dessa forma, o fluxo de espécies de menor massa molar através do sistema que está precipitando não ocorre com tanta facilidade como no caso da imersão, resultando em uma taxa de precipitação menor e como consequência, membranas mais densas. A taxa de precipitação que foi ficando gradativamente mais baixa com o aumento da viscosidade, favoreceu a nucleação e posterior crescimento dos precipitados, formando membranas cada vez mais densas. O efeito do aumento da viscosidade também foi evidenciado na adição de argila nas membranas formadas por imersão.

Foi possível observar que se tratando da formação por evaporação de solvente, que variações significativas na morfologia foram possíveis sem a adição de aditivos evidenciando a versatilidade da técnica.

Pode ser concluído que o método de inversão de fases consiste em uma técnica de custo relativamente baixo, onde o entendimento da ciência de polímeros e da mecânica de soluções viscosas fornecem as ferramentas para a aplicação do método. Uma gama de estruturas pode ser obtida com as variações da metodologia, onde membranas porosas podem ser obtidas por imersão da solução iniciadora em um banho coagulante e membranas densas podem ser obtidas pela evaporação de solvente a partir da solução, e a estrutura final da membrana é resultado da atividade de espécies de menor massa molar durante o processo de precipitação de cadeias poliméricas.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem PROGESP - UFRN pela concessão da bolsa de pesquisa, ao Laboratório de materiais multifuncionais e experimentação numérica (LAMMEN - ECT/UFRN) por toda a infraestrutura concedida e ao Laboratório de Caracterização Estrutural de Materiais (DEMat/UFRN) pelo auxílio nas caracterizações utilizadas nesta pesquisa.

REFERÊNCIAS

- A. C. Bortoluzzi, R. M. Dallago, M. V. Tres, J. Steffens, J. Zeni, C. Steffens, Uso de membrana de microfiltração seguida de ultrafiltração no tratamento de efluente líquido de indústria de soro de leite, *Brazilian Journal of Development*, Curitiba, v.6, n.8, p.54882-54889, 2020
- A. J. Reuvers, J. W. A. van den Berg e C. A. Smolders, Formation of Membranes by Means Of Immersion Precipitation – Part I. A model to describe mass transfer during immersion precipitation, *Journal of Membrane Science*, 34, 45- 65, 1987
- B. Keilin, Office of Saline Water Research and development Report No. 117, U. S. Government Printing Office, Washington, D. C., 1964
- C. V. Sternling e L. E. Scriven, Interfacial turbulence: hydrodynamic instability and the Marangoni Effect, *American Institute of Chemical Engineers Journal*, 5, 514, 1959
- F. G. Paulsen, S. S. Shojaie, W. B. Krantz, Effect of evaporation step on macrovoid formation in wet-cast polymeric membranes, *Journal of Membrane Science*, 91, 265-282, 1994
- H. K. Lonsdale, Desalination by Reverse Osmosis, U. Merten, Ed., M.I.T. Press, Cambridge, Mass., 1966
- H. Strathmann, P. Scheible e R. W. Baker, A Rationale for the Preparation of Loeb-Sourirajan – Type Cellulose Acetate Membranes, *Journal of applied Polymer Science*, 15, 811-828, 1971
- I. M. Kohan, Nylon Plastics Handbook. Hanser Publishers, Munich Vienna New York, 1995.
- K. J. Gleason, Asymptotic Analysis and Implications of the Gradient-Driven Instability Mechanism for Phase-Inversion Membranes, Dissertação de PhD, University of Colorado, Boulder, CO, 1990
- K. Kamide e S.I. Manabe. Material Science of synthetic membranes, D. R. Lloyd, Ed., ACS Symposium Series 269, American Chemical society, Washington, DC, 1985, p. 197.
- K. M. Medeiros, D. F. Lima, C. A. P. Lima, E. M. Araújo, H. L. Lira, Desenvolvimento de membranas com um agente porogênico, 21º CBECIMAT - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Cuiabá, 7011-7018, 2014
- M. A. Frommer e R. M. Messalem, Mechanism of membrane formation. VI. Convective flows and large void formation during membrane precipitation, *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development*, 12, 328, 1973
- M. G. Bezerra, T. M. Ramos, A. M. D. Leite e K. M. S. Viana, O impacto da concentração de polímero na morfologia de membranas de poliamida 6 sintetizadas a partir da evaporação de solvente, 15º Congresso Brasileiro de Polímeros – CBPOL, Bento Gonçalves, RS, 2019
- M. Volmer, Kinetik der Phasenbildung, Steinkopff, Dresden and Leipzig, 1939

- R. J. Ray, W. B. Krantz e R. L. Sani, Linear stability theory model for finger formation in asymmetric membranes, *Journal of Membrane Science*, 23, 155, 1985
- R. Matz. The Structure of cellulose acetate membranes. II. The physical and transport characteristics of the porous layer of anisotropic membranes, *Desalination*, 11, 207, 1972
- R. R. Montes, P. Anadão, H. Wiebeck, F. R. V. Diaz, Membranas nanocompositas de polissulfona/argila bentonita sódica para microfiltração em tratamento de água, *Simpósio Internacional de Iniciação Científica da Universidade de São Paulo*, 2008
- R.W. Baker, *Membrane technology and applications*, John Wiley & Sons Ltd, The Atrium, Southern Gate, Chichester, West Sussex, England.—2nd ed. p 1, 96-127
- S. Loeb e S. Sourirajan, Sea Water Demineralization by Means of an Osmotic Membrane, in *Saline Water Conversion-II, Advances in Chemistry Series Number 28*, American Chemical Society, Washington, DC, pp. 117–132 (1963)
- S. S. Shojaie, W. B. Krantz e A. R. Greenberg, Development and validation of a model for the formation of evaporatively cast polymeric films, *Journal of Materials Processing and Manufacturing Science*, 1, 181, 1992
- S. V. Canevarolo Jr., *Ciência dos Polímeros*. São Paulo. Artliber Editora. 1a Ed. 2002. p 405-417.
- W. E. Stevens, C. S. Dunn e C. A. Petty, Surface tension induced cavitation in polymeric membranes during gelation, Trabalho apresentado na 73º Encontro anual da AIChE, Chicago, 1980
- W. Banks e A. Sharples, *Journal of Applied Chemistry*, 16, 28 (1966)