

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**“ESTUDO DO MÉTODO DE OBTENÇÃO DE MEMBRANAS
ASSIMÉTRICAS DE POLIETERSULFONA CONTENDO
COMPLEXOS DE POLIELETRÓLITOS”**

Rayane da Silva Vale *

Tese apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de DOUTORA EM CIÊNCIAS, área de concentração: FÍSICO-QUÍMICA.

Orientador: Dr. Caio Marcio Paranhos da Silva

*** bolsista CNPq**

**São Carlos - SP
2020**



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Química

Folha de Aprovação

Defesa de Tese de Doutorado da candidata Rayane da Silva Vale, realizada em 03/04/2020.

Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Caio Marcio Paranhos da Silva (UFSCar)

Profa. Dra. Elaine Cristina Paris (EMBRAPA)

Prof. Dr. Ricardo Cunha Michel (UFRJ)

Prof. Dr. Tiago Venâncio (UFSCar)

Prof. Dr. Daniel Komatsu (Fatec-SO)

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

O Relatório de Defesa assinado pelos membros da Comissão Julgadora encontra-se arquivado junto ao Programa de Pós-Graduação em Química.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pela vida e pelas oportunidades ao longo dela.

Agradeço meus pais e meu irmão por todo apoio e carinho ao longo desses anos. Essa conquista também é de vocês.

Ao meu marido por toda a preocupação e afeto ao longo desses 6 anos juntos e por estar sempre disposto a conversar e me ajudar com este trabalho.

Agradeço o Prof. Dr. Caio Marcio Paranhos pela orientação, pelas discussões de resultado e por acreditar em mim e nesse trabalho.

Agradeço ao Prof. Dr. Daniel Knauss pela orientação durante meu período de doutorado sanduíche.

Ao Dr. Derek Strasser e o Dr. FeiLong por toda a ajuda na síntese de um dos polímeros e pelas conversas.

Ao Departamento de Química da *Colorado School of Mines* pela oportunidade e pela infraestrutura oferecida. Um agradecimento especial ao secretário Jeremiah Mashore, que me ajudou com toda a parte burocrática necessária para trabalhar na Universidade.

A Lorna Crawford pela estadia e por toda ajuda prestada enquanto eu e meu esposo estávamos nos Estados Unidos.

Meus agradecimentos a Embrapa de São Carlos e à Prof^a. Dr^a. Elaine Cristina Paris por disponibilizar o espectrômetro na região de infravermelho e o potencial zeta de líquido. À técnica Adriana Coatrini Thomazi por me ensinar a usar o equipamento que mede o potencial zeta e ao doutorando João Otávio pelas análises de espectroscopia na região de infravermelho e pelas divertidas conversas.

Obrigada a Central de Análises Químicas Instrumentais da USP São Carlos e especialmente a Aline de Oliveira Silva pelas análises de potencial zeta de sólidos e o Dr. Marcio de Paula pelas imagens do Microscópio Eletrônico de Varredura.

Agradeço ao LNNano/CNPEM por permitir o uso do Microscópio de Força Atômica, ao Cleyton Alexandre Biffe por operar o aparelho e ao Carlos Alberto Rodrigues Costa pelas discussões dos resultados.

Agradeço a Anton Paar por emprestar o SurPASS TM3 para a análise do potencial zeta de sólido e o funcionário Eduardo Conceição de Araújo pela mediação e pela discussão de resultados.

Ao Dr. Thomas Luxbacher por me enviar, sem custo, seu livro "The Zeta Guide. Principles of the streaming potential technique". O que enriqueceu minha discussão na tese sobre a técnica.

A Isabela Bertochi Veroneze pelas análises de calorimetria diferencial exploratória e análise termogravimétrica.

Ao Sr. Adhemir Satori pelos serviços de vidraria prestados.

A todos os colegas do Grupo de Membranas, Filmes e Barreiras poliméricas que tive ao longo desses anos, especialmente a: Vanessa, Leticia, Iago, Lilian, Lucas, Diane, Priscila, Jéssica, Maiza, Nayara, Robert, José Arnaldo e João. Vocês me ajudaram não apenas com os experimentos e discussões, mas também com amizade e companheirismo. Vocês tornaram esse período muito mais feliz.

Ao Conselho Nacional do Desenvolvimento Científico e Tecnológico pela bolsa de estudo concedida.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior pela bolsa concedida para que eu pudesse fazer parte do trabalho no exterior.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

3PVP – Membrana obtida a partir de uma solução contendo 20% de polietersulfona, 3% de poli(vinil pirrolidona) e 77% de solvente

20PES – Membrana obtida a partir de uma solução contendo 20% de polietersulfona e 80% de solvente

7PEG – Membrana obtida a partir de uma solução contendo 20% de polietersulfona, 7% de poli(etileno glicol) e 73% de solvente

7PVP – Membrana obtida a partir de uma solução contendo 20% de polietersulfona, 7% de poli(vinil pirrolidona) e 73% de solvente

AFM- IR – Microscópio de Força Atômica com Infravermelho acoplado

AN69 – Poli(acrilonitrila-co-sódio metil alil sulfonada)

Blenda – Membrana obtida a partir de uma solução contendo poli(hexafluorofosfato de N,N-dialilpeperidínio) terminado com 4-fluorofenil sulfona, poli(vinil pirrolidona) e solvente

CDCl₃ – Clorofórmio deuterado

D₂O – Água deuterada

DSC – Calorimetria Diferencial Exploratória

FTIR – Espectroscopia na Região do Infravermelho

MEV – Microscopia Eletrônica De Varredura

NMP – N-Metil-2-Pirrolidona

PAEK-COOH – Poli(aril éter cetona) com grupos carboxílicos

PAH – Poli(cloridrato de alilamina)

PDAPipCl – Poli(cloreto de N,N-dialilpiperidínio) terminado com 4-fluorfenil sulfeto

PDAPipPF₆ – Poli(hexafluorofosfato de N,N-dialilpeperidínio) terminado com 4-fluorofenil sulfona

PECs – Complexos de Polieletrólitos

PEG – Poli(etileno glicol)

PEI – Poli(éter imida)

PELs – Polieletrólitos

PES – Polietersulfona

PET-S – Poli(tereftalato de etileno) sulfonado

POS – Membrana com complexos de polieletrólitos formados após a obtenção da membrana

PSU – Polisulfona

PVP – Poli(vinil pirrolidona)

PZ – Potencial Zeta

RMN ¹H – Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio

SIM – Membrana com complexos de polieletrólitos formados simultaneamente a formação da membrana

SITU – Membrana com complexos de polieletrólitos formados antes da obtenção da membrana

SPEEK – Poli(éter éter cetona) sulfonada

TGA – Análise Termogravimétrica

WVT – Fluxo de Vapor de Água

LISTA DE TABELAS

TABELA 2.1 – Principais processos de separação por membranas comerciais, suas características e aplicações. No campo Força Motriz os símbolos ΔP , ΔC , ΔE significam, respectivamente, diferença de pressão, diferença de concentração e diferença de potencial elétrico (Adaptado de HABERT (2006), retirado na íntegra de VALE (2015)).	7
TABELA 3.1 – Nomenclatura das membranas e composição das soluções que deram origem as membranas.	16
TABELA 3.2 – Principais bandas de absorção dos aditivos PEG e PVP e da membrana 20 PES.	22
TABELA 3.3 – Valores da espessura da camada densa das membranas sem e com aditivos.	28
TABELA 4.1 – Nomenclatura, composição das soluções que deram origem as membranas e banhos de não solvente usados.	39
TABELA 4.2 – Descrição das técnicas utilizadas para caracterizar o complexo de polieletrólito e as membranas e o porquê de cada análise.	41
TABELA 4.3 – Espessura da camada densa das membranas.	56
TABELA 4.4 – Principais bandas de absorção do PET-S e do PDA _{pip} PF ₆ .	59
TABELA 4.5 – Quadro resumo dos valores mais importantes obtidos nos ensaios de TGA.	73

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 2.1 – Diagrama esquemático da formação de PEC via (a) método de mistura e (b) método de complexação interfacial (ZHAO et al., 2011).....	3
FIGURA 2.2 – Formação de um PEC contendo dois modelos de estrutura propostos na literatura (KULKARNI et al., 2016).	4
FIGURA 2.3 – Morfologia da seção transversal dos diferentes tipos de membranas (HABERT, 2006).	6
FIGURA 2.4 – Transferência de massa do solvente e não solvente durante a formação da membrana por imersão-precipitação (Adaptado de PEISINO (2009)).....	8
FIGURA 2.5 – Diagrama ternário da inversão de fase e imagens de microscopia eletrônica de varredura mostrando a superfície da membrana dependendo do caminho da formação da membrana (EYKENS et al., 2017)	9
FIGURA 2.6 – Estrutura química dos aditivos (a) poli(vinil pirrolidona) e (b) poli(etilenoglicol).	10
FIGURA 2.7 – Representação de um sistema contendo polímero, aditivo, solvente e não solvente em um (a) diagrama quaternário e (b) diagrama pseudo-ternário (PEISINO, 2009).	11
FIGURA 3.1 – Estrutura química do polímero polietersulfona (AHMAD et al., 2013).	14
FIGURA 3.2 – (a) Imagem detalhando o copo de Payne utilizado no ensaio de fluxo de vapor de água; (b) Ilustração do arranjo experimental usado no ensaio.....	18
FIGURA 3.3 – Foto das membranas (a) 20PES , (b) 7PEG, (c) 7PVP (d) 3PVP.....	20
FIGURA 3.4 – Espectro na região do infravermelho do PEG com as principais bandas destacadas.	21
FIGURA 3.5 – Espectro na região do infravermelho do PVP com os grupos das principais bandas destacados.	22
FIGURA 3.6 – Espectros na região do infravermelho da membrana 20PES e das membranas com aditivos. Os principais grupos observados estão destacados na figura.	23
FIGURA 3.7 – Gráfico de barras comparando os valores do ângulo de contato com a água das membranas obtidas sem e com aditivos. Os valores dentro das barras indicam os valores médios das membranas.	25
FIGURA 3.8 – Micrografia Eletrônica de Varredura da transversal e da superfície, respectivamente, das membranas 20PES (a) e (b), 7PEG (c) e (d), 7PVP (e) e (f) e 3PVP (g) e (h).	27
FIGURA 3.9 – Micrografia da membrana com menor (20PES) e maior (7PVP) porcentagem de camada densa.....	28
FIGURA 3.10 – Porcentagem de porosidade das membranas. Os números destacados nos gráficos de barra são as média dos valores.....	29
FIGURA 3.11 – Gráfico de barras do fluxo de vapor de água da membrana de PES puro e com aditivos. Os números destacados nos gráficos de barra são as médias dos valores.	30
FIGURA 3.12 – Relação entre a porcentagem de camada densa das membranas e o valor do fluxo de vapor de água.	30
FIGURA 3.13 – Fluxo de água das membranas de polietersulfona com e sem aditivos. Os números destacados nos gráficos de barra são as médias dos valores.....	31
FIGURA 4.1– Estrutura química do PET-S (PARANHOS, 2007).	34

FIGURA 4.2– Estrutura química do PDApipPF ₆ (STRASSER et al., 2017).....	34
FIGURA 4.3 – Esquema da síntese do PDApipPF ₆ . i) MeOH/água, 60°C, hv, 48 h. ii) Peroximonosulfato de potássio, 60°C, <i>overnight</i> . iii) Precipitação em solução saturada de KPF ₆ (STRASSER et al., 2017).....	36
FIGURA 4.4 – Esquema da preparação das membranas Blenda e membranas PEC.	40
FIGURA 4.5 – Estrutura do PDApipPF ₆ com os prótons observados no espectro de RMN destacados.....	42
FIGURA 4.6 – Espectro de RMN ¹ H (500 MHz) do PDApipPF ₆ em acetonitrila-d ₃ e sua estrutura. As letras relacionam os picos do espectro aos hidrogênios correspondentes no polímero.....	47
FIGURA 4.7 – Esquema da formação dos agregados de PEC em solução (KULKARNI et al., 2016).	48
FIGURA 4.8 – (a) PEC de PDApipPF ₆ e PET-S em NMP. (b) Esquema mostrando a interação eletrostática entre o grupo sulfona do PET-S e o grupo N,N dialilpiperidínio do PDApipPF ₆	49
FIGURA 4.9 – (a) Solução de PET-S, PVP e PES em NMP, (b) solução de PDApipPF ₆ , PVP e PES (c) solução contendo o PEC obtido pela mistura das duas soluções.	50
FIGURA 4.10 – Modelo de uma cadeia de polieletrólito adsorvida em uma superfície carregada e a liberação dos contra-íons devido a complexação (GENSEL, 2012).	51
FIGURA 4.11 – Foto das membranas (a) PES, (b) Blenda, (c) POS, (d) SIM e (e) SITU.	52
FIGURA 4.12 – Micrografia obtida por MEV do PEC PDApipPF ₆ – PET-S.....	53
FIGURA 4.13 – Micrografias obtidas por MEV da superfície das membranas PES (a), Blenda (b), POS (c), SIM (d) e SITU (e). As setas e o círculo em vermelho indicam exemplos de imperfeições na superfície que podem ter sido causadas pela presença de PECs.	54
FIGURA 4.14 – Micrografia Eletrônica de Varredura da transversal das membranas PES (a), Blenda (b), POS (c), SIM (d) e SITU (e).	55
FIGURA 4.15 – Micrografia da membrana com menor (PES) e maior (POS) porcentagem de camada densa.	57
FIGURA 4.16 – Espectroscopia na região do infravermelho do PET-S.	58
FIGURA 4.17 – Espectroscopia na região do infravermelho do PDApipPF ₆	59
FIGURA 4.18 – Espectroscopia na região do infravermelho do PEC. As linhas pontilhadas destacam os grupos comuns com os polieletrólitos, azul para o PET-S e vermelho para o PDApipPF ₆	60
FIGURA 4.19 – Espectros na região do infravermelho da membrana PES, Blenda e membranas PEC. O tracejado azul mostra os grupos comuns ao PET-S.	61
FIGURA 4.20 – Mapas da absorção do AFM-IR em 1720 cm ⁻¹ das membranas e os seus respectivos espectros de infravermelho. Os quadrados nas imagens correspondem aos locais que foram feitas as medidas do infravermelho.	63
FIGURA 4.21 – Razão entre a área das bandas do PES (1575 cm ⁻¹) e do PET-S (1720 cm ⁻¹) do espectro de infravermelho obtido por AFM.	64
FIGURA 4.22 – Potencial Zeta da solução de 1% de PET-S em água destilada. O círculo vermelho destaca o potencial zeta em pH 3,5, pH da solução utilizada para a preparação das membranas POS e SIM.	65
FIGURA 4.23 – Curvas de potencial zeta em função do pH das membranas PES, Blenda e membranas com PECs.	66

FIGURA 4.24 – Gráfico de barras comparando os valores do ângulo de contato das membranas, dentro das barras estão destacados os valores médios obtidos...	68
FIGURA 4.25 – Porcentagem de porosidade das membranas com o valor médio obtido destacado.....	69
FIGURA 4.26 – Termogramas das membranas (a) SITU, (b) SIM, (c) POS, (d) Blenda, (e) PES e dos sólidos (f) polietersulfona, (g) PVP, (h) PET-S e (i) PDApipPF ₆ . Também é apresentado um recorte do termograma do PDApipPF ₆ para destacar o valor de sua Tg.....	71
FIGURA 4.27 – Curva de TGA e DTG do PES (a), do PVP (b) e da membrana PES (c).....	75
FIGURA 4.28 – Curva de TGA e DTG do PET-S (a), do PDApipPF ₆ (b) e da membrana Blenda (c).....	76
FIGURA 4.29 – Curvas de TGA da membrana POS (a), SIM (b) e SITU (c).	78
FIGURA 4.30 – Curvas de DTG e das membranas PEC.	79
FIGURA 4.31 – Valores de permeabilidade ao vapor de água das membranas, com os valores médios destacados.	80
FIGURA 4.32 – Estrutura do corante vermelho de remazol com o grupo sulfona mais interativo destacado (DORST, 2018).	81
FIGURA 4.33 – Gráfico do potencial zeta em função do pH do corante vermelho de Remazol. O círculo em vermelho destaca o potencial zeta em pH 3,6, pH da solução utilizada nos ensaios de adsorção e filtração.	82
FIGURA 4.34 – Curvas da porcentagem de corante adsorvido pelas membranas ao longo de 32 dias, com os valores médios obtidos no último dia destacados.	83
FIGURA 4.35 – Foto comparando a adsorção das membranas PES (a), que apresentaram a menor adsorção de corante e as Blendas (b), que apresentaram a maior adsorção. A foto foi tirada depois dos 32 dias de experimento.	84
FIGURA 4.36 – Porcentagem de retenção do corante vermelho de remazol pelas membranas ao longo de 4 horas. Os valores médios obtidos depois de 4 horas estão destacados no gráfico.	86
FIGURA 4.37 – Foto dos <i>ependorfs</i> com (a) solução aquosa de vermelho de remazol 100 mg L ⁻¹ , (b) filtrado da membrana Blenda obtido depois de 20 min e (c) filtrado da membrana Blenda obtido depois de 240 min (4 h).....	86
FIGURA 4.38 – Foto, com a superfície densa para cima, das membranas (a) PES, Blenda (b), POS (c), SIM (d) e SITU (e) após 4 horas de filtração de uma solução de 100 mg L ⁻¹ de vermelho de remazol.....	87
FIGURA 4.39 – Fluxo de água e de corante pelas membranas. Os valores médios estão destacados dentro das barras. A pressão utilizada foi de a 0,7 kgf cm ² (valor mostrado no manômetro do cilindro).....	87

RESUMO

ESTUDO DO MÉTODO DE OBTENÇÃO DE MEMBRANAS ASSIMÉTRICAS DE POLIETERSULFONA CONTENDO COMPLEXOS DE POLIELETRÓLITOS

Comparado com os métodos de separação tradicionais, membranas poliméricas têm baixo custo, alto desempenho e maior versatilidade. Uma das maneiras de mudar as propriedades de uma membrana é misturar aditivos a matriz polimérica. Complexos de Polieletrólitos (PECs) (polieletrólitos combinados via interação eletrostática) são bons candidatos a aditivos, já que apresentam boa hidrofiliabilidade, cargas superficiais ajustáveis, estrutura estável e insolubilidade nos solventes mais comuns. Pensando nisso, foram obtidas membranas por inversão de fase contendo PECs por três metodologias diferentes: obtenção do PEC antes da formação da membrana, formação do PEC ao mesmo tempo que a formação da membrana e complexação dos polieletrólitos depois da membrana pronta. Os polieletrólitos escolhidos foram poli(hexafluorofosfato de N,N dialilpiperidínio) terminado com 4-fluorofenil sulfona (PDApipPF₆) e poli(tereftalato de etileno) sulfonado (PET-S). A matriz polimérica usada foi polietersulfona devido a sua boa estabilidade mecânica e térmica. A espectroscopia na região do infravermelho confirmou a presença do PET-S nas membranas PEC, enquanto a presença do PDApipPF₆ foi confirmada pelo potencial zeta positivo da superfície. As imagens da seção transversal obtidas pelo microscópio eletrônico de varredura mostraram membranas assimétricas. O aumento da permeabilidade ao vapor de água e a diminuição do ângulo de contato com a água mostraram que a presença dos complexos altera a hidrofiliabilidade das membranas. Diferenças nas curvas da análise termogravimétrica mostraram que a depender do modo de obtenção dos PECs a interação entre os PELs muda, dando origem a membranas com diferentes comportamentos térmicos. Os resultados de filtração e adsorção de vermelho de remazol também variaram com a metodologia.

Palavras-chave: Complexo de polieletrólito, poli (tereftalato de etileno) sulfonado, membrana polimérica, inversão de fase, Poli (N,N, dialilpiperidínio).

ABSTRACT

STUDY OF THE METHOD OF OBTAINING POLYETHERSULFONE ASYMETRIC MEMBRANES CONTAINING POLYELECTROLYTES COMPLEXES

Compared with traditional separation methods, polymeric membranes have low operation cost, fast separation rate and versatility. One interesting way of changing membrane properties is mixing additives into the polymeric matrix. Polyelectrolytes complexes (PECs) (polyelectrolytes combined via electrostatic interaction) are a good material for that due their hydrophilicity, tunable surface charge, stable structures and insolubility in common solvents. Based in this context, inversion phase membranes containing PECs were obtained through three different methodologies: in situ, post crosslink and simultaneously crosslink. The chosen polyelectrolytes were 4-fluorophenyl sulfone terminated poly(diallylpiperidinium hexafluorophosphate) (PDApipPF₆) and sulfonated poly(ethylene terephthalate) (SPET). The polymeric matrix used was polyether sulfone, known for its good mechanical strength and high temperature stability. Analysis by fourier transform infrared spectroscopy confirmed the presence of SPET in the PEC membranes, while the presence of PDApipPF₆ was confirmed by positives values of zeta potential. Scanning electron microscopy images of the cross-section of the membranes were similar and showed asymmetric structure consisting of a dense skin and porous sub-layer. The increase of water vapor permeability and the decrease of water contact angle of the PEC membranes indicated that the presence of the complexes alters the membranes' hydrophilic profile. Differences in the curves of the thermogravimetric analysis showed that depending on how the PECs are obtained, the interaction between the PELs changes, which produces membranes with different thermal behaviors. The results of filtration and adsorption of remazol red also varied with the methodology.

Keywords: Polyelectrolyte complexes, sulfonate poly(ethylene terephthalate), polymeric membrane, phase inversion, poly(diallylpiperidinium).

SUMÁRIO

1 – INTRODUÇÃO	1
2 – LEVANTAMENTO BIBLIOGRÁFICO	3
2.1 – Complexos de Polieletrólitos.....	3
2.2 – Membranas.....	5
2.2.1 – Preparação de membranas por inversão de fase.....	8
2.2.2 – Membranas com complexos de polieletrólitos obtidas via imersão precipitação.....	11
3 – ESTUDO DO MELHOR MÉTODO PARA A OBTENÇÃO DE MEMBRANAS PES POR IMERSÃO-PRECIPITAÇÃO	14
3.1 – Introdução.....	14
3.2 – Materiais e métodos.....	15
3.2.1 – Materiais.....	16
3.2.2 – Preparação das membranas e nomenclatura.....	16
3.2.3 – Caracterização das membranas.....	16
3.3 – Resultados e discussões.....	19
3.3.1 – Aspectos visuais.....	19
3.3.2 – Espectroscopia na região do infravermelho.....	20
3.3.3 – Ângulo de contato com a água.....	24
3.3.4 – Microscopia Eletrônica de Varredura.....	25
3.3.5 – Porosidade.....	28
3.3.1 – Fluxo de vapor de água.....	29
3.3.1 – Fluxo de água destilada.....	31
3.4 – Conclusões.....	32
4 – EFEITO DO MÉTODO DE OBTENÇÃO DE PECS NAS PROPRIEDADES DE MEMBRANAS ASSIMÉTRICAS DE POLIETERSULFONA	33
4.1 – Introdução.....	33
4.2 – Materiais e métodos.....	35

4.2.1 – Materiais.....	35
4.2.2 – Síntese do poli(hexafluorofosfato de N, N-dialilpiperidínio) terminado com 4-fluorofenil sulfona (PDApipPF ₆).....	35
4.2.3 – Preparação do PEC teste	38
4.2.4 – Preparação das membranas e nomenclatura	38
4.2.5 – Caracterizações.....	40
4.3 – Resultados e discussões	46
4.3.1 – Ressonância Magnética Nuclear.....	46
4.3.2 – Formação do PEC.....	47
4.3.3 – Aspectos visuais	51
4.3.4 – Microscopia eletrônica de varredura	52
4.3.5 – Espectroscopia na região do Infravermelho.....	57
4.3.6 – Microscopia de Força Atômica com Infravermelho Acoplado.....	61
4.3.7 – Potencial Zeta	64
4.3.8 – Ângulo de contato com a água.....	67
4.3.9 – Porosidade	68
4.3.1 Calorimetria Diferencial Exploratória.....	69
4.3.2 – Análise termogravimétrica.....	72
4.3.3 – Permeabilidade ao de vapor de água	79
4.3.4 – Adsorção e microfiltração do corante vermelho de remazol	81
4.4 – Conclusões	88
5 - CONSIDERAÇÕES FINAIS E SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS	89
6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	90
APÊNDICES	99

1 – INTRODUÇÃO

A versatilidade, eficiência e baixo custo das membranas as tornam materiais interessantes como método de separação. Dependendo de sua morfologia e material constituinte, as membranas podem ser usadas para separar gases, líquidos e sólidos (HABERT, 2006).

Um dos métodos que possibilita a maior versatilidade de morfologia é a inversão de fase (LUCCIO, DI et al., 2002). Nela, a membrana é formada graças a uma instabilidade da solução polimérica provocadas por alterações na composição ou na temperatura (MULDER, 1996). Assim, a instabilidade pode ser causada, por exemplo, pela imersão da solução em um banho de não solvente. Essa técnica se chama imersão-precipitação e os principais fatores que a influenciam são o sistema solvente-não solvente, a composição do banho de coagulação, a composição da solução polimérica e as condições do espalhamento da solução (PEISINO, 2009).

Uma maneira simples de mudar a composição da solução polimérica é a adição de aditivos. Aditivos solúveis em água podem aumentar a porosidade e hidrofiliicidade da membrana (MA et al., 2011). Como resultado, pode haver um aumento no fluxo do permeado e diminuição de *fouling*. Poli(vinil pirrolidona) (PVP) e poli(etileno glicol) (PEG) são os aditivos poliméricos mais usados para esse fim (ISMAIL e HASSAN, 2007).

Por outro lado, a adição de componentes hidrofílicos insolúveis aumenta a hidrofiliicidade graças a migração desses componentes para a superfície durante a formação da membrana (ZHU et al., 2018). Os complexos de polieletrólitos (PECs) são alternativas interessantes para esse tipo de uso, pois apresentam cargas superficiais, estabilidade química e alto grau de hidrofiliicidade (ZHAO et al., 2011). A formação dos PECs é rápida e ocorre quando dois polímeros de carga opostas interagem eletrostaticamente (DAUTZEMBERG et al., 1994).

Polietersulfona (PES) é um polímero que origina membranas com boa estabilidade química, mecânica e térmica (LI, J.-F. et al., 2008), por isso, é amplamente usado como matriz polimérica. Também é fácil preparar membranas por inversão de fase com ele, sendo geralmente usado como solvente o N-metil-2-pirrolidona e a água como não solvente (GUILLEN et al., 2011). As desvantagens de membranas de PES são a baixa hidrofiliicidade e permeabilidade. A baixa permeabilidade é geralmente causada por baixa porosidade e poros pequenos (ZHU

et al., 2018). Assim, o uso de aditivos é uma opção interessante para tentar diminuir as desvantagens das membranas PES.

Como base no que foi exposto anteriormente, os objetivos deste trabalho foram:

- Avaliar como os aditivos PEG e PVP alteram a morfologia de membranas de polietersulfona obtidas por inversão-precipitação e escolher a melhor metodologia para uso na próxima fase do projeto.
- Avaliar como diferentes metodologias de obtenção de membranas com PECs de poli (hexafluorofosfato de N, N-dialilpiperidínio) terminado com 4-fluorofenil sulfona e poli (tereftalato de etileno) sulfonado e matriz de polietersulfona influenciam nas propriedades morfológicas, térmicas e de transporte das membranas.
- Testar uma possível aplicação para as membranas obtidas.

Para facilitar o entendimento, a tese está dividida em capítulos. No Capítulo 2, Levantamento Bibliográfico, é apresentada a revisão de literatura incluindo tópicos sobre complexos de polieletrólitos e membranas. No Capítulo 3 é apresentado o estudo feito para determinar qual o melhor procedimento para obtenção de uma membrana de polietersulfona por inversão de fase considerando os objetivos do trabalho. Assim, nesse capítulo se encontra a metodologia utilizada para a preparação das membranas, caracterizações feitas, a discussão dos resultados e as conclusões obtidas. No Capítulo 4 é feita uma análise de como o método de obtenção de um PEC influencia nas propriedades da membrana assimétrica de polietersulfona e as conclusões. O Capítulo 5 apresenta as considerações finais e as sugestões para trabalhos futuros. Por fim, o Capítulo 6 apresenta as Referências Bibliográficas.

2 – LEVANTAMENTO BIBLIOGRÁFICO

2.1 – Complexos de Polieletrólitos

Polieletrólitos (PELs) são polímeros que contêm grupos ionizáveis ao longo de sua cadeia. Dependendo do tipo de carga, eles podem ser classificados como catiônicos, aniônicos ou polianfóteros. Eles também podem ser classificados de acordo com o grau de dissociação, sendo considerados fracos quando dependem do pH do meio e fortes quando independem (DU et al., 2006; HOAGLAND, 2003; WITT, 2012). Apesar de ser comum se referir a polímeros com baixa concentração de grupos iônicos (de 1 a 15%) como ionômeros (CAPEK, 2005; GAONA et al., 2003; VIDOTTI, 2005), nesse trabalho optou-se por não se fazer essa distinção.

A interação eletrostática entre PELs de cargas opostas permite a formação de complexos de polieletrólitos (PECs), esse fenômeno pode ocorrer em solução ou em uma interface (FIGURA 2.1). No primeiro caso, os polieletrólitos são dissolvidos separadamente e depois misturados, o que gera a formação de agregados de PEC. No segundo caso, um dos componentes está fixo em uma superfície, conseqüentemente, produzem-se camadas de PEC ao invés de aglomerados (ZHAO et al., 2011).

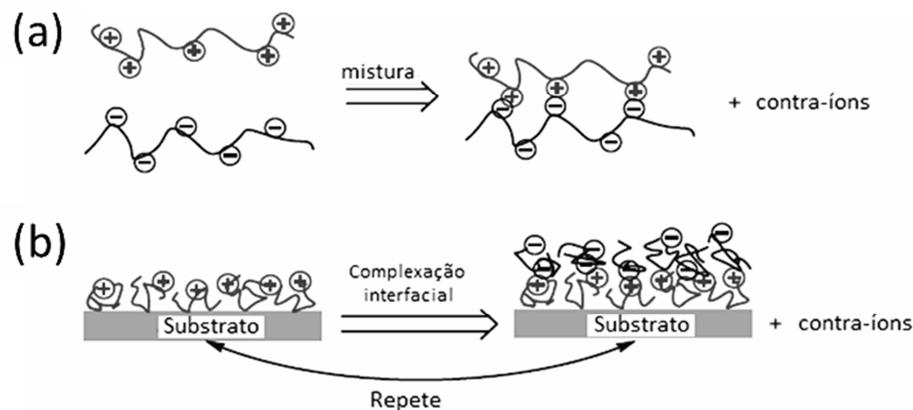


FIGURA 2.1 – Diagrama esquemático da formação de PEC via (a) método de mistura e (b) método de complexação interfacial (ZHAO et al., 2011).

Michaels e Miekka (1961) sugerem que os PECs podem apresentar duas estruturas: (i) estrutura do tipo escada, onde a formação do complexo se dá em decorrência da adaptação conformacional. PECs com essa estrutura normalmente

são obtidos em baixas concentrações e contêm um número limitado de cadeias de polieletrólitos; (ii) modelo tipo ovos mexidos (do termo em inglês *scrambled eggs*), onde um elevado número de cadeias se entrelaça formando um tipo de particulado. Normalmente são obtidas em altas concentrações, nos quais os polieletrólitos componentes estão altamente entrelaçados entre si. De acordo com Phillippe et al. (1989) a maioria das estruturas fica no meio desses dois modelos (FIGURA 2.2), porém mais próximas do modelo de ovos mexidos do que do modelo do tipo escada (ANKERFORS, 2008; MICHAELS e MIEKKA, 1961; PHILIPP et al., 1989).

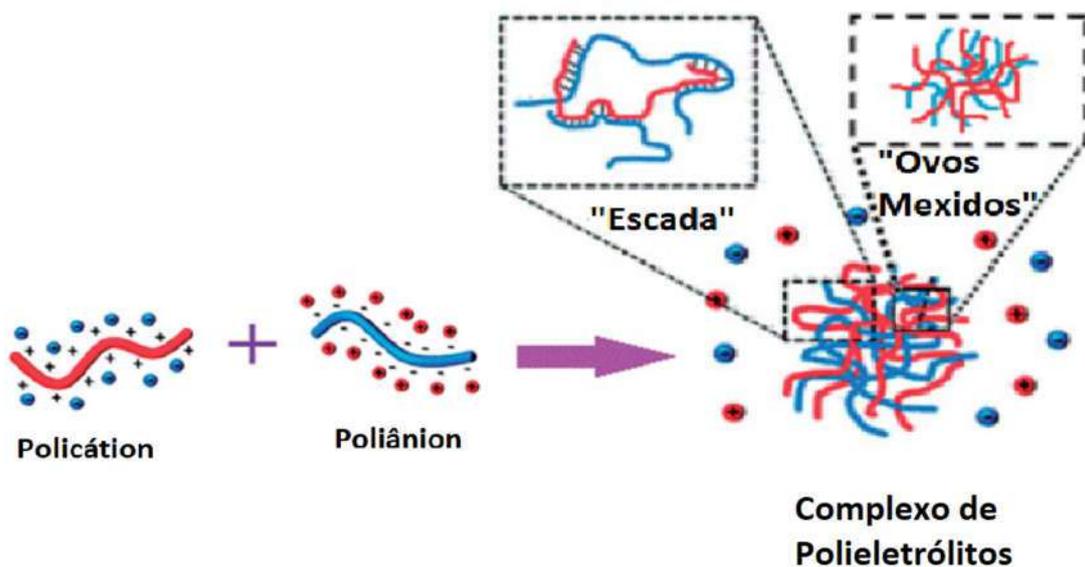


FIGURA 2.2 – Formação de um PEC contendo dois modelos de estrutura propostos na literatura (KULKARNI et al., 2016).

A formação do PEC envolve duas etapas, na primeira ocorre a formação do complexo de polieletrólito inicial e tem como força motriz o aumento de entropia causada pela liberação dos contra íons. Essa etapa depende da taxa de colisão entre as espécies de carga opostas e por isso é influenciada pela temperatura e concentração dos PELs. A segunda etapa é o rearranjo dos complexos iniciais até chegar ao estado de equilíbrio e é movida pelo aumento da entropia conformacional. O tempo necessário para chegar ao equilíbrio depende da densidade de carga e massa molar dos polieletrólitos, além da força iônica, viscosidade, temperatura e pH do meio (MÜLLER, 2014).

PECs podem ser usados em uma vasta gama de aplicações, entre elas: liberação controlada de fármacos (CHEN et al., 2019; ĆIRIĆ et al., 2020; KILICARSLAN et al., 2018), estabilização de solos que sofrem erosão (PANOVA et al., 2020), floculação na indústria têxtil (PETZOLD e SCHWARZ, 2014), transporte de proteína (AMANI et al., 2019), aumento da resistência de papel e algodão (KOLMAN et al., 2017; MOCCHIUTTI et al., 2016), retenção de metal pesado (HU et al., 2020) e como aceleradores da regeneração óssea (SUNEETHA et al., 2020). Eles também são materiais interessantes para usar em membranas graças a características como hidrofiliabilidade, estabilidade química, propriedades *anti-fouling* e possibilidade de ajuste da carga superficial (JI et al., 2010), já tendo sido usados em pervaporação (ACHARI et al., 2019; TONG et al., 2019; ZHAI et al., 2020), nanofiltração (YE et al., 2017, 2019) e células a combustível (JIANG et al., 2008; SMITHA et al., 2004).

2.2 – Membranas

Segundo HABERT (2006), “De uma maneira geral, uma membrana é uma barreira que separa duas fases e que restringe total ou parcialmente o transporte de uma ou várias espécies químicas presentes nas fases.” As principais vantagens do uso de membranas para separação são baixo consumo de energia, alta eficiência, versatilidade e simplicidade de operação e escalonamento (ZHAO et al., 2011). Além disso, a separação pode ser feita de forma contínua, pode ser combinada com outros processos de separação e as membranas podem ser ajustadas para obtenção das propriedades desejadas. Essas vantagens permitiram a utilização das membranas de forma comercial (OLIVEIRA, 2014). As desvantagens são baixo tempo de vida útil, polarização de concentração e *fouling* (MULDER, 1996).

Quanto a morfologia, as membranas podem ser isotrópicas (simétricas) ou anisotrópicas (assimétricas). Membranas isotrópicas apresentam estrutura densa ou porosa ao longo de toda espessura, enquanto as membranas anisotrópicas apresentam uma camada superior densa ou com poros muito menores que a camada inferior. Essas membranas ainda podem ser categorizadas em integral ou composta. A primeira tem as duas camadas feitas do mesmo material e a última, de materiais diferentes (PEISINO, 2009) (FIGURA 2.3).

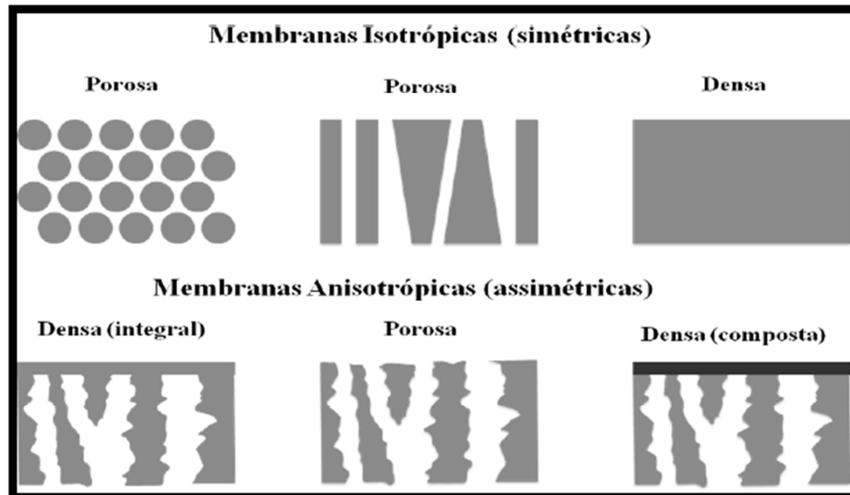


FIGURA 2.3 – Morfologia da seção transversal dos diferentes tipos de membranas (HABERT, 2006).

Nos processos que utilizam membranas densas, compostas ou não, a capacidade seletiva depende de uma etapa termodinâmica e outra de natureza cinética. A primeira compreende a afinidade das espécies com o material da membrana, a segunda refere-se à difusão das espécies através da membrana. O fluxo permeado é sempre de natureza difusiva, independentemente do tipo de força motriz aplicada. Em membranas porosas o transporte ocorre através da convecção. Assim, a capacidade seletiva está ligada ao tamanho das espécies a serem separadas e o tamanho do poro das membranas. Por isso, distribuição de tamanho de poros, porosidade superficial e espessura são características importantes quando se usa esse tipo de membrana (MEIRELES, 2007).

Para que ocorra o transporte de uma espécie através de uma membrana é necessária uma força motriz, que pode ser um gradiente de potencial químico (gradiente de pressão e de concentração) e/ou gradiente de potencial elétrico (HABERT, 2006). Assim, os processos de separação por membranas podem ser classificadas de acordo com a força motriz utilizada e o mecanismo de transporte. Na TABELA 2.1 é possível ver os principais processos de separação por membranas comerciais, suas propriedades e principais aplicações.

Muitas técnicas são utilizadas para o preparo de membranas poliméricas, como gravação, sinterização, estiramento, recobrimento, extrusão de polímero fundido e inversão de fases. A escolha da técnica depende da morfologia desejada (PEISINO, 2009).

TABELA 2.1 – Principais processos de separação por membranas comerciais, suas características e aplicações. No campo Força Motriz os símbolos ΔP , ΔC , ΔE significam, respectivamente, diferença de pressão, diferença de concentração e diferença de potencial elétrico (Adaptado de HABERT (2006), retirado na íntegra de VALE (2015)).

Processo	Estrutura da membrana	Força Motriz	Mecanismo de ação	Aplicações
Microfiltração	Microporosa	ΔP (0,5–2 atm)	Exclusão	Esterilização bacteriana; clarificação de vinhos e cervejas;
Ultrafiltração	Microporosa	ΔP (1– 7 atm)	Exclusão/ Difusão	Fracionamento/ concentração de proteínas, recuperação de pigmentos/ óleos.
Nanofiltração	Microporosa	ΔP (5– 25 atm)	Exclusão	Purificação de enzimas; biorreatores a membrana.
Osiose Inversa	Densa	ΔP (15–80 atm)	Difusão	Dessalinização de águas; concentração de suco de frutas; desmineralização de águas.
Diálise	Microporosa	ΔC	Difusão	Hemodiálise; rim artificial; recuperação de NaOH.
Eletrodiálise	Microporosa eletricamente carregada	ΔE	Migração em campo elétrico	Concentração soluções salinas; purificação de águas.
Separação de gases	Densa	ΔP ou ΔC	Solubilidade/ Difusão	Recuperação de hidrogênio; separação CO ₂ / CH ₄ ; fracionamento de ar.
Pervaporação	Densa	Pressão de vapor	Solubilidade/ Difusão	Desidratação de álcoois; separação de misturas azeotrópicas.

2.2.1 – Preparação de membranas por inversão de fase

Uma das técnicas mais utilizadas para obter membranas porosas isotrópicas ou anisotrópicas e membranas densas anisotrópicas é a inversão de fase. Nela, uma solução polimérica é espalhada para formar um filme de espessura uniforme. Então, a separação de fases é induzida pela alteração da composição da solução ou da temperatura. Essa instabilidade termodinâmica dá origem a uma fase rica em polímeros, que formará a estrutura da membrana e outra pobre em polímero, que formará os poros (HABERT, 2006). A instabilidade que induz a separação de fases da solução polimérica pode ser induzida de diversas formas, como: exposição ao vapor de um não solvente, resfriamento da solução polimérica ou pela imersão em não solvente (BAKER, 2004).

A Imersão-precipitação consiste em mergulhar uma solução polimérica espalhada em uma superfície em um não solvente do polímero. A precipitação ocorre devido à difusão do solvente para o banho de não solvente e de não solvente para a solução, essa transferência de massa ocorre pela diferença de potencial químico dos componentes do banho e da solução (PEISINO, 2009). O diagrama esquemático de como ocorre esse fluxo é apresentado na FIGURA 2.4.

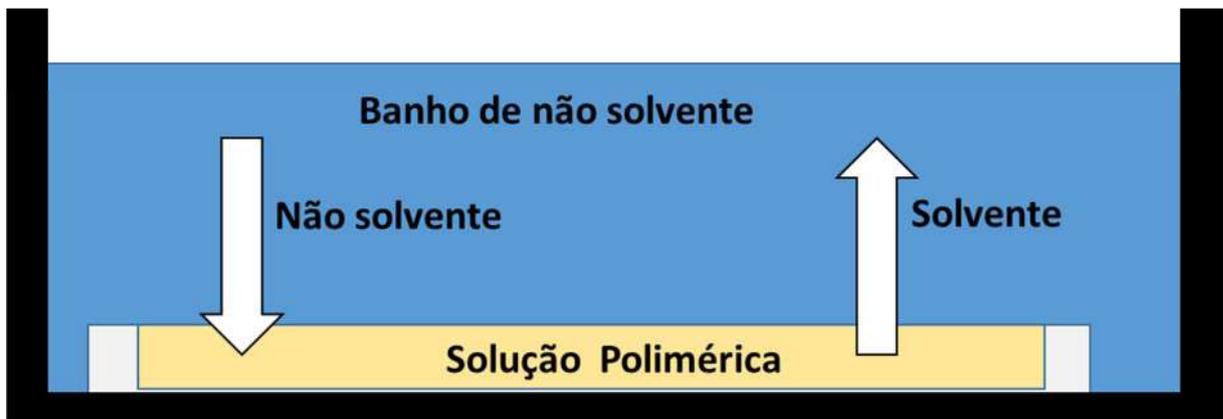


FIGURA 2.4 – Transferência de massa do solvente e não solvente durante a formação da membrana por imersão-precipitação (Adaptado de PEISINO (2009)).

A estrutura da membrana é controlada pelas condições do processo, que afetam o caminho no diagrama de fases. Uma representação simplificada de um diagrama ternário para a imersão-precipitação é mostrada na FIGURA 2.5. O ponto D representa a composição original da solução polimérica. Quando ela entra em

contato com o não solvente o sistema pode seguir dois caminhos. No caminho 1, o polímero se agrega e forma um sólido. Com isso, uma camada superior densa é formada, que pode ser chamada de pele. Ela adiciona uma resistência à difusão de solvente e não solvente. Embaixo dessa pele geralmente se forma uma camada com poros do tipo “dedo” (*finger like*) ou uma camada esponjosa, resultando em uma membrana densa assimétrica. No segundo caminho, o solvente e não solvente são trocados na mesma taxa e o sistema caminha em direção à região binodal. Nessa região a solução se separa, formando microestruturas conectadas de fases ricas e pobres em polímero. Exemplo de membranas que seguiram os dois caminhos também é apresentado na FIGURA 2.5 (EYKENS et al., 2017).

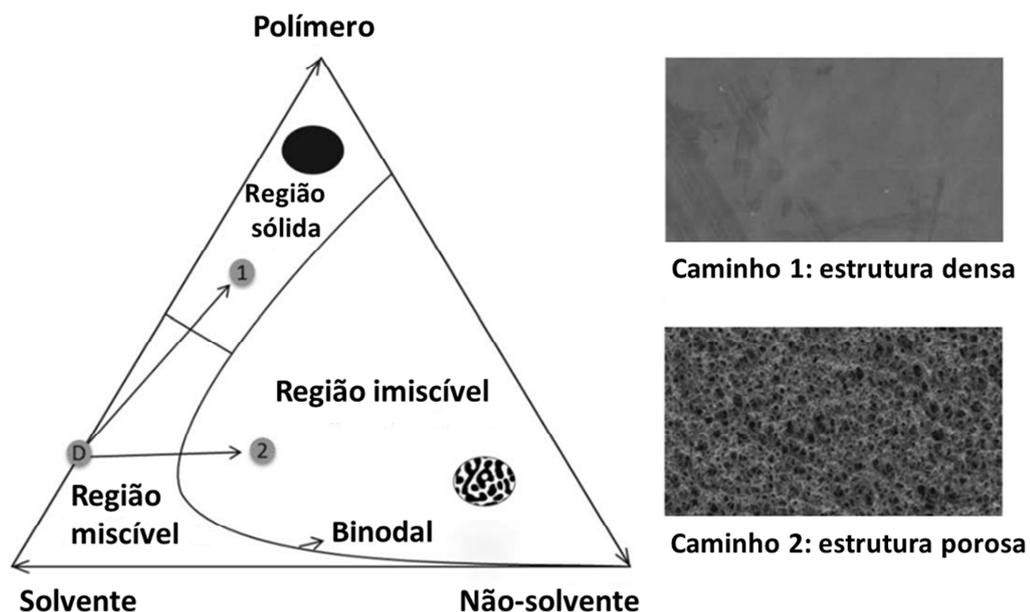


FIGURA 2.5 – Diagrama ternário da inversão de fase e imagens de microscopia eletrônica de varredura mostrando a superfície da membrana dependendo do caminho da formação da membrana (EYKENS et al., 2017)

É comum o uso de aditivos para controlar a morfologia das membranas. Pela boa miscibilidade com outros polímeros e por serem solúveis em água, os aditivos poliméricos mais usados são a poli(vinil pirrolidona) (PVP) e o poli(etilenoglicol) (PEG) (FIGURA 2.6). No processo de inversão-precipitação esses aditivos migram para a água e o local que eles estavam se tornam poros, embora seja comum que uma pequena porcentagem continue presente na membrana, o que pode aumentar a hidrofiliçidade. O aumento da afinidade pela água e da porosidade

pode aumentar a permeabilidade hidráulica, melhorando a performance da membrana (ISMAIL e HASSAN, 2007; LUCCIO, DI et al., 2002; MA et al., 2011).

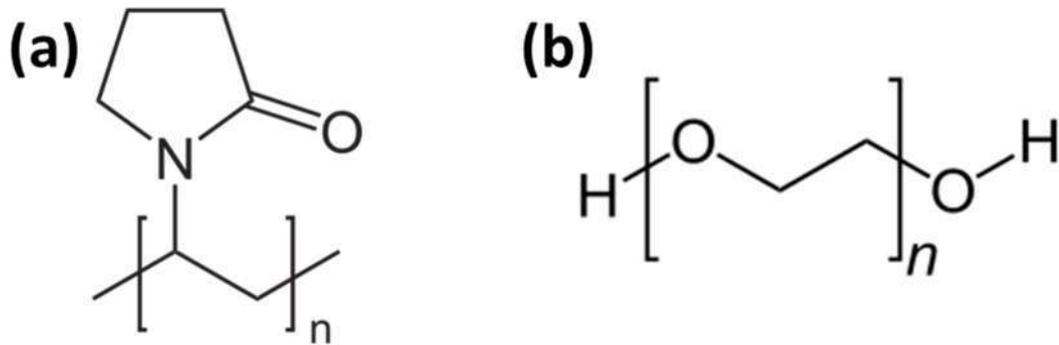


FIGURA 2.6 – Estrutura química dos aditivos (a) poli(vinil pirrolidona) e (b) poli(etilenoglicol).

O uso dos aditivos aumenta a complexidade do sistema já que altera as interações dos componentes da solução, deslocando a posição da curva binodal e conseqüentemente alterando a separação de fases do sistema. Um sistema nessas condições pode ser apresentado como um diagrama quaternário, onde os vértices são os componentes puros, eixos que ligam os vértices são sistemas binários, a binodal e espinodal são representadas por uma superfície e uma linha crítica toma o lugar de um ponto crítico (FIGURA 2.7 (a)). Devido à complexidade desse tipo de diagrama, sistemas quaternários são normalmente representados como diagramas pseudo-ternário e assim polímero e aditivo são apresentados como um único componente (FIGURA 2.7 (b)) (BOOM et al., 1992; LUCCIO, DI et al., 2002).

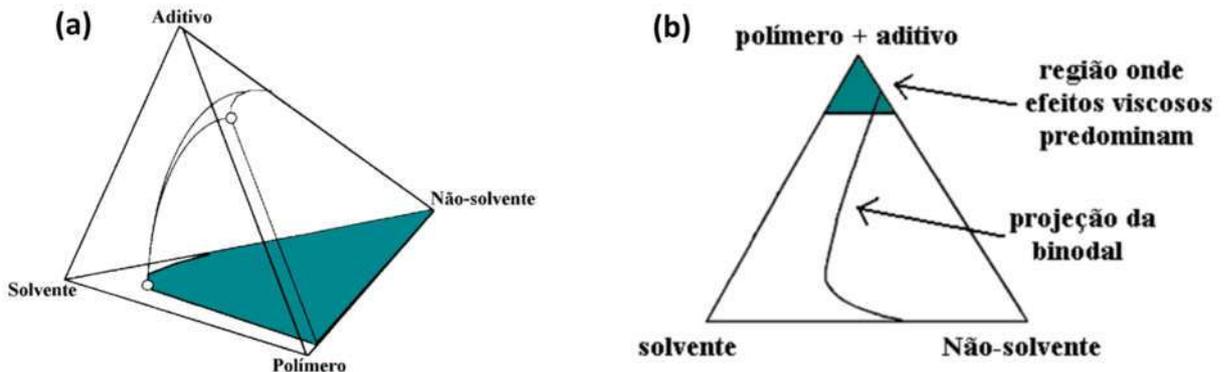


FIGURA 2.7 – Representação de um sistema contendo polímero, aditivo, solvente e não solvente em um (a) diagrama quaternário e (b) diagrama pseudo-ternário (PEISINO, 2009).

2.2.2 – Membranas com complexos de polieletrólitos obtidas via imersão precipitação

Muitos trabalhos modificam membranas depositando via *casting* soluções de PECs em sua superfície, geralmente porosas, para aumentar sua hidrofiliabilidade e performance (JIN et al., 2010; LI et al., 2011; TONG et al., 2019; VALE e PARANHOS, 2019; ZHAI et al., 2020; ZHAO et al., 2008, 2009; ZHU et al., 2010). Uma variação desse método foi realizada por LI e ZHANG (2020) e consistiu na deposição de PECs de poli(dialil dimetil amônio) / carboximetilcelulose de sódio em membranas de zeólita beta via filtração. A deposição diminuiu os defeitos da membrana e aumentou sua hidrofiliabilidade. Outro método comum é a complexação interfacial que consiste na fixação de um polieletrólito em uma superfície e na imersão do substrato carregado em soluções diluídas de polieletrólitos de cargas opostas, obtendo-se membranas ou camadas de PECs. As camadas de polieletrólitos formadas geralmente são suportadas por membranas comerciais (CHANDRA et al., 2018; LEE et al., 2020; MORADI et al., 2019; SHAN et al., 2010; ZHANG et al., 2006; ZHAO et al., 2018).

No caso específico de membranas com PEC obtidas via imersão-precipitação foram encontradas três metodologias e elas permitem que a formação dos PECs ocorra antes, durante ou depois da obtenção da membrana. O primeiro modo foi encontrado no trabalho de ZHU et al. (2018) que obtiveram uma membrana de matriz mista de polietersulfona (PES) e PECs de poli(éter éter cetona) sulfonada (SPEEK) – polietilenimina. A solução contendo o PEC foi obtida misturando duas

soluções poliméricas por oito horas. Uma continha PES, PVP, SPEEK (poliânion) e N-metil-2-pirrolidona (NMP), a outra, PES, PVP, polietilenimina (polication) e NMP. A mistura foi espalhada em um vidro e mergulhada em água para a formação da membrana. Membranas diferentes foram obtidas variando-se a relação de massa entre os PELs. Os PECs aumentaram a hidrofiliçidade das membranas, assim como o tamanho dos poros e a massa molar de corte. As membranas modificadas também apresentaram uma maior retenção e permeação do que a membrana não modificada. A melhor membrana teve um fluxo três vezes maior que a membrana sem modificação e 97,6% de rejeição a albumina bovina.

BAIG et al.(2020) usaram um procedimento parecido, porém sem o uso de solventes orgânicos nocivos, como o NMP. Assim, uma solução homogênea de dois polieletrólitos, o poli(4-estirenosulfonato de sódio) e o polication fraco poli (cloridrato de alilamina) (PAH) foi preparada em pH alto, situação em que o PAH não está carregado. A imersão de um filme desta solução em um banho de pH baixo permitiu a formação dos grupos iônicos do PAH e resultou em uma precipitação controlada, formando um complexo de polieletrólito poroso e insolúvel em água, em outras palavras, uma membrana. Foi possível o ajuste do tamanho dos poros, e até a formação de filmes densos, apenas ajustando as concentrações dos polieletrólitos, variando suas massas molares e alterando a salinidade do banho.

A segunda forma consiste na obtenção da membrana ao mesmo tempo em que se obtêm os PECs. Como foi feito por ZHU et al.(2016) que obtiveram uma membrana de nanofiltração utilizando o método de complexação iônica induzida pelo método de inversão de fase. A membrana foi obtida mergulhando uma solução de poli(aril éter sulfona) com grupos de amina terciária em uma solução aquosa de poli(ácido acrílico). A reação de complexação afetou a morfologia das membranas e aumentou suas performances. Em condições ótimas o fluxo de água aumentou 2,6 vezes em relação à membrana não modificada, a rejeição a sais como $MgCl_2$, $MgSO_4$ e Na_2SO_4 também aumentou. As membranas também apresentaram estabilidade em uma ampla faixa de pH (de 1 a 9) e sua performance permaneceu estável ao longo de 100 h de filtração.

No ano seguinte, o mesmo grupo, liderado por Liu et al. obteve uma membrana mergulhando uma solução espalhada de poli(aril éter cetona) com grupos carboxílicos (PAEK-COOH) em um banho de coagulação de poli(éter imida) (PEI) para a obtenção de uma membrana de nanofiltração com superfície carregada

positivamente para a remoção de metais pesados em água poluída. A complexação acelerou a etapa de coagulação e as membranas obtidas apresentaram uma camada densa mais fina e compacta. Além disso, o tamanho médio de poro da membrana sofreu uma redução. O ângulo de contato com a água mostrou que a complexação aumentou a hidrofiliabilidade da superfície. A membrana obtida com solução de 22% de PAEK-COOH e banho de inversão com 1,5% de PEI de massa molar de $10.000 \text{ g mol}^{-1}$ apresentou um fluxo de água de $24,3 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ e rejeição de 92,2% ao íon Mg^{2+} (LIU, BI, et al., 2017).

Para a obtenção do PEC pós formação da membrana, OURADI et al. (2014) prepararam uma solução de polisulfona (PSU), poli(acrilonitrila-co-sódio metil alil sulfonada) (AN69) e NMP. As membranas foram obtidas por imersão precipitação em água e por causa dos grupos sulfona apresentaram superfície negativa. As membranas foram então imersas em soluções de poli(etilenimina) ou em cloreto de poli(dialil dimetil amônio) para a deposição de apenas uma camada do polímero sobre a superfície da membrana. A membrana da blenda de PSU e AN69 apresentaram poros maiores e maior hidrofiliabilidade do que a membrana de PSU pura. Já as membranas com PEC tiveram uma permeabilidade maior à água e uma rejeição maior ao PEG. Esses resultados foram justificados pela presença dos polímeros hidrofílicos adsorvidos nos poros carregados das membranas.

Embora existam pelo menos três formas de obter membranas com complexos de polieletrólitos por inversão de fase, não foi encontrado nenhum artigo que comparasse mais do que duas dessas metodologias. Diante disso, esse projeto avaliou como três metodologias diferentes para obtenção de membranas de polietersulfona via inversão de fase contendo complexos de polieletrólitos de poli (hexafluorofosfato de N, N-dialilpiperidínio) terminado com 4-fluorofenil sulfona e poli (tereftalato de etileno) sulfonado alteram as propriedades morfológicas, térmicas e de transporte das membranas.

3 – ESTUDO DO MELHOR MÉTODO PARA A OBTENÇÃO DE MEMBRANAS PES POR IMERSÃO-PRECIPITAÇÃO

3.1 – Introdução

A inversão de fase é uma das metodologias mais versáteis para fabricação de membranas, sendo possível a obtenção de membranas densas assimétricas e de membranas porosas com uma ampla faixa de tamanho de poro (de 0,001 a 10 μm). Isso permite que membranas obtidas por esse método possam ser usadas para separação de gases, microfiltração, ultrafiltração e osmose reversa (RADJABIAN e ABETZ, 2020). O método mais comum de inversão de fase é a imersão-precipitação, que consiste em espalhar a solução polimérica em um suporte e depois mergulha-lo em um solvente miscível ao solvente do polímero, mas imiscível ao polímero (BRAMI et al., 2017). Isso provoca uma instabilidade na solução polimérica que induz a separação de fases e a formação da membrana (HABERT, 2006).

A polietersulfona (FIGURA 3.1) é um dos polímeros mais utilizados para obtenção de membranas por imersão-precipitação, graças a sua alta resistência mecânica, térmica e química (GUILLEN et al., 2011). Porém, sua hidrofobicidade aumenta as incrustações na superfície dessas membranas (ZHU et al., 2018). Para diminuir esse fenômeno é comum a modificação da membrana para aumentar sua hidrofiliidade. As técnicas mais comuns são tratamentos químicos, revestimentos e o uso de aditivos (AHMAD et al., 2013).

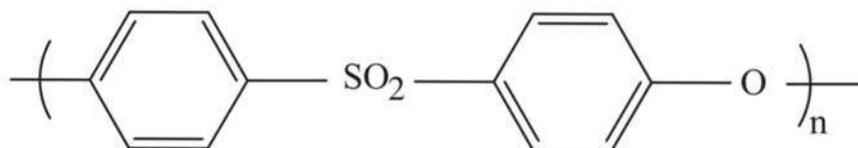


FIGURA 3.1 – Estrutura química do polímero polietersulfona (AHMAD et al., 2013).

A incorporação de aditivos, além de melhorar o efeito de incrustação, pode aumentar o fluxo de solução que passa pela membrana (LUCCIO, DI et al., 2002; ZHU et al., 2018). Materiais poliméricos hidrofílicos, como a poli(vinil pirrolidona) e o poli(etilenoglicol) são um dos aditivos mais utilizados, pois aumentam a hidrofiliidade e melhoram a formação de poros (MILESCU et al., 2019). Porém,

muitos fatores influenciam no desempenho dos aditivos, como concentração e massa molar da matriz e do aditivo, características de miscibilidade e o tipo de solvente (AHMAD et al., 2013).

Assim, o objetivo desse capítulo foi determinar como a adição de PVP e PEG influenciavam na morfologia, hidrofobicidade, porosidade e fluxo de vapor de água e de água destilada e determinar qual a melhor metodologia a ser utilizada para a próxima fase do projeto (ver Capítulo 4).

3.2 – Materiais e métodos

O objetivo principal do projeto foi estudar como a formação de PECs por diferentes métodos influencia nas propriedades da membrana de polietersulfona obtida por inversão de fase. Como as membranas obtidas apenas com PES apresentaram superfície heterogêneas, alta rugosidade macroscópica e baixo fluxo de água decidiu-se que o uso de aditivos era necessário. Para não adicionar ainda mais variáveis ao sistema PES-PEC, foi feito um estudo prévio para determinar qual era a melhor porcentagem e o melhor aditivo para obter uma membrana PES com um bom fluxo e superfície homogênea.

Uma busca na literatura mostrou que o PVP e o PEG eram os aditivos mais comuns e que eles apresentavam resultados bastante satisfatórios (EYKENS et al., 2017; GUILLEN et al., 2011; ISMAIL e HASSAN, 2007; KIM e LEE, 1998; LUCCIO, DI et al., 2002; MILESCU et al., 2019; ZHENG et al., 2006). Os dois polímeros estavam disponíveis em abundância no laboratório, embora com massas molares bastantes diferentes, o PEG com massa de 4 kg mol^{-1} e o PVP com massa molar com cerca de $1.000 \text{ kg mol}^{-1}$, de modo que as características das membranas obtidas estão muito mais relacionadas à diferença de massa molar entre os aditivos do que na diferença entre suas estruturas. A porcentagem (m/m) de aditivos escolhida foi de 7%, a mesma utilizada por PEISINO (2009) com bons resultados. A solução com 7% de PVP deu origem a uma solução tão viscosa que seu espalhamento no vidro para a inversão de fase era um processo difícil. Além disso, a adição posterior dos PECs aumentaria ainda mais a viscosidade da solução polimérica. Pensando nisso, mais uma solução foi preparada, reduzindo a porcentagem de PVP para 3%.

Assim, quatro membranas foram obtidas, uma contendo apenas 20% de PES e as outras contendo a mesma quantidade de PES mais 7% de PEG ou

PVP ou 3% de PVP. Os materiais utilizados, modo detalhado da obtenção das membranas e as caracterizações utilizadas são descritos nos subitens 3.2.1 até 3.3.1.

3.2.1 – Materiais

Polietersulfona ($M_w=15.000 \text{ g mol}^{-1}$) foi gentilmente cedido pela Rhodia. Poli(vinil pirrolidona) K90 ($1000-1500 \text{ kg mol}^{-1}$) foi comprada da Engetec. Poli(etilenoglicol) ($M_w=4.000 \text{ g mol}^{-1}$) foi adquirido da Synth. O N-metil-2-pirrolidona usado foi da marca Neon. O pentóxido de fósforo foi adquirido da Fisher.

3.2.2 – Preparação das membranas e nomenclatura

Foram preparadas soluções com 20% m/m de PES e 3% ou 7% m/m de aditivo e NMP como solvente. Cada solução foi espalhada em uma placa de vidro com um espalhador de 200 μm , o vidro foi então submerso em água destilada. As membranas foram deixadas no banho de coagulação por 30 minutos e depois transferidas para recipientes com água destilada, onde ficaram 48 horas. A água foi trocada a cada 12 horas para garantir a dissolução de todo NMP. As membranas foram secas na estufa a vácuo à 65°C por 24 horas. A nomenclatura das membranas e a composição das soluções poliméricas são apresentadas na TABELA 3.1.

TABELA 3.1 – Nomenclatura das membranas e composição das soluções que deram origem as membranas.

Nomenclatura	Composição da solução polimérica (m/m)
20PES	20% de PES, 80% de NMP
7PEG	20% de PES, 7% PEG, 73% de NMP
7PVP	20% de PES, 7% PVP, 73% de NMP
3PVP	20% de PES, 3% PVP, 77% de NMP

3.2.3 – Caracterização das membranas

As caracterizações das membranas visavam a determinação da composição, hidrofiliicidade, morfologia, porcentagem de poros, fluxo de vapor de água e fluxo de água. As metodologias utilizadas são descritas nos subitens 3.2.3.1 até 3.2.3.6.

3.2.3.1 – Espectroscopia na região do Infravermelho (FTIR)

A análise foi feita utilizando o acessório de refletância total atenuada (ATR) no equipamento Bruker VERTEX em um intervalo de 400 a 4000 cm^{-1} , com uma resolução espectral de 4 cm^{-1} para 64 varreduras. Foram analisados os lados densos das membranas.

3.2.3.2 – Ângulo de contato com a água

As medidas dos ângulos de contato da água foram realizadas com um goniômetro Ramé-Hart, modelo 260 conectado a uma câmera. Em média seis gotas foram pingadas em diferentes regiões da membrana e para cada gota foram obtidos três valores com intervalo de um segundo entre as medidas.

3.2.3.3 – Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As imagens de microscopia eletrônica de varredura das membranas foram obtidas em um microscópio *LEO 440*. As amostras foram recobertas por uma camada fina de ouro para evitar o acúmulo de carga. Para a obtenção das imagens, variou-se a tensão de aceleração de 5 a 10 kV e utilizou-se o detector de elétrons secundários. Para obtenção das imagens transversais as membranas foram fraturadas com nitrogênio líquido.

3.2.3.4 – Porosidade

A porosidade foi medida pela diferença de massa das membranas antes e depois de serem imersas em água destilada a temperatura ambiente por 48 horas. O excesso de água da superfície foi retirado com um lenço de papel e as membranas foram pesadas. Depois, as membranas foram secas em uma estufa a vácuo a 65 °C por 24 horas e novamente pesadas. O ensaio foi feito em quadruplicata. A porcentagem de porosidade P (%) foi calculada segundo a Equação 1 (ZHU et al., 2018).

$$P(\%) = \frac{m_u - m_s}{A l \rho} \times 100 \quad (1)$$

onde m_u e m_s são as massas úmidas e secas das membranas, respectivamente. A e l são a área e a espessura da membrana úmida e ρ é a densidade da água deionizada.

3.2.3.5 – Fluxo de vapor de água (WVT)

O ensaio de fluxo de vapor de água foi realizado segundo a norma ASTM E96, a temperatura ambiente, utilizando copos de Payne. A disposição das membranas no sistema é mostrada na FIGURA 3.2 (a). Os copos de Payne foram cheios até a metade com água deionizada, pesados e levados a um dessecador contendo P_2O_5 (FIGURA 3.2(b)). Para garantir que o ambiente não saturasse com vapor de água, a camada úmida de P_2O_5 foi removida diariamente e substituída por uma camada seca. Os copos foram pesados duas vezes por dia durante 5 dias ou até o peso do copo se tornar constante.

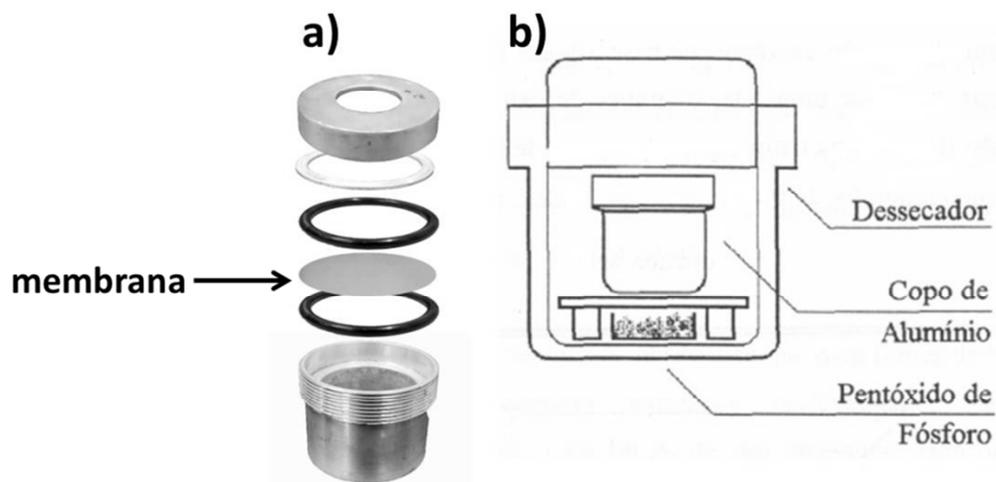


FIGURA 3.2 – (a) Imagem detalhando o copo de Payne utilizado no ensaio de fluxo de vapor de água; (b) Ilustração do arranjo experimental usado no ensaio.

O fluxo de vapor de água (WVT) foi calculado segundo a Equação 2:

$$WVT = \frac{\Delta m}{\Delta t} \frac{1}{A} \quad (2)$$

sendo Δm a variação de massa perdida, que deve ser proporcional à quantidade de vapor de água que passa pelo filme polimérico, Δt o tempo acumulado entre as medidas de massa e A é a área da membrana. As medidas foram feitas em duplicata. Os gráficos obtidos durante o experimento são apresentados no Apêndice A.

3.2.3.6 – Fluxo de água destilada (F)

As membranas foram imersas em água destilada durante 24 horas e depois presas por um anel de borracha na parte inferior de uma célula de ultrafiltração com agitador, *modelo 8050*, da *Millipore Corporation*. Então, 50 mL de água destilada foram colocados na célula e uma pressão 0,7 kgf cm² foi aplicada. O fluxo de filtração de água foi calculado pela Equação 3.

$$F = \frac{V}{A t} \quad (3)$$

onde V é o volume do permeado, A é a área da membrana e t é o tempo de permeação.

3.3 – Resultados e discussões

3.3.1 – Aspectos visuais

As imagens das membranas foram obtidas por meio de uma câmera digital e são apresentadas na FIGURA 3.3. A membrana sem aditivo apresentou rugosidade macroscópica (FIGURA 3.3 (a)), característica indesejada, pois influencia em medidas como ângulo de contato e propriedades de transporte. O uso dos aditivos levou a uma melhora significativa na homogeneidade da superfície (FIGURA 3.3 (b - d)) e a membrana com 7% de PVP apresentou a superfície com o menor defeito.

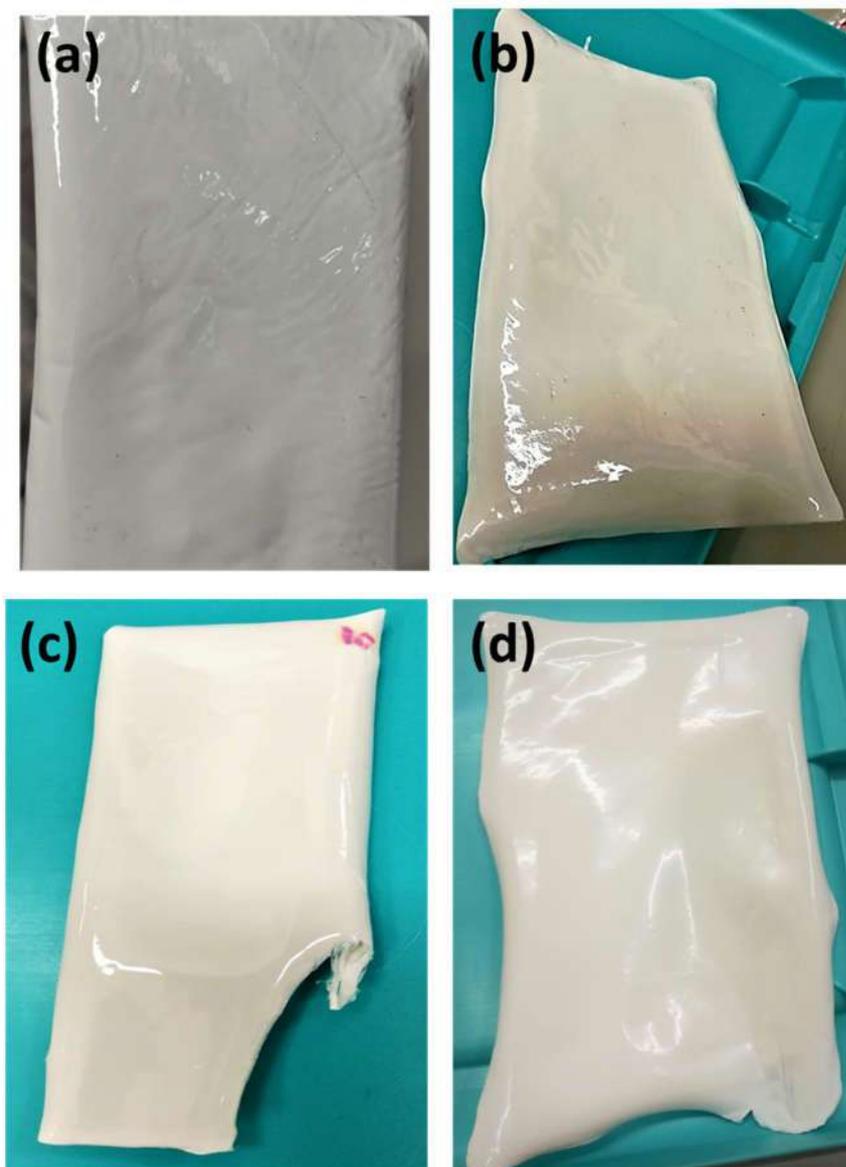


FIGURA 3.3 – Foto das membranas (a) 20PES , (b) 7PEG, (c) 7PVP (d) 3PVP.

3.3.2 – Espectroscopia na região do infravermelho

Os espectros na região do infravermelho apresentam bandas que podem ser relacionados a grupos funcionais característicos, o que permite a identificação de estruturas (SILVERSTEIN, 2000). O resultado obtido para o aditivo PEG é mostrado na FIGURA 3.4, as bandas foram atribuídas conforme a literatura e estão resumidas na TABELA 3.2. A banda em 3455 cm^{-1} corresponde ao estiramento (ν) de O-H. A banda em 2882 cm^{-1} pode ser atribuída ao estiramento de C-H, enquanto as bandas em 1469 cm^{-1} e em 1347 cm^{-1} dizem respeito a deformação angular (δ) de C-H. As bandas em 1276 cm^{-1} e 1098 cm^{-1} correspondem

ao estiramento antissimétrico de C-O-C (ALCANTAR et al., 2000; SHAMELI et al., 2012).

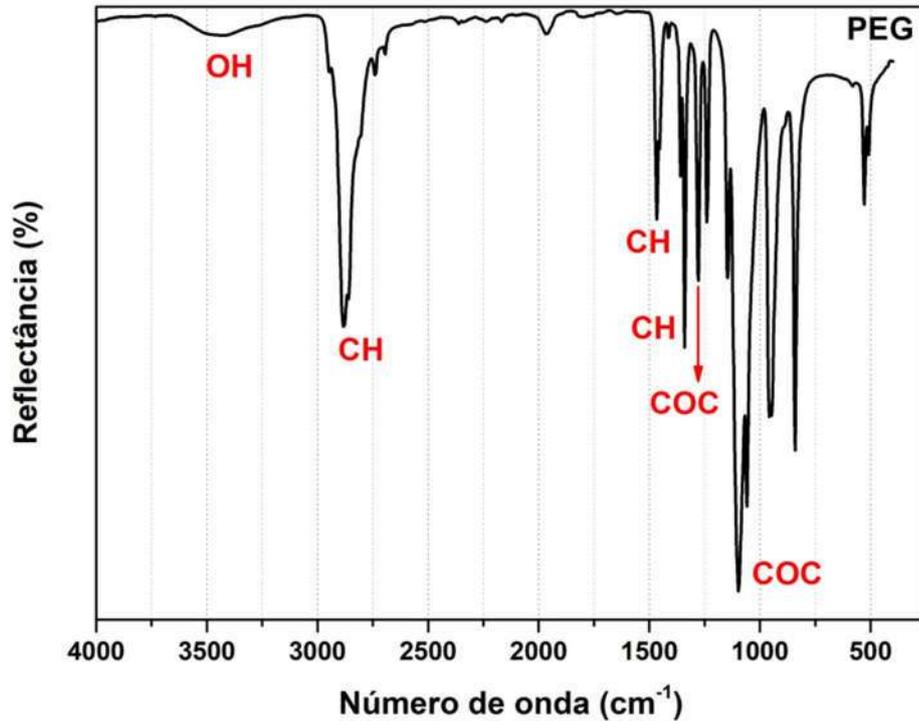


FIGURA 3.4 – Espectro na região do infravermelho do PEG com as principais bandas destacadas.

O espectro do infravermelho do polímero PVP é mostrado na FIGURA 3.5 e a atribuição de bandas é resumida na TABELA 3.2. Em 3429 cm^{-1} é observada a vibração do estiramento O–H de água ligada ao polímero. A banda em 2954 cm^{-1} é característica do estiramento de CH_2 , enquanto a banda em 1431 cm^{-1} é associada à deformação assimétrica do CH no CH_2 da cadeia cíclica do PVP. O estiramento do grupo carbonila é observado em 1652 cm^{-1} , enquanto a deformação do CH_2 da cadeia linear do polímero aparece em 1498 cm^{-1} . Por fim, o estiramento do grupo nitrila é mostrado em 1423 cm^{-1} (FARIA et al., 2017).

TABELA 3.2 – Principais bandas de absorção dos aditivos PEG e PVP e da membrana 20 PES.

PEG		PVP		Membrana 20PES	
Bandas (cm ⁻¹)	Grupos	Bandas (cm ⁻¹)	Grupos	Bandas (cm ⁻¹)	Grupos
3455	vOH	3429	vOH	3434	vOH
2882	vCH	2954	vCH ₂	1578 e 1485	vC=C de aromático
1469	δCH	1652	vC=O	1322, 1290 e 1151	vSO ₂
1347	δCH	1498	δCH ₂	1238	vO-C-C
1276	vCOC	1431	vCH ₂	834	δCH
1098	vCOC	1423	vCN	719	vCS

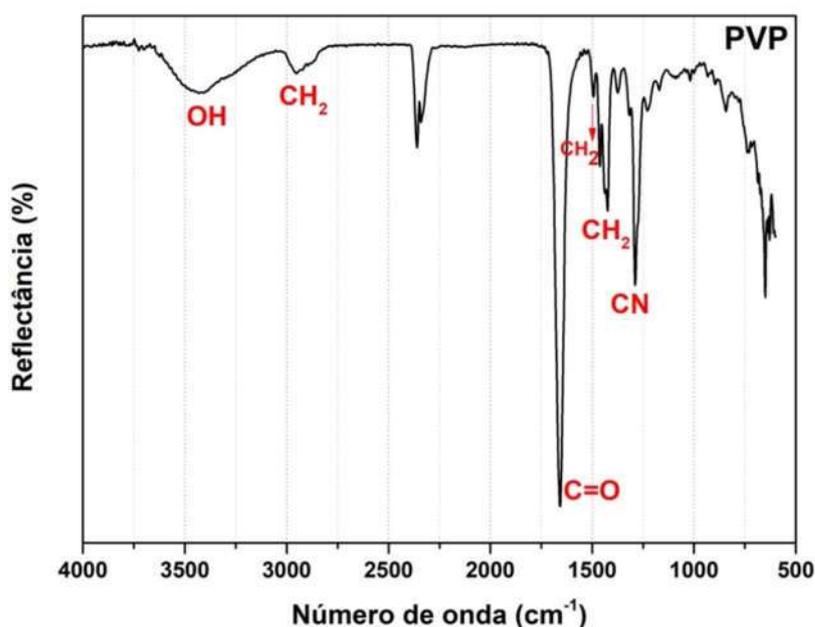


FIGURA 3.5 – Espectro na região do infravermelho do PVP com os grupos das principais bandas destacados.

Na FIGURA 3.6 observa-se o espectro das membranas feitas sem e com adição de aditivos. As principais bandas obtidas pra a membrana 20PES são mostradas na TABELA 3.2, são elas: a banda em 3434 cm⁻¹ devido ao estiramento

assimétrico de O-H devido a presença de água; estiramento assimétrico de C=C de aromático em 1578 cm^{-1} e 1485 cm^{-1} ; as bandas em 1322 cm^{-1} e 1290 cm^{-1} são resultantes do estiramento assimétrico do grupo sulfona, enquanto a banda em 1151 cm^{-1} é devido ao estiramento simétrico; as vibrações simétricas em 1238 cm^{-1} são dos grupos C-O-C de éter aromático; as deformações fora do plano do C-H aparecem em 834 cm^{-1} e a banda em 719 cm^{-1} ocorre devido ao estiramento do grupo C-S (AHMED et al., 2011).

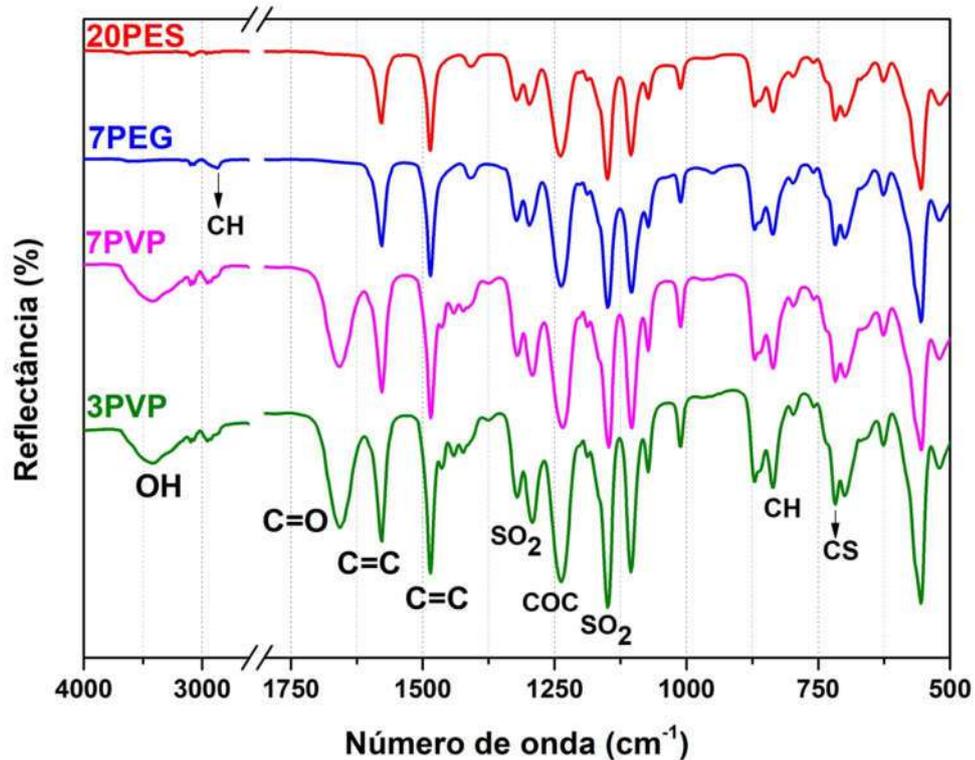


FIGURA 3.6 – Espectros na região do infravermelho da membrana 20PES e das membranas com aditivos. Os principais grupos observados estão destacados na figura.

Como o PES estava em maior concentração em todas as membranas e os aditivos são solúveis em água, espectros similares entre as membranas já eram esperados, no entanto, algumas pequenas diferenças foram notadas. A banda por volta de 3434 cm^{-1} que se refere a vibração do grupo OH da água não aparece nas membranas 20PES ou 7PEG, mas aparece nas membranas com PVP. Isso pode ser causado pelo PVP presente nas membranas, o que aumentaria a água adsorvida. Outra hipótese, também levantada em outros trabalhos (BELFER et al., 2000; BENNING et al., 2014; RAHIMPOUR et al., 2008), é a de existir água presa nos poros. Como as membranas com PVP são mais porosas (ver item 3.3.5) uma

maior quantidade de água pode ter ficado retida na membrana. A banda em 1657 cm^{-1} é outra que aparece apenas nas membranas com PVP e coincide com o estiramento de C=O desse aditivo, o que é mais um indicativo da presença de PVP residual. Na membrana com PEG, além das bandas características do PES, observou-se a banda de CH do PEG em 2871 cm^{-1} .

3.3.3 – Ângulo de contato com a água

A presença de aditivo residual na membrana, como aconteceu com as membranas com PVP e PEG, pode aumentar a hidrofiliabilidade da superfície (MA et al., 2011). Esse aumento pode reduzir o *fouling* e aumentar o fluxo de solvente (VELU, S.; MURUGANANDAM, L.; ARTHANAREESWARAN, 2015). A comparação entre a hidrofiliabilidade das membranas foi feita usando medidas do ângulo de contato com a água, já que quanto menor o ângulo maior a afinidade da água com a superfície (LAW, 2014). Para garantir que a rugosidade da superfície não interferisse nos resultados, as amostras escolhidas para o experimento foram as mais homogêneas possíveis. Os valores obtidos são apresentados na forma de gráfico de barras na FIGURA 3.7.

A membrana sem aditivos apresentou um ângulo de $73^\circ \pm 1^\circ$, um valor coerente com a hidrofobicidade do PES. A adição de PEG diminuiu o ângulo em 9,6%, ou seja, houve um aumento na hidrofiliabilidade da superfície, o que pode ter sido causado por PEG que ficou preso entre as cadeias do PES e não foi dissolvido durante a inversão de fase (MA et al., 2011; XU et al., 1999). Já a adição da mesma quantidade de PVP provocou um aumento da hidrofobicidade, já que o valor do ângulo subiu para o valor de $77^\circ \pm 2^\circ$. A redução da porcentagem de PVP para 3% levou a redução do ângulo para $72^\circ \pm 1^\circ$, praticamente o mesmo valor obtido para a membrana sem aditivos. Assim, ao contrário do esperado pelos resultados de FTIR a presença de PVP residual não aumentou a hidrofiliabilidade da membrana, deixando-a tão ou mais hidrofóbica quanto a membrana 20PES.

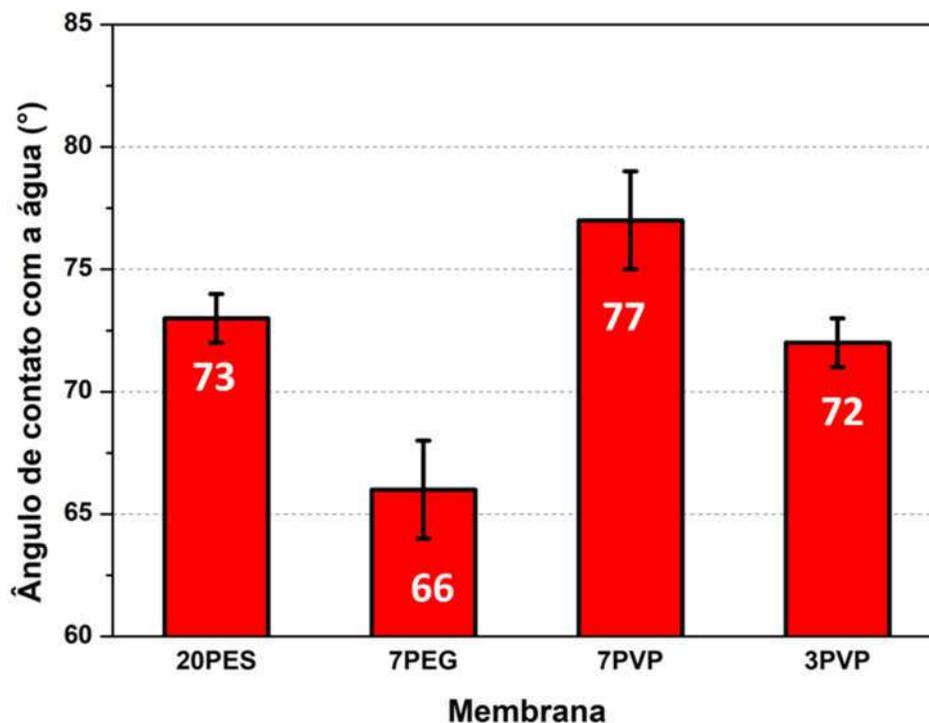


FIGURA 3.7 – Gráfico de barras comparando os valores do ângulo de contato com a água das membranas obtidas sem e com aditivos. Os valores dentro das barras indicam os valores médios das membranas.

3.3.4 – Microscopia Eletrônica de Varredura

As imagens obtidas por MEV permitiram a visualização da morfologia das membranas. A FIGURA 3.8 mostra as imagens transversais das membranas (a, c, e, g) e de suas superfícies (b, d, f, h). As membranas obtidas foram todas densas anisotrópicas, ou seja, apresentaram uma camada superior densa suportada por uma camada porosa (HUANG et al., 2004). As membranas apresentaram morfologia similar, com poros do tipo “dedo” que começam na base e vão diminuindo de tamanho até chegarem perto da superfície, onde a camada densa começa. A formação desse tipo de poro é comum quando a afinidade do solvente e não solvente é grande, como é o caso da água e do NMP. Essa afinidade causa a separação rápida entre a fase rica e pobre em polímero, o que favorece a formação dos poros do tipo “dedo”. (MA et al., 2011). A exceção desse comportamento foi a membrana 7PVP que apresentou grandes poros esponjosos na base, poros mais alongados no meio da membrana, passando para uma camada com pequenos poros e terminando em uma camada densa, essa diferença pode ter acontecido pela

supressão da formação de macroporos pelo PVP nessa concentração (GUILLEN et al., 2011).

As imagens de MEV também permitiram a medida da espessura da camada densa pelo programa *Image J*, os resultados são mostrados na TABELA 3.3. A membrana com a camada mais fina foi a de PES pura com $0,14 \pm 0,01 \mu\text{m}$. A adição de PEG ou PVP aumentou a espessura de camada densa, provavelmente devido ao aumento da concentração de polímeros nas soluções poliméricas, o que afeta o processo da formação da membrana causando uma diminuição da difusão do não solvente e uma diminuição na taxa de separação de fases, o que resulta em uma camada densa mais espessa (VANDEZANDE et al., 2008).

Assim, a adição de 7% de PEG duplicou a camada densa, enquanto a adição da mesma porcentagem de PVP causou um aumento de vinte vezes. A diferença entre a membrana 20 PES e 7PVP pode ser vista na FIGURA 3.9, que mostra as micrografias das duas membranas na mesma magnificação. A diferença entre os valores de PEG e PVP na mesma concentração deve ter sido causada pela grande diferença de massa molar entre esses dois polímeros já que a massa molar do PVP é cerca de 250 vezes maior do que a do PEG e, portanto, causa um aumento muito maior na viscosidade. A diferença de viscosidade dever ter sido também a razão da porcentagem de camada densa do 3PVP ser pouco mais de seis vezes maior do que a membrana 20PES.

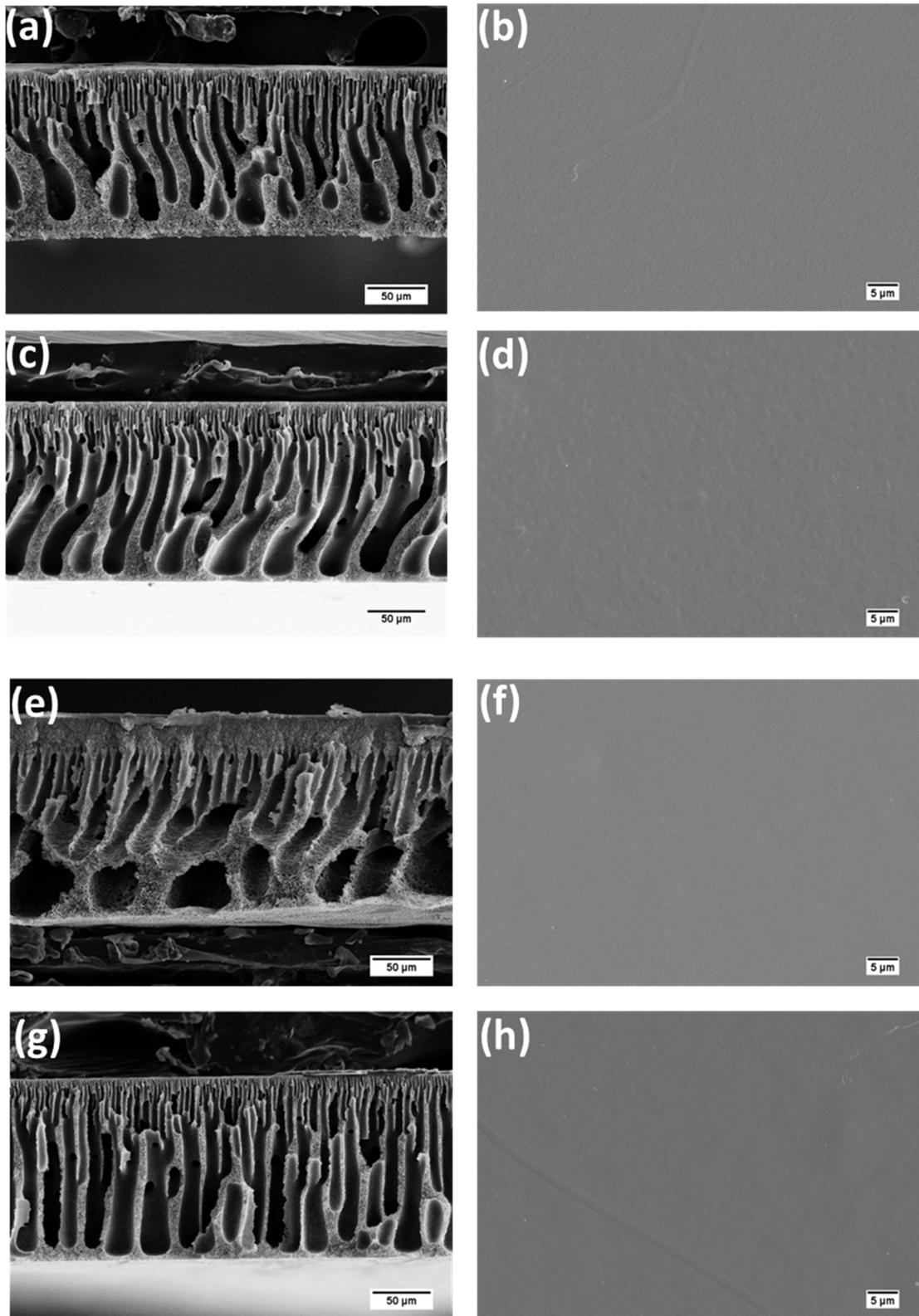


FIGURA 3.8 – Micrografia Eletrônica de Varredura da transversal e da superfície, respectivamente, das membranas 20PES (a) e (b), 7PEG (c) e (d), 7PVP (e) e (f) e 3PVP (g) e (h).

TABELA 3.3 – Valores da espessura da camada densa das membranas sem e com aditivos.

Espessura da camada densa (μm)			
20PES	0,14	\pm	0,01
7PEG	0,28	\pm	0,05
7PVP	2,80	\pm	0,20
3PVP	0,90	\pm	0,10

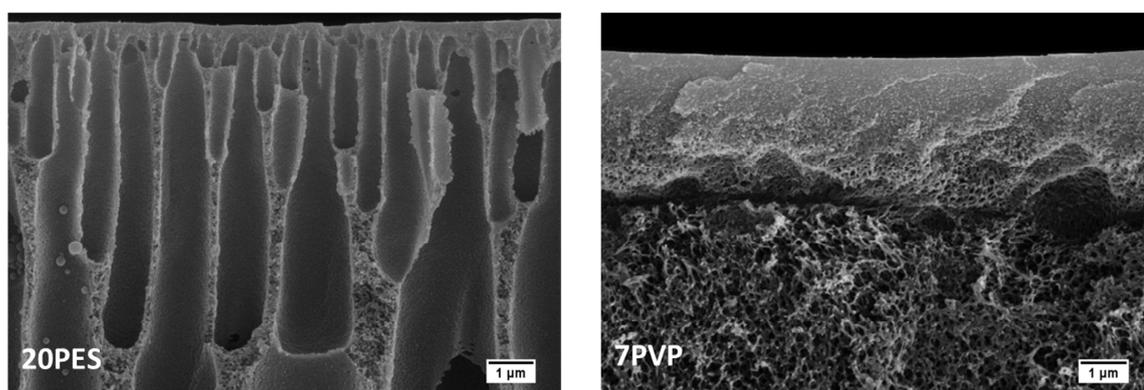


FIGURA 3.9 – Micrografia da membrana com menor (20PES) e maior (7PVP) percentagem de camada densa.

3.3.5 – Porosidade

A diferença de porosidade das membranas é apresentada em forma de gráfico de barras na FIGURA 3.10. É notável a diferença entre as membranas, a porosidade aumenta quase dez vezes com a adição de PEG, enquanto a adição da mesma quantidade de PVP leva a um aumento médio de mais de vinte e seis vezes. Ao contrário do que aconteceu com a espessura de camada densa, a diminuição da percentagem de PVP não alterou de forma significativa o resultado. O aumento da porosidade com a adição de aditivo já era esperado e está de acordo com a literatura (GUILLEN et al., 2011; ISMAIL e HASSAN, 2007; MA et al., 2011; MILESCU et al., 2019).

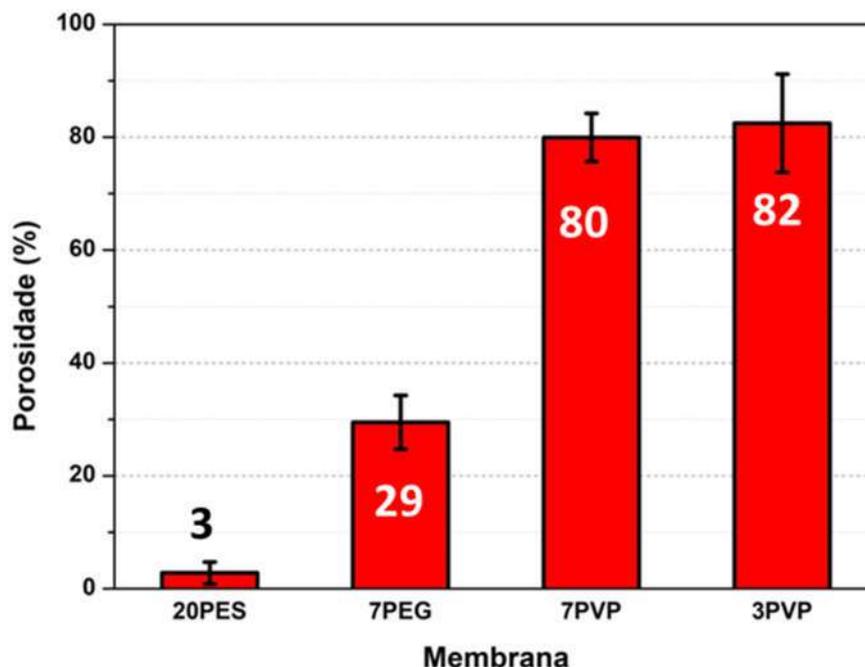


FIGURA 3.10 – Porcentagem de porosidade das membranas. Os números destacados nos gráficos de barra são as média dos valores.

3.3.1 – Fluxo de vapor de água

O fluxo de vapor de água (WVT) também foi afetado pela presença dos aditivos na solução polimérica e é apresentado na FIGURA 3.11. As membranas feitas com aditivo apresentaram maior fluxo que a membrana de PES puro. A membrana 7PVP apresentou um fluxo maior do que a membrana com a mesma quantidade de PEG. A porcentagem de PVP também influenciou o transporte de vapor de água, já que a redução do aditivo levou a redução do WVT.

A camada densa é a responsável pela seletividade e fluxo de vapor de água nas membranas (JEM et al., 1987). Assim, esperava-se que quanto maior a espessura da camada densa menor fosse o fluxo, porém isso não foi observado (FIGURA 3.12). Isto significa que embora os aditivos provoquem um aumento na espessura da camada densa, eles também produzem uma camada menos compacta. Esse aumento de caminhos livres facilita a difusão das moléculas de vapor de água e aumenta seu fluxo pela membrana. Por esse resultado, espera-se que as membranas com aditivo apresentem também um maior fluxo de permeante, já que alguns trabalhos mostraram que quanto menos compacta é a camada densa maior o fluxo de permeante (HENDRIX et al., 2012; LIU, MAO, et al., 2017).

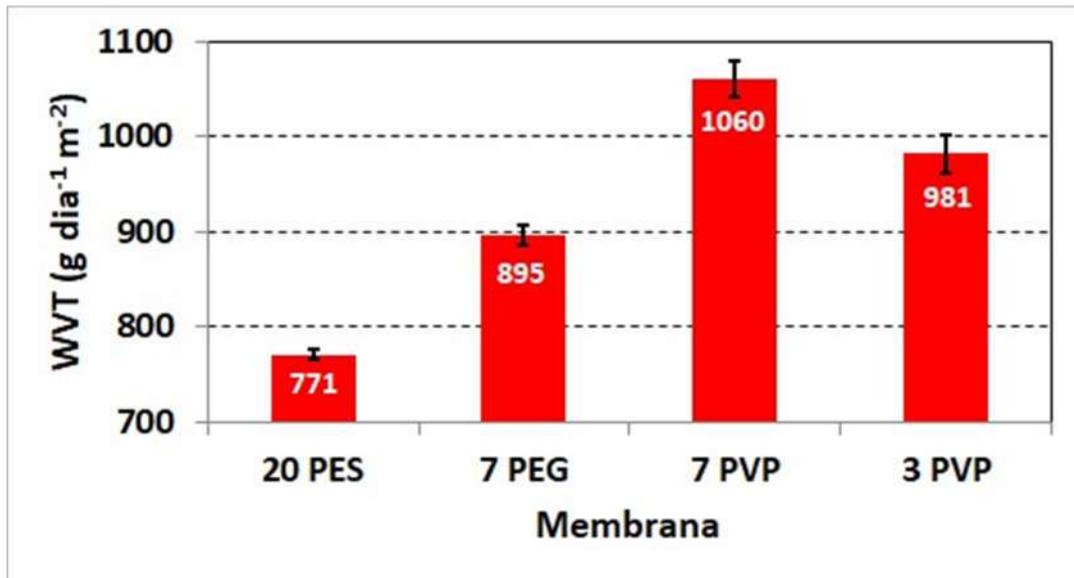


FIGURA 3.11 – Gráfico de barras do fluxo de vapor de água da membrana de PES puro e com aditivos. Os números destacados nos gráficos de barra são as médias dos valores.

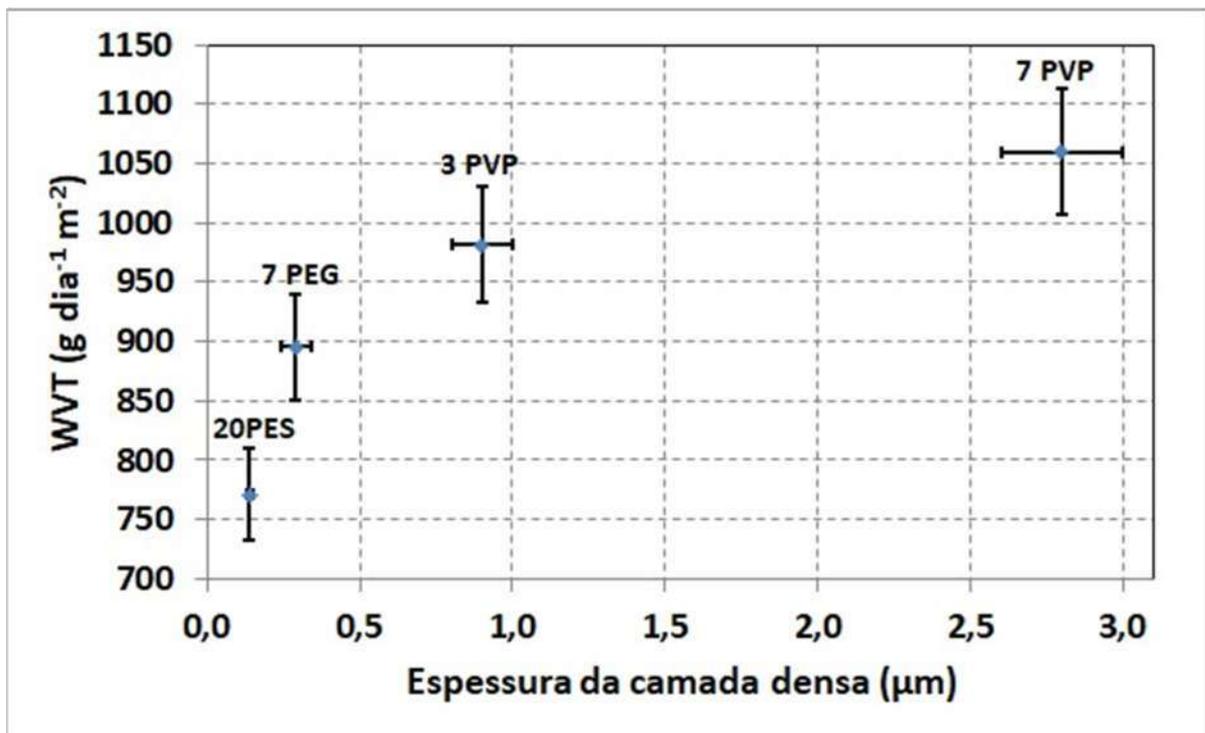


FIGURA 3.12 – Relação entre a porcentagem de camada densa das membranas e o valor do fluxo de vapor de água.

3.3.1 – Fluxo de água destilada

Conforme previsto pela permeação de vapor de água, a presença dos aditivos nas soluções poliméricas também aumentou o fluxo de solvente (FIGURA 3.13). Esse resultado pode estar ligado a maior porosidade dessas membranas e por suas camadas densas menos compactas. A média sugere que 7% de PVP gera membranas com maior fluxo que membranas com 7% de PEG e que a redução da concentração de PVP leva a redução do fluxo, porém isso não pode ser afirmado com certeza por causa dos grandes desvios das membranas com PVP.

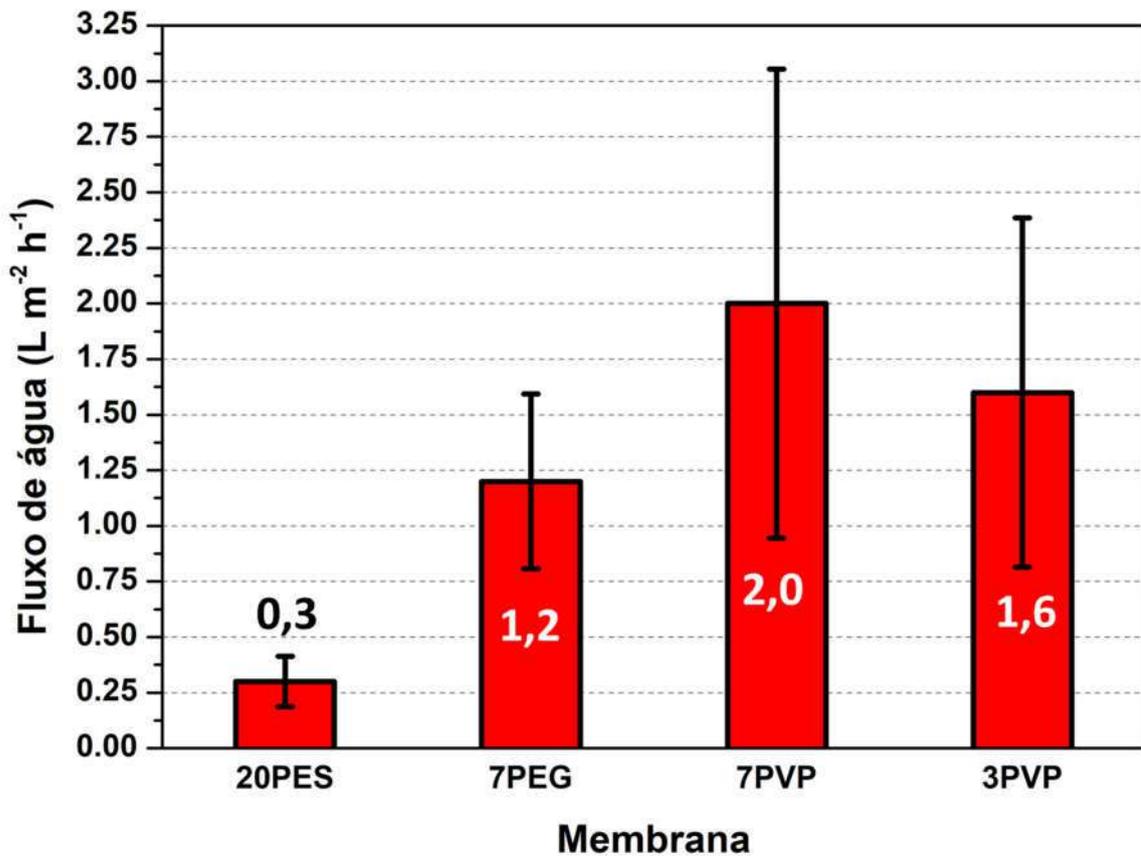


FIGURA 3.13 – Fluxo de água das membranas de polietersulfona com e sem aditivos. Os números destacados nos gráficos de barra são as médias dos valores.

3.4 – Conclusões

PEG e PVP deram origem a membranas de polietersulfona com superfícies mais homogêneas.

Resultados de Infravermelho e ângulo de contato sugeriram que um pouco do aditivo permanece nas membranas.

As micrografias transversais obtidas por MEV mostraram membranas densas assimétricas e a espessura da camada densa foi maior para as membranas com aditivos. Já os resultados de WVT e fluxo de água sugeriram que, embora mais espessa, a camada densa é menos compacta nos casos das membranas com aditivos.

Os aditivos aumentam consideravelmente a porosidade da membrana PES, chegando a ser 27 vezes maior no caso de 3% de PVP.

As diferenças entre as membranas com a mesma concentração de PEG e PVP estão diretamente ligadas a diferença de viscosidade das soluções poliméricas, uma vez que a massa molar do PVP é 250 vezes maior do que a do PEG.

As fotos da superfície das membranas, juntamente com os resultados de ensaio de transporte, mostraram que o PVP K90 é um melhor aditivo para a obtenção de uma membrana homogênea de polietersulfona por imersão-precipitação e com melhor fluxo que o PEG 4000.

A grande viscosidade da solução com 7% de PVP e a pouca diferença no fluxo de água fez com que se optasse pelo uso de 3% de PVP na próxima etapa do projeto, já que polieletrólitos ainda seriam acrescentados à solução polimérica. Ainda assim, novas adaptações foram necessárias para a obtenção das membranas com PEC, como foi explicado na Seção 4.2.4.

4 – EFEITO DO MÉTODO DE OBTENÇÃO DE PECS NAS PROPRIEDADES DE MEMBRANAS ASSIMÉTRICAS DE POLIETERSULFONA

4.1 – Introdução

Complexos de polieletrólitos possuem propriedades como hidrofiliabilidade, estabilidade e insolubilidade em solventes orgânicos comuns. Essas propriedades fazem com que eles sejam candidatos ideais como aditivos em membranas poliméricas. Existem várias maneiras de se preparar membranas de complexos de polieletrólitos. Nesta etapa foram usados três métodos: método de complexação interfacial, o método de complexação simultânea e o processamento de PEC em solução e posterior formação da membrana (VANHERCK et al., 2010; ZHU et al., 2018). Esses métodos foram escolhidos porque permitem a formação dos PECs em três momentos diferentes: antes, durante e depois da formação da membrana.

No método de complexação interfacial, um dos polieletrólitos é fixo em uma superfície e então há a imersão do substrato carregado em soluções diluídas de polieletrólitos de cargas opostas (ZHAO et al., 2011). O modo escolhido de fixar o polímero foi misturá-lo a um polímero neutro com boas propriedades mecânicas e obter a membrana por inversão de fase. A complexação simultânea consiste na obtenção da membrana e dos complexos ao mesmo tempo, assim a precipitação da membrana é feita na própria solução do poliânion. Por fim, o processamento de PEC em solução (*in situ*) se resume em preparar o PEC através da mistura direta entre polieletrólitos e a posterior formação das membranas.

O poliânion escolhido foi o poli(tereftalato de etileno) sulfonado (PET-S) (FIGURA 4.1). Ele é na verdade um ionômero, já que possui apenas 13% em mol de anéis aromáticos sulfonados, mas já foi usado com sucesso para obtenção de complexos de polieletrólitos em trabalhos anteriores do grupo (VALE e PARANHOS, 2019). Além disso, esse copoliéster é solúvel tanto em água como em NMP, o que permitiu testar a obtenção das membranas PEC de diversas formas.

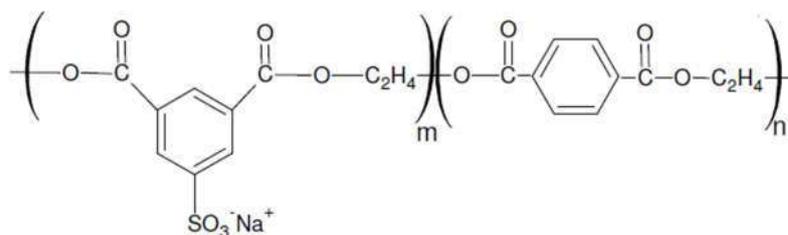


FIGURA 4.1– Estrutura química do PET-S (PARANHOS, 2007).

O polícatión escolhido foi o poli(hexafluorofosfato de N,N-dialilpeperidínio) terminado com 4-fluorofenil sulfona (PDApipPF₆) (FIGURA 4.2), um polímero novo e pouco estudado na literatura. Existe apenas um trabalho publicado sobre ele, o de STRASSER et al. (2017), que obteve membranas via *casting* do copolímero polisulfona-PDApipPF₆. As membranas apresentaram boa condutividade para hidróxidos, alta estabilidade térmica e boa estabilidade química em meios básicos. O PDApipPF₆ foi obtido durante o período de doutorado sanduíche junto ao Grupo de Polímero e Fluidos Complexos da *Colorado School of Mines*, sob a supervisão do Prof. Dr. Daniel Knauss, para a posterior obtenção de um copolímero com o poli(oxi-2,6-dimetil-1,4-fenileno), porém, não foi possível obter o produto desejado. Observando a abundância de grupos positivos na estrutura desse material surgiu a ideia de usá-lo na preparação de PECs.

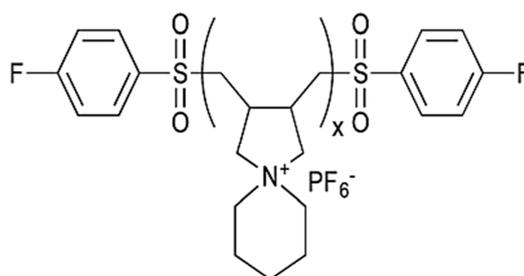


FIGURA 4.2– Estrutura química do PDApipPF₆ (STRASSER et al., 2017).

Assim, esse capítulo busca avaliar como diferentes metodologias de obtenção de membranas obtidas via inversão de fase contendo complexos de polieletrólitos de PDApipPF₆ e PET-S e matriz de polietersulfona influenciam na morfologia, hidroflicidade, carga superficial e propriedades de transporte das membranas.

4.2 – Materiais e métodos

4.2.1 – Materiais

Cloreto de alila (98%) foi comprado do Alfa Aesar e destilado sob fluxo de nitrogênio constante antes da utilização. Piperidina (99%), brometo de alila (99%), 4-fluorotiofenol (98%), peroximonosulfato de potássio (Oxone), Acetonitrile-d₃, DMSO-d₆ e água deuterada foram comprados da Sigma-Aldrich e usados como recebidos. CDCl₃ foi comprado da Cambridge Isotope Laboratories. O hexafluorofosfato de poli(N,N-dialil piperidínio) terminado em 4-fluorofenil sulfona (Mw ≈ 24.000 g mol⁻¹) foi sintetizado conforme a Seção 4.2.2. O poli(tereftalato de etileno) sulfonado (Mw = 56.000 g mol⁻¹, 13% de sulfonação) foi cedido pela Kemira Chemical. O corante vermelho de remazol foi doado pela Santista Têxtil (Sergipe). O PES, PVP e NMP foram os mesmos utilizados na Seção 3.2.1.

4.2.2 – Síntese do poli(hexafluorofosfato de N, N-dialilpiperidínio) terminado com 4-fluorofenil sulfona (PDApipPF₆)

A síntese do PDApipPF₆ a partir da piperidina foi feita durante o período de doutorado sanduíche na *Colorado School of Mines* (Estados Unidos). A obtenção dos precursores e do PDApipPF₆ estão de acordo com STRASSER et al. (2017), com algumas modificações, conforme detalhado das Seções 4.2.2.1 até 4.2.2.5. Todos os espectros de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN ¹H) dos produtos obtidos estão no Apêndice B. Um esquema simplificado das reações é apresentado na FIGURA 4.3.

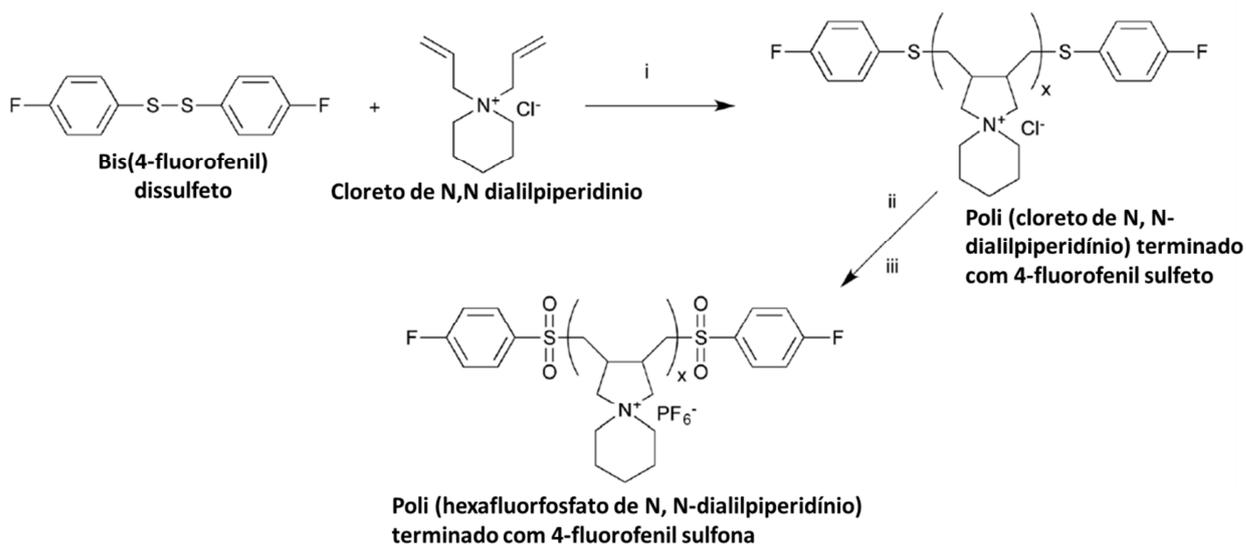


FIGURA 4.3 – Esquema da síntese do PDApipPF₆. i) MeOH/água, 60°C, hv, 48 h. ii) Peroximonosulfato de potássio, 60°C, *overnight*. iii) Precipitação em solução saturada de KPF₆ (STRASSER et al., 2017).

4.2.2.1 – Síntese de N-alilpiperidina

A um balão de 250 mL equipado com uma barra de agitação foi adicionado 14,5 g de hidróxido de sódio e 20 mL de água. A mistura foi agitada a 0°C até que todo o hidróxido de sódio fosse solubilizado. Então, 30 mL de piperidina foi adicionada a solução. Ao balão ainda em banho de gelo foi gotejado lentamente, por 30 minutos, 26,3 mL de brometo de alila. Depois de meia hora, o banho de gelo foi retirado e a solução foi deixada reagindo por mais uma hora e meia. A fase oleosa foi separada e destilada para obtenção do produto. Foram produzidas 30,7115 g, com 81,76% de rendimento. A análise de RMN ¹H (500 MHz, clorofórmio deuterado (CDCl₃)) produziu os seguintes sinais: δ5.89 (1H, ddt, 17,0 Hz, 10,3 Hz, 6,6 Hz), 5,16 (1H, d, 17,0 Hz), 5,12 (1H, d, 10,3 Hz), 2,96 (2H, d, 6,6 Hz), 2,37 (4H, bS), 1,59 (4H, quin, 5,3 Hz), 1,42 (2H, bt, 5,3 Hz) (FIGURA B1).

4.2.2.2 – Síntese do cloreto de N, N-dialilpiperidínio

30,7115 g de N-alilpiperidina, 26 mL de cloreto de alila e 49 mL de água foram misturados em um balão de 250 mL. O balão foi selado com um septo de borracha e deixado agitando vigorosamente a 60 °C por dois dias. A fase oleosa foi separada e gotejada em 200 mL de acetona para a precipitação do produto. O sólido obtido foi filtrado e seco em estufa a vácuo a 80°C. Foram obtidas 10,5581 g

de produto, ou seja, 21,26 % de rendimento. A análise de RMN ^1H (500 MHz, água deuterada (D_2O)) apresentou os seguintes sinais: δ 5,85 (2H, m), 5,45 (4H, m), 3,76 (4H, d, 10 Hz), 3,18 (4H, m), 1,74 (4H, s), 1,51 (2H, s) (FIGURA B2).

4.2.2.3 – Síntese de Bis (4-fluorofenil) dissulfeto

Em um balão de 100 mL foram misturados 19,5 mL de etanol, 2 mL de fluorotifenol e 0,8 g de NaCO_3 . A solução foi borbulhada com oxigênio por 30 minutos e deixada agitando a temperatura ambiente por 17 horas. Para retirar o NaCO_3 a solução foi filtrada com papel de filtro. Então, ela foi vertida em um funil de separação para separar a fase oleosa. A precipitação do produto foi feita resfriando-se, com gelo seco, o balão com o óleo separado. Foram obtidas 1,764 g, um rendimento de 42,79%). A análise de RMN ^1H (500 MHz, CDCl_3) apresentou os seguintes sinais: δ 7,44 (4H, dd, 8,60 Hz, 5,16 Hz) 7,01 (4H, t, 8,60 Hz) (FIGURA B3).

4.2.2.4 – Síntese do poli(cloreto de N,N-dialilpiperidínio) terminado com 4-fluorfenil sulfeto (PDApipCl)

3,44 mL de uma solução 2,5 M de cloreto de N, N-dialilpiperidínio (1:3 metanol-água) foi colocado em um tubo de ensaio com 12,6 mg de bis (4-fluorofenil) dissulfeto. O tubo foi selado, colocado em uma solução de gelo e purgado com nitrogênio por 30 minutos, a seguir foi transferido para um banho de óleo a 60°C e irradiado com luz UV (254 nm). O sistema reagiu por 48 horas com agitação e luz UV constante. A solução viscosa foi então precipitada em acetona. O sólido branco foi coletado por filtração em um funil de Buchner com auxílio de vácuo. A secagem foi feita a 80°C em uma estufa a vácuo. A massa obtida do produto foi de 0,2727g, 61% de rendimento. O RMN ^1H (500 MHz, D_2O) do produto apresentou os seguintes sinais: δ 7,44 (4H, m), 7,08 (4H, m), 3,84 (2H, bs), 3,32 (4H, m), 3,10 (2H, bs), 2,53 (2H, bs), 2,10 (2H, bs), 1,79 (4H, bs), 1,57 (2H, bs), 1,47 (2H, bs), 1,23 (2H, bs) (FIGURA B4).

4.2.2.5 – Oxidação do PDapipCl e metátese iônica para o poli(hexafluorofosfato de N,N-dialilpiperidínio) terminado com 4-fluorofenilsulfona (PDapipPF₆)

1,1212 g de PDapipCl foram colocadas em um balão de 25 mL com 2,31 mL de água e agitado até total dissolução, então adicionou-se 124,58 mg de oxone e a solução foi deixada reagindo durante a noite a 60 °C. Então, a solução foi concentrada usando um rotoevaporador e precipitada em acetona. O sólido (RMN ¹H no apêndice B, figura B.5) foi então dissolvido na menor quantidade de água possível e precipitado em uma solução saturada de hexafluorofosfato de potássio. O sólido obtido foi filtrado e lavado com excesso de água e depois seco em estufa a vácuo a 80°C. 0,994 g de PDapipPF₆ foram recuperadas. Os sinais de RMN ¹H (500 MHz, acetonitrila-d₃) obtidos foram: δ 7,44 (4H, m), 7,95 (4H, m), 3,84 (2H, bs), 3,32 (4H, m), 3,10 (2H, bs), 2,53 (2H, bs), 2,10 (2H, bs), 1,79 (4H, bs), 1,57 (2H, bs), 1,47 (2H, bs), 1,23 (2H, bs) (FIGURA 4.6).

4.2.3 – Preparação do PEC teste

0,02 g de PET-S foram adicionadas em um tubo de ensaio, juntamente com 0,98 g de NMP. Depois da total dissolução do polímero a solução foi gotejada em um tubo de ensaio que estava sob agitação e que continha 1 mL de uma solução 7,14% de PDapipPF₆ e NMP. Essa mistura foi deixada agitando por 12 h, a temperatura ambiente.

4.2.4 – Preparação das membranas e nomenclatura

As membranas foram feitas de forma similar as membranas obtidas na Seção 3.2.2, com a diferença da composição para todas as membranas e do banho de inversão no caso da membrana POS e SIM. A composição foi mudada porque se observou que a adição da quantidade inicialmente desejada do polication, 5%, aumentava muita a viscosidade da solução 3PVP, o que gerava membranas defeituosas. Assim, para as membranas Blenda e com PEC foram mantidas as proporções entre PES, PVP e polication e determinou-se que todas as soluções teriam 20% de sólidos totais. Com exceção da membrana SITU, com 21% de polímeros. Um resumo da nomenclatura das membranas, composição da solução de origem e composição dos banhos de inversão é dado na TABELA 4.1.

TABELA 4.1 – Nomenclatura, composição das soluções que deram origem as membranas e banhos de não solvente usados.

Nomenclatura	Composição da solução polimérica (m/m)	Banho de não solvente
PES	17,86% de PES, 2,14% de PVP, 80% de NMP	Água (0,5 h)
Blenda	14,29 % de PES, 2,14% de PVP, 3,57% PDApipPF ₆ 80% de NMP	Água (0,5 h)
SITU	14,29 % de PES, 2,14% de PVP, 3,57% PDApipPF ₆ , 1% de PET-S 79% de NMP	Água (0,5 h)
SIM	14,29 % de PES, 2,14% de PVP, 3,57% PDApipPF ₆ 80% de NMP	1% PET-S em água (1h)
POS	14,29 % de PES, 2,14% de PVP, 3,57% PDApipPF ₆ , 80% de NMP	1% PET-S em água (1h)

Assim, as membranas PES e Blenda foram obtidas espalhando-se suas respectivas soluções em uma placa de vidro com um espalhador de 200 µm e imergindo essa placa em água destilada. A obtenção das membranas com PEC foi um pouco diferente, a intenção era que os polieletrólitos entrassem em contato de diferentes maneiras para a formação do PEC. Assim, eles foram colocados em contato depois de a membrana blenda já estar pronta (membrana POS), enquanto a membrana estava sendo formada (membrana SIM) e antes da formação da membrana (membrana SITU). Desse modo, a membrana POS foi obtida ao mergulhar a membrana blenda já pronta em uma solução de 1% de PET-S por 1 hora. A membrana SIM foi obtida mergulhando a mesma solução utilizada para obtenção da membrana blenda não em água, mas na solução de 1% de PET-S durante 1 hora. A solução originária da membrana SITU foi obtida gotejando-se uma solução de PET-S em NMP (14,29 % de PES, 2,14% de PVP, 2% de PET-S e 81,57% de NMP) em uma solução blenda com o dobro de PDApipPF₆ (14,29 % de PES, 2,14% de PVP, 7,14 % PDApipPF₆ e 76,57% de NMP) sob agitação constante. A mistura foi então deixada agitando por 12 horas e, depois de descansar por 48 horas, foi espalhada e mergulhada em água destilada para a obtenção da

membrana. Depois de formadas, todas as membranas foram lavadas com água destilada em excesso e secas na estufa à vácuo a 60°C por 48 horas. A FIGURA 4.4 mostra um esquema da obtenção das membranas Blenda, SITU, SIM e POS.

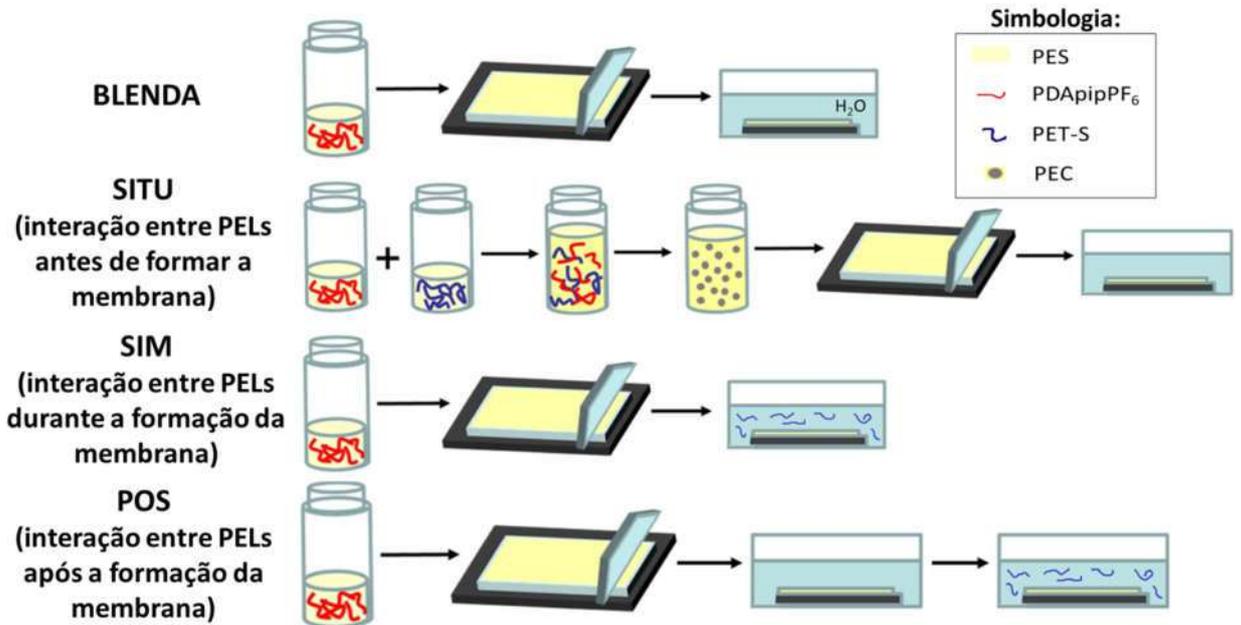


FIGURA 4.4 – Esquema da preparação das membranas Blenda e membranas PEC.

4.2.5 – Caracterizações

As caracterizações de FTIR, ângulo de contato e porosidade foram feitas conforme descrito na Seção 3.2.3. As demais caracterizações são descritas nos subitens 4.2.5.1 até 4.2.5.9. A TABELA 4.2 faz um resumo das técnicas utilizadas e suas finalidades.

TABELA 4.2 – Descrição das técnicas utilizadas para caracterizar o complexo de polieletrólito e as membranas e o porquê de cada análise.

TÉCNICA	FINALIDADE
Ressonância magnética nuclear	Confirmação da obtenção do PDApipPF ₆ e determinação de sua massa molar
Microscopia eletrônica de varredura	Observar estrutura da membrana
Espectroscopia no infravermelho	Determinar a composição das membranas
Microscopia de força atômica	Confirmar a presença de PET-S nas membranas
Potencial zeta	Avaliação da carga superficial predominante das membranas
Ângulo de contato com a água	Medir a hidrofiliabilidade das membranas
Porosidade	Observar a variação da porcentagem de poros nas membranas
Calorimetria diferencial exploratória	Determinação da temperatura de transição vítrea (T _g)
Análise termogravimétrica	Observar a estabilidade térmica
Permeabilidade ao vapor de água	Avaliar a propriedade de barreira do material
Adsorção e filtração de corante	Testar uma possível aplicação para as membranas

4.2.5.1 – Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Para confirmar a obtenção do PDApipPF₆ e de seus precursores foram obtidos espectros de RMN ¹H utilizando o JEOL ECA-500 FT-NMR a 500 MHz. O solvente deuterado variou conforme a amostra e está indicado junto a descrição dos picos de RMN na Seção 4.2.2.

RMN também foi utilizada para medir a massa molar do PDApipPF₆. A FIGURA 4.5 mostra os prótons observados no espectro de RMN do PDApipPF₆, os prótons utilizados para determinação da massa foram os “A” e “E”. O cálculo foi feito determinando-se primeiro o número de unidades de repetição do monômero do PDApipPF₆, conforme a Equação 4 e depois a massa molar pela Equação 5 (IZUNOBI e HIGGINBOTHAM, 2011; STRASSER et al., 2017).

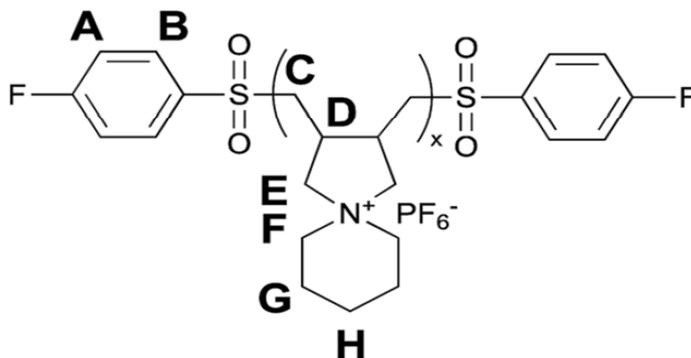


FIGURA 4.5 – Estrutura do PDApipPF₆ com os prótons observados no espectro de RMN destacados.

$$xm = \frac{A_{E(3,84)} xf nA}{A_A nE} \quad (4)$$

$$M_n = m_m xm + m_f \quad (5)$$

onde:

- **xm** = número de unidades de repetição no monômero;
- **xf** = número de unidades dos grupos finalizadores;
- **AE** = área sob o sinal de ¹HNMR dos prótons “E”;
- **AA** = área sob o sinal de ¹HNMR dos prótons “A”;
- **nA** = número de prótons “A”;
- **nE** = número de prótons “E”;
- **Mn** = Massa molar média do polímero;
- **mm** = Massa do monômero e;
- **mf** = massa dos grupos finalizadores.

4.2.5.2 – Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Para obter as imagens do PEC, pingou-se a solução de PEC teste em uma placa de silício que foi deixada em um dessecador para permitir a evaporação do solvente. O pó resultante foi recoberto com ouro e as imagens de MEV foram obtidas pelo LEO 440 com tensão de aceleração de 15 kV e utilizando o detector de

elétrons secundários. As imagens de MEV das membranas foram feitas no mesmo aparelho, da mesma forma descrita na Seção 3.2.3.3.

4.2.5.3 – Microscópio de Força Atômica com Infravermelho acoplado (AFM-IR)

O modelo de microscópio utilizado foi um NANOIR2-s (BRUKER) com a técnica AFM IR, no modo contato, no intervalo de 1550 - 1834 cm^{-1} . A sonda utilizada foi de silício coberto com ouro e constante de força nominal 0,2 N m^{-1} . As imagens foram adquiridas com resolução de 512 x 512 pontos e os espectros com resolução de 143 pontos. A resolução para ambos foi de 2 cm^{-1} por ponto. Os tratamentos de dados foram feitos nos softwares *Analysis Studio* e *Gwyddion*.

4.2.5.4 – Potencial Zeta (PZ)

O Potencial Zeta das membranas foi feito em um SurPASS TM3 da Anton Paar, variando o pH de 2 a 12 com um passo de 0,5. As medidas foram feitas em duplicata e com dois enxagues da solução eletrolítica ($\text{KCl } 0,01 \text{ mol L}^{-1}$) por medida. A variação do pH foi feita de modo automático pelo aparelho usando solução de hidróxido de sódio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e ácido clorídrico $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

O Potencial Zeta das soluções de PET-S e do vermelho de remazol foram feitos em um Zetasizer Nano ZS90 (Melvern Instruments) variando o pH de 2 a 12, com variação de 1 em 1. As variações de pH foram feitas manualmente com as mesmas soluções usadas no SurPASS TM3.

4.2.5.5 – Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC)

As análises por DSC foram realizadas em um equipamento modelo 200 F3 Maia da Netzsch sob fluxo contínuo de N_2 , com vazão de 50 mL min^{-1} . Cerca de 5 mg de amostra foram analisados em dois ciclos de aquecimento e resfriamento. Para as membranas PEC, Blenda e o PET-S a faixa de temperatura foi de -10 a 300 $^{\circ}\text{C}$ a uma taxa de aquecimento de $20 \text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$. A taxa de resfriamento foi de $40 \text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$. As demais amostras foram feitas nas mesmas taxas, mas começando a 20°C . A T_g foi determinada na segunda varredura de aquecimento, pelo método do ponto de inflexão.

4.2.5.6 – Análise Termogravimétrica (TGA)

As amostras tiveram seus perfis de degradação térmica analisados em uma balança termogravimétrica *Netzsch 209 F3 Tarsus*, sob fluxo contínuo de N₂. Cerca de 5 mg de amostra foram analisados em uma faixa de 40 a 800 °C a uma taxa de aquecimento de 40 °C min⁻¹.

4.2.5.7 – Permeabilidade ao vapor de água (P)

A permeabilidade ao vapor de água das membranas foi obtida pela Equação 6

$$P = \frac{WVT l_d}{\Delta P_v(T)} \quad (6)$$

onde:

- **WVT** = fluxo de vapor de água e foi obtido da mesma forma descrita na Seção 3.2.3.5, mas com a temperatura de 30°C. Os gráficos e os valores de WVT estão apresentados no Apêndice A.
- **l_d** = espessura da camada densa
- **ΔP_v(T)** = diferença de pressão de vapor da água em uma dada temperatura

4.2.5.8 – Adsorção de corante vermelho de remazol

Para o teste de adsorção, as membranas foram cortadas com diâmetro de 21 mm e mergulhadas em 25 mL da solução de 100 mg L⁻¹ de vermelho de remazol. A cada 1 hora por 3 horas e depois a cada 24 horas, 1 mL da solução foi recolhida e levada ao espectrofotômetro de ultra violeta-visível (Agilent Cary Varian 50, de 200 a 600 nm, taxa de varredura 60 nm min⁻¹). Uma curva de calibração de absorvância em 520 nm vs concentração foi feita para determinar a concentração das alíquotas coletadas. A curva de calibração e um exemplo dos gráficos de UV obtidos são mostrados no Apêndice C.

Para medir a porcentagem de corante adsorvido pelas membranas em determinado tempo foi usada a Equação 7.

$$\% \text{ Corante Adsorvido} = \frac{C_t - C_i}{C_i} \times 100 \quad (7)$$

onde:

- C_t = Concentração da solução de corante em determinado tempo e;
- C_i = Concentração inicial do corante.

4.2.5.9 – Microfiltração de corante vermelho de remazol

Membranas com diâmetro de 44,5 mm foram imersas em água destilada durante 24 horas e depois presas por um anel de borracha na parte inferior de uma célula de ultrafiltração com agitador, *modelo 8050*, da *Millipore Corporation*. Então, 50 mL de água destilada foram colocados na célula e filtrados por 2 horas. A água foi descartada e substituída por 30 mL de solução de 100 mg L⁻¹ de vermelho de remazol, que foram filtrados por quatro horas. A pressão utilizada foi de a 0,7 kgf cm² (valor mostrado no manômetro do cilindro) e foi obtida ligando o sistema a um cilindro de nitrogênio. A célula permaneceu em agitação constante. A variação de concentração do filtrado foi feita a cada hora usando um espectrofotômetro de ultra violeta-visível da mesma forma descrita na Seção 4.2.5.8. A porcentagem de retenção do corante pela membrana foi calculada conforme a Equação 8.

$$\% \text{ Retenção} = \frac{C_f - C_i}{C_i} \times 100 \quad (8)$$

onde:

- C_f : Concentração da solução de corante depois da filtração e;
- C_i : Concentração inicial do corante.

4.3 – Resultados e discussões

4.3.1 – Ressonância Magnética Nuclear

Como mostrado na FIGURA 4.3, a obtenção do polication foi feita a partir de Bis (4-fluorofenil) dissulfeto e cloreto de N,N dialilpiperidínio. A comprovação da obtenção do PDApipPF₆ foi obtida pelo espectro de RMN ¹H, mostrado na FIGURA 4.6. O espectro apresentou anéis de 5 membros formados pela ciclopimerização do cloreto de N,N dialilpiperidínio, como evidenciado pelos prótons “C” e “E”, resultantes do centro quiral, “D”. Os grupos terminais de 4-fluorofenil sulfona também foram observados em altas frequências no espectro de RMN de hidrogênio. Os picos A e B são relativos aos prótons *orto* dos grupos flúor e sulfona, respectivamente (STRASSER et al., 2017). Como o polímero foi precipitado duas vezes em acetona, que é um bom solvente para o dissulfeto de bis (4-fluorofenil), a presença dos sinais aromáticos indica a funcionalidade do grupo final em vez da contribuição de quantidades vestigiais do material de partida do dissulfeto.

A massa molar do polímero foi determinada a partir da razão entre os grupos terminadores da cadeia (usando os valores integrais dos picos de prótons “A” dos grupos 4-fluorofenil sulfona) e as unidades de repetição N,N dialilpiperidínio (usando o pico dos prótons “E”, adjacentes ao nitrogênio no anel de 5 membros a 3,84 ppm) (FIGURA 4.6), conforme as Equações 4 e 5. O número de unidades repetitivas do polímero foi de 75 ± 13 , o que implica em uma massa molar de $23.661 \pm 4.137 \text{ g mol}^{-1}$.

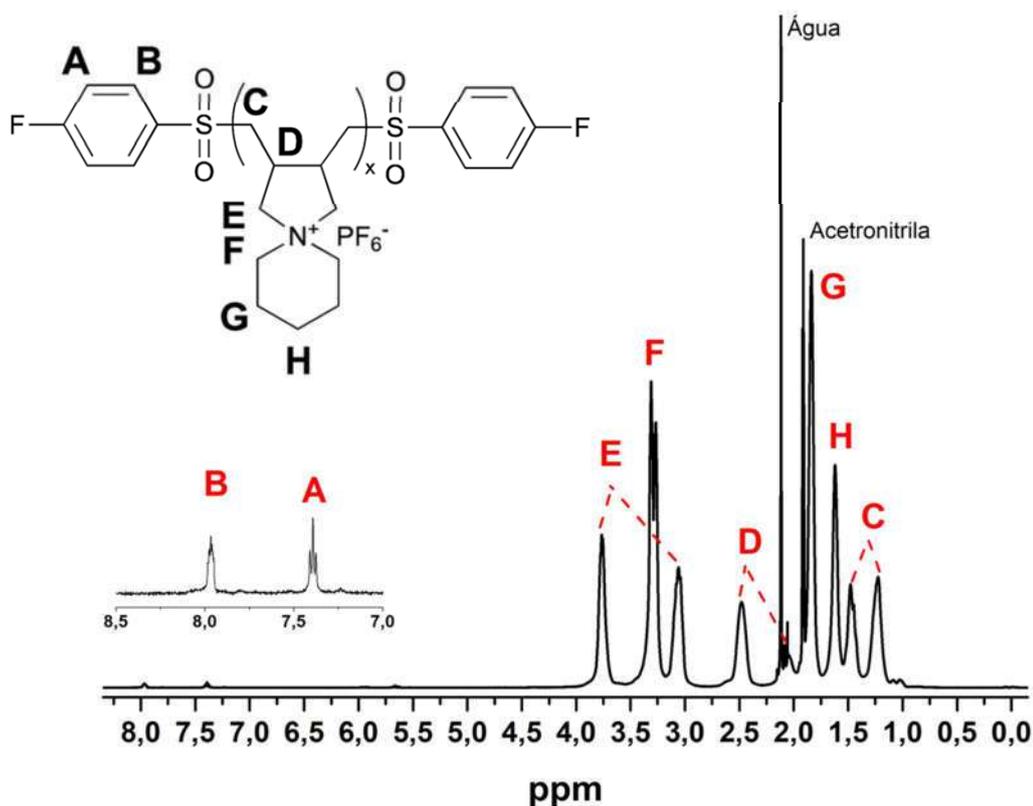


FIGURA 4.6 – Espectro de RMN ¹H (500 MHz) do PDApipPF₆ em acetonitrila-d₃ e sua estrutura. As letras relacionam os picos do espectro aos hidrogênios correspondentes no polímero.

4.3.2 – Formação do PEC

A formação de PECs em solução ocorre devido à interação eletrostática entre PELs de cargas opostas e envolve três etapas, conforme o esquema apresentado na FIGURA 4.7 (INAMDAR e MOURYA, 2010; KULKARNI et al., 2016):

- (i) Formação do complexo primário: ocorre imediatamente após a mistura dos polieletrólitos, com a interação eletrostática dos PELs e a liberação dos contra-íons, essa reação é muito rápida, podendo acontecer em menos de 5 μs (THÜNEMANN et al., 2004);
- (ii) Rearranjo do complexo inicial: visando uma conformação mais estável, novas ligações intracomplexo e/ ou distorções das cadeias poliméricas são formadas. Essa etapa ocorre de forma mais lenta que a anterior;
- (iii) Agregação entre os complexos: envolve a agregação dos PECs rearranjados, principalmente graças a interações hidrofóbicas.

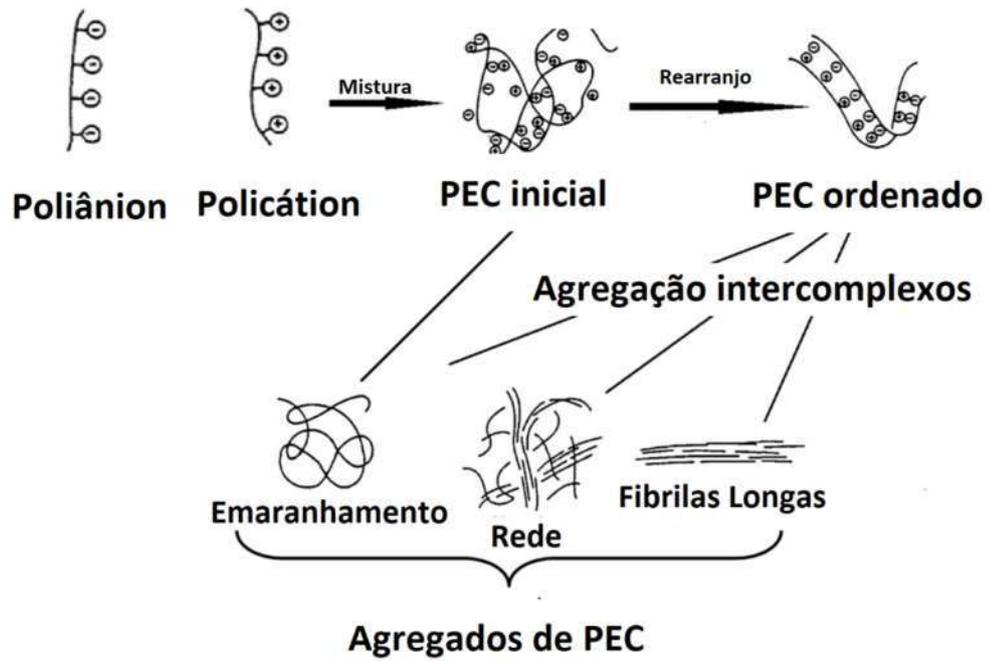


FIGURA 4.7 – Esquema da formação dos agregados de PEC em solução (KULKARNI et al., 2016).

No presente trabalho foi levantada a hipótese que era possível a formação de PECs de PDApipPF₆ e PET-S e que membranas contendo esse complexo teriam propriedades diferentes dependendo do modo como a membrana fosse obtida. Para comprovar a primeira hipótese, soluções dos polieletrólitos em NMP foram misturadas. Após 12 horas de agitação observou-se a formação de PECs insolúveis (FIGURA 4.8(a)). A complexação ocorre devido à interação eletrostática entre o grupo SO₃⁻ do PET-S e o grupo N,N-dialilpiperidínio do PDApipPF₆ (FIGURA 4.8 (b)).

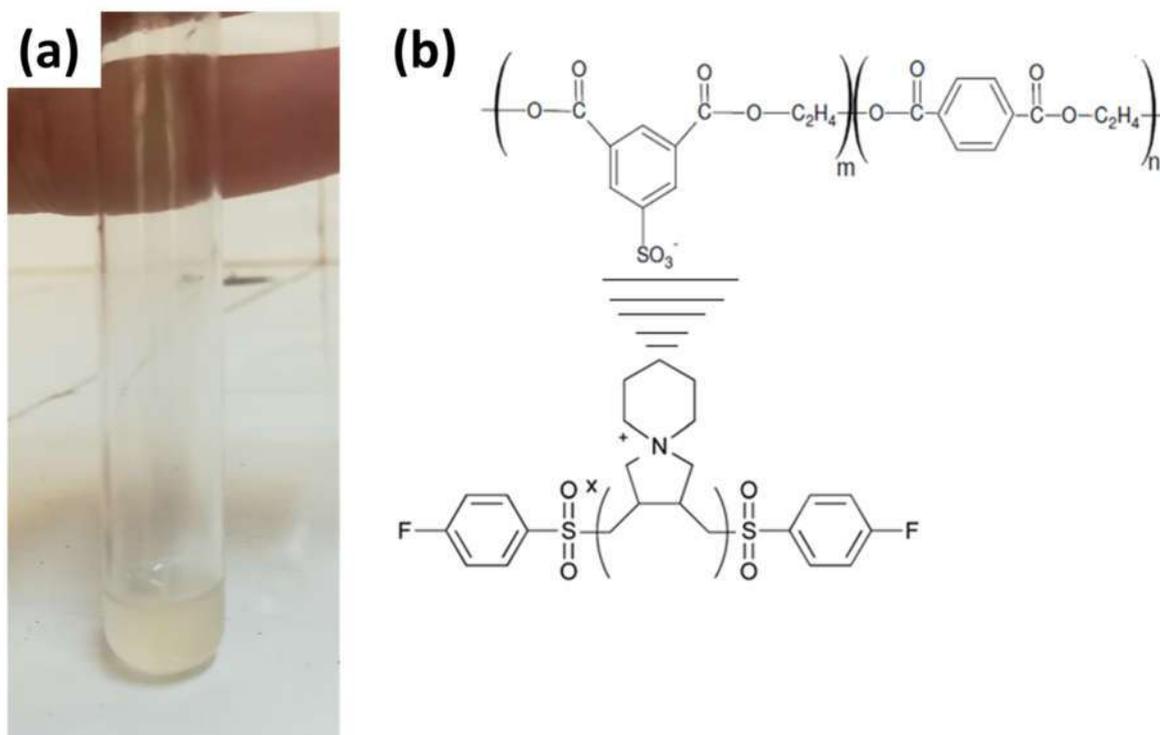


FIGURA 4.8 – (a) PEC de PDApipPF₆ e PET-S em NMP. (b) Esquema mostrando a interação eletrostática entre o grupo sulfona do PET-S e o grupo N,N dialilpiperidínio do PDApipPF₆.

Comprovada a possibilidade de formação do PEC, membranas contendo PEC foram feitas de modo que a interação entre os PELs ocorresse antes, durante e depois da obtenção das membranas. A ideia era observar como essa ordem altera as características das membranas, já que a mesma concentração de PELs foi usada em todos os casos. A membrana SITU foi a originada de PELs que interagiram antes da inversão de fase, ela foi feita de modo similar ao método para obtenção do PEC, com a diferença que as soluções de PEL também continham PVP e PES. Como os PELs reagiram por 12 horas houve tempo para o rearranjo dos PECs iniciais e de sua agregação, o que foi visto pela turbidez da solução (FIGURA 4.9 (c)) causada pela precipitação do PEC. Assim, nanopartículas de PEC devem estar presentes entre as cadeias de PES em decorrência da formação da membrana. Por serem hidrofílicos, os PECs tendem a migrar para a superfície da membrana na inversão de fase (ZHU et al., 2018), assim a maior parte dessas nanopartículas deve estar presente na camada densa da membrana.

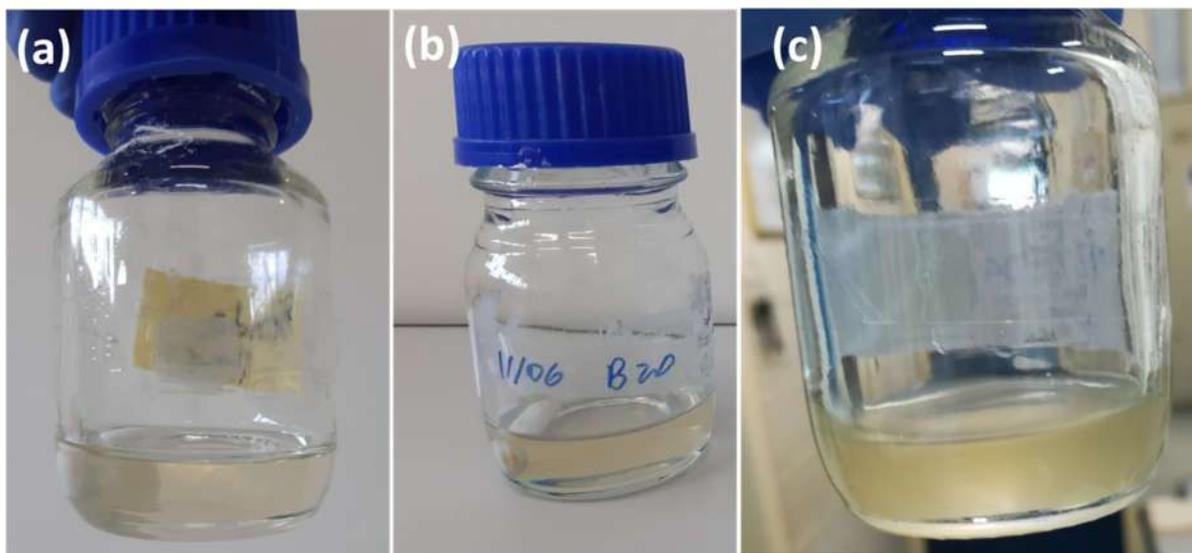


FIGURA 4.9 – (a) Solução de PET-S, PVP e PES em NMP, (b) solução de PDApipPF₆, PVP e PES (c) solução contendo o PEC obtido pela mistura das duas soluções.

No caso da membrana SIM, a complexação iônica aconteceu na interface das duas fases líquidas, uma vez que a formação dos PECs aconteceu ao mesmo tempo em que a inversão de fase (LIU, BI, et al., 2017). Assim, é possível que tenha ocorrido apenas a formação do complexo primário, já que o rearranjo do complexo e sua agregação levam tempo e a formação da membrana ocorre imediatamente após a imersão da solução blenda no banho de PET-S. Como a membrana ficou mergulhada por mais uma hora depois da precipitação e o PDApipPF₆ tem um grande número de grupos catiônicos é possível que, além da complexação em solução, tenha ocorrido a adsorção do PET-S na superfície da membrana.

A interação dos PELs depois da membrana pronta originou a membrana POS. Nesse caso, a membrana blenda foi mergulhada em uma solução de PET-S, de modo a permitir que as cadeias de PET-S adsorvessem na superfície da membrana. A conformação de polímeros ou polieletrólitos adsorvidos em uma superfície pode ser descrita pelo modelo laço-trem-cauda (FIGURA 4.10). Em soluções com baixa força iônica as cadeias exibem uma conformação mais esticada e as camadas adsorvidas são bem finas, indicando que as cadeias adsorvem preferencialmente como “trem”. Em soluções com alta força iônica, a repulsão entre os grupos iônicos das cadeias diminui e as cadeias podem adotar mais conformações, como “laço” e “cauda”, o que resulta em camadas mais grossas. A

força do polieletrólito e a densidade de carga também determinam que conformação o polímero poderá adotar (GENSEL, 2012; ZHAO, 2016).

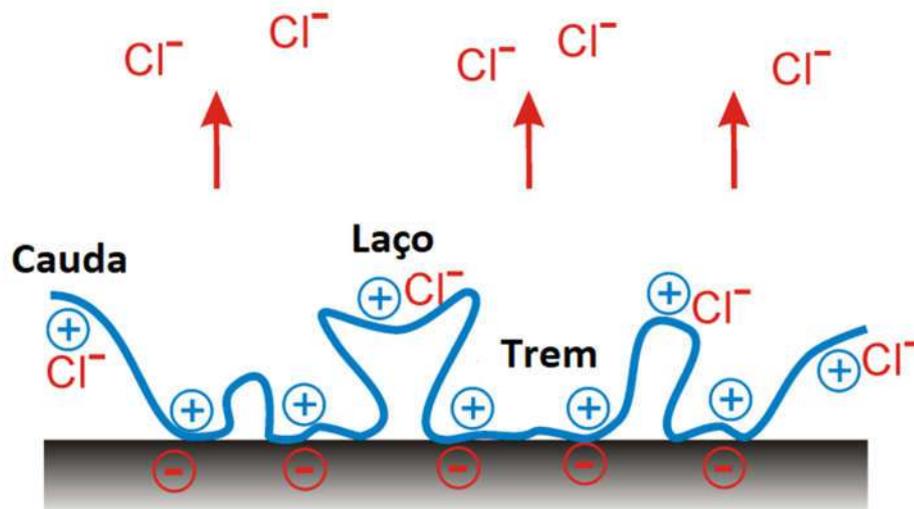


FIGURA 4.10 – Modelo de uma cadeia de polieletrólito adsorvida em uma superfície carregada e a liberação dos contra-íons devido a complexação (GENSEL, 2012).

4.3.3 – Aspectos visuais

As imagens das membranas foram obtidas por uma câmera digital e são apresentadas na FIGURA 4.11. Todas as membranas apresentaram uma baixa rugosidade macroscópica e a adição dos PELs deixaram as membranas mais planas, com menos abaulamento nas extremidades.

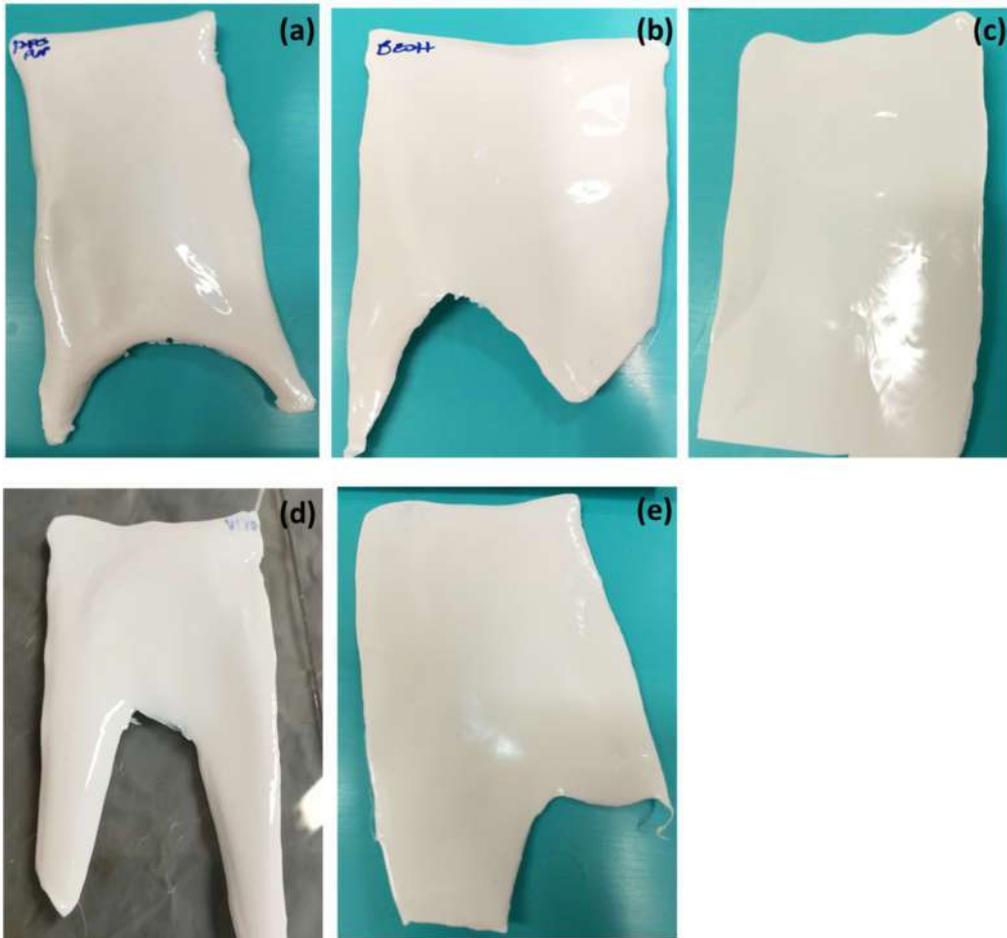


FIGURA 4.11 – Foto das membranas (a) PES, (b) Blenda, (c) POS, (d) SIM e (e) SITU.

4.3.4 – Microscopia eletrônica de varredura

A micrografia obtida por MEV da estrutura do PEC é apresentada na FIGURA 4.12. A combinação das cadeias dos polieletrólitos formou agregados de PEC quase esféricos, o que é previsto na literatura (THÜNEMANN et al., 2004). As micrografias da superfície e transversal das membranas são apresentadas na FIGURA 4.13 e FIGURA 4.14, respectivamente.

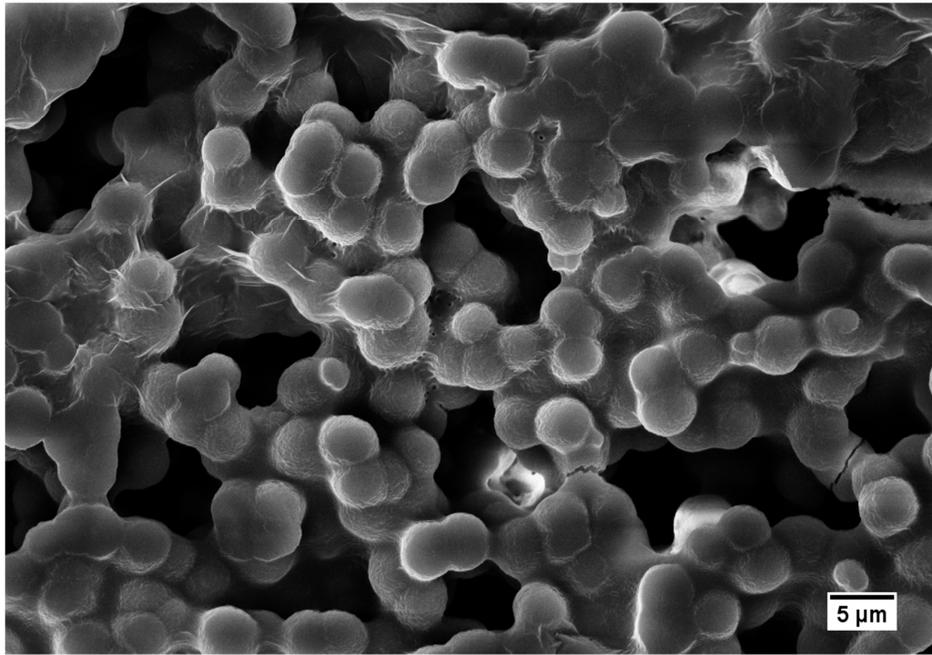


FIGURA 4.12 – Micrografia obtida por MEV do PEC PDApipPF₆ – PET-S.

As micrografias mostram que as membranas têm uma camada superior densa. As superfícies das membranas PES e Blenda são homogêneas e sem incrustações (FIGURA 4.13 (a) e (b)). As membranas PEC, no entanto, possuem imperfeições em sua superfície que podem ter sido causados pela presença do PECs (FIGURA 2.1 (c) a (e)).

No entanto, nas micrografias da transversal das membranas (FIGURA 4.14) não foi possível observar a presença dos complexos. As morfologias mostradas pelo MEV são similares, uma fina camada densa suportada por uma camada porosa. A subcamada tem poros do tipo "dedo". Essa estrutura é característica de membranas que são formadas rapidamente após a imersão no banho de coagulação. Isso ocorre devido a grande miscibilidade entre o solvente e o não solvente, o que causa a rápida troca de massa entre eles e a precipitação do polímero (GUILLEN et al., 2011).

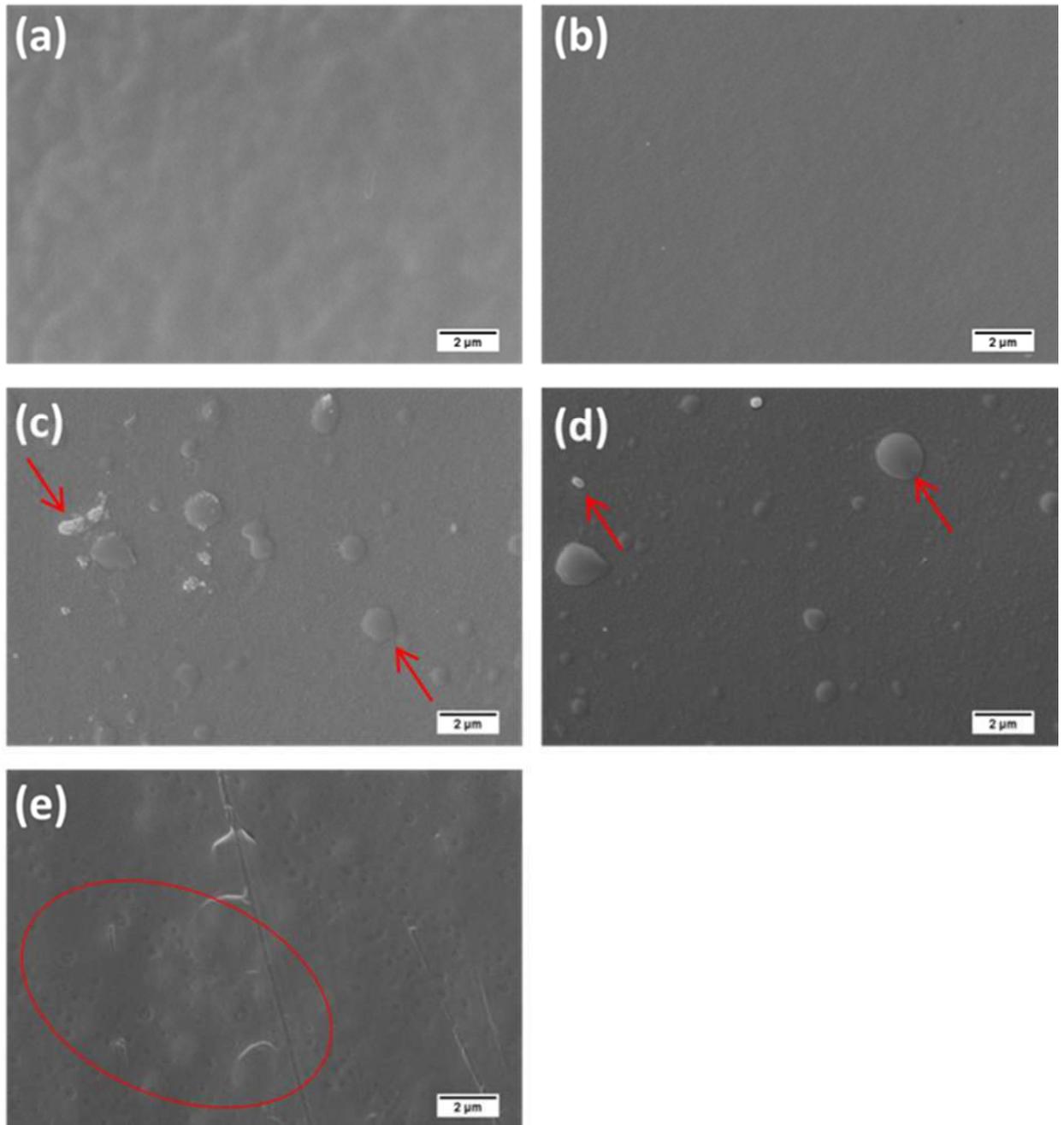


FIGURA 4.13 – Micrografias obtidas por MEV da superfície das membranas PES (a), Blenda (b), POS (c), SIM (d) e SITU (e). As setas e o círculo em vermelho indicam exemplos de imperfeições na superfície que podem ter sido causadas pela presença de PECs.

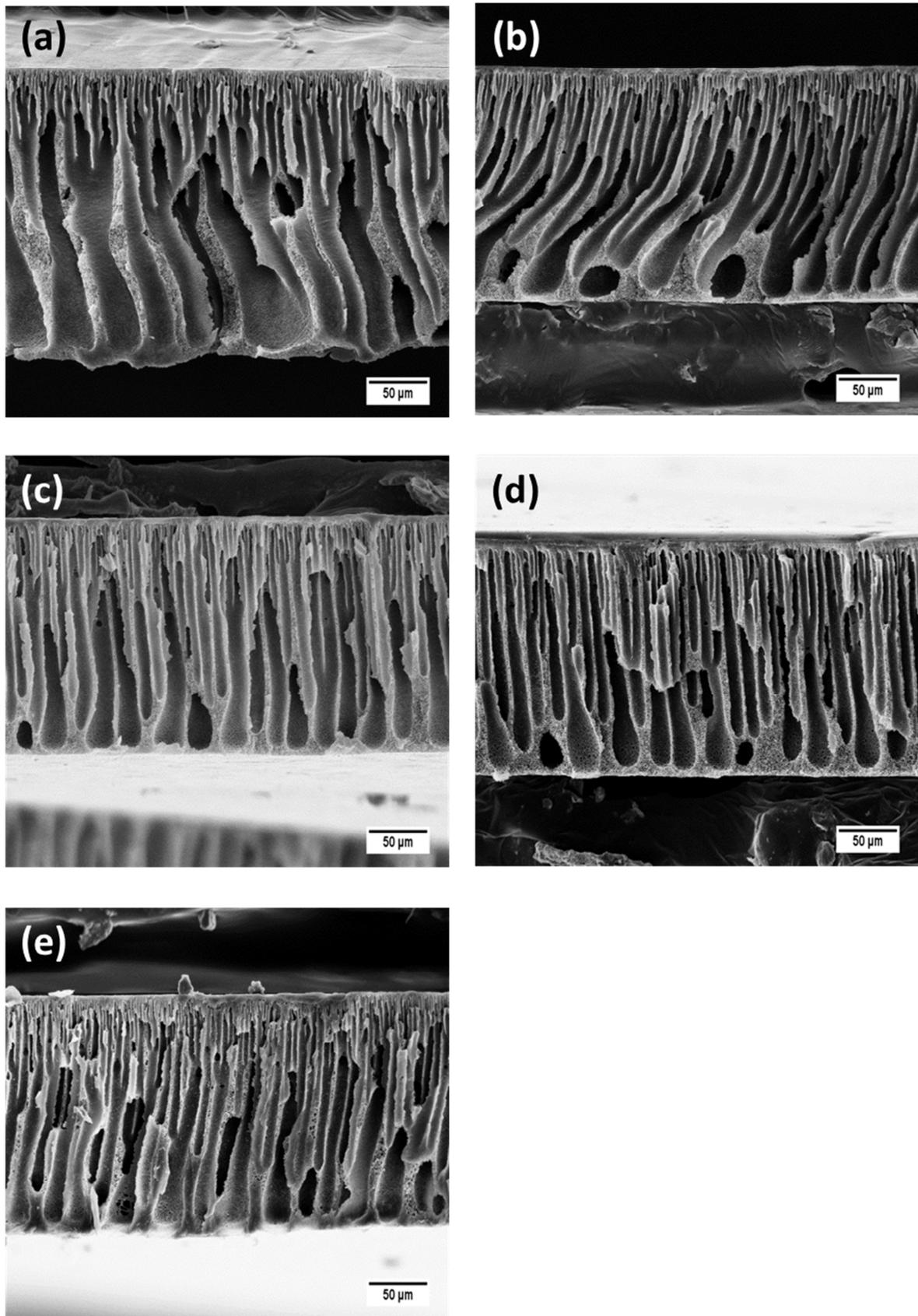


FIGURA 4.14 – Micrografia Eletrônica de Varredura da transversal das membranas PES (a), Blenda (b), POS (c), SIM (d) e SITU (e).

Embora não tenham sido observadas mudanças significativas nas micrografias transversais das membranas, a espessura da camada densa variou (TABELA 4.3). A comparação de valores foi obtida usando as imagens de MEV e o programa *ImageJ*. As membranas apresentaram uma baixa espessura de camada densa, sendo a maior a da membrana POS, com $3,1 \pm 0,5 \mu\text{m}$ e a menor a da PES, com $0,4 \pm 0,1 \mu\text{m}$. A FIGURA 4.15 mostra a visível diferença entre a membrana PES e POS em uma mesma ampliação. As demais membranas variaram seus valores de 0,7 a 1,1 μm de camada densa. Como mencionado na Seção 3.3.4, a presença de uma fina camada densa se deve a rápida formação da membrana devido ao solvente e não solvente escolhidos. Porém, como eles foram os mesmos para todas as membranas, acredita-se que a diferença de valores também seja devido aos métodos de preparação. O aumento da camada densa nas membranas que possuem polieletrólitos pode ser devido a um aumento na viscosidade da solução. Como a porcentagem de sólidos foi fixada em 20%, a substituição de PES ($M_w = 15.000 \text{ g mol}^{-1}$) pelos polieletrólitos ($M_w = 24.000$ e $60.000 \text{ g mol}^{-1}$) pode ter causado um leve aumento na viscosidade da solução, o que diminui a velocidade de troca de massa entre o solvente e não solvente, resultando em uma camada densa mais espessa (HENDRIX et al., 2012). No caso da membrana POS, além da mudança de viscosidade, o aumento também pode ter sido causado pela conformação adotada pelas cadeias de PET-S ao adsorver na superfície da membrana blenda, já que uma conformação mais espiralada gera camadas mais densas (ZHAO, 2016).

TABELA 4.3 – Espessura da camada densa das membranas.

Espessura da camada densa (μm)			
PES	0,4	\pm	0,1
BLENDA	1,1	\pm	0,1
POS	3,1	\pm	0,5
SIM	1,0	\pm	0,1
SITU	0,7	\pm	0,1

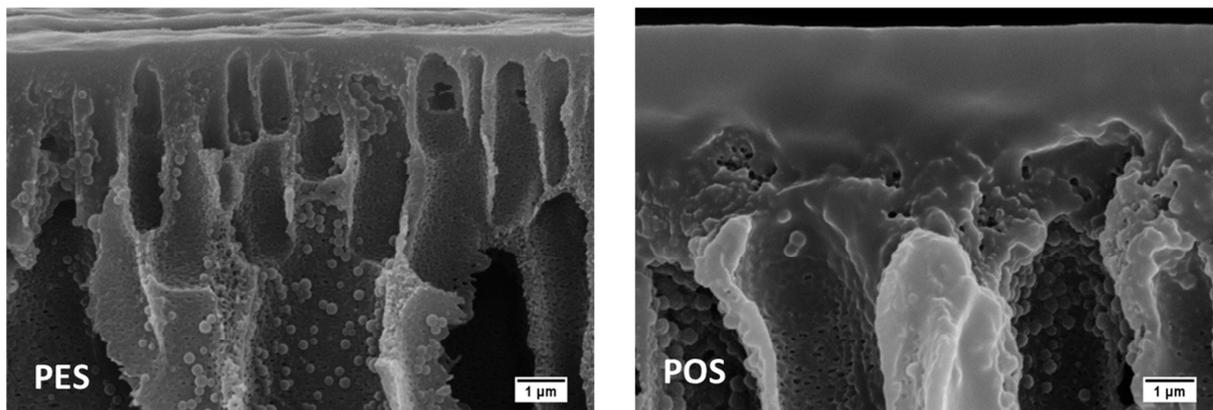


FIGURA 4.15 – Micrografia da membrana com menor (PES) e maior (POS) porcentagem de camada densa.

4.3.5 – Espectroscopia na região do Infravermelho

O espectro de infravermelho do PET-S é apresentado na FIGURA 4.16. As principais bandas foram identificadas de acordo com a literatura e são apresentadas na TABELA 4.4, juntamente com as bandas de PDApipPF₆. O espectro do PET-S mostra um grupo carbonila em conjugação com um anel aromático em 1719 cm⁻¹. A banda em 1506 cm⁻¹ corresponde a C=C de aromáticos. A banda em 1272 cm⁻¹ é característica de estiramento assimétrico C-C-O envolvendo o carbono do grupo aromático. Um estiramento O-C-C assimétrico é visto em 1104 cm⁻¹. A banda em 1046 cm⁻¹ corresponde às vibrações simétricas do grupo SO₃⁻. A banda em 730 cm⁻¹, por sua vez, ocorre devido ao estiramento da ligação C-H de aromático (VIJAYAKUMAR P.R., 2012; YANG M.J; MAYS, J.W., 2002).

No espectro do PDApipPF₆ (FIGURA 4.17), a banda em 2951 cm⁻¹ indica a deformação assimétrica de CH₂. A deformação angular de CH₂ aparece na banda 1454 cm⁻¹ e bandas características de deformação axial de CN em 829 e 555 cm⁻¹ (HOWLETT et al., 2006; MOZHZHUKHINA et al., 2017).

O PEC apresentou bandas em comum com os dois polieletrólitos, o que é um indicativo da complexação dos polieletrólitos. O espectro do PEC é mostrado na FIGURA 4.18, os pontilhados azuis apresentam as bandas que o PEC tem em comum com o PET-S, são elas: C=O de éster em 1722 cm⁻¹, estiramento assimétrico de C-C-O em 1276 e 1105 cm⁻¹ e vibrações simétricas de SO₃⁻ em 1036

cm^{-1} . Os pontilhados vermelhos marcam os grupos C-N (820 cm^{-1} e 552 cm^{-1}), que também aparecem no espectro do PDApipPF₆.

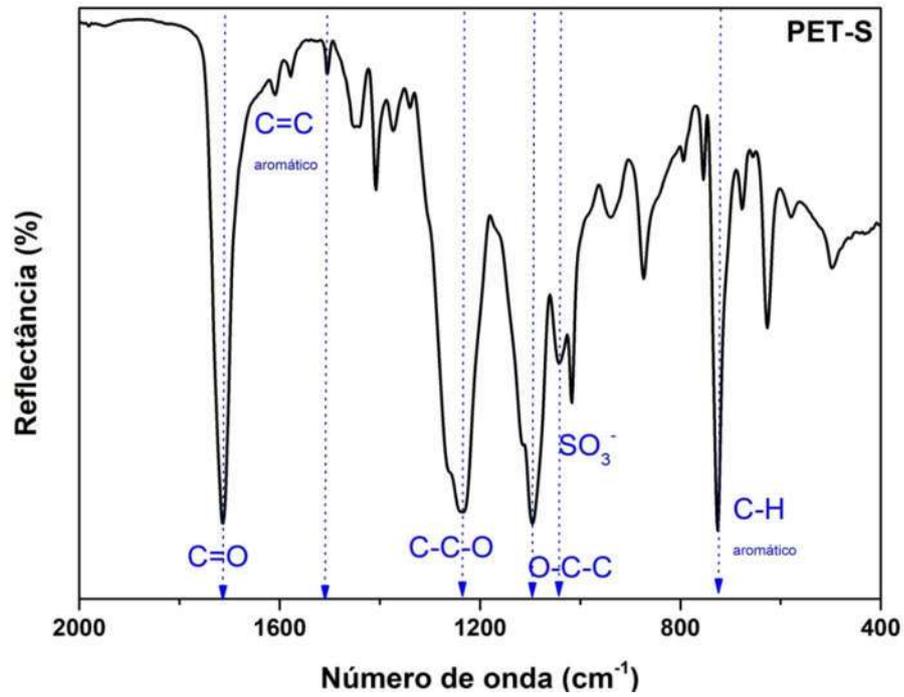


FIGURA 4.16 – Espectroscopia na região do infravermelho do PET-S.

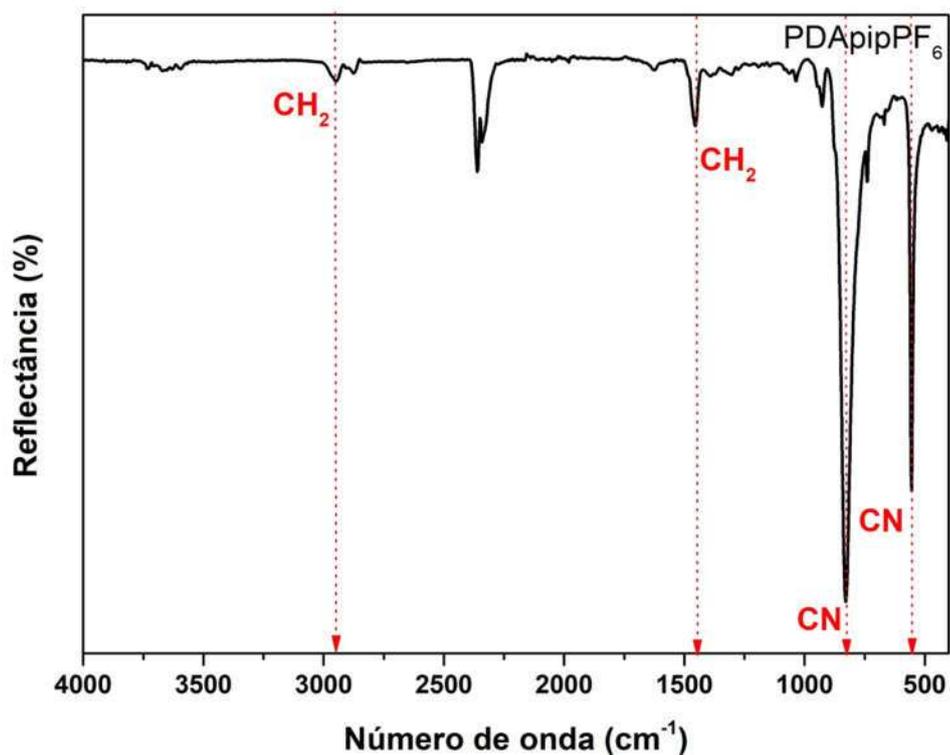


FIGURA 4.17 – Espectroscopia na região do infravermelho do PDApipPF₆.

TABELA 4.4 – Principais bandas de absorção do PET-S e do PDApipPF₆.

PET-S		PDApipPF ₆	
Bandas (cm ⁻¹)	Grupos	Bandas (cm ⁻¹)	Grupos
1719	vC=O de ester	2951	vCH ₂
1506	vC=C de aromático	1454	δCH ₂
1272	vC-C-O	829	vCN
1104	vO-C-C	555	vCN
1046	vSO ₃ ⁻		
730	vCH aromático		

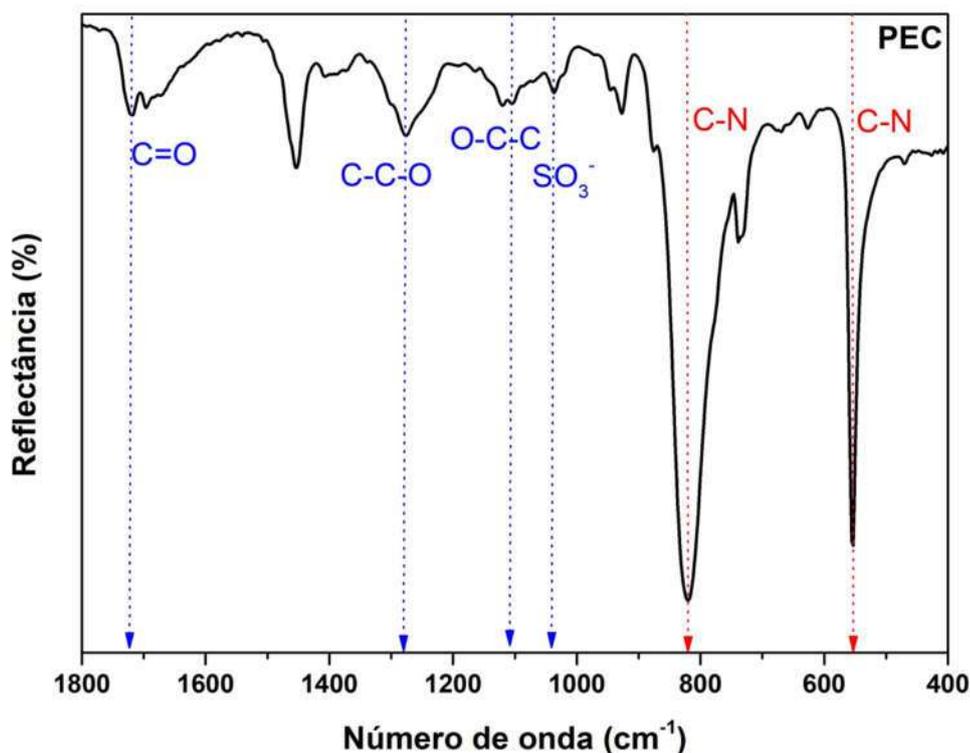


FIGURA 4.18 – Espectroscopia na região do infravermelho do PEC. As linhas pontilhadas destacam os grupos comuns com os polieletrólitos, azul para o PET-S e vermelho para o PDApipPF₆.

Os espectros de infravermelho das membranas PES, Blenda e membranas PECs são apresentados na FIGURA 4.19. Todas as membranas apresentaram bandas características da matriz polimérica PES e do PVP, de forma similar as espectroscopias das membranas 3PVP e 7PVP (ver Seção 3.3.2). Não foi possível distinguir nenhuma banda referente ao PDApipPF₆ nas membranas Blenda e PEC. Porém, houve a comprovação da presença do poliânion nas membranas com PEC graças a presença de bandas características do PET-S, como C=O de éster ($\sim 1722\text{ cm}^{-1}$) em todas as membranas e SO₃⁻ ($\sim 1043\text{ cm}^{-1}$) nas amostras POS e SIM. O não aparecimento de bandas relativas ao PDApipPF₆ não significa que ele não esteja presente nas membranas, pode ser que o sinal tenha sido tão pequeno que não foi possível distingui-lo entre os sinais do PES. A presença do PET-S na membrana ocorre devido a sua complexação com o PDApipPF₆, portanto é possível inferir que o PDApipPF₆ também está presente nas membranas PEC. Essa hipótese é confirmada na próxima Seção (4.3.6).

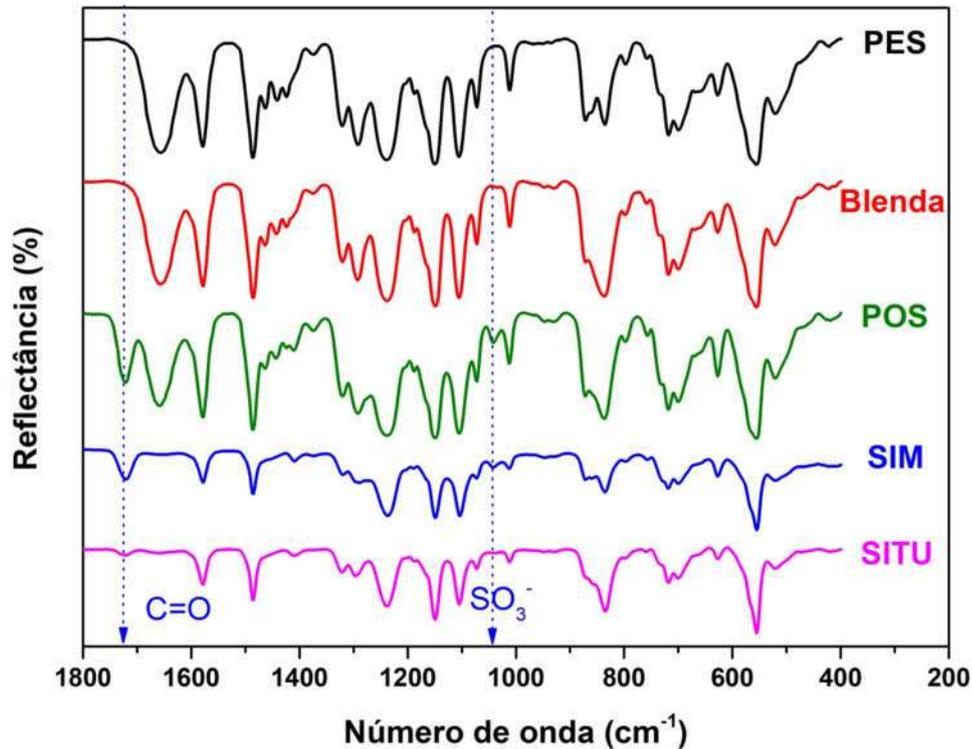


FIGURA 4.19 – Espectros na região do infravermelho da membrana PES, Blenda e membranas PEC. O tracejado azul mostra os grupos comuns ao PET-S.

4.3.6 – Microscopia de Força Atômica com Infravermelho Acoplado

A microscopia de força atômica com IR integrado também confirmou a presença do PET-S nas membranas PEC. Graças a reduzida espessura da camada densa das membranas e a capacidade de penetração do feixe de luz do infravermelho, os dados, provavelmente, refletem não apenas as características da superfície das membranas como de parte de seu interior. As membranas PES e Blenda apresentaram duas bandas no espectro de infravermelho, uma na região de 1575 cm^{-1} relativo ao estiramento de C=C do PES, a outra aparece em torno de 1675 cm^{-1} e provavelmente é relativa ao estiramento de C=O de éster do PVP residual. As membranas PEC apresentaram essas duas bandas e mais uma na região de 1720 cm^{-1} , que corresponde a C=O de éster do PET-S (AHMED et al., 2011; FARIA et al., 2017; VIJAYAKUMAR P.R., 2012). As medidas de infravermelho

foram feitas em pelo menos seis regiões diferentes das membranas, como pode ser visto na FIGURA 4.20.

Além do espectro de infravermelho, a FIGURA 4.20 também mostra um mapa da intensidade da absorção em 1720 cm^{-1} , que é relativo à banda de C=O de éster do PET-S. A escala mostra que quanto mais verde claro, maior a intensidade da banda e, portanto, maior quantidade do poliânion e quanto mais escuro o vermelho, menor a concentração. Assim, a membrana PES e Blenda apresentaram imagens mais avermelhadas, já que não apresentam esse grupo, enquanto nas membranas POS E SIM é possível observar pontos ou regiões verdes claras, evidenciando a presença do PET-S. A membrana SITU apresentou uma imagem quase toda verde clara uma maior concentração do poliânion. O resultado é consistente como o método de preparo, já que os PELs dessa membrana foram os que ficaram em contato por mais tempo e formaram agregados de PEC dispersos em solução, o que pode ter possibilitado a origem de membranas com uma boa dispersão de PECs e com maior quantidade de PET-S.

Para confirmar esse resultado, foi calculada a razão entre as áreas do PES e do PET-S dos espectros de infravermelho, já que esses valores estão relacionados a quantidade desses polímeros nas membranas. Para fazer o cálculo foi feita a deconvolução das bandas utilizando o programa *Origin*. Os valores obtidos são mostrados na FIGURA 4.21 e também indicam uma maior quantidade de PET-S nas membranas SITU, pois quanto menor o valor obtido menor a diferença entre a concentração de PES e PET-S.

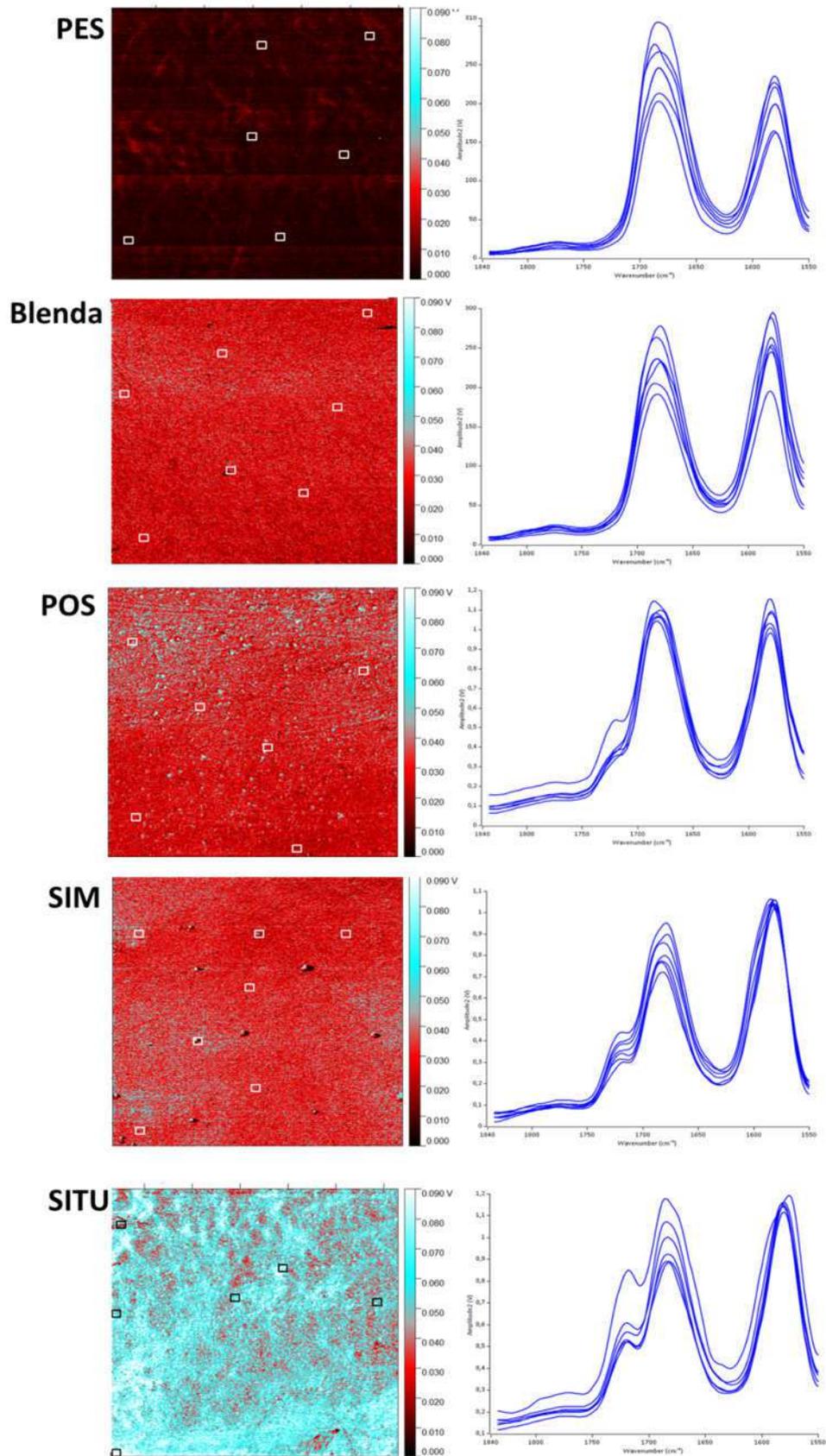


FIGURA 4.20 – Mapas da absorção do AFM-IR em 1720 cm^{-1} das membranas e os seus respectivos espectros de infravermelho. Os quadrados nas imagens correspondem aos locais que foram feitas as medidas do infravermelho.

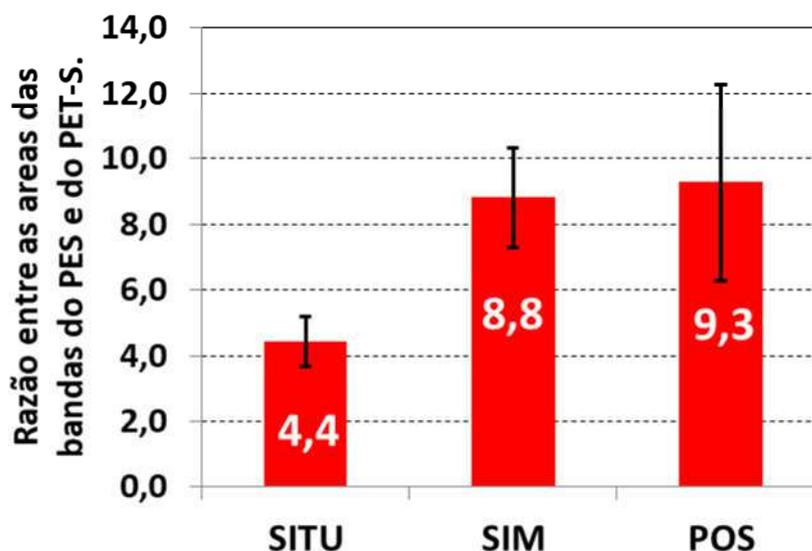


FIGURA 4.21 – Razão entre a área das bandas do PES (1575 cm^{-1}) e do PET-S (1720 cm^{-1}) do espectro de infravermelho obtido por AFM.

4.3.7 – Potencial Zeta

O foco do potencial zeta é a análise da carga de superfície. O gráfico de potencial zeta por pH para a solução aquosa de 1% de PET-S é mostrado na FIGURA 4.22. A solução de poliânion apresentou valores negativos em todos os pHs, variando, em média, de -30 a -47. O valor negativo se deve a presença do grupo $-\text{SO}_3^- \text{Na}^+$ na cadeia polimérica, esse grupo se dissocia em água e permanece carregado negativamente. A solução usada para o preparo das membranas POS e SIM tinha o pH 3,4 e, portanto, um potencial zeta de -47 ± 3 . Além da carga, o PZ também pode indicar a estabilidade da suspensão, quanto maior o potencial zeta mais provável a estabilidade, isso porque, a repulsão entre as partículas carregadas supera as forças de van der Waals, as quais promovem agregação. CARNEIRO-DA-CUNHA et al. (2011) afirmam que são estáveis soluções com valor em módulo acima de 30 mV. Como na média os valores de PZ da solução de PET-S foram todos maiores que 30 mV, pode-se afirmar que a solução de PET-S é estável em uma ampla faixa de pH.

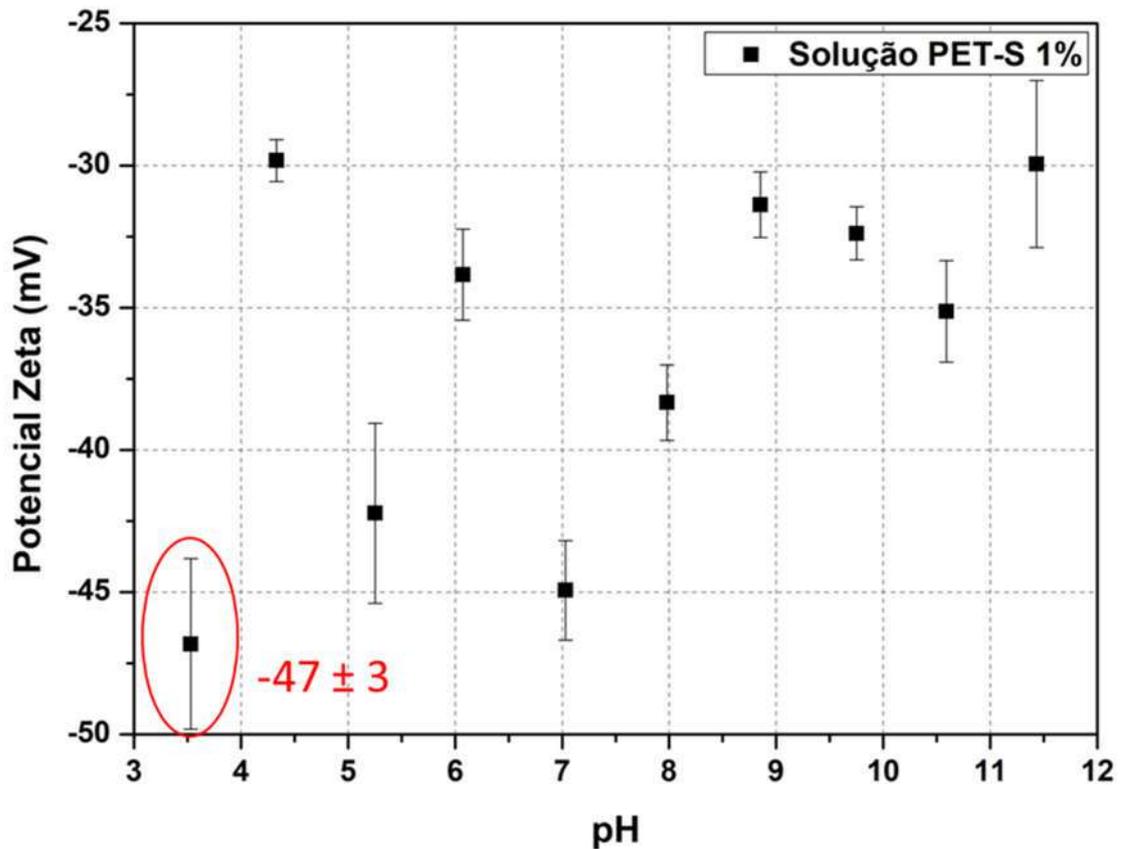


FIGURA 4.22 – Potencial Zeta da solução de 1% de PET-S em água destilada. O círculo vermelho destaca o potencial zeta em pH 3,5, pH da solução utilizada para a preparação das membranas POS e SIM.

As curvas de potencial zeta por pH das membranas são apresentadas na FIGURA 4.23. A membrana PES foi a que apresentou o menor potencial zeta ao longo da faixa de pH medida. Em pH 2 ela apresentou um potencial zeta de + 0,84 mV e tem seu ponto isoelétrico (PZ = 0 mV) por volta do pH 3,5. A partir daí, o potencial zeta se torna negativo e apenas aumenta o módulo com o aumento do pH. Isso acontece porque materiais sem grupo iônicos se comportam hidrofobicamente, assim, moléculas de água são afetadas pela presença dessa superfície e são substituídas por seus íons (hidróxido, OH^- e hidrônio H_3O^+), o que causa a formação de cargas na superfície. Duas teorias explicam o surgimento dessa carga virtual. A primeira sugere que íons hidróxido se comportam mais hidrofobicamente que os hidrônios ou a água e substituem de forma preferencial as moléculas de água em superfícies hidrofóbicas. O outro modelo explica o comportamento de carga como um efeito de polarização da superfície nas moléculas de água, que então se comporta de forma mais ácida. Para ambos os modelos o sinal e valor do potencial

zeta depende do pH. Em pHs altos há um aumento da concentração e íons OH^- , o que leva a uma carga de superfície negativa. Em pHs baixos a concentração de H_3O^+ se torna dominante e a superfície se torna positivamente carregada. Ou, vindo por outro modo, quando a superfície hidrofóbica assume a polarização das moléculas de água, a acidez da água interfacial aumenta comparada com o meio do líquido. Em um pH baixo a dissociação da água interfacial ácida é suprimida (CODAY et al., 2015; LUXBACHER, 2014; POLI et al., 2020; ZANGI e ENGBERTS, 2005)

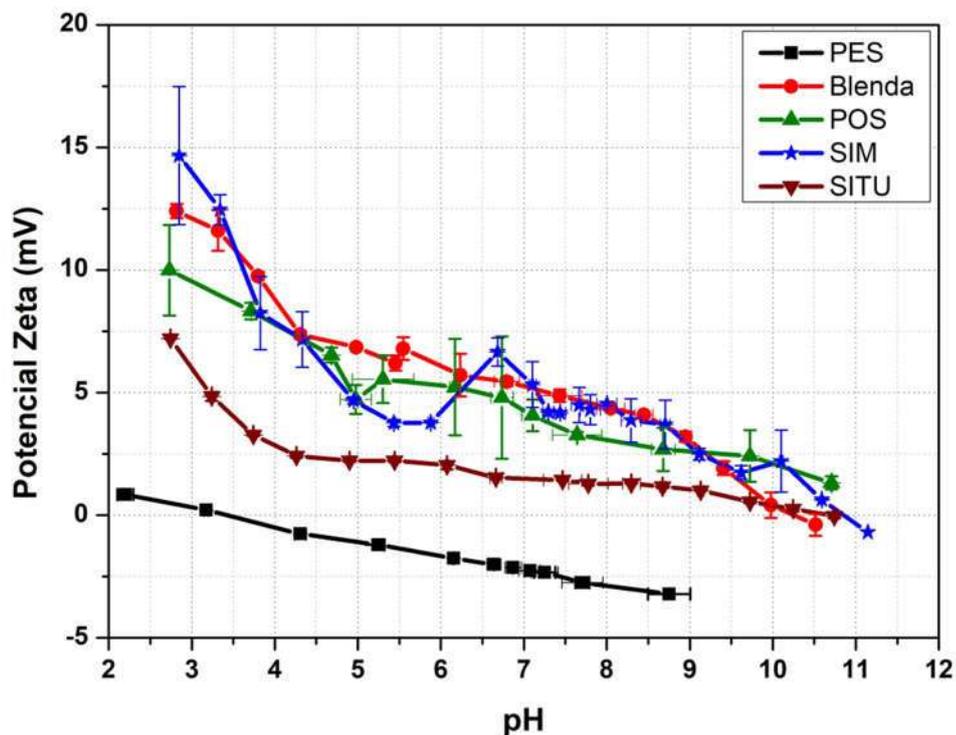


FIGURA 4.23 – Curvas de potencial zeta em função do pH das membranas PES, Blenda e membranas com PECs.

Quando a membrana apresenta grupos aniônicos ou catiônicos em sua estrutura são eles os responsáveis pela carga de superfície. Assim, o PZ depende da concentração do grupo carregado na superfície e do pH da solução. Uma densidade de carga alta pode suprimir a dissociação ou protonação dos grupos devido à repulsão eletrostática entre vizinhos. Já o aumento de pH aumenta a dissociação de grupos ácidos e suprime a protonação de grupos básicos (LUXBACHER, 2014). Assim, a presença dos grupos N,N dialilpiperidínio na membrana Blenda fez com que ela apresentasse valores positivos de PZ, do pH 2,8

ao pH 10, quando apresenta seu ponto isoelétrico. Assim, embora não tenha sido possível comprovar a presença do polycation utilizando a espectroscopia de infravermelho, o potencial zeta comprova que ela está presente tanto na membrana Blenda como nas membranas que contém o PEC, já que elas também apresentaram PZs positivos.

Esperava-se uma diminuição do potencial zeta nas membranas PEC devido à neutralização dos grupos positivos pelo grupo sulfona do PET-S. Isso foi observado na membrana SITU, que apresentou o valor menos positivo. Esse comportamento se deu, provavelmente, porque a metodologia de obtenção possibilitou que as cadeias dos polieletrólitos tivessem mais tempo para se arranjar e mais grupos sulfonados foram capazes de neutralizar os grupos catiônicos do PDApipPF₆. Esse resultado é concordante com os obtidos pelos mapas de absorção do AFM-IR (Seção 4.3.6), já que eles indicaram que essa foi a membrana com maior concentração de PET-S. É interessante reparar também que depois da membrana PES, essa foi a que apresentou os menores desvios, o que mostra a boa homogeneidade da amostra.

Comparado aos valores de potencial zeta da membrana Blenda, as membranas POS e SIM não apresentaram grandes variações. A maior diferença dos PZs acontece no pH 2,7 e vai ficando menor conforme o pH aumenta. Para alguns pHs, devido ao desvio, não se pode afirmar que houve nenhuma mudança. Isso pode ter acontecido porque além da concentração de PET-S ser três vezes menor que a de PDApipPF₆ e apresentar pelo menos sete vezes menos grupos iônicos, os polieletrólitos só foram deixados em contato por uma hora, o que pode ter gerado uma mudança de carga pequena na superfície das membranas.

4.3.8 – Ângulo de contato com a água

A hidroflicidade da superfície de uma membrana pode ser medida pelo ângulo de contato do material com a água. Materiais com $\theta > 90^\circ$ são considerados hidrofóbicos, enquanto membranas mais hidroflicas tem valores de θ mais próximos de 0° . Em $\theta = 90^\circ$ tem-se o limite entre hidrofobiidade e hidroflicidade (MORANDI, 2011). Os ângulos de contato obtidos para as membranas são apresentados na FIGURA 4.24.

A presença do PDApipPF₆ aumentou a hidrofobicidade da superfície, pois houve um aumento no valor de θ comparado a membrana PES. As membranas

com PEC, porém, tiveram uma diminuição do ângulo de contato e são mais hidrofílicas que as membranas PES e Blenda. Esse resultado é esperado devido à tendência de partículas hidrofílicas, como é o complexos de polieletrólitos, migrarem para a superfície das membranas SIM e SITU (ZHU et al., 2018). No caso da POS, a maior afinidade pela água se deve, provavelmente, pela adsorção do poliânion na superfície da membrana.

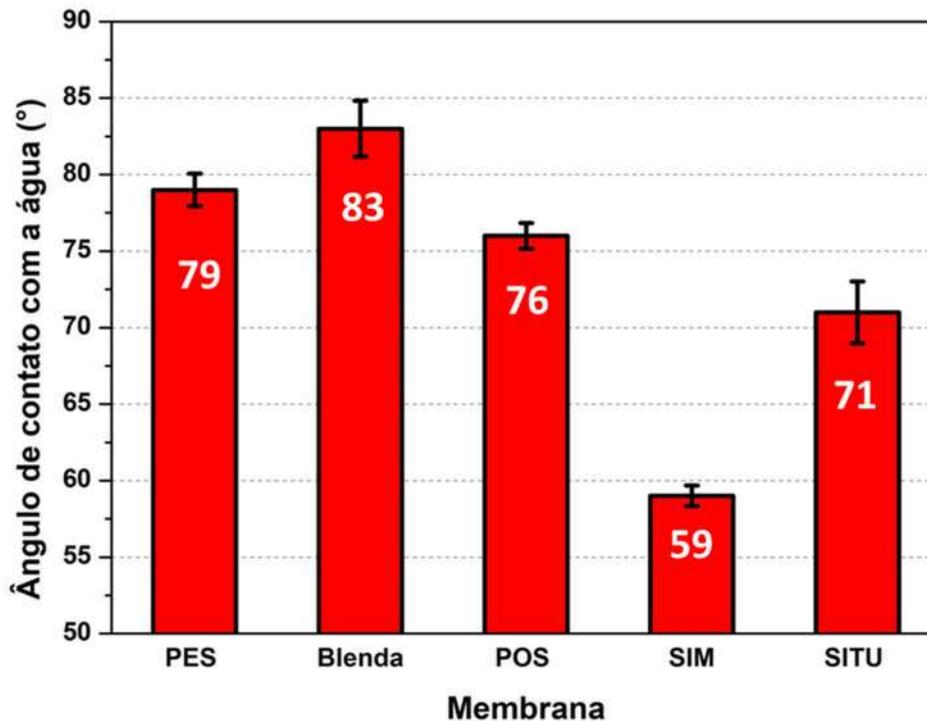


FIGURA 4.24 – Gráfico de barras comparando os valores do ângulo de contato das membranas, dentro das barras estão destacados os valores médios obtidos.

4.3.9 – Porosidade

A porcentagem de porosidade das membranas são mostrados na FIGURA 4.25, as membranas apresentaram valores parecidos, variando de 81 a 85 %. Considerando a barra de erro, podemos afirmar que não houve mudança significativa entre as membranas, o que significa que a presença do PDA_{pip}PF₆ e dos PECs não alterou de forma significativa a porosidade das membranas.

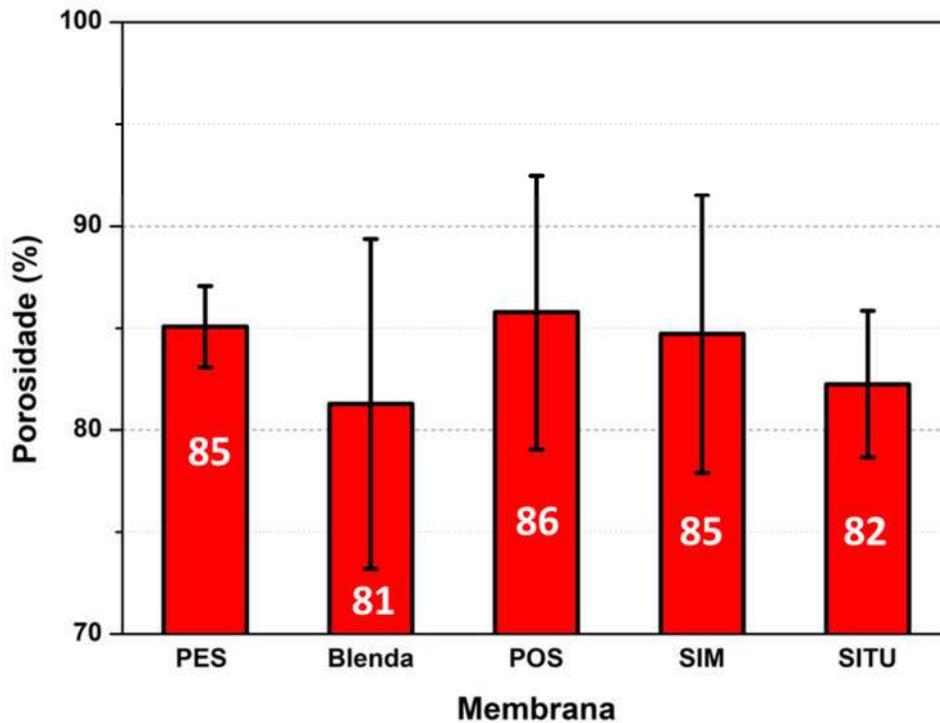


FIGURA 4.25 – Porcentagem de porosidade das membranas com o valor médio obtido destacado.

4.3.1 Calorimetria Diferencial Exploratória

A calorimetria é uma técnica para determinar a quantidade de calor que é absorvido ou liberado por uma substância conforme ela passa por uma mudança física ou química. Tais alterações mudam a energia interna da substância. Em pressão constante a energia interna é chamada de entalpia. Processos que aumentam a entalpia como evaporação, fusão ou transição vítrea (T_g) são endotérmicos, enquanto os que a diminuem como a cristalização e decomposição são exotérmicos.

A transição vítrea de polímeros marca a mudança de um estado vítreo ou elástico para um borrachoso ou estado de entropia - elástica. A mobilidade dos segmentos da cadeia é maior acima da transição vítrea, já que acima dela ocorre a diminuição das forças físicas responsáveis pela ligação dos polímeros. O valor de T_g depende da estrutura química, da ramificação, da articulação e da morfologia do polímero (EHRENSTEIN et al., 2012).

Como a morfologia é influenciada pelas condições empregadas na obtenção das membranas, o DSC foi usado para observar como a presença de PECs ou seu modo de obtenção influenciavam os eventos térmicos. Os termogramas das membranas e dos materiais usados para a preparação das membranas são apresentados na FIGURA 4.26. Todos os eventos observados foram endotérmicos e estão relacionados as Tgs dos polímeros. Assim, o PDApipPF₆ (FIGURA 4.26 (i)) apresentou uma Tg de 227 °C, um valor 17°C maior que o observado por STRASSER et al. (2017). Repetições da análise para polications obtidos em dias diferentes foram concordantes com o valor de 227 °C. Obteve-se mesmo valor de Tg para a polietersulfona (FIGURA 4.26 (f)), que é a matriz polimérica das membranas. Assim, esse evento foi observado em todas elas com valores variando de 224 a 229 °C. Embora os espectros de Infravermelho e a análise termogravimétrica mostrem que há resíduos de PVP nas membranas, sua Tg não foi observada em nenhuma membrana. Também não foi observada a Tg do PET-S nas membranas PEC. As membranas com PEC apresentaram um valor de Tg ligeiramente menor que as membranas PES e Blenda, mas a diferença nos ciclos de corrida e a variação de Tg para a polietersulfona variando de 225 a 230°C na literatura (MORANDI, 2011; NADERI et al., 2018; NETO e PARDINI, 2016) não permitem a afirmação que os PECs diminuem o valor da Tg do PES.

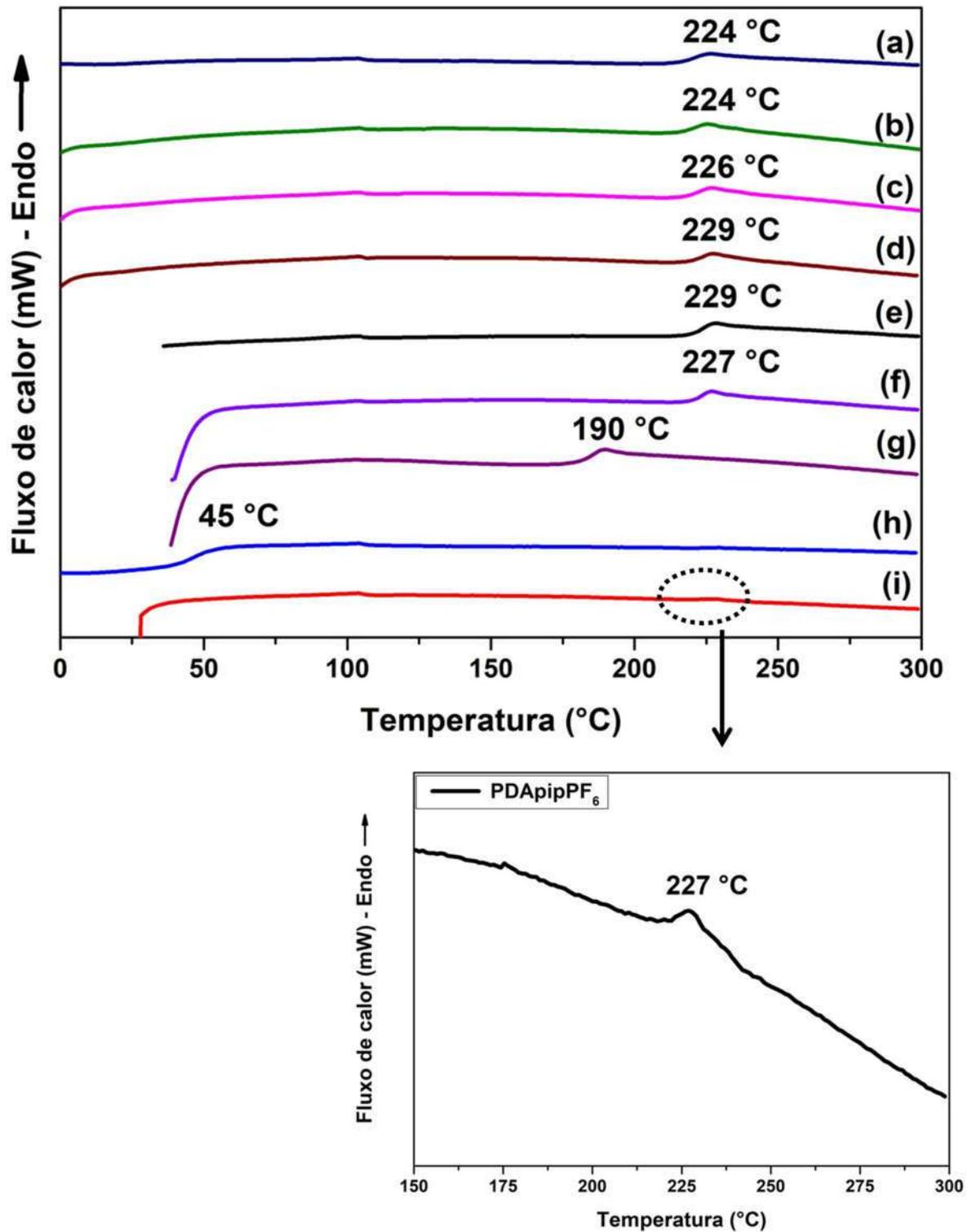


FIGURA 4.26 – Termogramas das membranas (a) SITU, (b) SIM, (c) POS, (d) Blenda, (e) PES e dos sólidos (f) polietersulfona, (g) PVP, (h) PET-S e (i) PDApipPF₆. Também é apresentado um recorte do termograma do PDApipPF₆ para destacar o valor de sua Tg.

4.3.2 – Análise termogravimétrica

As análises termogravimétricas mostram as alterações nas massas de substâncias pelo aquecimento. Ela permite estabelecer em que faixa de temperatura a amostra começa a se decompor, acompanhar reações de desidratação, oxidação e combustão (CANEVAROLO, 2004).

A temperatura em que o processo de degradação é irreversível é conhecida pela temperatura *onset*, enquanto a primeira derivada da curva de TGA (DTG) mostra a temperatura que ocorre a maior taxa de degradação. As variações da temperatura ambiente até 100 ou 150°C são relacionadas às interações polímero-água e com a capacidade de retenção de água pelo material (LIMA, 2006). A comparação desses valores, assim como da temperatura *onset*, DTG e a porcentagem de massa residual da polietersulfona, PVP, PELs e das membranas estão resumidas na TABELA 4.5.

As curvas de TGA e DTG da polietersulfona e PVP usados na preparação das membranas são apresentadas na FIGURA 4.27. O PES (FIGURA 4.27 (a)) na sua forma de pó apresentou apenas uma região de maior perda de massa, que foi devido a sua degradação, a porcentagem de massa residual foi de 38,98 %. A temperatura *onset* foi por volta de 522°C e a maior taxa de degradação ocorreu em 557,5 °C. A curva de TGA mostra que o polímero possui uma alta estabilidade térmica e baixa retenção de água, como já mostrado em outros trabalhos (FARNAM et al., 2016; HAN et al., 2010; LI et al., 2003). A curva de TGA e DTG do PVP (FIGURA 4.27 (b)) foi semelhante à encontrada em outros trabalhos (MISHRA et al., 2019; NATHANAEL et al., 2015; OSUNTOKUN e AJIBADE, 2016) e possui duas regiões com maior perda de massa. A primeira, de 7,15%, inicia-se a temperatura ambiente e vai até 100°C, essa variação de massa se dá pela evaporação de moléculas de água adsorvidas ao polímero (NATHANAEL et al., 2015). A segunda variação ocorre devido à degradação do polímero e foi irreversível a partir de 399,3°C. A maior taxa de degradação ocorreu em 427°C e a massa residual foi de 4,31%.

TABELA 4.5 – Quadro resumo dos valores mais importantes obtidos nos ensaios de TGA.

Amostra	% de massa de água adsorvida (100 °C)	Temperatura de degradação onset (°C)	% de massa residual (798 °C)	DTG (°C)
PES	0,41	521,7	38,98	557,5
PVP	7,15	399,3	4,31	427
PDAPipPF ₆	1,29	338,6	2,07	373,4 418,4
PET-S	0,63	371,5	16,60	420,6
Membrana PES	1,75	402,4 524,9	33,58	423,6 559,0
Membrana Blenda	1,66	355,7 408,9 547,7	25,55	366,9 430,3 565,2
Membrana POS	1,28	356,3 400,4 537,7	32,20	370,8 410,3 417,1 430,7 569,9
Membrana SIM	1,09	374,5 420,5 523,3	33,11	394,3 435,7 567,7
Membrana SITU	2,08	345 530,3 686,8	21,20	366,2 395,1 412,2 566,2 724

A membrana PES apresentou uma curva intermediária entre o pó do polietersulfona e o PVP (FIGURA 4.27 (c)). A adsorção de água (1,75 % de massa) foi maior que a da polietersulfona, mas bem menor que a do PVP. A massa residual ficou próxima a da polietersulfona, porém um pouco menor, de 33,58%. A curva também apresentou duas inclinações referentes à degradação da membrana. A primeira, em 402,4 °C mostra a degradação do PVP residual na membrana, a segunda em 524,9°C é resultante da degradação do PES.

A curva de TGA do PET-S (FIGURA 4.28 (a)) mostra que a degradação do PET-S, é irreversível a partir de aproximadamente 371 °C e tem sua maior taxa em 420,6 °C. A massa residual obtida foi de cerca de 17%. Já o polication (FIGURA 4.28 (b)) foi praticamente todo degradado, com uma massa residual de apenas 2,07%. Embora pela curva de TGA pareça que a degradação ocorre em uma única

etapa com temperatura *onset* de 338,6°C, a curva de DTG apresenta dois picos, um por volta de 373°C e o outro por volta de 418°C.

A membrana Blenda apresentou uma curva intermediária entre a da membrana PES e do PDApipPF₆, com quatro regiões distintas de variação de massa (FIGURA 4.28 (c)). A primeira deve-se a água adsorvida na membrana e as outras três a degradação da membrana. A adição do PDApipPF₆ gerou uma diminuição na estabilidade térmica, já que o processo se torna irreversível a 355,7 °C, ou seja nessa etapa começa a degradação do PDApipPF₆. A segunda degradação é referente ao PVP residual e acontece a uma temperatura um pouco maior que a desse componente puro, por volta de 409°C. A degradação do PES ocorre a uma temperatura quase 23°C maior que na membrana PES, com um valor de 547,7°C.

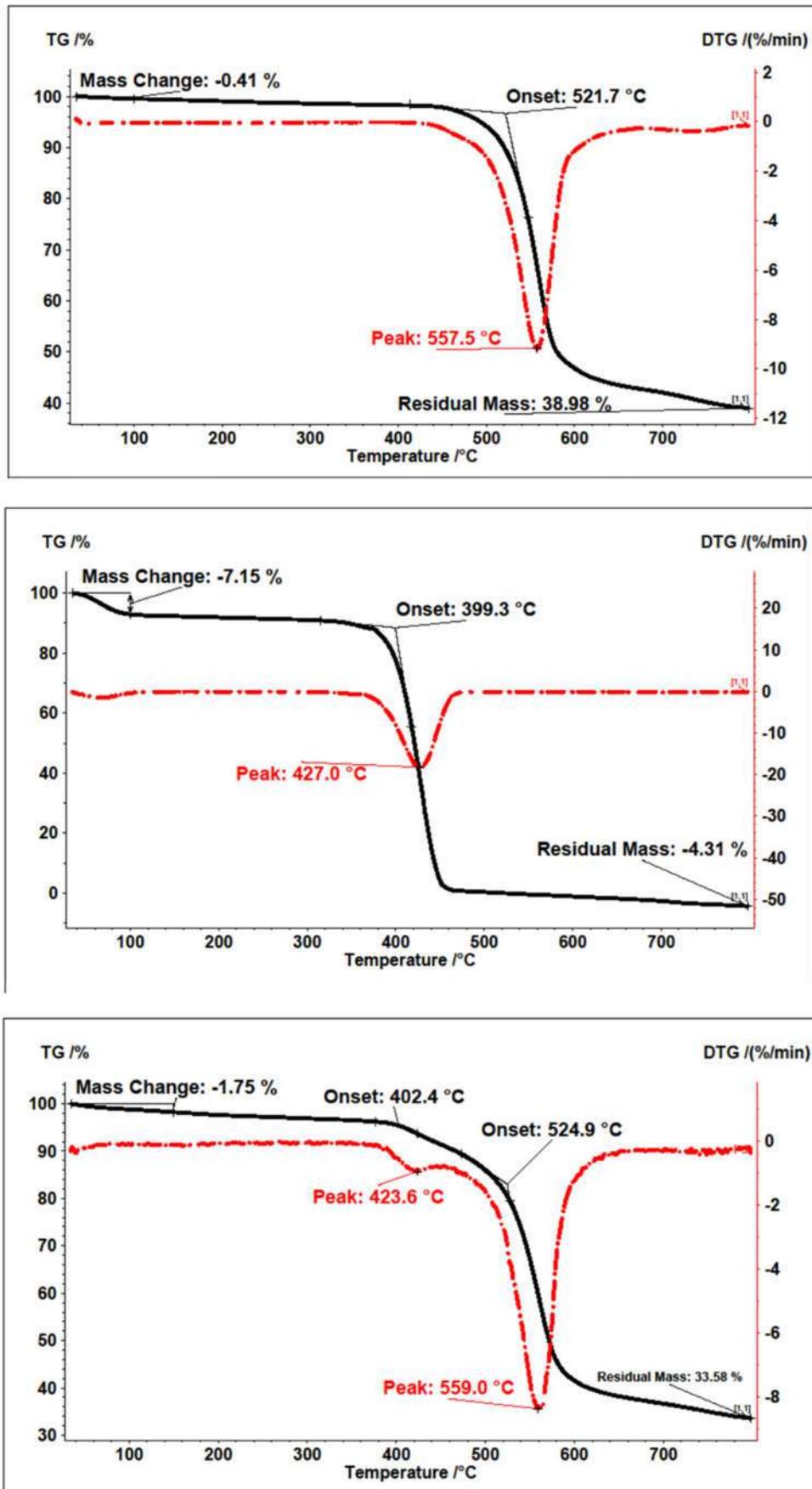


FIGURA 4.27 – Curva de TGA e DTG do PES (a), do PVP (b) e da membrana PES (c).

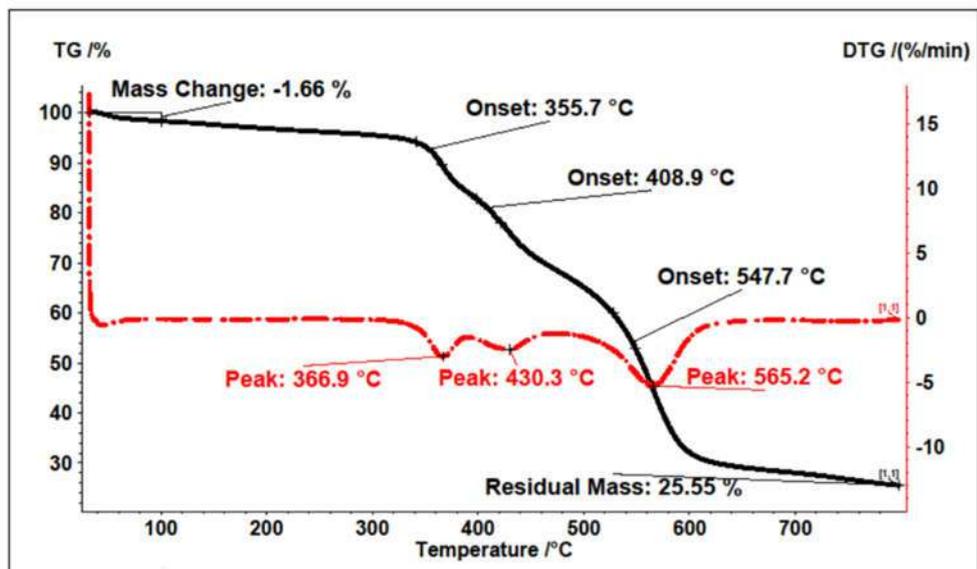
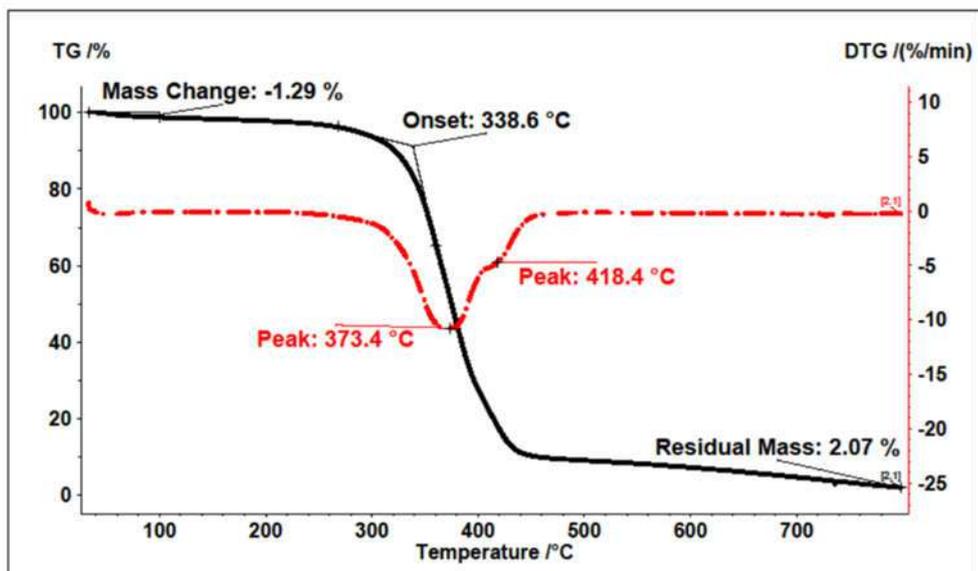
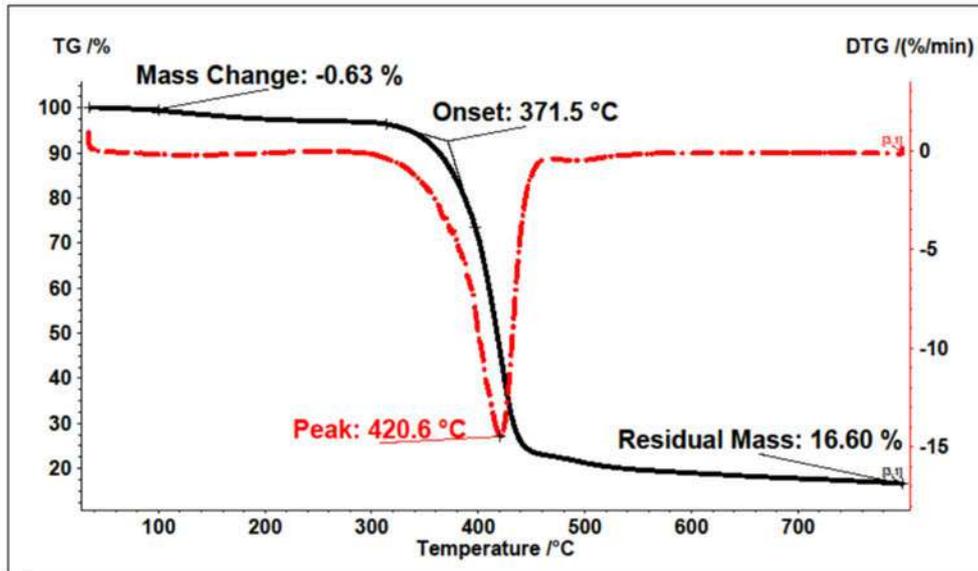


FIGURA 4.28 – Curva de TGA e DTG do PET-S (a), do PDApipPF₆ (b) e da membrana Blenda (c).

Por fim, as curvas de TGA e DTG das membranas PEC são apresentadas na FIGURA 4.29 e FIGURA 4.30, respectivamente. A membrana POS, que é a membrana Blenda depois de imersa em PET-S por uma hora, apresentou uma curva bem semelhante à da membrana Blenda (FIGURA 4.29 (a)), com pequenas diferenças nas temperaturas *onset* dos componentes e na massa residual (ver TABELA 4.5). A curva de DTG (FIGURA 4.30) também apresentou dois picos a mais, um em torno de 410°C e o outro em 417,1°C. O polication também apresenta um pico de DTG próximo ao último valor, portanto parece se tratar de um pico ligado a decomposição desse material. Quanto ao pico em 410 °C, ele poderia ser um pico de PET-S que foi deslocado para a esquerda graças a interação com o PDApipPF₆.

A membrana SIM apresentou a primeira temperatura *onset* maior que as outras membranas PEC, de 374,5 °C (FIGURA 4.29 (b)), temperatura próxima a da degradação do PET-S (371,5 °C). A DTG dessa inclinação foi de 394,3 °C (FIGURA 4.30), um valor intermediário entre o do PET-S (420,6 °C) e do PDApipPF₆ (373,4°C) e pode ser a temperatura onde há a maior taxa de degradação dos polieletrólitos complexados. Do lado desse pico de DTG, aparece outro no valor de 435,7°C que está relacionado à degradação do PVP ainda presente na membrana. A última variação de massa ocorre em 523,3°C devido a degradação das cadeias de PES, deixando uma massa residual de pouco mais de 33%.

A membrana SITU foi a que apresentou maior percentagem de água adsorvida (2,08%) e a menor massa residual (21,20%) (TABELA 4.5). Três grandes variações de massa são mostradas em sua curva de TGA (FIGURA 4.29 (c)): em 345°C ocorre a decomposição do PDApipPF₆, seguida pela decomposição da polietersulfona em 530,3°C e por último, em 686,8°C, ocorre a degradação dos agregados de PEC presentes na membrana. Sem contar o pico da evaporação de água, a DTG da curva (FIGURA 4.30) tem cinco picos e uma banda. A banda em 724°C está relacionada a maior taxa de degradação das partículas de PEC, enquanto a em 566,2°C diz respeito a maior taxa de degradação do PES. Sobram assim os três picos na região de 300 a 450°C. O primeiro, em 366,2°C deve estar ligado a degradação das cadeias livres de PDApipPF₆ ou das regiões do polication que não interagem com o poliânion, enquanto o pico em 395,1°C pode indicar a degradação de PECs que não estão agregados, já que esse valor também aparece na DTG da membrana SIM. O pico em 412,2°C foi o mesmo encontrado na membrana POS e podem estar ligados a degradação do PET-S.

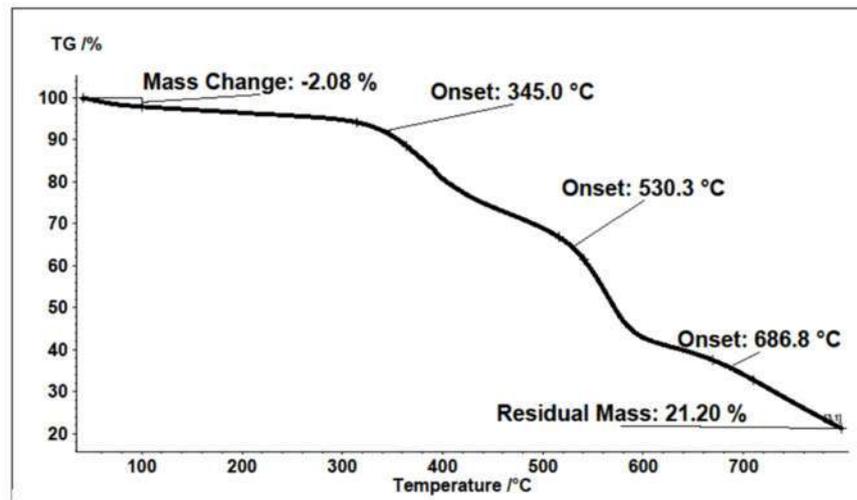
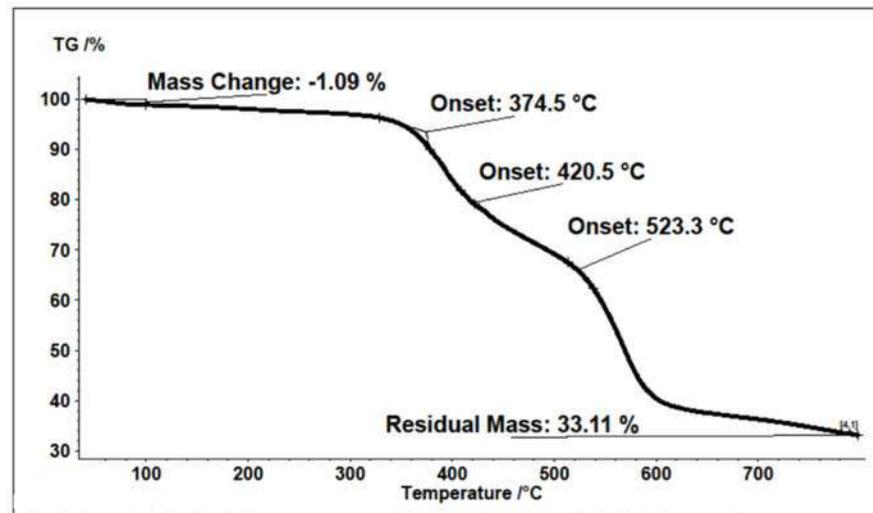
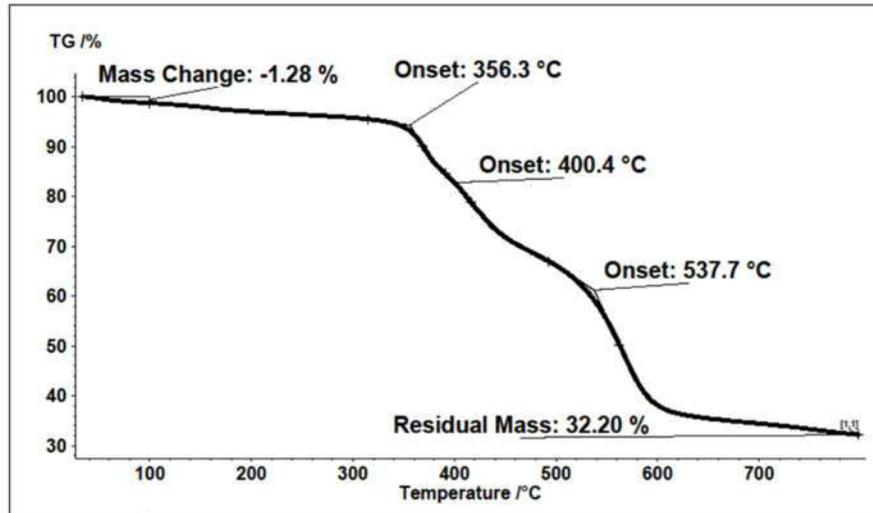


FIGURA 4.29 – Curvas de TGA da membrana POS (a), SIM (b) e SITU (c).

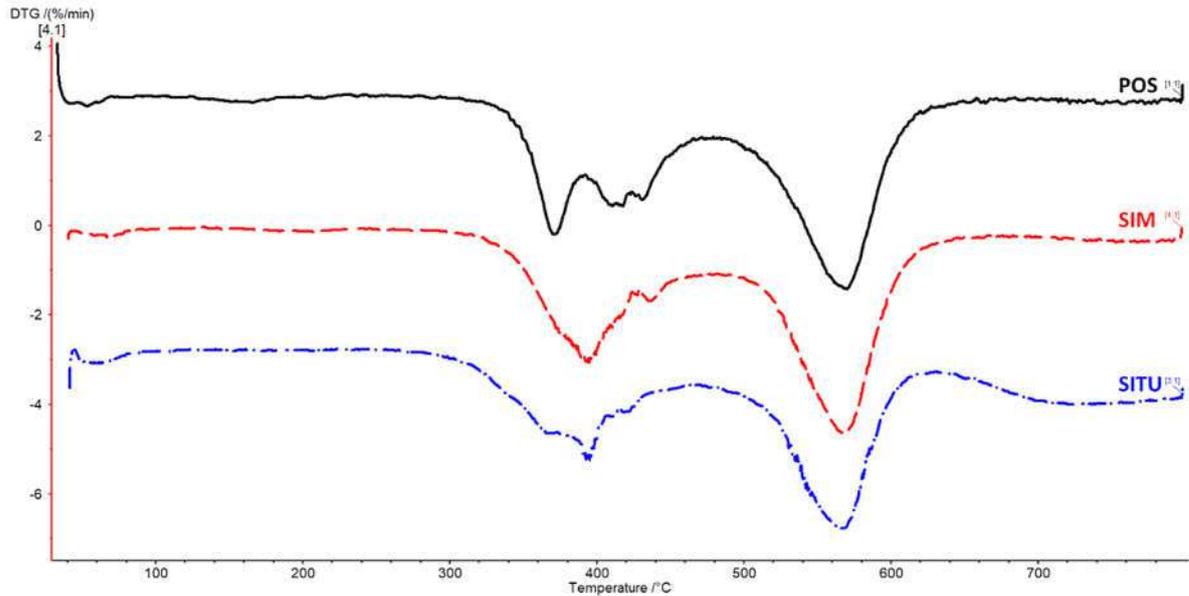


FIGURA 4.30 – Curvas de DTG e das membranas PEC.

4.3.3 – Permeabilidade ao de vapor de água

O transporte de pequenas moléculas (gases/vapores) através de membranas densas geralmente ocorre por um mecanismo de sorção-difusão, que é composto por três etapas: sorção das moléculas na membrana, difusão das moléculas absorvidas através da membrana e dessorção do permeado (BAIG et al., 2019). HUANG et al. (2004) compararam a permeação ao vapor de água de membranas de poliimida densas integrais e assimétricas e chegou conclusão que o comportamento de sorção e difusão da camada densa de uma membrana assimétrica pode ser aproximadamente modelado pelo comportamento de uma membrana densa homogênea. A mesma conclusão foi alcançada por SADA et al. (1989) usando membranas de polietersulfona ao medir a permeação de CO_2 e KUMAZAWA et al. (1993) ao medir a permeação de O_2 e N_2 em membranas densas simétricas e assimétricas de polisulfona.

Enquanto os valores de fluxo de vapor de água permitem a avaliação da performance da membrana, a permeabilidade é uma propriedade de barreira do material. Assim, uma variação nos valores de permeabilidade de vapor de água pode indicar uma mudança de difusividade em função da variação de caminhos livres da camada densa ou da afinidade entre o vapor de água e o material da membrana (SOBRAL e OCUNO, 2000).

Os resultados de permeabilidade são apresentados na FIGURA 4.31 e mostram que a presença dos polieletrólitos aumentou pelo menos 1,78 vezes a permeabilidade ao vapor de água da membrana de polietersulfona. Os valores também parecem indicar que, para as membranas com complexos de polieletrólitos, quanto maior a complexação, ou seja, quanto menor o número de grupos iônicos livres, menor a permeabilidade. Assim, a membrana SITU, que segundo o mapa de absorção do AFM-IR possui a maior quantidade do poliânion e, conseqüentemente, a maior interação eletrostática entre o PET-S e o PDApipPF₆, possui também a menor permeabilidade. Um comportamento parecido foi observado no trabalho de BAJPAI et al. (2016), em que se observou uma diminuição da permeabilidade nas membranas com complexos de polieletrólitos em comparação com a membrana que possuía apenas o polycation. O alto valor da permeabilidade da membrana POS, porém, parece indicar que além da baixa complexação, a camada superficial de PET-S possibilitou uma interação entre as moléculas de vapor de água e dos grupos sulfonados do PET-S, o que pode ter causado o aumento do coeficiente de solubilidade ao vapor de água e conseqüentemente da permeabilidade (VIDOTTI, 2005).

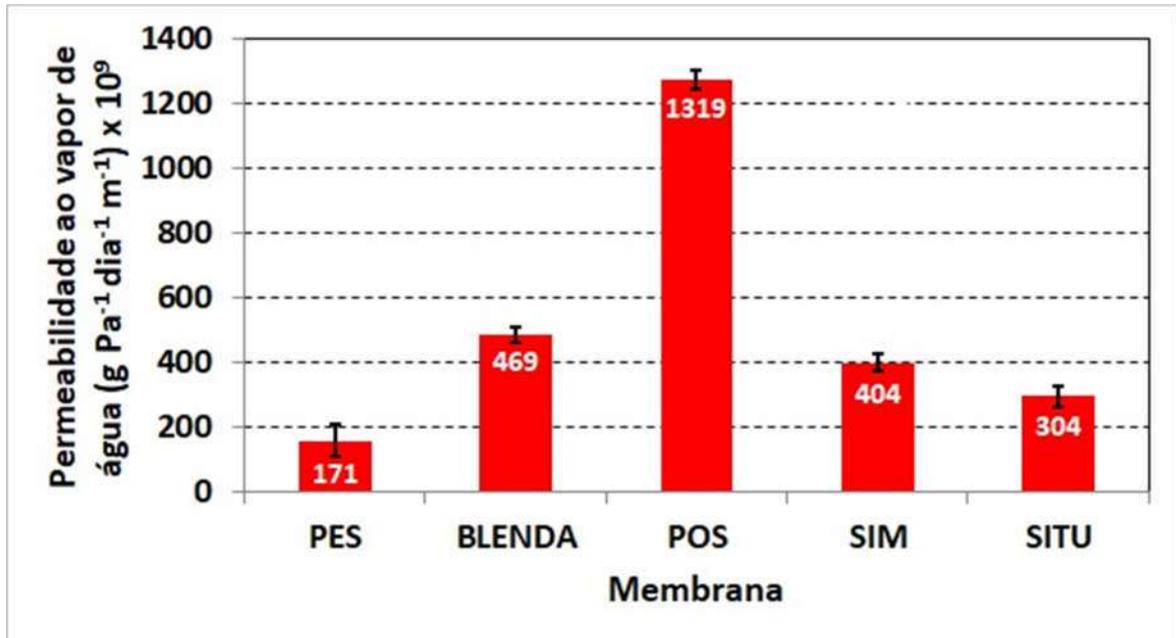


FIGURA 4.31 – Valores de permeabilidade ao vapor de água das membranas, com os valores médios destacados.

4.3.4 – Adsorção e microfiltração do corante vermelho de remazol

Foram feitos testes de retenção do corante vermelho de remazol para observar como a presença do PDA_{pip}PF₆ e dos PECs modificaram as propriedades de adsorção e filtração da membrana de PES e para testar uma possível aplicação para as membranas. O corante vermelho de remazol (FIGURA 4.32) é um corante muito utilizado no tingimento de fibras têxteis e apresenta a fórmula química C₃₁H₁₉ClN₇Na₅O₁₈S₆ (DORST, 2018). Ele foi escolhido por dois motivos:

1. A necessidade de materiais que possam ser utilizados tanto para tratar os descartes das indústrias que usam corantes, como para retirar os corantes de corpos de água contaminados, pois é grande a quantidade de descarte gerado na síntese de corantes (10 a 15% de resíduos líquidos) e no tingimento de fibras (80% da descarga total da indústria têxtil). Caso não tratados devidamente, esses resíduos podem parar em rios e lagos, o que impõe riscos à vida aquática e à saúde humana, pois corantes reativos, devido a sua estrutura complexa, são não biodegradáveis, tóxicos, carcinogênicos, mutagênicos e estáveis a agentes oxidantes e a luz (CARVALHO, 2010; DORST, 2018).

2. Por apresentar potencial zeta negativo (ver FIGURA 4.33), o que possibilita uma interação com as membranas Blenda e PECs via interação eletrostática e aumenta a chance de retenção do corante.

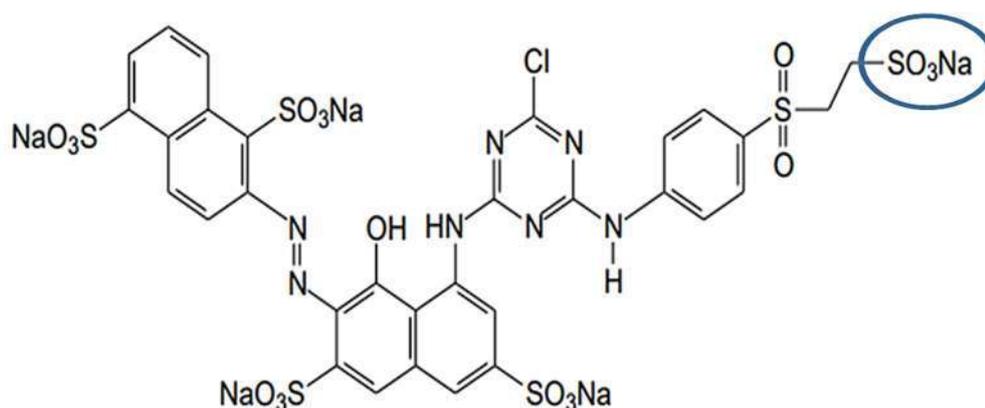


FIGURA 4.32 – Estrutura do corante vermelho de remazol com o grupo sulfona mais interativo destacado (DORST, 2018).

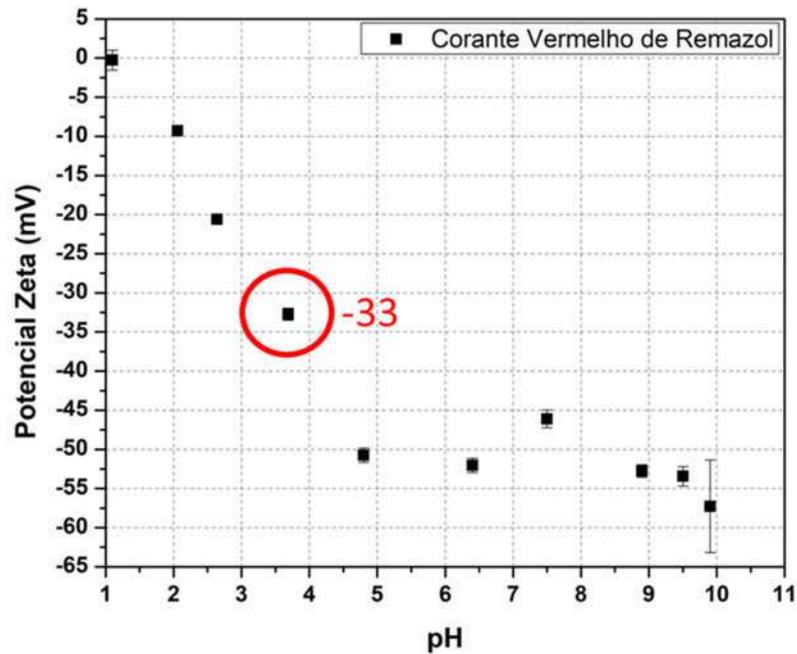


FIGURA 4.33 – Gráfico do potencial zeta em função do pH do corante vermelho de Remazol. O círculo em vermelho destaca o potencial zeta em pH 3,6, pH da solução utilizada nos ensaios de adsorção e filtração.

Uma solução de 100 mg L^{-1} de vermelho de remazol em água foi usada nos testes de adsorção, o potencial zeta obtido no pH da solução (3,6) foi de -33 mV (FIGURA 4.33), indicando uma suspensão estável (CARNEIRO-DA-CUNHA et al., 2011).

No sistema líquido-sólido, a adsorção é um processo de transferência de uma ou mais espécies da fase líquida para a superfície da fase sólida. Nesse processo as espécies presentes na fase líquida são atraídas para a área interfacial devido à existência de interações com a superfície do adsorvente (DUARTE-NETO et al., 2014). A medida da adsorção estática do corante nas membranas foi feita recolhendo alíquotas das soluções de corante em que as membranas estavam imersas de hora em hora durante 3 horas e depois a cada 24 horas durante 32 dias e medindo a absorção em 520 nm em um espectrofotômetro de ultra violeta-visível. Os resultados são mostrados na FIGURA 4.34. Nas primeiras horas a adsorção de corante foi insignificante, caso se considere o desvio de valores, mostrando que a adsorção dos corantes pelas membranas ocorre de forma lenta. A membrana que apresentou maior adsorção ao longo de todo o experimento foi a Blenda, que terminou o período com 92% de adsorção. A que adsorveu menos ao longo de todas as medidas foi a PES, que terminou com uma adsorção de 11%. Esse

comportamento pode ser explicado pela carga de superfície negativa que a membrana PES apresenta em solução, como foi explicado na Seção 4.3.7. A diferença entre a adsorção da membrana PES e Blenda pode ser vista na FIGURA 4.35, que compara as soluções de corante depois de 32 dias de experimento.

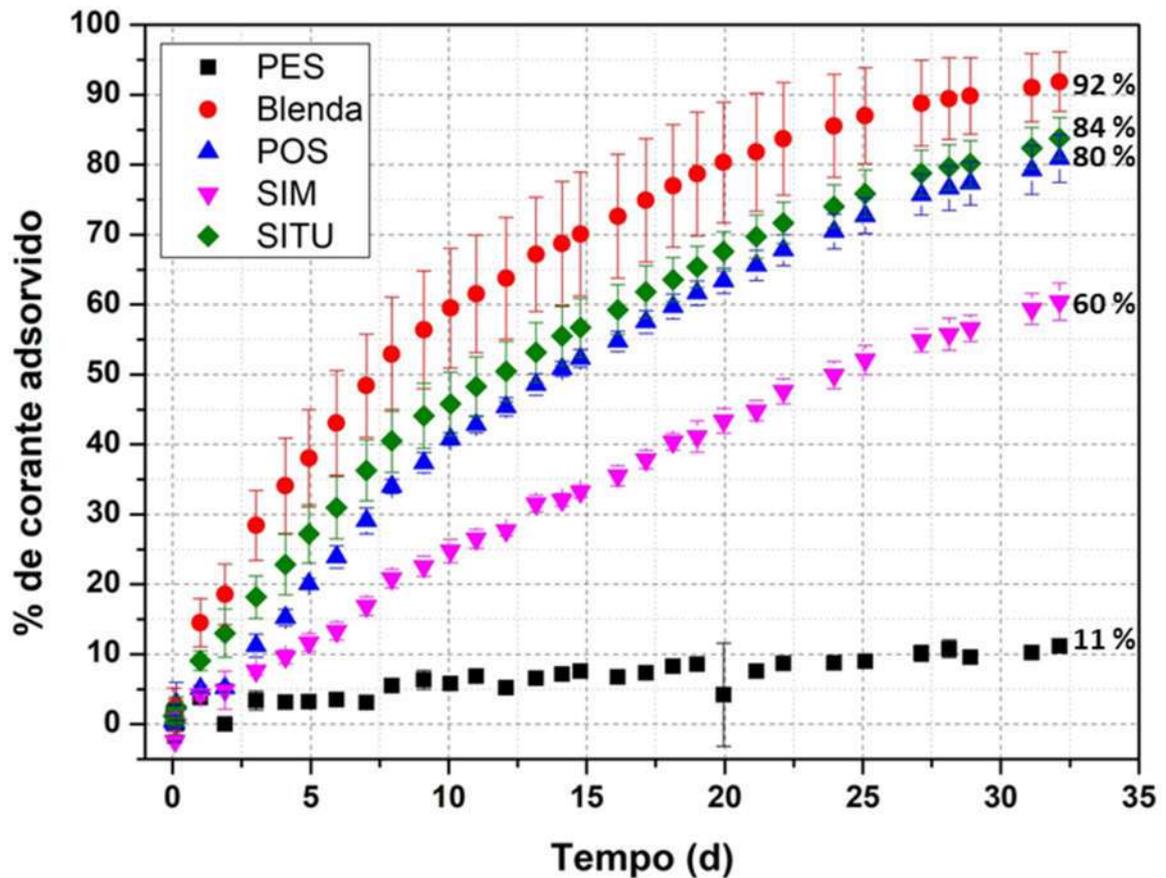


FIGURA 4.34 – Curvas da porcentagem de corante adsorvido pelas membranas ao longo de 32 dias, com os valores médios obtidos no último dia destacados.

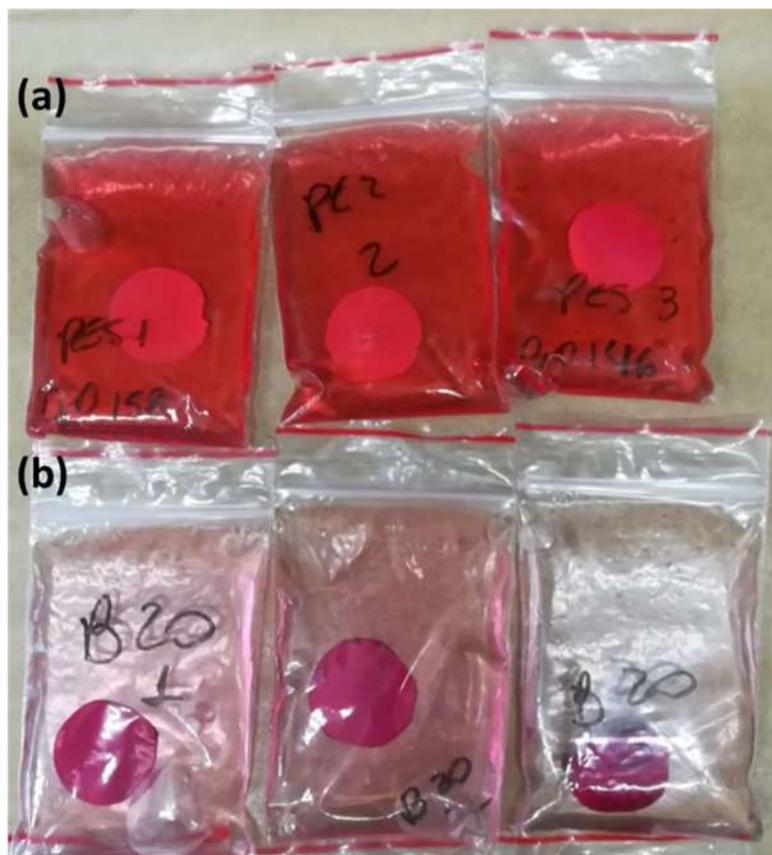


FIGURA 4.35 – Foto comparando a adsorção das membranas PES (a), que apresentaram a menor adsorção de corante e as Blendas (b), que apresentaram a maior adsorção. A foto foi tirada depois dos 32 dias de experimento.

As membranas com PEC também adsorveram mais corante que a PES (FIGURA 4.34), mas menos do que a Blenda. Isso indica que a adsorção ocorre devido a atração eletrostática entre o grupo N,N dialilpiperidínio do PDApipPF₆ e os grupos SO₃⁻ do corante, principalmente o do grupo sulfatoetilsulfonila (circulado na FIGURA 4.32), que é o mais interativo. A presença do PET-S na membrana diminui os grupos catiônicos disponíveis de PDApipPF₆ que podem interagir com o corante e assim há uma diminuição da adsorção nas membranas PEC.

A membrana PEC com maior adsorção foi a SITU, que segundo os resultados de AFM-IR é a membrana com maior concentração de PET-S. Como a presença do PET-S na membrana ocorre devido a sua interação eletrostática com o PDApipPF₆ podemos concluir que, entre as membranas PEC, deve ser a membrana com maior quantidade de PDApipPF₆. Como o polycation é formado quase todo por grupos catiônicos é coerente inferir que, embora muitos dos grupos N,N dialilpiperidinio estejam complexados com os grupos sulfonas do PET-S, ainda existe uma quantidade considerável disponível para interação com o corante, o que

justifica ser a segunda membrana com maior adsorção. A rugosidade da superfície observada pelo MEV (FIGURA 4.13 (c)) também pode ter contribuído para uma maior adsorção, já que aumento da porosidade não aumenta apenas a área da superfície do adsorvente, mas também o número de grupos funcionais da superfície disponíveis como locais de adsorção (AMODE et al., 2016).

Também foi testada a retenção de vermelho de remazol por filtração, os resultados são mostrados na FIGURA 4.36. Todas as membranas retiveram mais de 95% de corante na primeira hora e, com exceção da membrana Blenda, foram diminuindo a retenção nas horas seguintes. A comparação da solução do corante antes e depois da filtração pela membrana Blenda é apresentada na FIGURA 4.37 e mostra visualmente que não houve variação na coloração do filtrado ao longo das quatro horas de experimento. A grande retenção da membrana Blenda durante todo o experimento mostra que a presença de grupos catiônicos na membrana contribui para a retenção do corante. Essa interação deve-se a atração eletrostática entre os grupos N,N dialilpiperidínio do PDApipPF₆ e os grupos sulfona do vermelho de remazol, o que permite a adsorção do corante na superfície e no interior dos poros da membrana, dificultando assim o transporte do corante pela membrana (LI, X. et al., 2008). De fato, depois da filtração foi observada a adsorção de corante nas membranas, como pode ser visto na FIGURA 4.38. As membranas PEC apresentaram retenção menor que a membrana Blenda, o que sugere que a diminuição foi causada pela menor disponibilidade de sítios catiônicos para interagir com o corante graças a neutralização pelos grupos negativos do PET-S.

Também foram medidos os fluxos de água e solução de corante, que foram calculados segundo a Equação 3. A membrana Blenda também foi a que apresentou maior fluxo tanto de água quanto de corante (6,2 e 5,3 L m⁻² h⁻¹, respectivamente), seguida pela SITU com médias de 3 L m⁻² h⁻¹ para o fluxo de água e 2 L m⁻² h⁻¹ para o fluxo do corante. As membranas PES, POS e SIM apresentaram fluxos semelhantes, com média em torno de 0,9 L m⁻² h⁻¹ para a água e 1,2 L m⁻² h⁻¹ para a solução de corante. Os resultados obtidos podem ser vistos na figura FIGURA 4.39.

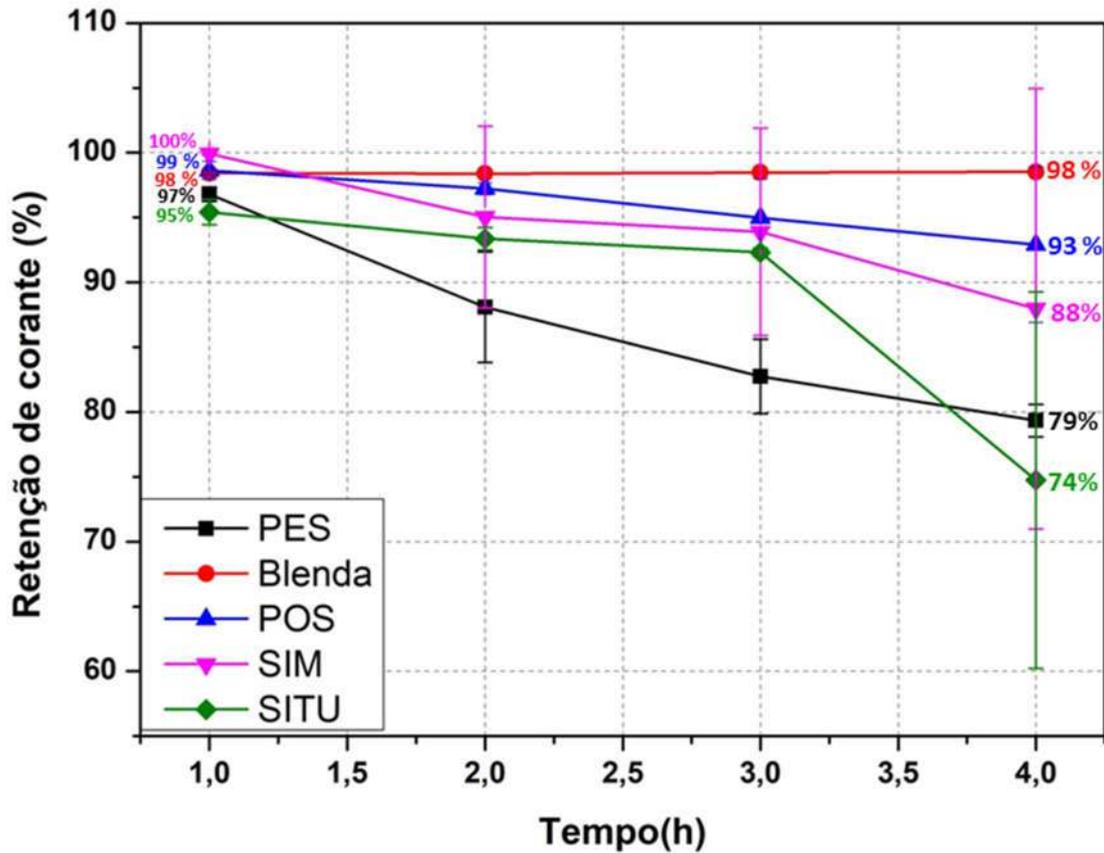


FIGURA 4.36 – Porcentagem de retenção do corante vermelho de remazol pelas membranas ao longo de 4 horas. Os valores médios obtidos depois de 4 horas estão destacados no gráfico.

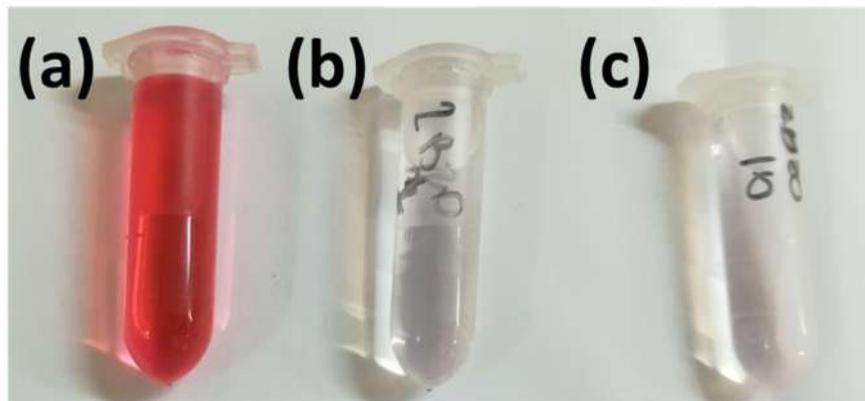


FIGURA 4.37 – Foto dos *eppendorfs* com (a) solução aquosa de vermelho de remazol 100 mg L^{-1} , (b) filtrado da membrana Blenda obtido depois de 20 min e (c) filtrado da membrana Blenda obtido depois de 240 min (4 h).

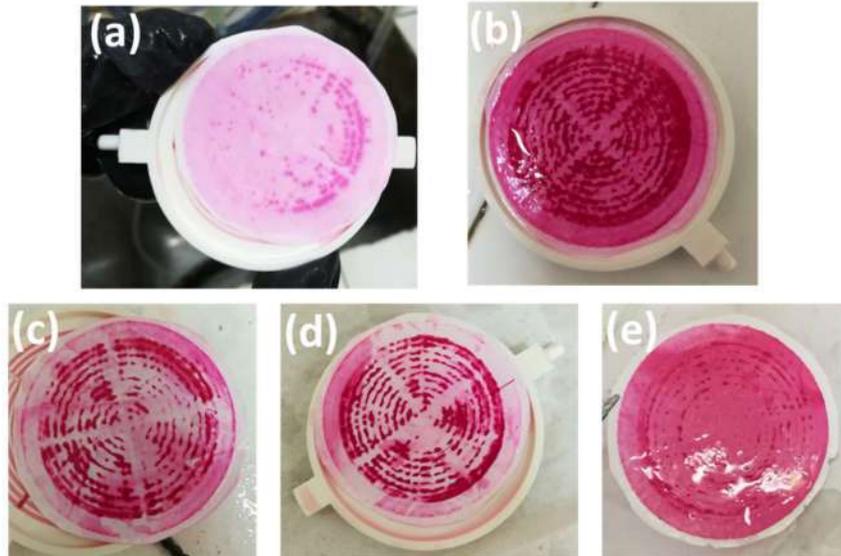


FIGURA 4.38 – Foto, com a superfície densa para cima, das membranas (a) PES, Blenda (b), POS (c), SIM (d) e SITU (e) após 4 horas de filtração de uma solução de 100 mg L^{-1} de vermelho de remazol.

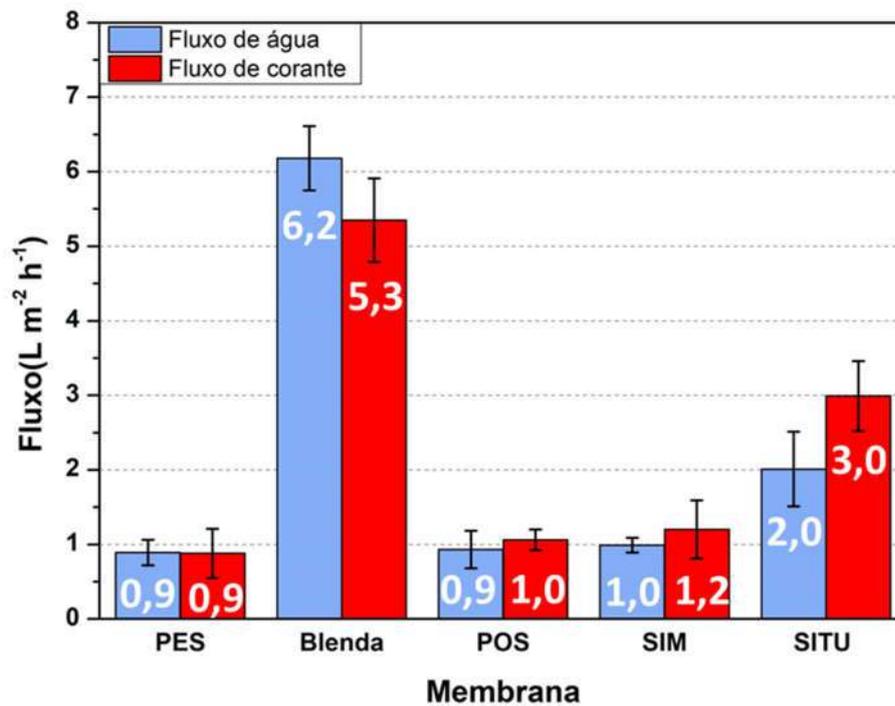


FIGURA 4.39 – Fluxo de água e de corante pelas membranas. Os valores médios estão destacados dentro das barras. A pressão utilizada foi de $0,7 \text{ kgf cm}^2$ (valor mostrado no manômetro do cilindro).

4.4 – Conclusões

Membranas contendo PEC de PDApipPF₆ e PET-S podem ser obtidas por pelo menos três métodos diferentes e esses métodos influenciam na complexação dos PELs.

A confirmação da presença do PET-S foi obtida pela presença de bandas características desse poliânion no FTIR das membranas PEC e pelos mapas de absorção obtidos no AFM-IR. Já a presença do polication foi confirmada pelos valores positivos de potencial zeta das membranas Blenda e PEC.

Os valores de ângulo de contato com a água sugerem que a adição de PDApipPF₆ diminui a hidrofobicidade da superfície, enquanto a presença dos PEC aumenta a molhabilidade.

As membranas apresentaram morfologia semelhante, uma camada superior densa e fina sobre uma camada porosa. Porém a espessura de camada densa diferiu, tendo aumentado para todas as membranas com PELs. O maior aumento foi da membrana POS, que apresentou uma espessura quase oito vezes maior que a membrana PES, provavelmente pela conformação adquirida pelas cadeias poliméricas de PET-S ao se adsorverem na membrana com o polication. A porosidade das membranas não mudou de forma significativa.

Os termogramas de DSC indicam que não houve mudança significativa na Tg da polietersulfona com a adição do PDApipPF₆ ou com a formação dos PECs.

A temperatura de degradação diminui com a presença do PDApipPF₆ e dos PECs. As diferenças nas curvas de TG e DTG confirmam que há diferença no modo de interação dos PELs dependendo do método de obtenção.

A permeabilidade ao vapor de água foi maior nas membranas com PELs, provavelmente pela afinidade da água pelos grupos iônicos.

As superfícies positivas das membranas Blenda e PEC permitiram que elas retivessem o corante vermelho de remazol, tanto por adsorção quanto por filtração. A membrana Blenda apresentou maior retenção em ambos os casos, com mais de 92% de retenção.

5 - CONSIDERAÇÕES FINAIS E SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

O estudo mostrou que a utilização de aditivos é um bom método para alcançar as propriedades desejadas em uma membrana obtida por imersão-precipitação. Aditivos porogênicos como o PVP e o PEG podem dar origem a membranas mais homogêneas e com maior fluxo, enquanto a adição de complexos de polieletrólitos pode aumentar a hidrofiliabilidade e permitir o uso da membrana em aplicações que necessitem de grupos iônicos.

São poucos os trabalhos com membranas contendo PEC obtidas por imersão precipitação e nenhum foi encontrado que comparasse os três principais métodos para a obtenção desse tipo de membrana. Assim, além de apresentar um complexo de polieletrólito inédito na literatura com um polycation praticamente não estudado, esse trabalho permitiu a comparação entre PECs obtidos em momentos diferentes da formação de uma membrana de polietersulfona.

Com a conclusão do trabalho e a análise dos resultados obtidos a autora percebeu que algumas alterações na metodologia poderiam levar a resultados ainda mais interessantes e, portanto sugere alguns estudos para trabalhos futuros, como o não uso de aditivos porogênicos para a obtenção de membranas PEC por qualquer um dos métodos usados, já que eles podem permanecer nas membranas e influenciar nos resultados das análises. Assim, seria interessante estudar como as propriedades da membrana de polietersulfona mudam apenas com a variação da concentração de PDA_{pip}PF₆ e PET-S.

A diferença no tempo de reação entre a membrana SITU e as outras é grande, de modo que um estudo em que os PELs interagissem pelo mesmo tempo daria uma visão ainda melhor da influência dos métodos.

Os resultados de adsorção e filtração do corante vermelho de remazol mostraram que a membrana Blenda apresentou o melhor fluxo e a melhor retenção entre as membranas. Assim, um trabalho analisando como a variação da razão entre esses dois polímeros influencia nas propriedades térmicas, mecânicas e de transporte das membranas tem grande potencial.

Por fim, levando em conta a novidade do polycation sugerem-se trabalhos que estudem sua interação com outros poliânions para aplicações diversas.

6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ACHARI, D.; RACHIPUDI, P.; NAIK, S.; KARUPPANNAN, R.; KARIDURAGANAVAR, M. "Polyelectrolyte complex membranes made of chitosan—PSSAMA for pervaporation separation of industrially important azeotropic mixtures". *J. Ind. Eng. Chem.*, **78** : 383, 2019.

AHMAD, A. L.; ABDULKARIM, A. A.; OOI, B. S.; ISMAIL, S. "Recent development in additives modifications of polyethersulfone membrane for flux enhancement". *Chem. Eng. J.*, **223** : 246, 2013.

AHMED, I.; IDRIS, A.; NOORDIN, M. Y.; RAJPUT, R. "High performance ultrafiltration membranes prepared by the application of modified microwave irradiation technique". *Ind. Eng. Chem. Res.*, 50 (4): 2272, 2011.

ALCANTAR, N. A.; AYDIL, E. S.; ISRAELACHVILI, J. N. "Polyethylene glycol-coated biocompatible surfaces". *J. Biomed. Mater. Res.*, 51 (3): 343, 2000.

AMANI, S.; MOHAMADNIA, Z.; AHMADI, E.; MAHDAVI, A.; KERMANIAN, M. "Self-assembled polyelectrolyte complex nanoparticles as a potential carrier in protein delivery systems". *J. Drug Deliv. Sci. Technol.*, 54 (September): 101250, 2019.

AMODE, J. O.; SANTOS, J. H.; MD. ALAM, Z.; MIRZA, A. H.; MEI, C. C. "Adsorption of methylene blue from aqueous solution using untreated and treated (Metroxylon spp.) waste adsorbent: equilibrium and kinetics studies". *Int. J. Ind. Chem.*, 7 (3): 333, 2016.

ANKERFORS, C. *Polyelectrolyte complexes: Their Preparation, Adsorption Behaviour, and Effect on Paper Properties*. Estolcomo, Department of Fibre and Polymer Technology - KTH, 2008. Tese de licenciatura, 38 p.

BAIG, M. I.; DURMAZ, E. N.; WILLOTT, J. D.; VOS, W. M. DE. "Sustainable Membrane Production through Polyelectrolyte Complexation Induced Aqueous Phase Separation". *Adv. Funct. Mater.*, 30 (5): 2020.

BAIG, M. I.; INGOLE, P. G.; JEON, J. DEOK; HONG, S. U.; CHOI, W. K.; LEE, H. K. "Water vapor transport properties of interfacially polymerized thin film nanocomposite membranes modified with graphene oxide and GO-TiO₂ nanofillers". *Chem. Eng. J.*, 373 (May): 1190, 2019.

BAJPAI, M.; BAJPAI, S. K.; JYOTISHI, P. "Water absorption and moisture permeation properties of chitosan/poly(acrylamide-co-itaconic acid) IPC films". *Int. J. Biol. Macromol.*, **84** : 1, 2016.

BAKER, R. W. *Membrane Technology and Applications*. 2^a ed. Chichester: John Wiley & Sons, Ltd, 2004.

BELFER, S.; FAINCHTAIN, R.; PURINSON, Y.; KEDEM, O. "Surface characterization by FTIR-ATR spectroscopy of polyethersulfone membranes-unmodified, modified and protein fouled". *J. Memb. Sci.*, 172 (1): 113, 2000.

BENNING, M.; GLADDEN, L.; HOLLAND, D.; SCHÖNLIEB, C. B.; VALKONEN, T. "Phase reconstruction from velocity-encoded MRI measurements - A survey of sparsity-promoting variational approaches". *J. Magn. Reson.*, **238** : 26, 2014.

BOOM, R. M.; WIENK, I. M.; BOOMGAARD, T. VAN DEN; SMOLDERS, C. A. "Microstructures in phase inversion membranes." *J. Memb. Sci.*, **73** : 277, 1992.

BRAMI, M. V.; OREN, Y.; LINDER, C.; BERNSTEIN, R. "Nanofiltration properties of asymmetric membranes prepared by phase inversion of sulfonated nitro-polyphenylsulfone". *Polymer (Guildf.)*, **111** : 137, 2017.

CANEVAROLO, S. *Técnicas De Caracterização de Polímeros*. São

Paulo: Artliber, 2004.

CAPEK, I. "Nature and properties of ionomer assemblies. II". *Adv. Colloid Interface Sci.*, 118 (1–3): 73, 2005.

CARNEIRO-DA-CUNHA, M. G.; CERQUEIRA, M. A.; SOUZA, B. W. S.; TEIXEIRA, J. A.; VICENTE, A. A. "Influence of concentration, ionic strength and pH on zeta potential and mean hydrodynamic diameter of edible polysaccharide solutions envisaged for multilayered films production". *Carbohydr. Polym.*, 85 (3): 522, 2011.

CARVALHO, T. E. M. DE. Adsorção de corantes aniônicos de solução aquosa em cinza leve de carvão e zeólita de cinza leve de carvão. São Paulo, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN/USP, 2010. Dissertação de mestrado, 107 p.

CHANDRA, A.; BHUVANESH, E.; MANDAL, P.; CHATTOPADHYAY, S. "Surface modification of anion exchange membrane using layer-by-layer polyelectrolytes deposition facilitating monovalent organic acid transport". *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, 558 (July): 579, 2018.

CHEN, L.; ZHENG, Y.; FENG, L.; LIU, Z.; GUO, R.; ZHANG, Y. "Novel hyaluronic acid coated hydrophobically modified chitosan polyelectrolyte complex for the delivery of doxorubicin". *Int. J. Biol. Macromol.*, **126** : 254, 2019.

ĆIRIĆ, A.; MEDAREVIĆ, Đ.; ČALIJA, B.; DOBRIČIĆ, V.; MITRIĆ, M.; DJEKIC, L. "Study of chitosan/xanthan gum polyelectrolyte complexes formation, solid state and influence on ibuprofen release kinetics". *Int. J. Biol. Macromol.*, **148** : 942, 2020.

CODAY, B. D.; LUXBACHER, T.; CHILDRESS, A. E.; ALMARAZ, N.; XU, P.; CATH, T. Y. "Indirect determination of zeta potential at high ionic strength: Specific application to semipermeable polymeric membranes". *J. Memb. Sci.*, **478** : 58, 2015.

DAUTZEMBERG W.; KOTZ, J.; PHILIPP, B., SEIDEL, CH., STSCHERBINA, D., H. . J. *Polyelectrolytes: formation, characterization and application*. Munich: Hanser, 1994.

DORST, D. D. *Materiais Mesoporosos e Suas Membranas na Remoção de Corantes Orgânicos Provenientes da Indústria Têxtil*. São Carlos, Programa de Pós Graduação em Química - UFSCar, 2018. Dissertação de mestrado, 99 p.

DU, J.; DAI, J.; LIU, J. L.; DANKOVICH, T. "Novel pH-sensitive polyelectrolyte carboxymethyl Konjac glucomannan-chitosan beads as drug carriers". *React. Funct. Polym.*, **66** : 1055, 2006.

DUARTE-NETO, J. F.; CARTAXO, J. M.; NEVES, G. A.; MENEZES, R. R. "Processos de adsorção de corantes em argilas esmectíticas: uma revisão". *Rev. eletrônica Mater. e Process.*, 9 (1): 51, 2014.

EHRENSTEIN, G. W.; RIEDEL, G.; TRAWIEL, P. *Thermal Analysis of Plastics: Theory and Practice*. Carl Hanser Verlag GmbH & Company KG, 2012.

EYKENS, L.; SITTER, K. DE; STOOPS, L.; DOTREMONT, C.; PINOY, L.; BRUGGEN, B. VAN DER. "Development of polyethersulfone phase-inversion membranes for membrane distillation using oleophobic coatings". *J. Appl. Polym. Sci.*, 134 (46): 1, 2017.

FARIA, P. C. DE; MARTIN, A. A.; ALVES, N. P. "Caracterização no infravermelho (IV) e eletrônica de superfície (MEV) de membranas assimétricas à base de poli (acrilonitrila-co-acetato de vinila)". *Rev. Mater.*, 22 (1): 2017.

FARNAM, M.; MUKHTAR, H.; SHARIFF, A. "Analysis of the influence of CMS variable percentages on pure PES membrane gas separation performance". *Procedia Eng.*, **148** : 1206, 2016.

GAONA, O.; KINT, D. P. R.; ILARDUYA, A. M. DE; ALLA, A.; BOU, J.; MUÑOZ-GUERRA, S. "Preparation and hydrolytic degradation of sulfonated poly(ethylene terephthalate) copolymers". *Polymer (Guildf)*, 44 (24): 7281, 2003.

GENSEL, J. *Polyelectrolyte Coatings with Internal Hierarchy*. Bayreuth, Universitat Bayreuth, 2012. 168 p.

GUILLEN, G. R.; PAN, Y.; LI, M.; HOEK, E. M. V. "Preparation and characterization of membranes formed by nonsolvent induced phase separation: a review". *Ind. Eng. Chem. Res.*, 50 (7): 3798, 2011.

HABERT, A. C. *Processos de Separação por Membranas*. Rio de Janeiro: E-papers, 2006.

HAN, J.; LEE, W.; CHOI, J. M.; PATEL, R.; MIN, B. R. "Characterization of polyethersulfone/polyimide blend membranes prepared by a dry/wet phase inversion: Precipitation kinetics, morphology and gas separation". *J. Memb. Sci.*, 351 (1–2): 141, 2010.

HENDRIX, K.; VANHERCK, K.; VANKELECOM, I. F. J. "Optimization of solvent resistant nanofiltration membranes prepared by the in-situ diamine crosslinking method". *J. Memb. Sci.*, **421–422** : 15, 2012.

HOAGLAND, D. *Polyelectrolytes - Encyclopedia of Polymer Science and Technology*. John Wiley & Sons, Inc., 2003.

HOWLETT, P. C.; BRACK, N.; HOLLENKAMP, A. F.; FORSYTH, M.; MACFARLANE, D. R. "Characterization of the lithium surface in N-Methyl-N-alkylpyrrolidinium bis(trifluoromethanesulfonyl)amide room-temperature ionic liquid electrolytes". *J. Electrochem. Soc.*, 153 (3): A595, 2006.

HU, X.; YAN, L.; WANG, Y.; XU, M. "Self-assembly of binary oppositely charged polysaccharides into polyelectrolyte complex hydrogel film for facile and efficient Pb²⁺ removal". *Chem. Eng. J.*, **388** : 124189, 2020.

HUANG, J.; CRANFORD, R.; MATSUURA, T.; ROY, C. "Sorption and transport behavior of water vapor in dense and asymmetric polyimide membranes". *J. Membr. Sci. - J Membr. SCI*, 241 (2): 187, 2004.

INAMDAR, N.; MOURYA, V. K. *Chitosan and Anionic Polymers - Complex Formation and Applications*. In: TIWARI, A. (Organizador). *Polysaccharides: Development, Properties and Applications*. 1^a ed. Nova Iorque: Nova Science Publishers, Inc., 2010.

ISMAIL, A. F.; HASSAN, A. R. "Effect of additive contents on the performances and structural properties of asymmetric polyethersulfone (PES) nanofiltration membranes". *Sep. Purif. Technol.*, 55 (1): 98, 2007.

IZUNOBI, J. U.; HIGGINBOTHAM, C. L. "Polymer molecular weight analysis by ¹H NMR spectroscopy". *J. Chem. Educ.*, 88 (8): 1098, 2011.

JEM, K.-M.; ARIS, R.; CUSSLER, E. L. "Anisotropic Membrane Transport". *Chem. Eng. Commun.*, 55 (1–6): 5, 1987.

JI, Y.; AN, Q.; ZHAO, Q.; CHEN, H.; QIAN, J.; GAO, C. "Fabrication and performance of a new type of charged nanofiltration membrane based on polyelectrolyte complex". *J. Memb. Sci.*, 357 (1–2): 80, 2010.

JIANG, Z.; ZHENG, X.; WU, H.; WANG, J.; WANG, Y. "Proton conducting CS/P(AA-AMPS) membrane with reduced methanol permeability for DMFCs". *J. Power Sources*, 180 (1): 143, 2008.

JIN, H.; AN, Q.; ZHAO, Q.; QIAN, J.; ZHU, M. "Pervaporation dehydration of ethanol by using polyelectrolyte complex membranes based on poly (N-ethyl-4-vinylpyridinium bromide) and sodium carboxymethyl cellulose". *J. Memb. Sci.*, 347 (1–2): 183, 2010.

KILICARSLAN, M.; ILHAN, M.; INAL, O.; ORHAN, K. "Preparation and

evaluation of clindamycin phosphate loaded chitosan/alginate polyelectrolyte complex film as mucoadhesive drug delivery system for periodontal therapy". *Eur. J. Pharm. Sci.*, **123** : 441, 2018.

KIM, J.-H.; LEE, K.-H. "Effect of PEG additive on membrane formation by phase inversion". *J. Memb. Sci.*, 138 (2): 153, 1998.

KOLMAN, K.; NECHYPORCHUK, O.; PERSSON, M.; HOLMBERG, K.; BORDES, R. "Preparation of silica/polyelectrolyte complexes for textile strengthening applied to painting canvas restoration". *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, **532** : 420, 2017.

KULKARNI, A. D.; VANJARI, Y. H.; SANCHETI, K. H.; PATEL, H. M.; BELGAMWAR, V. S.; SURANA, S. J.; PARDESHI, C. V. "Polyelectrolyte complexes: mechanisms, critical experimental aspects, and applications". *Artif. Cells, Nanomedicine Biotechnol.*, 44 (7): 1615, 2016.

KUMAZAWA, H.; WANG, J.-S.; SADA, E. "Gas transport through homogeneous and asymmetric polyethersulfone membranes". *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, 31 (7): 881, 1993.

LAW, K. Y. "Definitions for hydrophilicity, hydrophobicity, and superhydrophobicity: Getting the basics right". *J. Phys. Chem. Lett.*, 5 (4): 686, 2014.

LEE, A.; HSU, C.; CHANG, C.; LU, C.; CHEN, J. "Biointerfaces Preparation of bio filtration membranes by coating electrospun polyacrylonitrile fiber membranes with layer-by-layer supermolecular polyelectrolyte films". *Colloids Surfaces B*, 190 (March): 2020.

LI, J.-F.; XU, Z.-L.; YANG, H. "Microporous polyethersulfone membranes prepared under the combined precipitation conditions with non-solvent additives". *Polym. Adv. Technol.*, 19 (4): 251, 2008.

LI, X.; FEYTER, S.; VANKELECOM, I. "Poly(sulfone)/sulfonated poly(ether ether ketone) blend membranes: Morphology study and application in the filtration of alcohol based feeds". *J. Memb. Sci.*, **324** : 67, 2008.

LI, X. G.; SHAO, H. T.; BAI, H.; HUANG, M. R.; ZHANG, W. "High-resolution thermogravimetry of polyethersulfone chips in four atmospheres". *J. Appl. Polym. Sci.*, 90 (13): 3631, 2003.

LI, Y.; JIA, H.; CHENG, Q.; PAN, F.; JIANG, Z. "Sodium alginate-gelatin polyelectrolyte complex membranes with both high water vapor permeance and high permselectivity". *J. Memb. Sci.*, 375 (1): 304, 2011.

LI, Y.; ZHANG, B. "Defects reparation and surface hydrophilic modification of zeolite beta membranes with spherical polyelectrolyte complex nanoparticles via vacuum-wiping deposition technique". *J. Memb. Sci.*, 117977, 2020.

LIMA, M. DO S. P. DE. *Preparo e Caracterização de Membranas de Quitosana Modificadas com Poli (Ácido Acrílico)*. Natal, Programa de Pós_Graduação em Química - UFRN, 2006. Dissertação de mestrado, 90 p.

LIU, C.; BI, W.; CHEN, D.; ZHANG, S.; MAO, H. "Positively charged nanofiltration membrane fabricated by poly(acid-base) complexing effect induced phase inversion method for heavy metal removal". *Chinese J. Chem. Eng.*, 25 (11): 1685, 2017.

LIU, C.; MAO, H.; ZHENG, J.; ZHANG, S. "In situ surface crosslinked tight ultrafiltration membrane prepared by one-step chemical reaction-involved phase inversion process between activated PAEK-COOH and PEI". *J. Memb. Sci.*, 538 (May): 58, 2017.

LUCCIO, M. DI; NOBREGA, R.; BORGES, C. P. "Microporous anisotropic phase inversion membranes from bisphenol a polycarbonate: Effect of

- additives to the polymer solution". *J. Appl. Polym. Sci.*, 86 (12): 3085, 2002.
- LUXBACHER, T. *The Zeta Guide. Principles of the streaming potential technique*. 1^a ed. Graz (Austria): Anton Paar GmbH, 2014.
- MA, Y.; SHI, F.; MA, J.; WU, M.; ZHANG, J.; GAO, C. "Effect of PEG additive on the morphology and performance of polysulfone ultrafiltration membranes". *Desalination*, 272 (1–3): 51, 2011.
- MEIRELES, C. S. *Síntese e Caracterização de Membranas de Acetato de Celulose, Obtido do Bagaço de Cana-de-Açúcar, e Blendas de Acetato de Celulose com Poliestireno de Copos Plásticos Descartados*. Uberlândia, Programa de Pós Graduação em Química - UFU, 2007. Dissertação de mestrado, 65 p.
- MICHAELS, A. S.; MIEKKA, R. G. "Polycation-polyanion complexes: preparation and properties of poly-(vinylbenzyltrimethylammonium) poly-(syrenesulfonate)". *J. Phys. Chem.*, 65 (10): 1765, 1961.
- MILESCU, R. A.; MCELROY, C. R.; FARMER, T. J.; WILLIAMS, P. M.; WALTERS, M. J.; CLARK, J. H. "Fabrication of PES/PVP water filtration membranes using cyrene®, a safer bio-based polar aprotic solvent". *Adv. Polym. Technol.*, **2019** : 2019.
- MISHRA, R.; VARSHNEY, R.; DAS, N.; SIRCAR, D.; ROY, P. "Synthesis and characterization of gelatin-PVP polymer composite scaffold for potential application in bone tissue engineering". *Eur. Polym. J.*, **119** : 155, 2019.
- MOCCHIUTTI, P.; SCHNELL, C. N.; ROSSI, G. D.; PERESIN, M. S.; ZANUTTINI, M. A.; GALVÁN, M. V. "Cationic and anionic polyelectrolyte complexes of xylan and chitosan. Interaction with lignocellulosic surfaces". *Carbohydr. Polym.*, **150** : 89, 2016.
- MORADI, M. R.; PIHLAJAMÄKI, A.; HESAMPOUR, M.; AHLGREN, J.; MÄNTTÄRI, M. "End-of-life RO membranes recycling: Reuse as NF membranes by polyelectrolyte layer-by-layer deposition". *J. Memb. Sci.*, 584 (October 2018): 300, 2019.
- MORANDI, C. G. *Síntese , Caracterização e Otimização de Membranas Poliméricas Adsorventes para a Remoção de Disruptores Endócrinos de Águas Residuais*. Porto Alegre, Departamento de Engenharia Química - UFRGS, 2011. Trabalho de diplomação em engenharia química, 42 p.
- MOZHUKHINA, N.; TESIO, A. Y.; LEO, L. P. M. DE; CALVO, E. J. "In situ infrared spectroscopy study of PYR 14 TFSl ionic liquid stability for Li–O2 battery". *J. Electrochem. Soc.*, 164 (2): A518, 2017.
- MULDER, M. *Basic Principles of Membranes Technology*. 2^a ed. Springer netherlands, 1996.
- MÜLLER, M. *Polyelectrolyte Complexes in the Dispersed and Solid State I Principles and Theory*. 1^a ed. Berlin: Springer Berlin Heidelberg, 2014.
- NADERI, A.; YONG, W. F.; XIAO, Y.; CHUNG, T. S.; WEBER, M.; MALETZKO, C. "Effects of chemical structure on gas transport properties of polyethersulfone polymers". *Polymer (Guildf.)*, **135** : 76, 2018.
- NATHANAEL, A. J.; SEO, Y. H.; OH, T. H. "PVP assisted synthesis of hydroxyapatite nanorods with tunable aspect ratio and bioactivity". *J. Nanomater.*, **2015** : 2015.
- NETO, F. L.; PARDINI, L. C. *Compósitos estruturais: ciência e tecnologia*. Editora Blucher, 2016.
- OLIVEIRA, L. M. DA R. *Influência da Presença de Líquidos Iônicos no Comportamento Térmico, Termo-Mecânico e nas Propriedades de Transporte em Membranas de Policarbonato Obtidas Via Casting*. São Carlos, Programa de Pós Graduação de Química - UFSCar, 2014. Dissertação de mestrado, 148 p.

OSUNTOKUN, J.; AJIBADE, P. A. "Structural and thermal studies of ZnS and CdS nanoparticles in polymer matrices". *J. Nanomater.*, **2016** : 1, 2016.

OURADI, A.; NGUYEN, Q. T.; BENABOURA, A. "Polysulfone-AN69 blend membranes and its surface modification by polyelectrolyte-layer deposit-Preparation and characterization". *J. Memb. Sci.*, **454** : 20, 2014.

PANOVA, I. G.; KHAYDAPOVA, D. D.; ILYASOV, L. O.; UMAROVA, A. B.; YAROSLAVOV, A. A. "Polyelectrolyte complexes based on natural macromolecules for chemical sand/soil stabilization". *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, **590** : 124504, 2020.

PARANHOS, C. M. *Preparo e Caracterização de Hidrogéis Nanocompósitos Baseados em Poli(Álcool Vinílico)*. Rio de Janeiro, Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano - UFRJ, 2007. Tese de doutorado, 187 p.

PEISINO, A. L. *Membranas Anisotrópicas Densas para a Remoção de CO₂ e H₂S do Gás Natural*. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química - UFRJ, 2009. Dissertação de mestrado, 111 p.

PETZOLD, G.; SCHWARZ, S. *Polyelectrolyte Complexes in Flocculation Applications*. In: MÜLLER, M. (Organizador). *Polyelectrolyte Complexes in the Dispersed and Solid State II*. Berlin: Springer Berlin Heidelberg, 2014.

PHILIPP, B.; DAUTZENBERG, H.; LINOW, K.-J.; KÖTZ, J.; DAWYDOFF, W. "Polyelectrolyte complexes — recent developments and open problems". *Prog. Polym. Sci.*, 14 (1): 91, 1989.

POLI, E.; JONG, K. H.; HASSANALI, A. "Charge transfer as a ubiquitous mechanism in determining the negative charge at hydrophobic interfaces". *Nat. Commun.*, 11 (1): 1, 2020.

RADJABIAN, M.; ABETZ, V. "Advanced porous polymer membranes from self-assembling block copolymers". *Prog. Polym. Sci.*, **102** : 2020.

RAHIMPOUR, A.; MADAENI, S. S.; TAHERI, A. H.; MANSOURPANAH, Y. "Coupling TiO₂ nanoparticles with UV irradiation for modification of polyethersulfone ultrafiltration membranes". *J. Memb. Sci.*, 313 (1): 158, 2008.

SADA, E.; KUMAZAWA, H.; XU, P. "Permeation of carbon dioxide through homogeneous and asymmetric polysulfone membranes". *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, 27 (4): 919, 1989.

SHAMELI, K.; AHMAD, M. BIN; JAZAYERI, S. D.; SEDAGHAT, S.; SHABANZADEH, P.; JAHANGIRIAN, H.; MAHDAVI, M.; ABDOLLAHI, Y. "Synthesis and characterization of polyethylene glycol mediated silver nanoparticles by the green method". *Int. J. Mol. Sci.*, 13 (6): 6639, 2012.

SHAN, W.; BACCHIN, P.; AIMAR, P.; BRUENING, M. L.; TARABARA, V. V. "Polyelectrolyte multilayer films as backflushable nanofiltration membranes with tunable hydrophilicity and surface charge". *J. Memb. Sci.*, 349 (1): 268, 2010.

SILVERSTEIN, R. M. *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*. 6ª ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 2000.

SMITHA, B.; SRIDHAR, S.; KHAN, A. A. "Polyelectrolyte complexes of chitosan and poly(acrylic acid) as proton exchange membranes for fuel cells†". *Macromolecules*, 37 (6): 2233, 2004.

SOBRAL, P. J. A.; OCUNO, D. "Permeabilidade ao vapor de água de biofilmes à base de proteínas miofibrilares de carne". *Brazilian J. Food Technol.*, **3** : 11, 2000.

STRASSER, D. J.; GRAZIANO, B. J.; KNAUSS, D. M. "Base stable poly(diallylpiperidinium hydroxide) multiblock copolymers for anion exchange membranes". *J. Mater. Chem. A*, 5 (20): 9627, 2017.

SUNEETHA, M.; RAO, K. M.; HAN, S. S. "Mechanically improved

porous hydrogels with polysaccharides via polyelectrolyte complexation for bone tissue engineering". *Int. J. Biol. Macromol.*, **144** : 160, 2020.

THÜNEMANN, A. F.; MÜLLER, M.; DAUTZENBERG, H.; JOANNY, J.-F.; LÖWEN, H. "Polyelectrolyte complexes". *Adv. Polym. Sci.*, **166** : 113, 2004.

TONG, Z.; LIU, X.; ZHANG, B. "Synthesis of sphere-like polyelectrolyte complexes and their homogeneous membranes for enhanced pervaporation performances in ethanol dehydration". *J. Memb. Sci.*, **575** : 9, 2019.

VALE, R. DA S. Estudo da Estrutura de Complexos de Poleletrólitos Sobre as Propriedades de Transporte de Águas e Sais. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química - UFSCar, 2015. Dissertação de mestrado, 97 p.

VALE, R. S.; PARANHOS, C. M. "Saccharomyces cerevisiae microfiltration performance of polycarbonate membranes containing chitosan-based polyelectrolyte complexes". *J. Appl. Polym. Sci.*, **137** (12): 1, 2019.

VANDEZANDE, P.; GEVERS, L. E. M.; VANKELECOM, I. F. J. "Solvent resistant nanofiltration: Separating on a molecular level". *Chem. Soc. Rev.*, **37** (2): 365, 2008.

VANHERCK, K.; CANO-ODENA, A.; KOECKELBERGHS, G.; DEDROOG, T.; VANKELECOM, I. "A simplified diamine crosslinking method for PI nanofiltration membranes". *J. Memb. Sci.*, **353** (1–2): 135, 2010.

VELU, S.; MURUGANANDAM, L.; ARTHANAREESWARAN, G. "Preparation and performance studies on polyethersulfone ultrafiltration membranes modified with gelatin for treatment of tannery and distillery wastewater". *Brazilian J. Chem. Eng.*, **32** : 179, 2015.

VIDOTTI, S. E. Preparação e Caracterização de Nanocompósitos de PET/Argila Organofílica. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais - UFSCar, 2005. Tese de doutorado, 167 p.

VIJAYAKUMAR P.R., S. . R. "Infrared spectral analysis of waste pet samples". *Int. Lett. Chem. Phys. Astron.*, **4** : 58, 2012.

WITT, M. A. Obtenção e Caracterização de Filmes Finos de Multicamadas. Florianópolis, Programa de Pós Graduação em Química - UFSC, 2012. Tese de doutorado, 172 p.

XU, Z. L.; CHUNG, T. S.; LOH, K. C.; LIM, B. C. "Polymeric asymmetric membranes made from polyetherimide/polybenzimidazole/poly(ethylene glycol) (PEI/PBI/PEG) for oil-surfactant-water separation". *J. Memb. Sci.*, **158** (1–2): 41, 1999.

YANG M.J; MAYS, J.W., J. C. J. "NMR and FT-IR studies of sulfonated styrene-based homopolymers and copolymers". *Polymer (Guildf.)*, **43** : 5125, 2002.

YE, C.-C.; ZHAO, F.-Y.; WU, J.-K.; WENG, X.-D.; ZHENG, P.-Y.; MI, Y.-F.; AN, Q.-F.; GAO, C.-J. "Sulfated polyelectrolyte complex nanoparticles structured nanofiltration membrane for dye desalination". *Chem. Eng. J.*, **307** : 526, 2017.

YE, C. C.; AN, Q. F.; WU, J. K.; ZHAO, F. Y.; ZHENG, P. Y.; WANG, N. X. "Nanofiltration membranes consisting of quaternized polyelectrolyte complex nanoparticles for heavy metal removal". *Chem. Eng. J.*, **359** : 994, 2019.

ZANGI, R.; ENGBERTS, J. B. F. N. "Physisorption of hydroxide ions from aqueous solution to a hydrophobic surface". *J. Am. Chem. Soc.*, **127** (7): 2272, 2005.

ZHAI, Y.; ZHANG, B.; LIU, X.; TONG, Z. "Manipulation of homogeneous membranes with nano-sized spherical polyelectrolyte complexes for enhanced pervaporation performances in isopropanol dehydration". *Sep. Purif. Technol.*, **234** : 116093, 2020.

ZHANG, G.; GU, W.; JI, S.; LIU, Z.; PENG, Y.; WANG, Z. "Preparation of polyelectrolyte multilayer membranes by dynamic layer-by-layer process for pervaporation separation of alcohol/water mixtures". *J. Memb. Sci.*, 280 (1): 727, 2006.

ZHAO, L. *Fabrication of Polymeric Microcarriers with Reduced Permeability Using Layer-by-Layer, Surface-Initiated Polymerization and Emulsion Techniques*. Londres, School of Engineering and Materials Science - Queen Mary University of London, 2016. Tese de doutorado, 213 p.

ZHAO, Q.; AN, Q. F.; JI, Y.; QIAN, J.; GAO, C. "Polyelectrolyte complex membranes for pervaporation, nanofiltration and fuel cell applications". *J. Memb. Sci.*, 379 (1–2): 19, 2011.

ZHAO, Q.; QIAN, J.; AN, Q.; ZHU, M.; YIN, M.; SUN, Z. "Poly(vinyl alcohol)/polyelectrolyte complex blend membrane for pervaporation dehydration of isopropanol". *J. Memb. Sci.*, 343 (1): 53, 2009.

ZHAO, Q.; QIAN, J. W.; AN, Q. F.; YANG, Q.; ZHANG, P. "A facile route for fabricating novel polyelectrolyte complex membrane with high pervaporation performance in isopropanol dehydration". *J. Memb. Sci.*, **320** : 8, 2008.

ZHAO, Z.; SHI, S.; CAO, H.; LI, Y.; BRUGGEN, B. VAN DER. "Layer-by-layer assembly of anion exchange membrane by electrodeposition of polyelectrolytes for improved antifouling performance". *J. Memb. Sci.*, 558 (1): 1, 2018.

ZHENG, Q.-Z.; WANG, P.; YANG, Y.-N. "Rheological and thermodynamic variation in polysulfone solution by PEG introduction and its effect on kinetics of membrane formation via phase-inversion process". *J. Memb. Sci.*, 279 (1): 230, 2006.

ZHU, J.; ZHENG, J.; LIU, C.; ZHANG, S. "Ionic complexing induced fabrication of highly permeable and selective polyacrylic acid complexed poly(arylene ether sulfone) nanofiltration membranes for water purification". *J. Memb. Sci.*, **520** : 130, 2016.

ZHU, K.; MU, Y.; ZHANG, M.; LIU, Y.; NA, R.; XU, W.; WANG, G. "Mixed matrix membranes decorated with: In situ self-assembled polymeric nanoparticles driven by electrostatic interaction". *J. Mater. Chem. A*, 6 (17): 7859, 2018.

ZHU, M.; QIAN, J.; ZHAO, Q.; AN, Q.; LI, J. "Preparation method and pervaporation performance of polyelectrolyte complex/PVA blend membranes for dehydration of isopropanol". *J. Memb. Sci.*, 361 (1): 182, 2010.

APÊNDICES

APÊNDICE A – Gráficos linearizados dos dados obtidos no experimento de fluxo de vapor de água juntamente com a tabela com os valores de WVT obtidos.

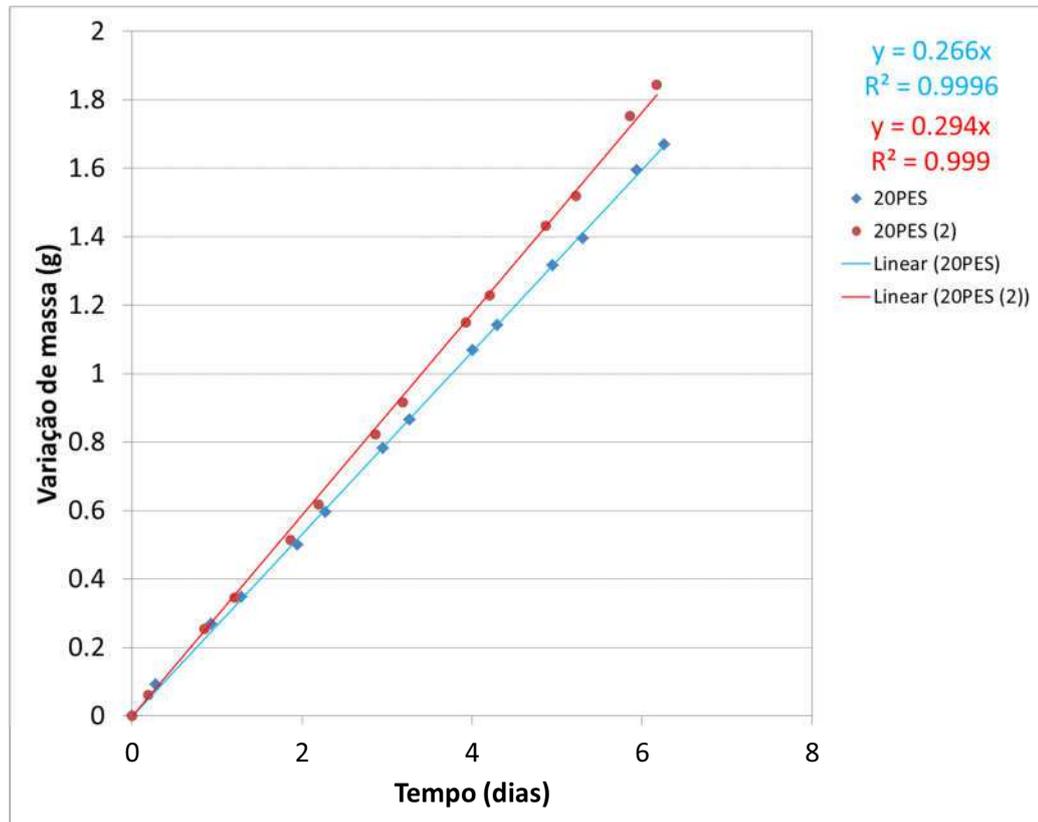


FIGURA A.1- Curva da variação da massa de água em função do tempo ajustada linearmente para as membranas 20PES.

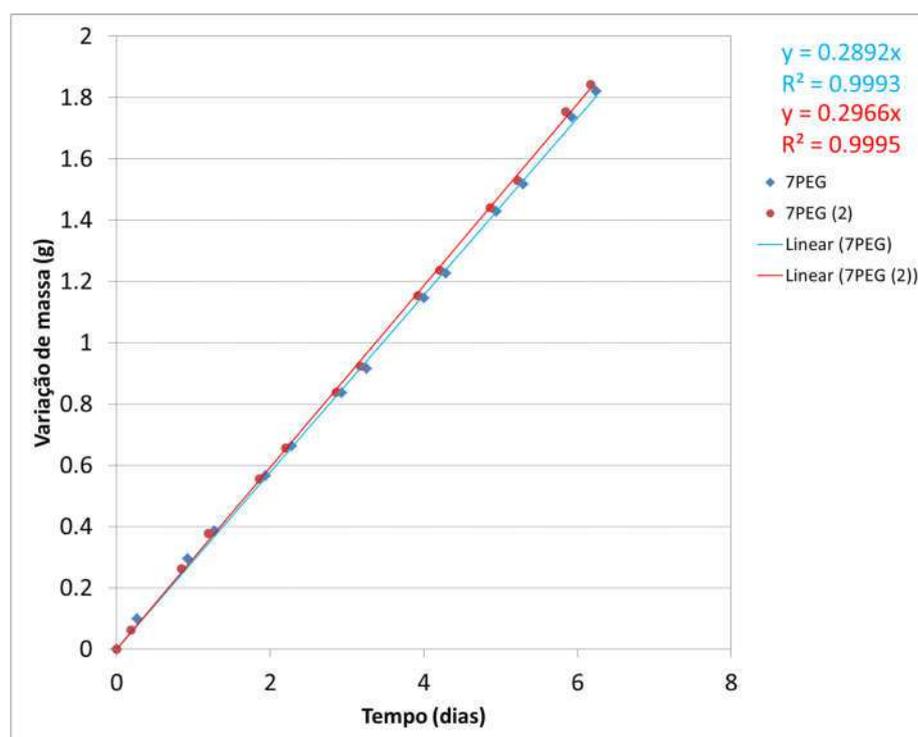


FIGURA A.2- Curva da variação da massa de água em função do tempo ajustada linearmente para as membranas 7PEG.

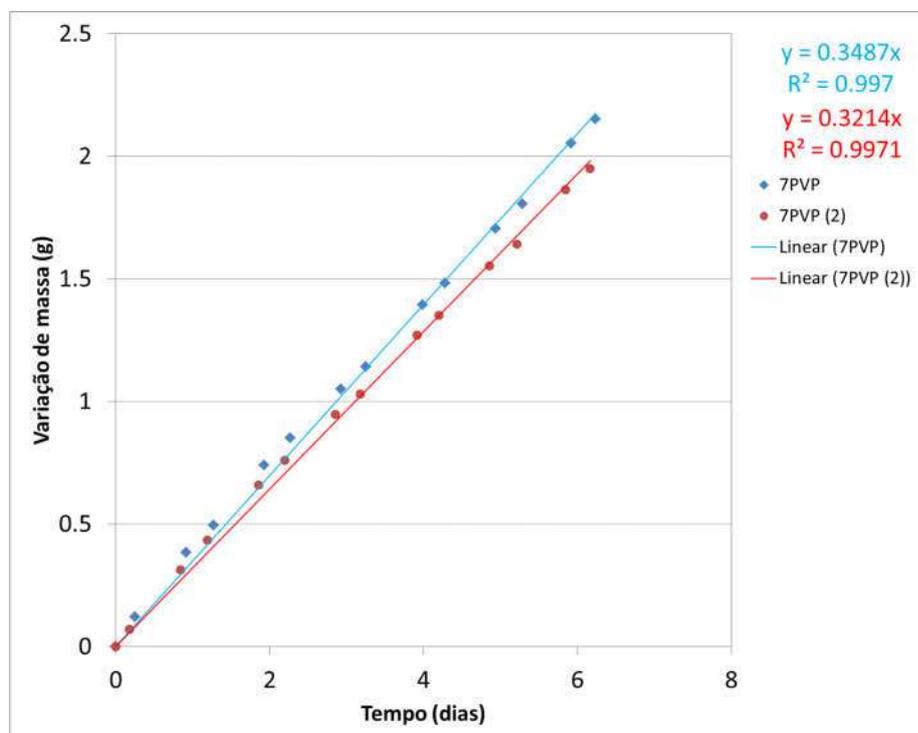


FIGURA A.3- Curva da variação da massa de água em função do tempo ajustada linearmente para as membranas 7PVP.

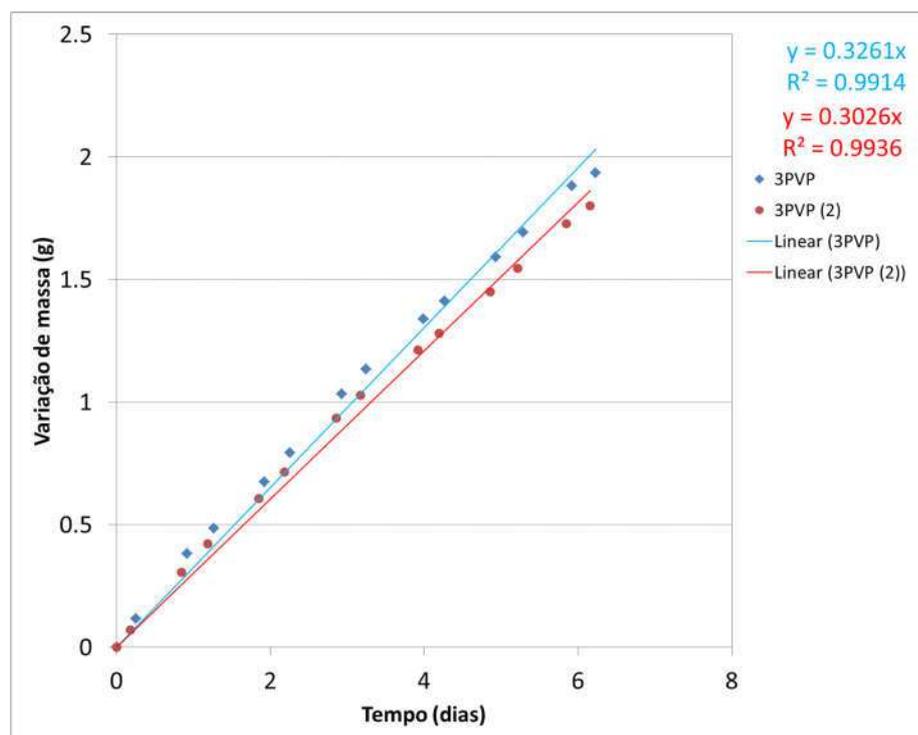


FIGURA A.4 - Curva da variação da massa de água em função do tempo ajustada linearmente para as membranas 3PVP.

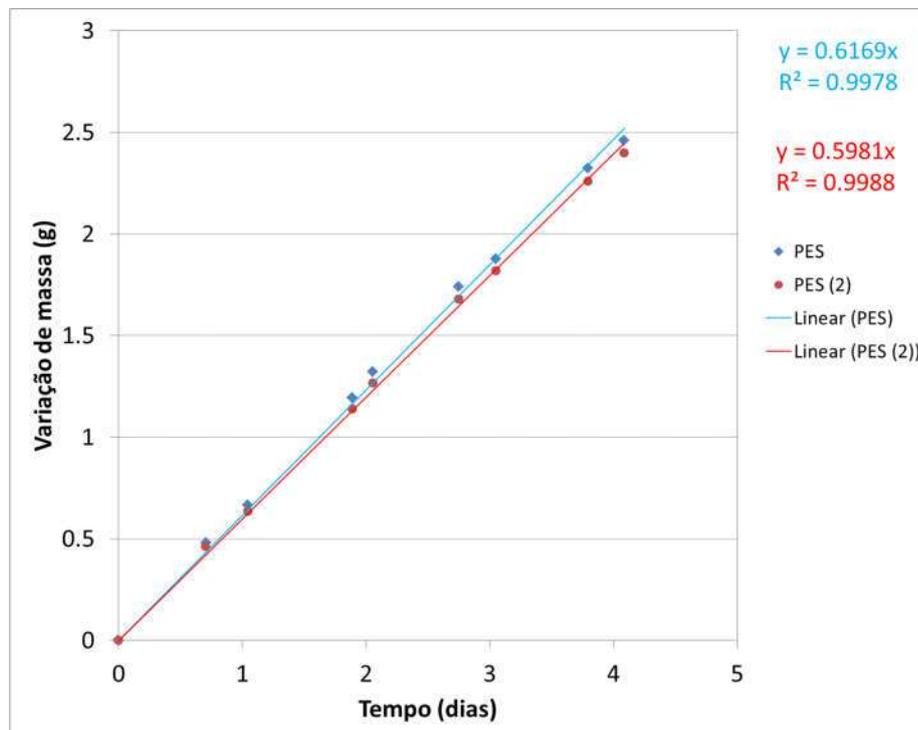


FIGURA A.5 - Curva da variação da massa de água em função do tempo ajustada linearmente para as membranas PES.

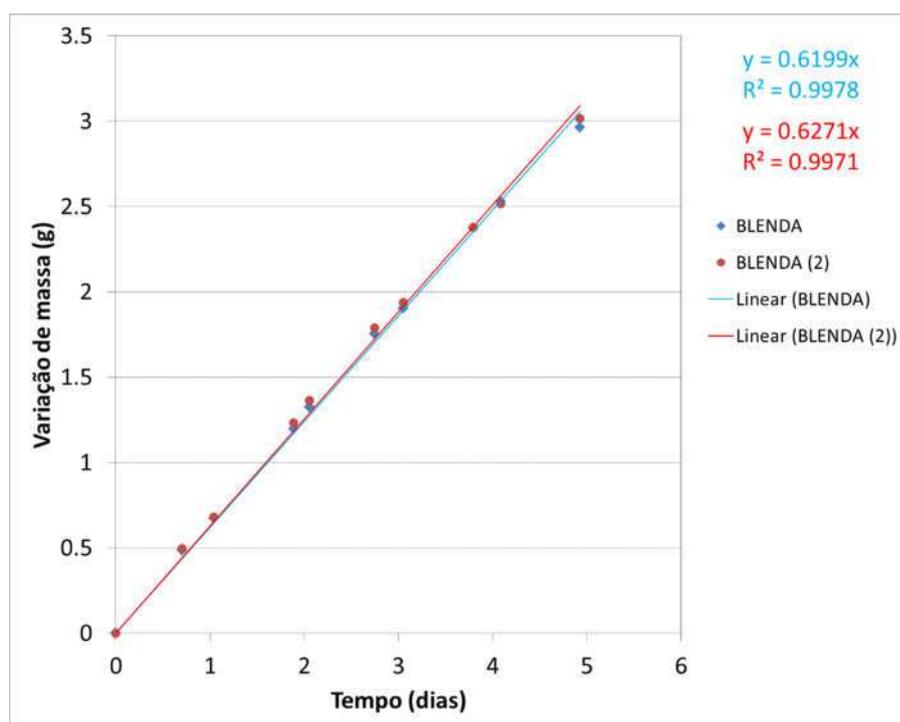


FIGURA A.6 - Curva da variação da massa de água em função do tempo ajustada linearmente para as membranas Blenda.

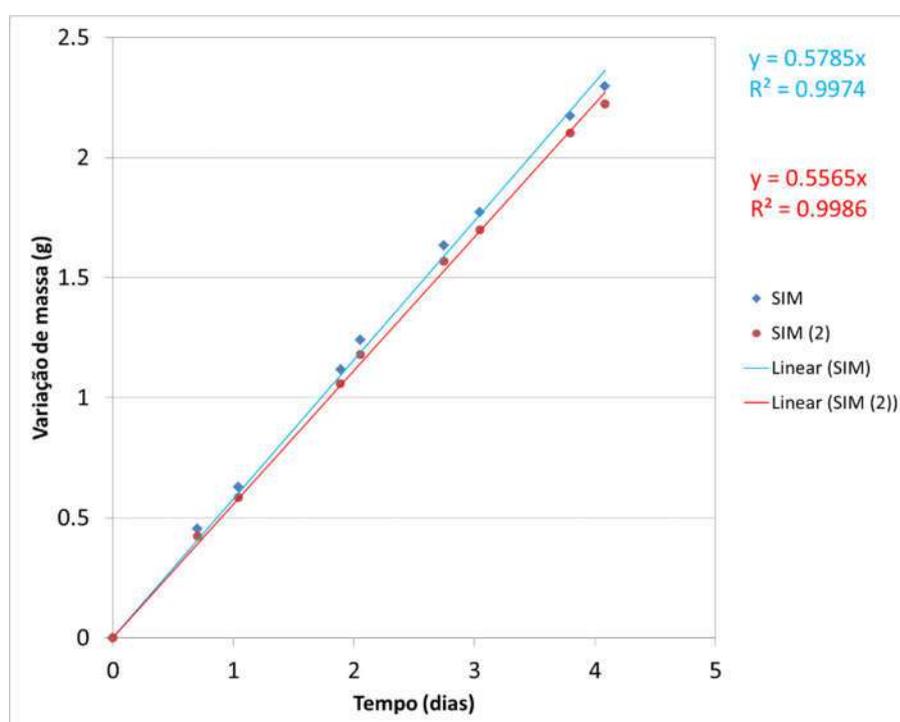


FIGURA A.7 - Curva da variação da massa de água em função do tempo ajustada linearmente para as membranas SIM.

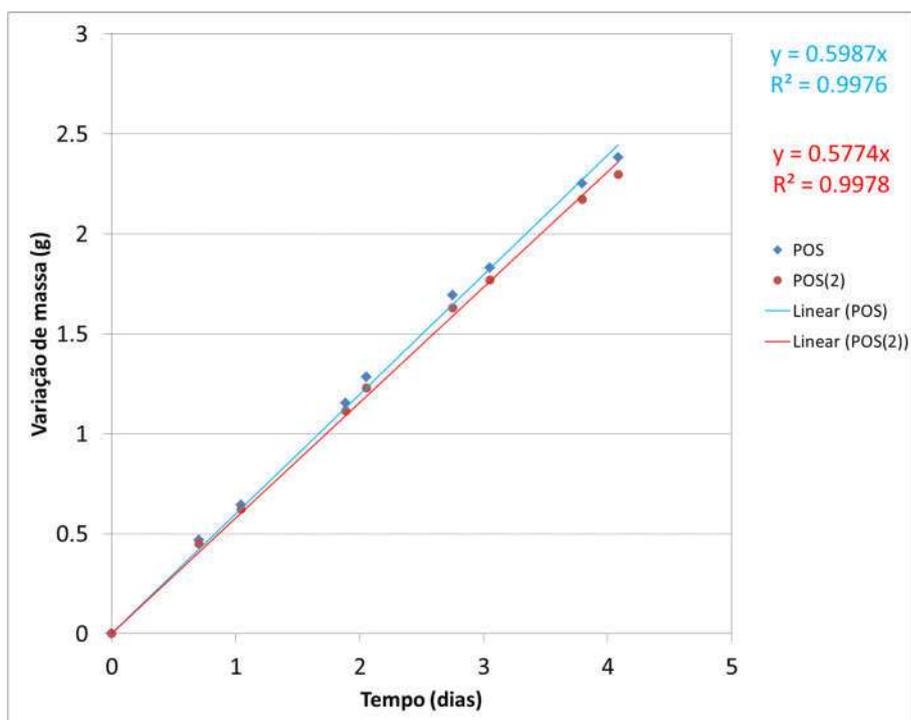


FIGURA A.8 - Curva da variação da massa de água em função do tempo ajustada linearmente para as membranas POS.

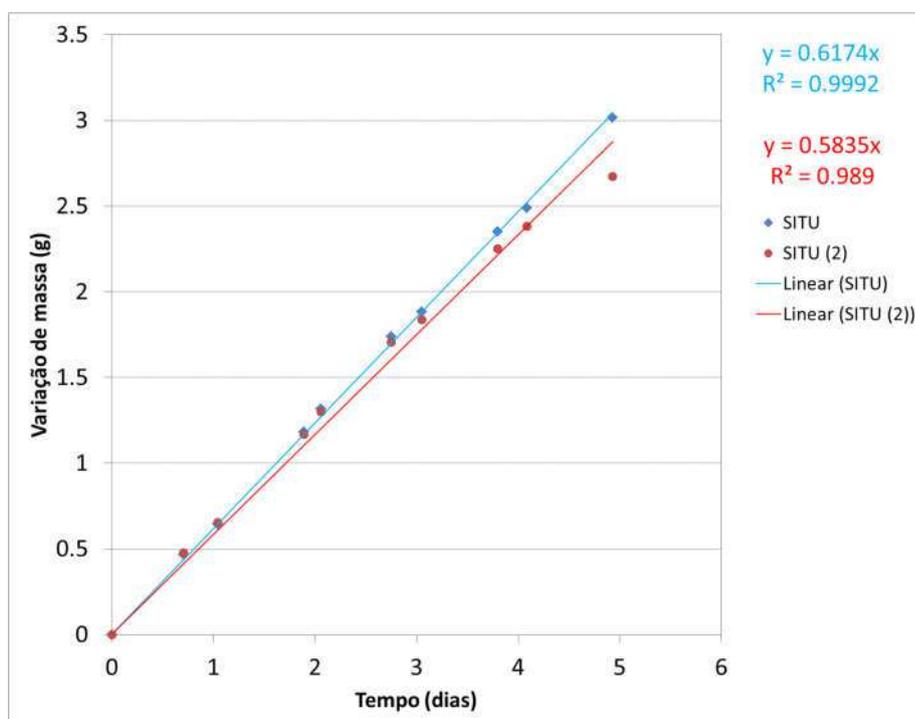


FIGURA A.9 - Curva da variação da massa de água em função do tempo ajustada linearmente para as membranas SITU.

TABELA A.1 – Valores de WVT por membrana e média do WVT obtidos para as membranas do Capítulo 3.

	WVT (g/dia.m²)		
	1 ^a medida	2 ^a medida	Média
20PES	753 ± 2	789 ± 4	771 ± 4
7PEG	877 ± 8	913 ± 7	895 ± 11
7PVP	1066 ± 15	1054 ± 12	1060 ± 19
3PVP	988 ± 14	974 ± 13	981 ± 20

TABELA A.2 – Valores de WVT por membrana e média do WVT obtidos para as membranas do Capítulo 4.

	WVT (g/dia.m²)		
	1 ^a medida	2 ^a medida	Média
PES	1813 ± 46	1495 ± 20	1654 ± 50
Blenda	1810 ± 15	1927 ± 18	1868 ± 23
POS	1804 ± 15	1674 ± 28	1739 ± 32
SIM	1714 ± 16	1642 ± 21	1678 ± 26
SITU	1843 ± 9	1713 ± 30	1778 ± 31

APÊNDICE B – Espectros de RMN ^1H dos precursores do PDApipPF₆.

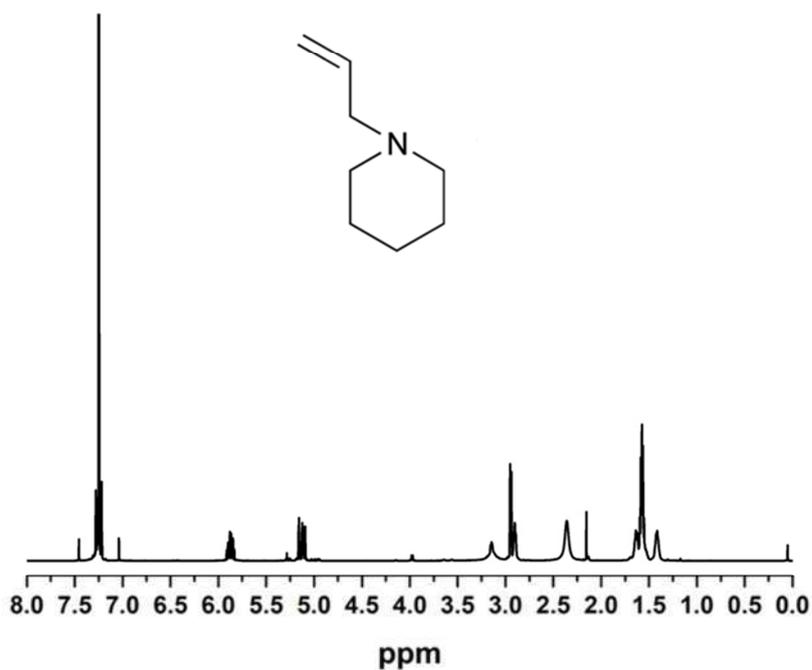


FIGURA B.1 - Espectro de RMN ^1H (500 MHz) em clorofórmio deuterado e estrutura do N-aliilpiperidina.

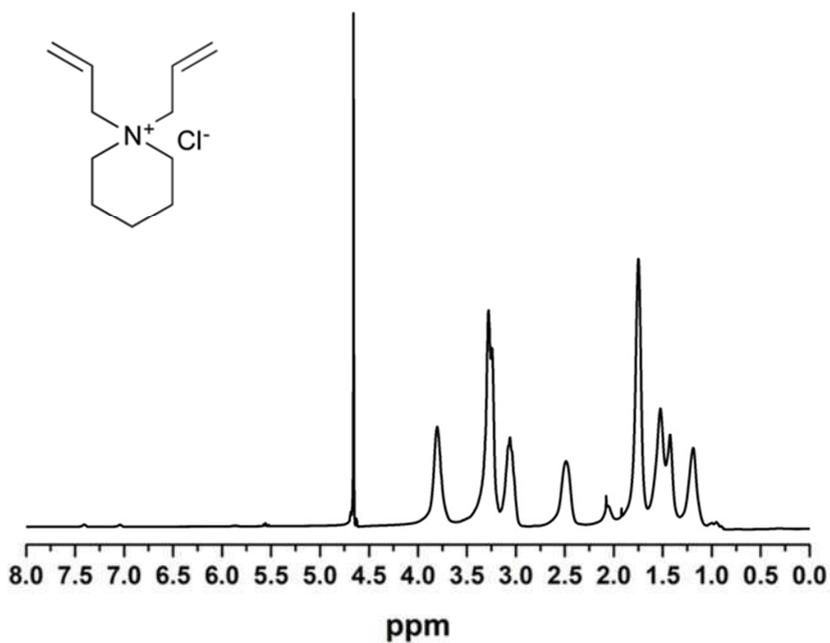


FIGURA B.2 - Espectro de RMN ^1H (500 MHz) em água deuterada e estrutura do N,N-dialilpiperidínio.

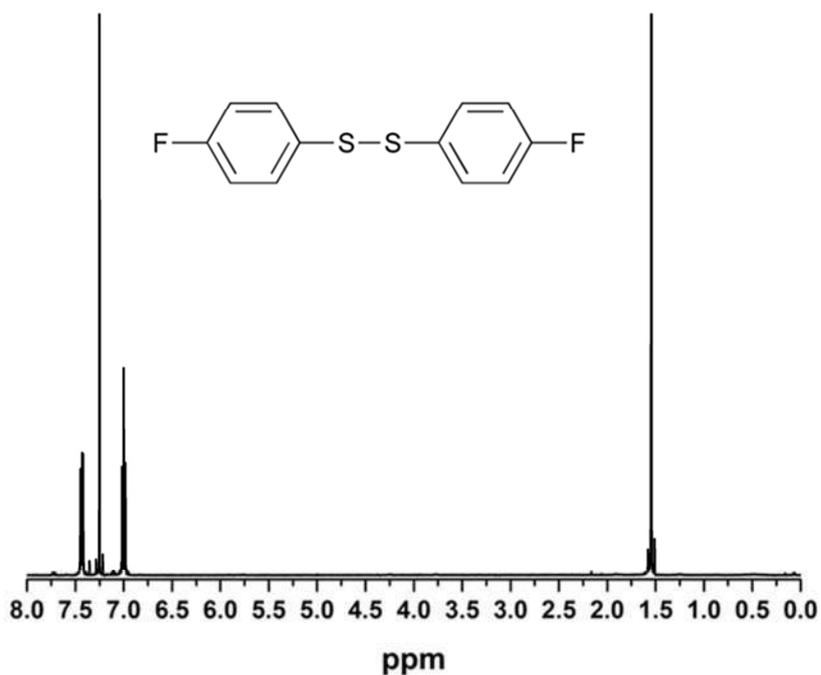


FIGURA B.3 - Espectro de RMN ¹H (500 MHz) em clorofórmio deuterado e estrutura do bis (4-fluorofenil) dissulfeto

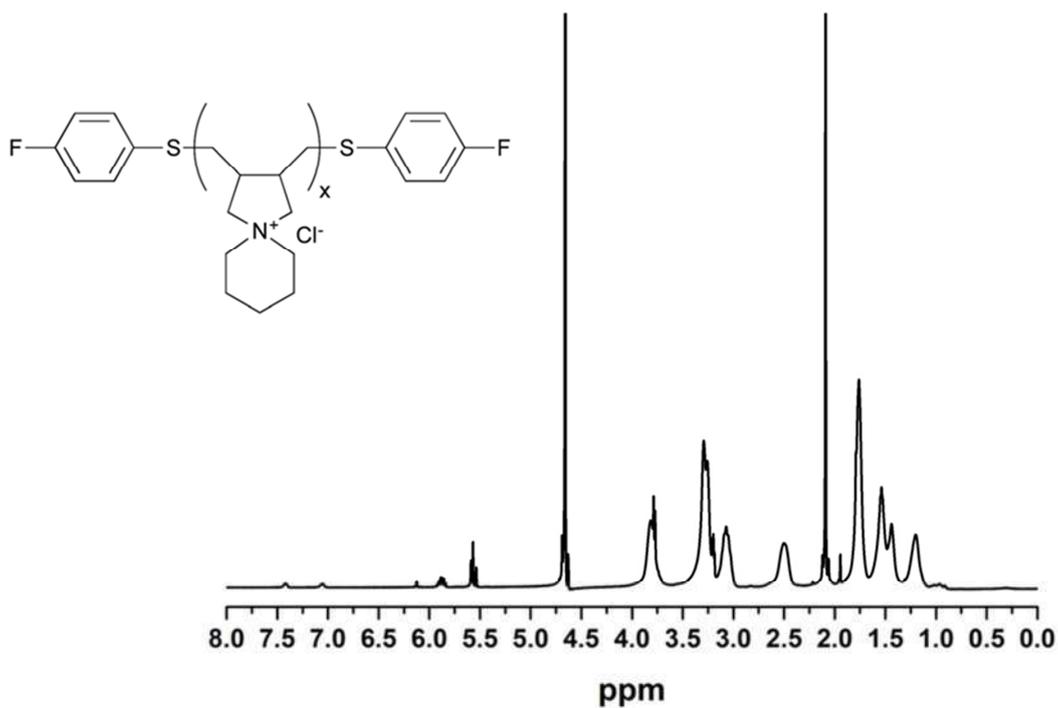


FIGURA B.4 - Espectro de RMN ¹H (500 MHz) em água deuterada e estrutura do poli(cloreto de N, N-dialilpiperidínio) terminado com 4-fluorfenil sulfeto.

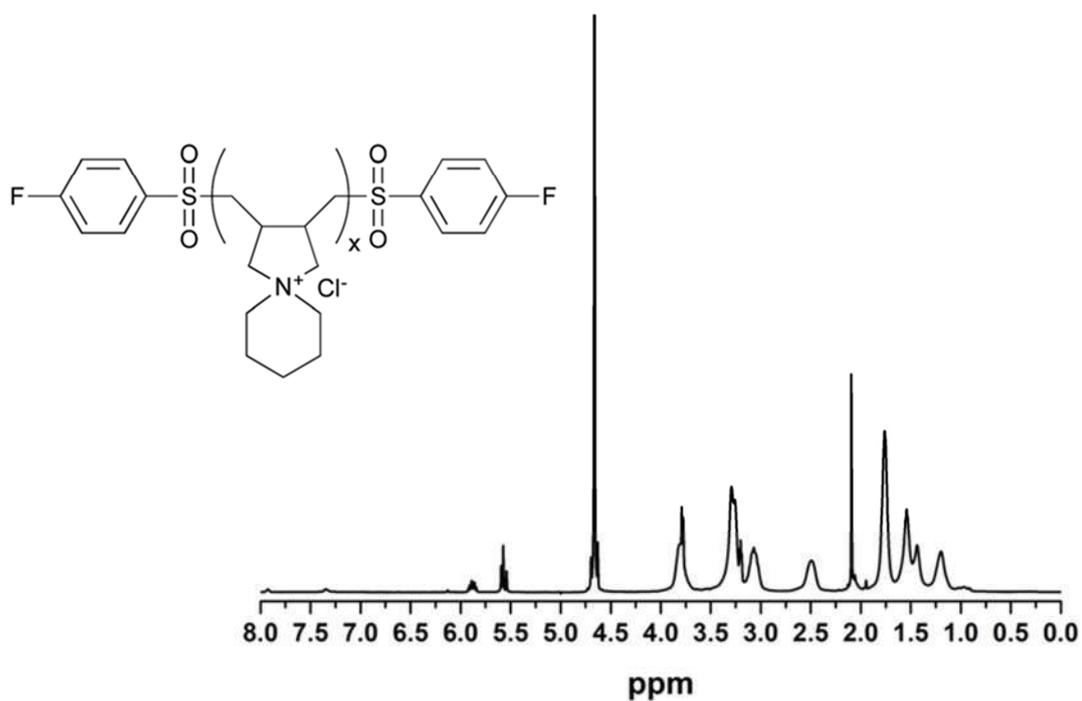


FIGURA B.5 - Espectro de RMN ^1H (500 MHz) em água deuterada e estrutura do poli(cloreto de N, N-dialilpiperidínio) terminado com 4-fluorfenil sulfona.

APÊNDICE C – Exemplo de espectros de UV/VIS e curva de calibração para cálculo da quantidade de corante adsorvido.

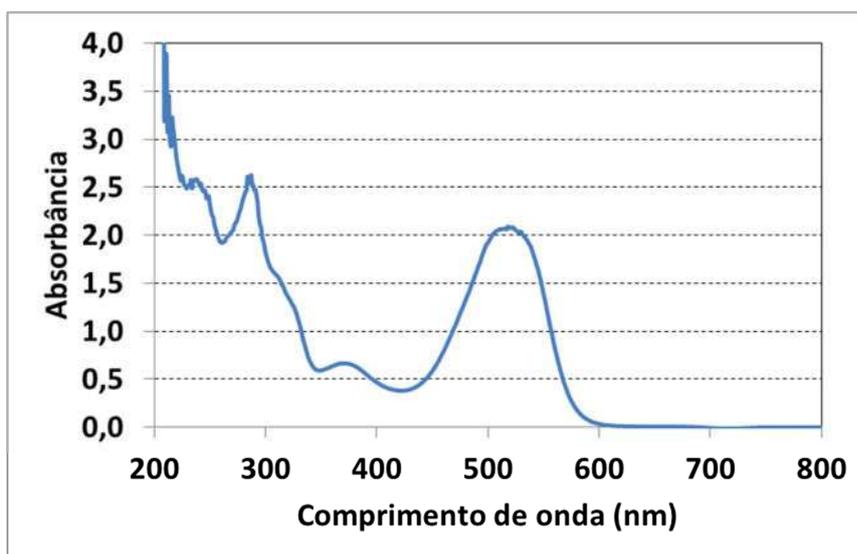


FIGURA C.1 – Exemplo de espectro de UV/VIS obtido no estudo da porcentagem de retenção do corante Vermelho de Remazol pelas membranas. O gráfico foi obtido a partir da solução de corante de 100 mg L^{-1} .

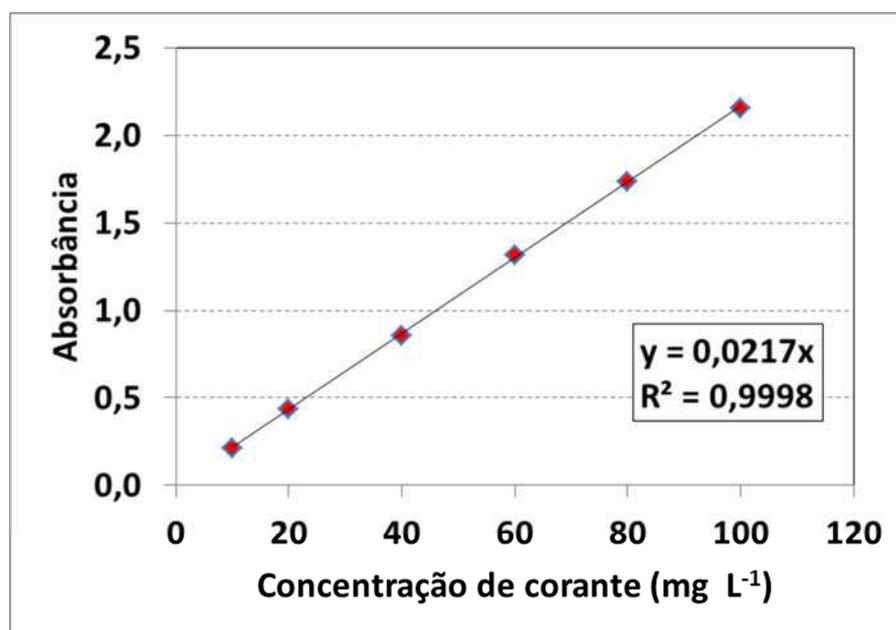


FIGURA C.2 – Curva de calibração da porcentagem de absorção da banda em 520 nm do corante Vermelho de Remazol em função de sua concentração na solução. A equação para o cálculo da concentração foi obtida por meio de um ajuste linear dos pontos.