

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

PREPARAÇÃO DE MEMBRANAS POLIMÉRICAS POROSAS A PARTIR DE  
TÉCNICAS DE ESPUMAÇÃO COM AGENTES FÍSICOS DE EXPANSÃO

Ronaldo José de Almeida

São Carlos  
2016



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E**  
**ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**PREPARAÇÃO DE MEMBRANAS POLIMÉRICAS POROSAS A PARTIR DE**  
**TÉCNICAS DE ESPUMAÇÃO COM AGENTES FÍSICOS DE EXPANSÃO**

Ronaldo José de Almeida

Dissertação apresentada ao  
Programa de Pós-Graduação em Ciência e  
Engenharia de Materiais como requisito  
parcial à obtenção do título de MESTRE EM  
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientador: Dr. Luiz Antonio Pessan

Agência Financiadora: CNPq

São Carlos

2016

Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da Biblioteca Comunitária UFSCar  
Processamento Técnico  
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

A447p Almeida, Ronaldo José de  
Preparação de membranas poliméricas porosas a partir de técnicas de espumação com agentes físicos de expansão / Ronaldo José de Almeida. -- São Carlos : UFSCar, 2016.  
140 p.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2016.

1. Membranas poliméricas porosas. 2. Microfiltração. 3. Espumação de polímeros. 4. Agentes físicos de expansão. 5. Dióxido de carbono supercrítico. I. Título.

## DEDICATÓRIA

Com amor e carinho,  
Aos meus pais, Donaldo e Sueli  
Ao meu irmão Donaldo Jr.  
À minha sobrinha Maria Clara  
À minha namorada Jacqueline.

## VITAE DO CANDIDATO

Engenheiro de Materiais pela Universidade Federal de São Carlos (2013).





UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia  
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

---

Folha de Aprovação

---

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato Ronaldo José de Almeida, realizada em 07/07/2016:

---

Prof. Dr. Luiz Antonio Pessan  
UFSCar

---

Prof. Dr. Caio Márcio Paranhos da Silva  
UFSCar

---

Prof. Dr. Marcelo Aparecido Chinelatto  
USP



## **AGRADECIMENTOS**

Ao Prof. Dr. Luiz Antonio Pessan, por sua orientação, e também pelo apoio e confiança depositados em mim para a realização deste trabalho;

Ao CNPq, pela concessão da bolsa de mestrado;

Ao amigo e companheiro de pesquisa Tarcísio, pela ajuda fundamental na realização deste trabalho;

Aos amigos do grupo de pesquisa Ana Catarina, Eduardo Backes, Lucas Castro, Daniel Eiras, Renato Takeya e Nelson Larocca, pela saudável e prazerosa convivência diária;

Aos meus pais, Donaldo e Sueli, pelo apoio, confiança e amor incondicionais;

À minha namorada Jacqueline, por toda sua ajuda, paciência, compreensão e confiança durante a realização deste trabalho;

Ao meu irmão Donaldo Jr., minha cunhada Pamela e minha amada sobrinha Maria Clara, por todo apoio, carinho e confiança;

Aos meus amigos ribeirão-pretanos Fernando, Marina, Vinicius, Jean, Fábio, Luiz, Amilton, William e Lucas, por compreenderem o motivo de minha ausência nos churrascos de fim de semana;

Aos técnicos Lourival, Fernando, Osvaldo e Osvaldo Jr., pelo auxílio com os equipamentos laboratoriais.



## RESUMO

O presente trabalho teve por objetivo a preparação de membranas porosas da blenda PC/PMMA por meio da técnica de espumação em etapa única, com o agente físico de expansão (AFE) dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) modificado com cossolvente etanol (etOH), visando sua aplicação em processos de microfiltração. Inicialmente procedeu-se com amostras no formatos de fibras ocas, sendo utilizadas como variáveis de processo a composição da blenda, a temperatura do sistema de espumação e o teor de cossolvente. Determinou-se que os parâmetros composição da blenda PC/PMMA 60/40, temperatura de  $40^\circ\text{C}$  e o teor 10% de etanol em relação molar ao  $\text{CO}_2$  forneceram a morfologia mais próxima à necessária para viabilizar a aplicação das fibras como membranas de separação. No entanto, o acentuado inchamento da parede da fibra decorrente do processo de espumação ocasionou uma considerável redução de seu diâmetro interno, o que inviabilizaria sua utilização em processos de separação, sendo necessário alterar a geometria de fibra oca para geometria de filme plano. Determinou-se por DSC que esta blenda é parcialmente miscível. Ensaio gravimétricos mostraram que a blenda e os homopolímeros PC e PMMA apresentaram maior capacidade de sorção quando submetidos a ensaios na presença da mistura  $\text{CO}_2/\text{etOH}$ , frente à utilização do  $\text{CO}_2$  puro, evidenciando o aumento de afinidade entre os polímeros e o  $\text{CO}_2$  causado pelo etOH. Ensaio de permeação de gás permitiram constatar que as amostras apresentaram tamanho máximo de poro inferior a  $10\ \mu\text{m}$ , que considera-se como o limite superior na definição de membranas aplicadas em processos de microfiltração. Frente às membranas comerciais, as amostras apresentaram permeação de água consideravelmente baixas. Com respeito à morfologia, foi observado que as amostras no formato de filmes planos apresentaram seção transversal formada por uma região central altamente espumada com poros micrométricos interconectados, e uma fina pele superficial, a qual é composta por regiões densas e espumadas.



## **PREPARATION OF POLYMER MEMBRANES BY A FOAMING TECHNIQUE WITH PHYSICAL BLOWING AGENTS**

### **ABSTRACT**

The objective of this master's thesis was to develop a process of manufacturing porous polymer membranes for microfiltration by a one-step foaming technique, using carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) as physical blowing agent and ethanol (etOH) as co-solvent. Initially this work was conducted with PC/PMMA polymer blend samples in hollow fiber geometry, varying the blend composition, foaming temperature and the co-solvent content. It was determined that the blend composition PC/PMMA 60/40, sorbed with CO<sub>2</sub> at 40°C with an ethanol content of 10%mol (CO<sub>2</sub> molar basis) provided an opened porous morphology with potential for filtering applications. However, the pronounced fiber wall expansion ratio after the foaming process resulted in a considerable reduction of the fibers inner diameter, hindering its application as a hollow fiber membrane. Thus, it was necessary to change the hollow fiber geometry for flat films. DSC analysis showed that the PC/PMMA is a partially miscible blend. Gravimetric sorption tests revealed a higher sorption of diluents in polymers after adding ethanol as co-solvent with CO<sub>2</sub>, resulted from a stronger affinity between the polymers and the CO<sub>2</sub>/etOH mixture. Gas permeation tests showed a maximum pore size smaller than 10 micrometers, which is considered as an upper limit in the definition of microfiltration membranes. However, when compared to commercial membranes, the samples showed a considerably lower water permeation. With respect to the samples morphology, SEM images of the flat film samples revealed a cross section formed by a porous central region with micrometric interconnected pores, while the skin layers were composed of dense and foamed regions.



## ÍNDICE DE ASSUNTOS

FOLHA DE APROVAÇÃO.....	i
AGRADECIMENTOS .....	iii
RESUMO .....	v
ABSTRACT .....	vii
ÍNDICE DE ASSUNTOS .....	ix
ÍNDICE DE TABELAS .....	xiii
ÍNDICE DE FIGURAS .....	xv
1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA .....	1
2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS .....	5
2.1 Policarbonato (PC), Polimetilmetacrilato (PMMA) e Blenda PC/PMMA ....	5
2.2 Polímeros Amorfos e Volume Livre .....	9
2.3 Sorção de Gases em Polímeros .....	11
2.4 Plastificação e Redução de $T_g$ .....	13
2.5 Processos de Separação por Membranas .....	15
2.5.1 Tipos de Membranas .....	17
2.5.1.1 Membranas Microporosas .....	17
2.5.1.2 Membranas Densas .....	18
2.5.1.3 Membranas Carregadas Eletricamente .....	18
2.5.1.4 Membranas Anisotrópicas .....	19
2.5.1.5 Membranas Cerâmicas, Metálicas e Líquidas .....	19
2.5.2 Transporte em Membranas .....	21
2.5.3 Métodos de Produção de Membranas .....	24
2.5.3.1 Sinterização .....	24
2.5.3.2 Estiramento .....	25
2.5.3.3 Gravação ( <i>track-etching</i> ) .....	26
2.5.3.4 Precipitação .....	26
2.6 Métodos de Espumação de Polímeros .....	29
2.6.1 Vazamento e Lixiviação .....	29
2.6.2 Separação de Fase Induzida por Temperatura ( <i>TIPS</i> ) .....	30
2.6.3 Agentes Químicos de Expansão (AQE) .....	30

2.6.4 Agentes Físicos de Expansão (AFE) .....	30
2.7 Fundamentos Sobre Nucleação de Bolhas .....	33
2.7.1 Nucleação Homogênea .....	34
2.7.2 Nucleação Heterogênea .....	44
2.8 Estratégias para Obtenção de Membranas Porosas .....	46
3 MATERIAIS E MÉTODOS .....	49
3.1 Materiais Utilizados e Etapas do Trabalho .....	49
3.2 Preparação das Blendas .....	50
3.3 Amostras no Formato de Fibras Ocas e Filmes Planos .....	51
3.4 Amostras no Formato de Fibras Ocas .....	51
3.4.1 Preparação das Amostras no Formato de Fibras Ocas .....	51
3.4.2 Espumação das Amostras no Formato de Fibras Ocas .....	52
3.4.3 Caracterização das Amostras no Formato de Fibras Ocas .....	55
3.4.3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	55
3.5 Amostras no Formato de Filmes Planos .....	56
3.5.1 Preparação das Amostras no Formato de Filmes Planos .....	56
3.5.2 Espumação das Amostras no Formato de Filmes Planos .....	56
3.5.3 Caracterização das Amostras no Formato de Filmes Planos .....	59
3.5.3.1 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) .....	59
3.5.3.2 Ensaio Gravimétrico .....	60
3.5.3.3 Permeação de Gás .....	64
3.5.3.4 Permeação de Água .....	69
3.5.3.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	70
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	73
4.1 Amostras no Formato de Fibras Ocas .....	73
4.2 Amostras no Formato de Filmes Planos .....	84
4.2.1 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) .....	84
4.2.2 Ensaio Gravimétrico .....	85
4.2.3 Permeação de Gás .....	91
4.2.4 Permeação de Água .....	93
4.2.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	95
4.2.5.1 Morfologia da Blenda PC/PMMA 60/40 Pós-extração do PMMA .....	95

4.2.5.2 Morfologia das Amostras Espumadas .....	97
5 CONCLUSÃO .....	113
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	117
7 REFERÊNCIAS .....	119
APÊNDICE A .....	131
APÊNDICE B .....	133
APÊNDICE C .....	135
APÊNDICE D .....	139



## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 - Diferentes geometrias e arranjos usualmente apresentados por membranas .....	21
Tabela 4.1 - Dados referentes à determinação da massa sorvida no equilíbrio pela blenda PC/PMMA e pelos homopolímeros PC e PMMA .....	87
Tabela 4.2 - Dados referentes à determinação da massa de CO <sub>2</sub> sorvida pela blenda PC/PMMA ao longo do tempo de sorção .....	88
Tabela 4.3 - Determinação dos valores dos termos $(1-(M_t/M_\infty))$ e tempo/espessura <sup>2</sup> .....	89
Tabela 4.4 - Tempo necessário de sorção para que as amostras no formato de filmes planos da blenda PC/PMMA 60/40 atingissem o equilíbrio.....	91
Tabela 4.5 - Valores médios das características e propriedades das amostras submetidas ao ensaio de permeação de gás .....	92
Tabela 4.6 - Dados das amostras da blenda PC/PMMA 60/40 no formato de filmes planos, submetidas ao processo de extração Soxhlet .....	95
Tabela C.1 - Espessuras médias pré e pós espumação das amostras da blenda PC/PMMA 60/40 no formato de filmes planos espumadas a 40°C e com 10% de etanol como cossolvente submetidas ao ensaio de permeação de gás nitrogênio.....	135
Tabela C.2 - Bubble point, máximo tamanho de poro e tamanho médio de poro das amostras da blenda PC/PMMA 60/40 espumadas a 40°C e com 10% de etanol como cossolvente submetidas ao ensaio de permeação de gás nitrogênio.....	137
Tabela D.1 - Valores de permeação de água das amostras testadas sob pressão de 305 psi.....	140



## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 - Ilustração do mero do policarbonato de Bisfenol-A .....	5
Figura 2.2 - Ilustração do mero do polimetilmetacrilato .....	6
Figura 2.3 - Estrutura molecular de vários compostos acrílicos. (a) polimetilmetacrilato; (b) ácido acrílico; (c) poliácrlatos; (d) polimetacrilatos e (e) poliacrilonitrila .....	7
Figura 2.4 - Micrografias de blendas PC/PMMA após o PMMA ser extraído com ácido fórmico. (a) 20% em massa de PMMA; (b) 30% em massa de PMMA; (c) 40% em massa de PMMA; (d) 50% em massa de PMMA e (e) 60% em massa de PMMA .....	8
Figura 2.5 - Ilustração da variação do volume específico de um polímero amorfo em função da temperatura .....	10
Figura 2.6 - Comportamento de sorção de um polímero vítreo em relação às contribuições de Henry, Langmuir e ambas somadas .....	13
Figura 2.7 - Redução da $T_g$ dos homopolímeros PC e PMMA em função da quantidade de $CO_2$ sorvida, evidenciando o fenômeno da plastificação. (a) PC e (b) PMMA .....	14
Figura 2.8 - Processos de separação com membranas em função do diâmetro de poro e tamanhos médios de determinados íons, moléculas, células, vírus e bactérias .....	16
Figura 2.9 - Representação da seção transversal dos diferentes tipos de morfologia de membranas sintéticas .....	20
Figura 2.10 - Representação esquemática dos modelos que descrevem o fluxo através de membranas. (a) modelo da solução-difusão e (b) modelo de fluxo convectivo através dos poros .....	23
Figura 2.11 - Micrografia de uma membrana produzida pela técnica de sinterização .....	25
Figura 2.12 - Micrografia de uma membrana produzida pela técnica de estiramento .....	25
Figura 2.13 - Micrografia de uma membrana produzida pela técnica de gravação .....	26
Figura 2.14 - Micrografia de uma membrana produzida pelo método de precipitação .....	27

Figura 2.15 - Micrografia da seção transversal de uma membrana obtida pelo método de Loeb e Sourirajan .....	28
Figura 2.16 - Diagrama de fases do dióxido de carbono .....	32
Figura 2.17 - Gráfico de energia livre em função do tamanho do núcleo para o processo de nucleação homogênea .....	34
Figura 2.18 - Raio crítico da bolha para o sistema PMMA/CO <sub>2</sub> em função da pressão, calculado segundo a teoria clássica da nucleação .....	36
Figura 2.19 - Variação da energia interfacial da mistura PMMA/CO <sub>2</sub> em função da pressão .....	37
Figura 2.20 - Gráfico de densidade de poros em função da pressão para uma amostra de PMMA espumada com CO <sub>2</sub> a 40°C, sendo (•) os resultados práticos obtidos e (—) os resultados teóricos obtidos pela TCN .....	40
Figura 2.21 Grau de sorção de polímeros em função da pressão. (a) PMMA a 35 e 50°C; (b) PC a 35°C, comparado com o trabalho de Wissinger e Paulaitis, e também com a lei de Henry e a teoria do Modo Duplo de Sorção .....	41
Figura 2.22 - Solubilidade de diversos gases em policarbonato a 35°C em função da pressão .....	42
Figura 2.23 - Grau de sorção de polímeros em função da pressão. (a) PMMA a 42°C e (b) PS a 42°C .....	44
Figura 2.24 - Gráfico de densidade de células em função da pressão para o PMMA espumado a 40°C puro e com diferentes teores de nanosílica dispersa .....	45
Figura 3.1 - Fluxograma das atividades realizadas para o desenvolvimento deste trabalho .....	49
FIGURA 3.2 - Extrusora utilizada para granulação do PMMA e preparação das blendas PC/PMMA .....	50
Figura 3.3 - Matriz utilizada para extrusão das amostras no formato de fibras ocas .....	52
Figura 3.4 - Representação esquemática do equipamento experimental utilizado para espumar as amostras .....	53
Figura 3.5 - Porta-amostra utilizado durante o processo de espumação das amostras no formato de fibras ocas .....	54

Figura 3.6 - Vaso de pressão utilizado no processo de espumação das amostras .....	54
Figura 3.7 - Porta-amostra utilizado durante o processo de espumação das amostras no formato de filmes planos .....	57
Figura 3.8 - Amostras deformadas durante o processo de despressurização do vaso de pressão .....	58
Figura 3.9 - Representação esquemática do porta-amostra formado pela intercalação de telas .....	59
Figura 3.10 - Gráfico representativo do processo de sorção e dessorção de um gás em um polímero .....	62
Figura 3.11 - Gráfico de fluxo de gás em função da pressão com representação da determinação do tamanho médio de poro .....	65
Figura 3.12 - Equipamento utilizado nos ensaios de permeação de gás .....	67
Figura 3.13 - Esquema representativo da montagem da célula de permeação .....	68
Figura 3.14 - Filme da blenda PC/PMMA espumado e submetido ao processo de determinação do fluxo úmido .....	69
Figura 3.15 - Ilustração do conjunto extrator .....	71
Figura 4.1 - Amostras no formato de fibras ocas das blendas PC/PMMA 40/60, 50/50 e 60/40, e dos homopolímeros PC e PMMA espumados com CO <sub>2</sub> puro na pressão de 300 bar e temperatura de 40°C .....	74
Figura 4.2 - Efeito da temperatura de espumação sobre a integridade e plastificação de fibras da blenda PC/PMMA 60/40 espumadas com CO <sub>2</sub> a 300 bar .....	75
Figura 4.3 - Efeito do teor do cossolvente etanol no aspecto das fibras da blenda PC/PMMA 60/40, espumadas na pressão de 300 bar e temperatura de 40°C com a mistura CO <sub>2</sub> /etOH .....	76
Figura 4.4 - Micrografia da seção transversal das paredes das fibras da blenda PC/PMMA 60/40 espumadas sob pressão de 300 bar, temperatura de 40°C e com porcentagens de etanol de: (a) 0%; (b) 2%; (c) 5%; (d) 8% e (e) 10% ....	77
Figura 4.5 - Micrografia da superfície interna das fibras da blenda PC/PMMA 60/40 espumadas sob pressão de 300 bar, temperatura de 40°C e com porcentagens de etanol de: (a) 0%; (b) 2%; (c) 5%; (d) 8%, (e) 10% e (f) 10% .....	79

- Figura 4.6 - Efeito do teor do cossolvente etanol no aspecto das fibras da blenda PC/PMMA 60/40, espumadas na pressão de 300 bar e temperatura de 50°C com a mistura CO<sub>2</sub>/etOH ..... 80
- Figura 4.7 - Micrografia da superfície interna das fibras da blenda PC/PMMA 60/40 espumadas sob pressão de 300 bar, temperatura de 50°C e com porcentagens de etanol de: (a) 0%; (b) 2%; (c) 5%; (d) 8% e (e) 10% ..... 82
- Figura 4.8 - Fibras da blenda PC/PMMA 60/40 (a) não espumada e (b) espumada sob pressão de 300 bar, temperatura de 40°C e utilizando 10% etanol como cossolvente ..... 84
- Figura 4.9 – Curvas de DSC da blenda PC/PMMA 60/40 e dos homopolímeros PC e PMMA indicando seus respectivos valores de T<sub>g</sub> ..... 85
- Figura 4.10 - Porcentagem em massa de CO<sub>2</sub> sorvida pela blenda PC/PMMA 60/40 em função do tempo de sorção ..... 89
- Figura 4.11 - Gráfico do termo  $\ln(1-(M_t/M_\infty))$  em função do termo tempo/espessura<sup>2</sup>, para determinação do valor de D<sub>s</sub> do CO<sub>2</sub> na blenda PC/PMMA 60/40 ..... 90
- Figura 4.12 - Frequência acumulada de tamanho de poros das amostras da blenda PC/PMMA 60/40 espumadas com a mistura CO<sub>2</sub>/etOH ..... 93
- Figura 4.13 - Micrografia da seção transversal de uma amostra da blenda PC/PMMA 60/40 no formato de filme plano, após a extração da fase PMMA com o extrator Soxhlet. Ampliação de: (a) 400 vezes; (b) 800 vezes; (c) 1600 vezes e (d) 6400 vezes ..... 96
- Figura 4.14 - Aspecto das amostras da blenda PC/PMMA 60/40, PC e PMMA após espumação com CO<sub>2</sub> e com a mistura CO<sub>2</sub>/etOH a 300 bar e 40°C ..... 98
- Figura 4.15 - Micrografias da seção transversal de amostras no formato de filmes planos espumadas com CO<sub>2</sub> a 40°C e pressão de 300 bar. (a) PMMA; (b) PC e (c) blenda PC/PMMA 60/40 ..... 100
- Figura 4.16 - Micrografia da seção transversal, incluindo a superfície, de uma amostra de PMMA no formato de filme plano espumada com CO<sub>2</sub> a 40°C e pressão de 300 bar ..... 101
- Figura 4.17 - Micrografia da seção transversal de uma amostra da blenda PC/PMMA 60/40 no formato de filme plano, espumada com CO<sub>2</sub> a 40°C e pressão de 300 bar ..... 102
- Figura 4.18 - (a) micrografia do homopolímero PMMA plastificado após a espumação com a mistura CO<sub>2</sub>/etOH; (b) micrografia da seção transversal de uma amostra de PC no formato de filme plano espumada com a mistura

CO<sub>2</sub>/etOH; (c) micrografia da seção transversal de uma amostra da blenda PC/PMMA 60/40 no formato de filme plano espumada com a mistura CO<sub>2</sub>/etOH ..... 103

Figura 4.19 - Micrografias comparando as seções transversais de amostras do homopolímero PMMA no formato de filmes planos, espumadas a 300 bar e 40°C com: (a) CO<sub>2</sub> puro e (b) mistura CO<sub>2</sub>/etOH com 10% em mol de etanol ..... 104

Figura 4.20 - Micrografias comparando as seções transversais de amostras da blenda PC/PMMA no formato de filmes planos espumadas a 300 bar e 40°C com: (a) CO<sub>2</sub> puro e (b) mistura CO<sub>2</sub>/etOH com 10% em mol de etanol ..... 106

Figura 4.21 - Micrografias comparando as seções transversais de amostras no formato de filmes planos, espumadas a 300 bar e 40°C com a mistura CO<sub>2</sub>/etOH. (a) PMMA e (b) blenda PC/PMMA 60/40 ..... 107

Figura 4.22 - (a) Micrografia da superfície de uma amostra da blenda PC/PMMA 60/40 no formato de filme plano, espumada com a mistura CO<sub>2</sub>/etOH e (b) representação esquemática da tela utilizada como porta-amostra ..... 108

Figura 4.23 - Micrografia da seção transversal de uma amostra da blenda PC/PMMA 60/40 no formato de filme plano, espumada com a mistura CO<sub>2</sub>/etOH. Ampliação de: (a) 50 vezes; (b) 200 vezes; (c) 400 vezes; (d) 800 vezes e (e) 1600 vezes ..... 109

Figura 4.24 - Micrografia da superfície de uma amostra da blenda PC/PMMA 60/40 no formato de filme plano, espumada com a mistura CO<sub>2</sub>/etOH. Ampliação de: (a) 400 vezes; (b) 800 vezes; (c) 1600 vezes e (d) 6400 vezes ..... 110

Figura A.1 - Gráficos da massa instantânea normalizados pela massa inicial (Mtd/Mi) em função da raiz quadrada do tempo de dessorção ( $\sqrt{td}$ ) para: (a) blenda PC/PMMA 60/40 com CO<sub>2</sub>; (b) blenda PC/PMMA 60/40 com a mistura CO<sub>2</sub>/etOH, 10% em mol de etanol; (c) PC com CO<sub>2</sub>; (d) PC com a mistura CO<sub>2</sub>/etOH, 10% em mol de etanol e (e) PMMA com CO<sub>2</sub>.....131

Figura B.1 - Gráficos de massa instantânea normalizados pela massa inicial (Mtd/Mi) em função da raiz quadrada do tempo ( $\sqrt{td}$ ) para diversos tempos de sorção de CO<sub>2</sub>: (a) 30 minutos; (b) 60 minutos; (c) 90 minutos; (d) 120 minutos; (e) 180 minutos; (f) 240 minutos; (g) 360 minutos; (h) 500 minutos; (i) 640 minutos e (j) 1120 minutos.....134

Figura C.1 - Gráficos de fluxo de gás em função da pressão das amostras da blenda PC/PMMA 60/40 no formato de filmes planos, espumadas com a mistura CO<sub>2</sub>/etOH. (●) fluxo úmido; (▲) fluxo seco e (■) metade do fluxo seco. (a) amostra 1; (b) amostra 2; (c) amostra 3; (d) amostra 4 e (e) amostra 5....136

Figura D.1 - Gráficos de fluxo de água em função da pressão das amostras da blenda PC/PMMA 60/40 no formato de filmes planos, espumadas com a mistura CO<sub>2</sub>/etOH. (a) amostra 1; (b) amostra 2; (c) amostra 3; (d) amostra 4 e (e) amostra 5.....139

## 1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

Esta dissertação de mestrado propõe a preparação de membranas poliméricas porosas por meio da técnica de espumação de polímeros saturados com agente físico de expansão (AFE).

Membranas poliméricas porosas são fabricadas, predominantemente, a partir do processo denominado inversão de fase, em razão da eficiência que este método apresenta no controle da morfologia, do tamanho e distribuição de tamanho de poros e na ausência de defeitos, permitindo que sejam obtidas morfologias com faixas de porosidade adequadas para processos de separação desde a microfiltração até osmose reversa [1]. Neste processo parte-se de uma solução homogênea de polímero e solvente, induzindo-se a separação de fases ao imergir esta solução em um banho coagulante de não-solvente, gerando um sistema composto por duas fases: uma fase sólida, rica em polímero que dá origem à estrutura rígida da membrana, e uma fase líquida, pobre em polímero que dá origem aos poros da membrana [2].

Apesar de ser amplamente utilizado em virtude de suas numerosas vantagens, o método de inversão de fase apresenta a desvantagem de utilizar grande quantidade de solventes e não-solventes, na sua maioria, orgânicos e halogenados, o que necessariamente impõe etapas subsequentes ao processo de produção das membranas para eliminar essas substâncias do produto final, e também para tratar os resíduos do processo, tornando-o mais dispendioso em termos financeiro e energético, além de gerar riscos ambientais e de segurança do trabalho.

Deste modo, as desvantagens apresentadas pelo método de inversão de fase vão na contramão da atual e crescente conscientização e preocupação mundial com respeito aos controles ambientais e energéticos em processos industriais, visando reduzir ou até mesmo eliminar o uso de substâncias tóxicas, bem como diminuir a dependência energética de fontes fósseis. Em vista disso, algumas iniciativas vêm sendo propostas na área de membranas poliméricas com a intenção de substituir o tradicional método de inversão de fase por métodos “ambientalmente amigáveis” ou “métodos verdes” [3,4]. Um

destes métodos alternativos à inversão de fase consiste em substituir os solventes orgânicos por agentes físicos de expansão, tais como os gases dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) e o nitrogênio ( $\text{N}_2$ ) [5], de tal modo que sejam produzidas espumas poliméricas sem a presença de peles densas, com poros abertos e de diâmetro satisfatório ao processo de separação utilizado.

Baseando-se nesta questão, desenvolveu-se o presente trabalho, o qual propõe a preparação de membranas porosas, usando uma técnica de espumação.

As principais vantagens introduzidas pelo método proposto são: (i) evitar a utilização de solventes potencialmente tóxicos comumente utilizados no método de inversão de fase, substituindo estes por  $\text{CO}_2$  [4]; e (ii) ausência de resíduo após a formação da membrana, eliminando a necessidade de extraí-los após a formação desta [6].

Os primeiros trabalhos na área de espumas microcelulares focaram na obtenção de materiais com células fechadas, ou seja, sem interconexão de poros ao longo do volume do material, de modo a gerar materiais com elevada resistência mecânica específica, baixa condutividade térmica e também para aplicações como isolamento térmico e/ou acústico. Já com respeito às espumas de células abertas, existem relatos na literatura sobre a tentativa de controlar o processo de espumação a ponto de se obter materiais com porosidade aberta com potencial para aplicação na área de membranas de separação [2,5,7,8], células de combustível, substratos para liberação controlada de fármacos, substratos para crescimento de tecidos biológicos, entre outros [9–11].

Deste modo, métodos e conceitos da área de espumas vêm sendo desenvolvidos para possibilitar que estas sejam aplicadas como membranas, porém existem algumas limitações a serem contornadas. Uma primeira limitação diz respeito à dificuldade em controlar o processo de espumação de modo a gerar poros interconectados. Outra limitação consiste na dificuldade de eliminar a pele densa superficial comumente formada em processos de espumação utilizando gases como agente físico de expansão.

Atualmente algumas estratégias estão sendo utilizadas por vários grupos de pesquisa na tentativa de contornar estas duas principais limitações, dentre elas destacam-se: (i) o controle da coalescência de poros a partir de parâmetros de processo [2,12]; (ii) utilização de blendas imiscíveis de polímeros semicristalinos com diferentes temperaturas de cristalização [13]; (iii) lixiviação de partículas dispersas [14]; (iv) reticulação parcial da matriz polimérica previamente à espumação [15]; (v) espumação de blendas imiscíveis de polímeros com alta temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) [16]; (vi) extrusão de espumas mantendo alta diferença de temperatura entre o núcleo e a superfície [17]; (vii) modificação das propriedades do agente físico de expansão pela utilização de cossolventes [8,18,19].

Com base nos argumentos expostos e visando obter espumas poliméricas com poros abertos e ausência de pele densa, procedeu-se neste trabalho com o método de espumação em etapa única combinado com duas estratégias diferentes:

(i) Espumação de blendas compostas por polímeros amorfos, mais especificamente a blenda PC/PMMA;

(ii) Utilização do agente físico de expansão  $CO_2$  juntamente com o cossolvente etanol (etOH).



## 2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

### 2.1 Policarbonato (PC), Polimetilmetacrilato (PMMA) e Blenda PC/PMMA

O policarbonato de bisfenol - A, comumente chamado de policarbonato (PC) é um termoplástico de engenharia amorfo e com boa relação custo-benefício. Dentre as características deste polímero, as que mais se destacam são sua transparência, tenacidade e resistência ao impacto. A Figura 2.1 ilustra o mero do policarbonato de bisfenol - A.

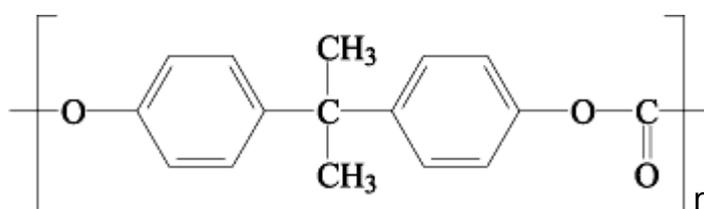


Figura 2.1 Ilustração do mero do policarbonato de Bisfenol-A (adaptado de [20]).

As principais razões para escolha do policarbonato como um dos componentes das blendas utilizadas neste trabalho são:

- ampla utilização deste polímero como membrana em diversos processos de filtração e, principalmente, na separação de gases, podendo o polímero ser utilizado de modo puro, na composição de blendas e compósitos, e também através de sua modificação química [21–24];
- o PC apresenta propriedades mecânicas superiores às apresentadas pelos polímeros comumente utilizados em processos de espumação e confecção de membranas, tais como: poliestireno (PS), polimetilmetacrilato (PMMA), policloreto de vinila (PVC) entre outros [25];
- possibilidade de limpeza e esterilização das membranas utilizando água quente, uma vez que o PC é um polímero essencialmente amorfo cujo  $T_g$  é superior a 100°C.

Sabe-se que a obtenção de uma determinada morfologia celular durante o processo de espumação, seja ela uma morfologia de células abertas ou fechadas, é dependente da taxa de nucleação de poros, assim como do controle de crescimento destes. Os principais parâmetros que influenciam a taxa de nucleação e crescimento de poros em uma determinada matriz polimérica são o grau de sorção de CO<sub>2</sub> no polímero, a temperatura e a pressão do sistema, e o tempo de espumação. Deste modo, o fato do PC não apresentar um grau de sorção de CO<sub>2</sub> elevado quando comparado a outros polímeros amorfos, faz com que esta característica se torne uma desvantagem para a utilização do PC em relação às vantagens já explicitadas. Sendo assim, o segundo componente usado para compor a blenda e contrabalancear esta desvantagem imposta pelo PC foi o PMMA.

O PMMA apresenta um dos mais elevados graus de sorção de CO<sub>2</sub> entre os termoplásticos amorfos [26], sendo esta uma característica favorável ao processo de nucleação e crescimento de poros. Além disso, apresenta T<sub>g</sub> superior a 100°C e é um polímero de baixo custo. A Figura 2.2 ilustra o mero formador da macromolécula de polimetilmetacrilato.

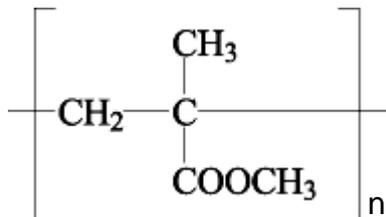


Figura 2.2 Ilustração do mero do polimetilmetacrilato (adaptado de [20]).

O PMMA é, comercialmente, o membro mais importante de uma gama de polímeros denominados acrílicos, os quais estruturalmente podem ser considerados como derivados do ácido acrílico. Esta família inclui os poliacrilatos, os polimetacrilatos e a poliacrilonitrila, conforme mostrado na Figura 2.3 [27].

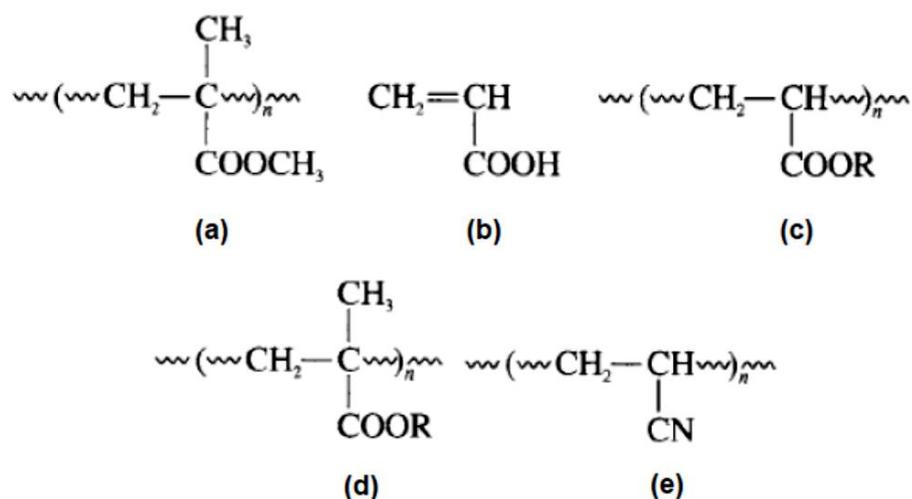


Figura 2.3 Estrutura molecular de vários compostos acrílicos. (a) polimetilmetacrilato; (b) ácido acrílico; (c) poliacrilatos; (d) polimetacrilatos e (e) poliacrilonitrila (adaptado de [27]).

Apresentadas as características individuais dos homopolímeros PC e PMMA, nota-se que estes são potencialmente promissores para composição de blendas a serem utilizadas em processos de espumação.

De modo geral, as blendas poliméricas podem ser definidas como sistemas poliméricos que se originam da mistura física de dois ou mais componentes, sem que haja elevado grau de reação química entre eles. Para ser considerada uma blenda, os compostos devem ter concentração acima de 2% em massa dos constituintes [28].

A respeito da blenda PC/PMMA, segundo Marin [29], é possível obter morfologias cocontínuas na mesma, variando-se a fração de cada componente, como ilustrado na Figura 2.4. Uma morfologia cocontínua de um sistema A/B pode ser definido como uma faixa de concentração em que ambas as fases são 100% contínuas [29,30]. Nota-se na Figura 2.4 que para composições até 40% de PMMA na blenda PC/PMMA, é obtida uma morfologia de fase dispersa de PMMA em meio à matriz de PC; já para as composições com 50 e 60% de PMMA, são obtidas morfologias cocontínuas.

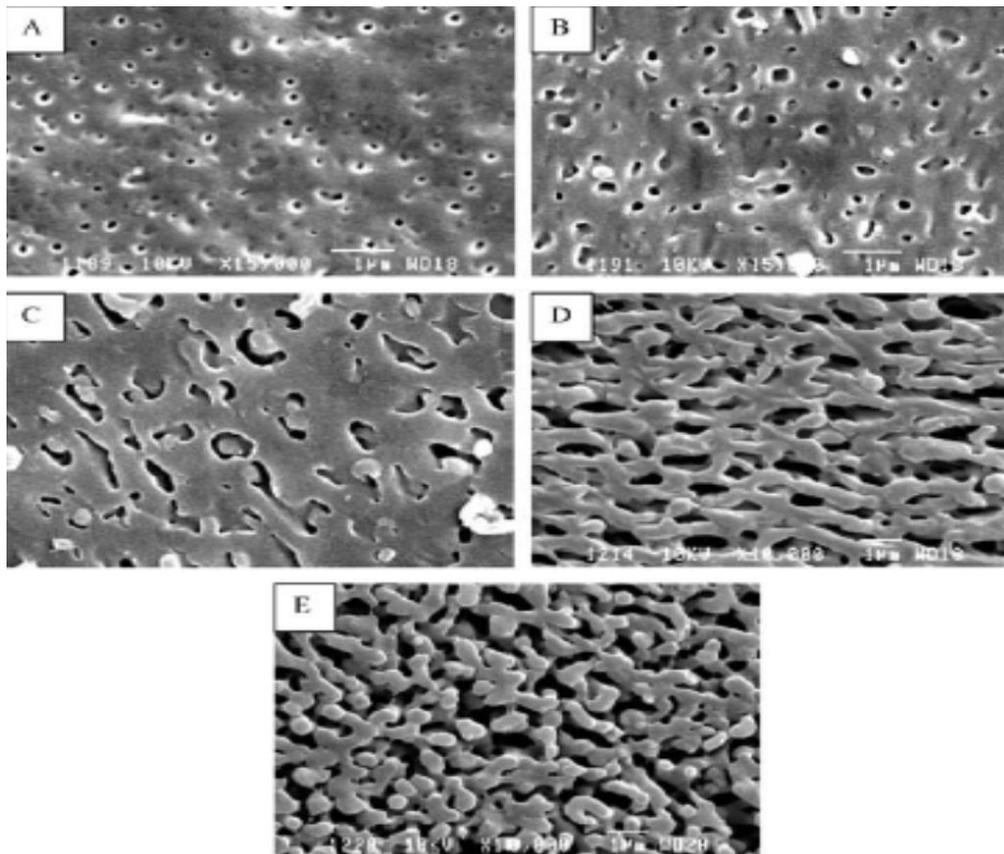


Figura 2.4 Micrografias de blendas PC/PMMA após o PMMA ser extraído com ácido fórmico. (a) 20% em massa de PMMA; (b) 30% em massa de PMMA; (c) 40% em massa de PMMA; (d) 50% em massa de PMMA e (e) 60% em massa de PMMA (adaptado de [29]).

A morfologia cocontínua é particularmente interessante para os fins propostos neste trabalho, haja vista a existência de dois tipos de domínios ou fases contínuas com características específicas na blenda: o domínio de PMMA que apresenta alto grau de sorção de  $\text{CO}_2$  e deverá espumar preferencialmente; e o domínio de PC que por ser mais resistente será responsável por proporcionar melhores propriedades mecânicas e resistência térmica à blenda, atuando como um esqueleto estrutural da membrana. Além destas características, é importante ressaltar o fato de que as interfaces polímero/polímero neste tipo de blenda atuam como sítios de nucleação heterogêneas, proporcionando o surgimento de um maior número de núcleos, como será discutido posteriormente.

## 2.2 Polímeros Amorfos e Volume Livre

O conceito de volume livre de um polímero pode ser entendido por meio da análise da Figura 2.5, a qual apresenta um gráfico de volume específico em função da temperatura para um polímero amorfo [1].

Em temperaturas elevadas (acima da  $T_g$  do polímero), o polímero encontra-se em um estado denominado borrachoso. Considerando-se que os polímeros são compostos por macromoléculas, as quais não possuem a capacidade de empacotarem-se perfeitamente ao longo da totalidade de seu volume, alguns espaços não ocupados (ou volumes livres em equilíbrio) existem em meio às cadeias poliméricas. Apesar de o volume livre corresponder a apenas uma pequena fração do volume total do polímero, ainda assim, esta pequena fração é suficiente para permitir que as cadeias poliméricas tenham mobilidade em temperaturas acima de sua  $T_g$ .

Com a diminuição da temperatura, a mobilidade molecular polimérica é reduzida, ocasionando a diminuição do volume livre. Conforme ilustrado na Figura 2.5, durante o resfriamento de um polímero amorfo a partir de seu estado borracho, na temperatura de transição vítrea ocorre uma descontinuidade na curva de volume específico em função da temperatura. Devido a essa descontinuidade, o volume específico do polímero no estado vítreo (em temperaturas inferiores à  $T_g$  do polímero) diminui com a redução da temperatura, seguindo a curva representada pela linha contínua (volume específico real). Se o polímero não apresentasse transição vítrea ou se o resfriamento do mesmo ocorresse de maneira suficientemente lenta, a variação do volume específico em função da temperatura não sofreria descontinuidade e apresentaria o comportamento representado pela linha tracejada (volume específico teórico). Assim, no estado vítreo, os polímeros apresentam um volume livre em excesso que consiste na diferença entre os volumes específicos real e teórico

Sendo assim, um polímero amorfo, quando no estado vítreo, apresenta volume livre originário do incompleto empacotamento de cadeias, e também

um volume livre em excesso originário da redução do movimento molecular e resfriamento fora da condição de equilíbrio.

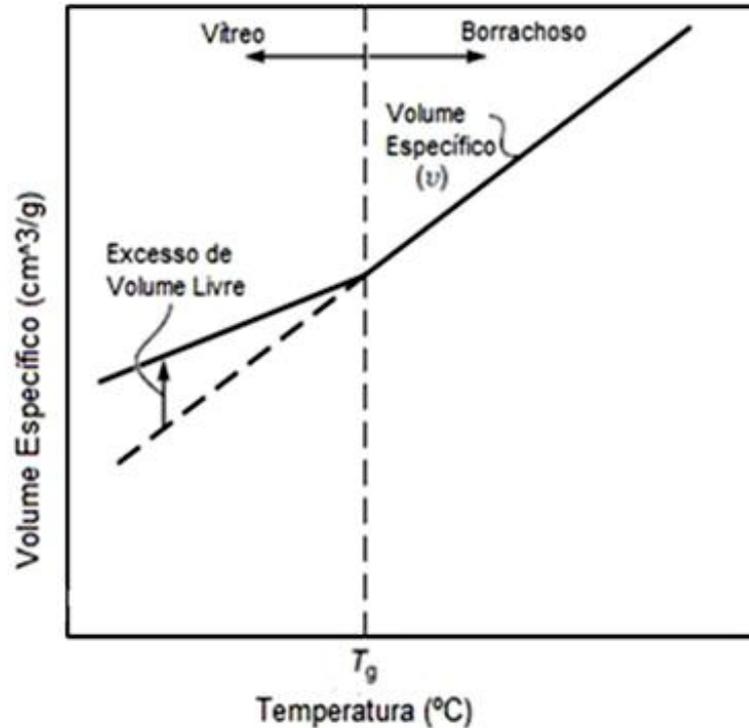


Figura 2.5 Ilustração da variação do volume específico de um polímero amorfo em função da temperatura (adaptado de [1]).

A presença de volume livre em meio à matriz polimérica não afeta apenas a mobilidade das cadeias poliméricas, mas também a capacidade de um determinado permeante, tal como uma molécula de gás, mover-se em meio ao polímero.

O volume livre  $V_f$  pode ser calculado pela equação 2.1:

$$V_f = V_T - V_0 \quad (2.1)$$

Em que  $V_T$  é o volume específico na temperatura  $T$  e  $V_0$  o volume ocupado pelas moléculas na temperatura de 0 Kelvin. Deste modo, o volume livre pode ser interpretado como o volume gerado pela expansão térmica das moléculas com relação ao volume a 0 Kelvin. Frequentemente, costuma-se

utilizar o parâmetro fração de volume livre  $v_f$  ao comparar polímeros distintos, uma vez que a fração de volume livre é isenta das diferentes massas moleculares dos polímeros comparados.

A fração de volume livre de um polímero pode ser calculada pela equação 2.2:

$$v_f = \frac{V_f}{V_T} = \frac{V_T - V_0}{V_T} \quad (2.2)$$

### 2.3 Sorção de Gases em Polímeros

Dos diversos modelos que têm sido desenvolvidos para descrever a sorção de pequenas moléculas, tais como as dos gases, em polímeros vítreos, induzindo, assim, o processo de espumação, o modelo do modo duplo de sorção é o mais comumente usado. Este modelo consiste na combinação de dois mecanismos independentes: o de Henry e o de Langmuir.

De acordo com este modelo, a sorção de gás em polímeros pode ocorrer em dois tipos de sítios. O primeiro tipo, conhecido como sítio de Henry, é preenchido por moléculas de gás dissolvidas nas porções de volume livre em equilíbrio do material, gerando, assim, uma concentração  $C_H$ . Em polímeros borrachosos esta é a única contribuição possível para a concentração total de gás [1].

No entanto, em polímeros vítreos existe um segundo tipo de sítio, conhecido como sítio de Langmuir, onde as moléculas de gás se localizam no volume livre em excesso dos polímeros vítreos, gerando, assim, uma concentração  $C_L$  [1].

Deste modo, a concentração ou solubilidade total  $C$  de gás sorvido em um polímero vítreo é dada pela equação 2.3:

$$C = C_H + C_L \quad (2.3)$$

A concentração de moléculas  $C_H$  dissolvida no volume livre em equilíbrio é ilustrada pela equação 2.4, conhecida como a Lei de Henry, a qual propõe que os polímeros são capazes de sorver gases proporcionalmente à sua pressão  $p$ , sendo a constante de proporcionalidade o coeficiente de solubilidade  $k_D$  [1].

$$C_H = k_D p \quad (2.4)$$

A outra fração  $C_L$  que compõe a concentração total de gás que o polímero é capaz de sorver é considerada como sorvida no excesso de volume livre, o qual é limitado, fazendo com que este processo de sorção seja cessado quando todos os sítios de Langmuir estiverem preenchidos. Para este tipo de sítio, a sorção é mais bem aproximada pela isoterma de adsorção de Langmuir [1], conforme a equação 2.5:

$$C_L = \frac{C'_H b p}{1 + b p} \quad (2.5)$$

Sendo  $C'_H$  a capacidade de saturação e  $b$  a constante de afinidade.

Deste modo, a sorção ou concentração total pode ser descrita pela soma das duas contribuições, sendo ilustrada pela equação 2.6:

$$C = C_H + C_L = k_D p + \frac{C'_H b p}{1 + b p} \quad (2.6)$$

Os autores Koros e Paul realizaram um trabalho a respeito da sorção de  $\text{CO}_2$  sob alta pressão no polímero semicristalino PET, nas faixas de temperatura entre 25 e 115°C. Ressaltando que o PET apresenta uma  $T_g$  próxima a 80°C, os autores constataram que acima da  $T_g$  do polímero, ou seja, quando este encontra-se no estado borrachoso, ocorre apenas a contribuição de Henry para sorção, enquanto abaixo da  $T_g$  do polímero, o modo duplo é capaz de descrever a sorção do gás no polímero [31].

A Figura 2.6 ilustra o comportamento de sorção de um polímero vítreo com respeito às contribuições de Henry, Langmuir e suas somas. Pode-se notar que o comportamento global gerado pela soma das duas contribuições é inicialmente dominado pelo aumento acentuado da contribuição de sorção pelos sítios de Langmuir em baixas pressões, enquanto que em pressões mais altas, o volume livre em excesso, ou seja, os sítios de Langmuir, apresentam-se preenchidos, fazendo com que a influência dos sítios de Henry torne-se mais pronunciada no comportamento global.

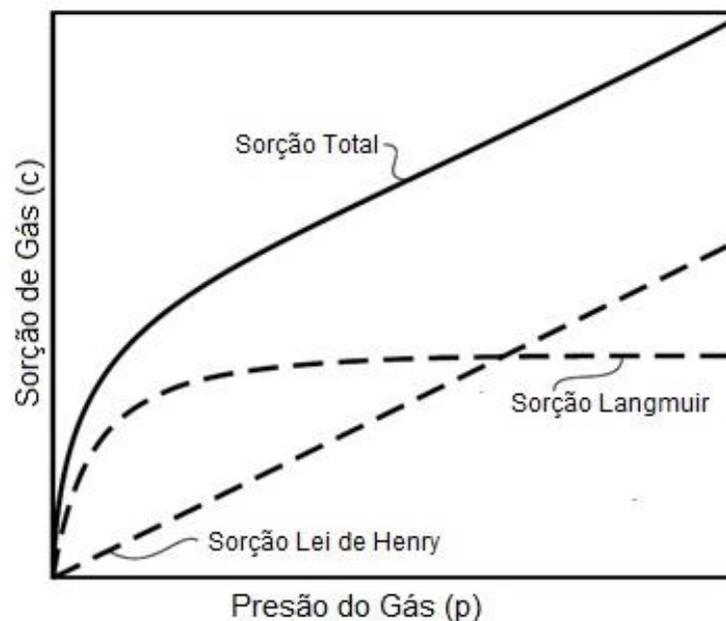


Figura 2.6 Comportamento de sorção de um polímero vítreo em relação às contribuições de Henry, Langmuir e ambas somadas (adaptado de [1]).

#### 2.4 Plastificação e Redução de $T_g$

O efeito da plastificação de polímeros em decorrência da sorção de gases, ocasionando redução de sua temperatura de transição vítrea e de sua viscosidade, possibilitando reduzir a temperatura de processamento dos mesmos é bem conhecida e amplamente discutido por diversos grupos de pesquisa [32–36].

Basicamente, a plastificação dos polímeros é decorrente do aumento da distância entre as moléculas poliméricas devido à presença de moléculas de gases entre estas, o que ocasiona uma redução na intensidade das forças intermoleculares e aumenta a mobilidade das cadeias poliméricas. Considerando, por exemplo, a plastificação do PMMA pelo  $\text{CO}_2$ , este polímero é capaz de sorver uma quantidade considerável do gás, fazendo com que o processo de plastificação ocorra expressivamente.

Como será discutida mais adiante na seção relativa ao processo de espumação envolvendo os AFE's, a redução da  $T_g$  do polímero em decorrência da plastificação causada pela sorção de  $\text{CO}_2$  tem um papel fundamental no processo de espumação das amostras poliméricas. Mais especificamente, a relação entre a  $T_g$  do polímero no momento da despressurização e a temperatura do sistema em que ocorre o processo é de suma importância. A título de ilustração, a Figura 2.7(a-b) mostra a diminuição da  $T_g$  dos homopolímeros PC e PMMA em função da quantidade de  $\text{CO}_2$  sorvido por estes polímeros.

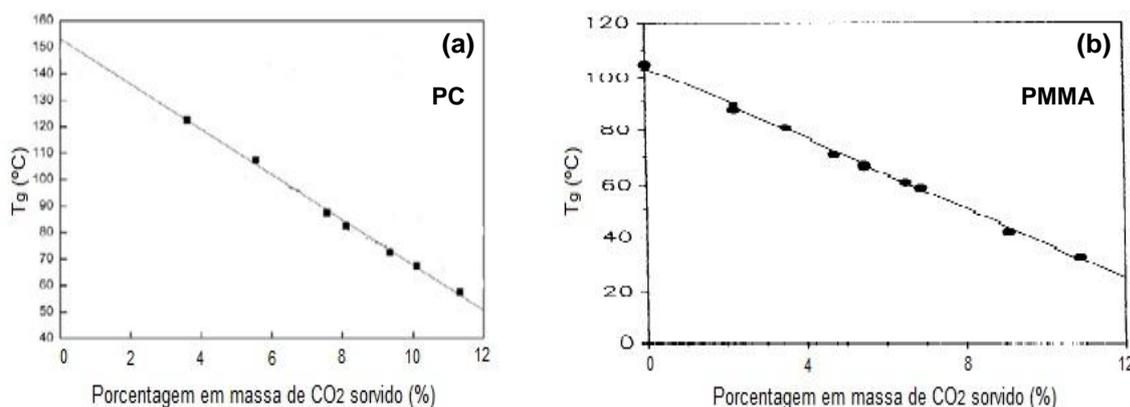


Figura 2.7 Redução da  $T_g$  dos homopolímeros PC e PMMA em função da quantidade de  $\text{CO}_2$  sorvida, evidenciando o fenômeno da plastificação. (a) PC e (b) PMMA (adaptado de [37,38]).

## 2.5 Processos de Separação por Membranas

De 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 [39].

Os primeiros estudos envolvendo membranas datam do século XVIII, quando Abbé Nolet cunhou o termo “osmose” para descrever a permeação de água através de um diafragma em 1748. Nesta época, as membranas utilizadas pelo homem consistiam em bexigas de porcos, bovinos e peixes ou intestino de diversos animais, sendo estas denominadas membranas naturais. Já a primeira membrana polimérica sintética, confeccionada em nitrocelulose, é datada de 1907, e apenas em 1930 pôde ser produzida comercialmente, sendo sua primeira utilização em larga escala na filtragem de água para tropas militares na Segunda Guerra Mundial [1].

Por volta de 1960, a base da moderna ciência de membranas estava desenvolvida, porém, as membranas eram usadas apenas em poucos e pequenos laboratórios e indústrias que focavam aplicações específicas. Nesta época, as membranas ainda apresentavam problemas como baixa confiabilidade, processos relativamente lentos, baixa seletividade e alto custo, o que limitava sua ampla utilização em processos de separação [1].

A principal contribuição para a solução destes problemas surgiu no início dos anos 60, com Loeb e Sourirajan [40], os quais desenvolveram um método que viria a ser conhecido como método da inversão de fase, capaz de gerar membranas anisotrópicas livre de defeitos e com alto fluxo de permeação para aplicação no processo de osmose reversa. Após todo o desenvolvimento pelo qual a ciência envolvendo membranas passou ao longo do tempo, pode-se afirmar que nos últimos 50 anos as membranas assumiram um importante papel nos processos industriais de separação.

Os principais processos de separação por membranas (PSM) utilizados industrialmente são: microfiltração (MF), ultrafiltração (UF), osmose reversa (OR), eletrodialise (ED), pervaporação e separação gasosa com membrana. Além disso, existe uma grande aplicação de membranas na área médica, como

em tratamentos de hemodiálise, equipamento de pulmão artificial, liberação controlada de fármacos e tecidos artificiais [1].

De modo geral, pode-se dizer que a principal característica a ser analisada quando necessitamos utilizar um PSM é a dimensão da espécie que desejamos separar em meio à determinada mistura. Deste modo, embora processos como filtração convencional, MF e UF apresentem conceitos de separação similares, estes apresentam claras diferenças no modo como são utilizados e na sua capacidade de filtragem com relação à espécie a ser separada.

Na Figura 2.8, o gráfico posicionado do lado inferior mostra as faixas de filtragem em função do diâmetro de poro para os processos de filtração convencional, microfiltração, ultrafiltração e osmose reversa. Já no lado superior são mostrados os tamanhos médios de determinados íons, moléculas, células, vírus e bactérias, sendo possível verificar qual PSM é capaz de reter cada uma das espécies apresentadas.

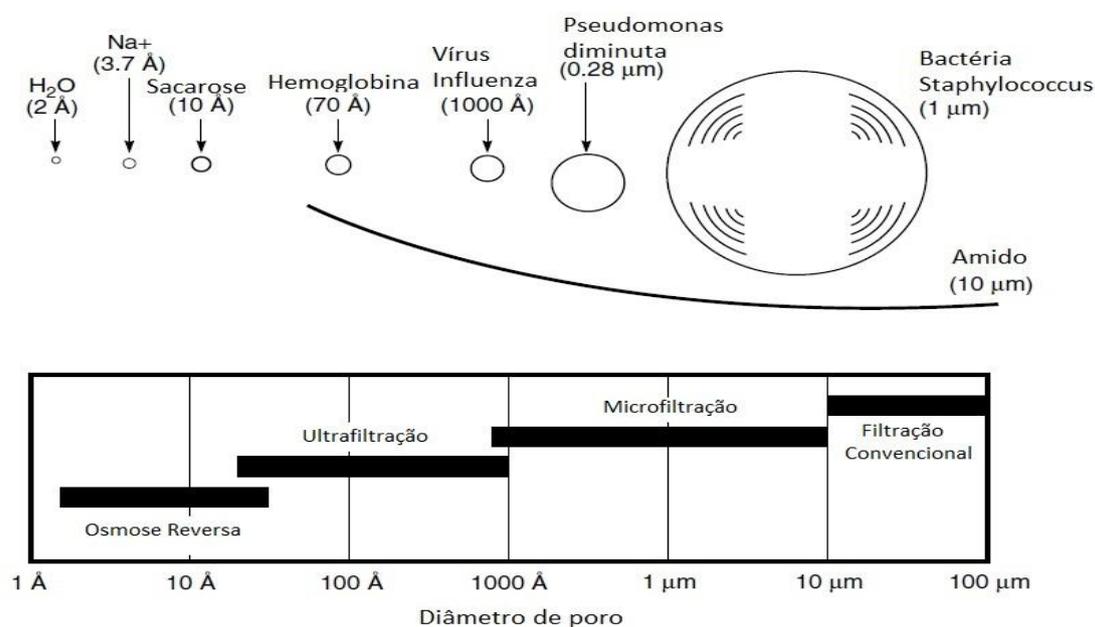


Figura 2.8 Processos de separação com membranas em função do diâmetro de poro e tamanhos médios de determinados íons, moléculas, células, vírus e bactérias (adaptado de [1]).

Considerando que o objetivo deste trabalho foi obter membranas porosas com potencial aplicação em processos de microfiltração, nota-se na Figura 2.8 que os poros produzidos nas membranas com a técnica de espumação com AFE's devem ser inferiores a 10  $\mu\text{m}$ .

### **2.5.1 Tipos de Membranas**

Em função das aplicações a que se destinam, as membranas podem apresentar diferentes morfologias. De modo geral, as membranas podem ser classificadas em duas grandes categorias: membranas densas e membranas porosas [39].

As principais morfologias encontradas em membranas poliméricas são descritas a seguir [1].

#### **2.5.1.1 Membranas Microporosas**

Uma membrana microporosa é muito similar - em termos de estrutura e funcionalidade - a um filtro convencional. Ela possui uma estrutura rígida e com elevada concentração de poros, os quais se encontram distribuídos aleatoriamente e são interconectados. Os poros presentes neste tipo de membrana são extremamente pequenos, estando na ordem de 0,01 $\mu\text{m}$  a 10 $\mu\text{m}$ . Todas as partículas com tamanho superior ao maior tamanho de poro presente na membrana são retidas por esta. Partículas que se encontram na faixa de tamanho entre os maiores e menores poros são parcialmente retidas, de acordo com a distribuição de tamanho de poros da membrana. Partículas menores que os menores poros passam através da membrana.

Portanto, o processo de separação de partículas por membranas microporosas ocorre principalmente em função do tamanho de partícula e distribuição de tamanho de poro. Em geral, apenas substâncias cujos

tamanhos diferem significativamente podem ser separadas por membranas microporosas, por exemplo, em processos de ultra e microfiltração.

#### **2.5.1.2 Membranas Densas**

Membranas densas consistem em um filme denso, através do qual a espécie a ser permeada é transportada por difusão sob a força motriz de um gradiente de pressão, concentração ou potencial elétrico. A separação de um componente específico presente em uma mistura é diretamente relacionada com a capacidade que este componente tem em solubilizar-se e difundir através da membrana.

Deste modo, este tipo de membrana pode separar espécies de tamanhos similares se suas solubilidades, diferirem significativamente. Boa parte dos processos de separação de gases, pervaporação e osmose reversa utilizam membranas densas. Em geral, estas membranas apresentam uma estrutura anisotrópica, visando um aumento de fluxo.

#### **2.5.1.3 Membranas Carregadas Eletricamente**

Membranas carregadas eletricamente podem ser densas ou porosas, sendo mais comuns as microporosas com paredes de poros carregadas com íons positivos ou negativos. Uma membrana carregada com íons positivos é chamada de membrana de troca aniônica, uma vez que ela atrai e se liga aos ânions presentes nos fluídos que a circundam. De maneira similar, uma membrana carregada com íons negativos é chamada membrana de troca catiônica.

O processo de separação envolvendo este tipo de membrana é realizado principalmente através da exclusão dos íons de mesma carga da membrana, e em menor proporção devido ao tamanho de poro. Membranas

eletricamente carregadas são utilizadas no processamento de soluções de eletrólitos em eletrodialise.

#### **2.5.1.4 Membranas Anisotrópicas**

Membranas anisotrópicas consistem em uma camada superficial extremamente fina suportada por uma subestrutura porosa muito mais espessa. A camada superficial e a subestrutura podem ser formadas em etapa única ou em etapas separadas, além de poderem ser constituídas do mesmo material ou materiais diferentes. As propriedades de separação e permeação destas membranas são determinadas exclusivamente pela camada superficial, sendo que a subestrutura apresenta a função de suporte mecânico.

Considerando-se que as membranas anisotrópicas proporcionam elevado fluxo através de suas estruturas, a maioria dos processos industriais de separação utilizam este tipo de membrana.

#### **2.5.1.5 Membranas Cerâmicas, Metálicas e Líquidas**

Os tipos de membranas até aqui discutidas dizem respeito àquelas produzidas a partir de materiais poliméricos e, de fato, a grande maioria de membranas comercialmente utilizadas são produzidas com este tipo de material. No entanto, nos últimos anos o interesse em membranas confeccionadas com materiais menos convencionais tem aumentado, sendo alguns exemplos: a utilização de membranas cerâmicas em processos de ultra e microfiltração em que são necessárias maiores resistências a solventes e estabilidade térmica; a utilização de membranas metálicas densas, tais como de paládio, na separação do gás hidrogênio de misturas gasosas; e, também, as membranas líquidas.

A Figura 2.9 ilustra as morfologias mais comuns observadas em membranas comerciais sintéticas.

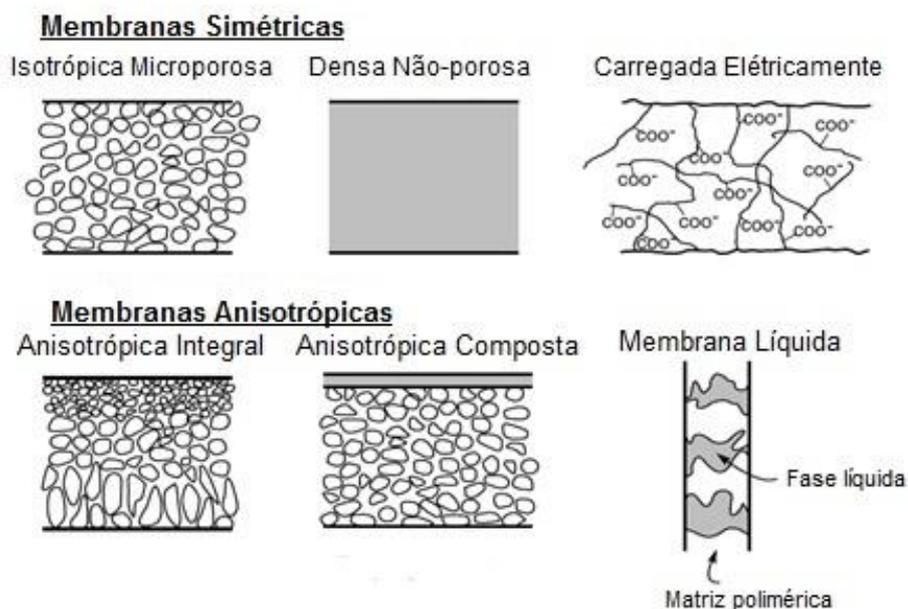


Figura 2.9 Representação da seção transversal dos diferentes tipos de morfologia de membranas sintéticas (adaptado de [1]).

Além do tipo e morfologia das membranas, outra questão importante diz respeito às diferentes configurações ou geometrias em que estas podem ser produzidas, as quais são independentes da morfologia. De modo geral, membranas podem ser produzidas segundo geometrias planas ou cilíndricas, as quais podem ser arranjadas em cinco configurações diferentes, sendo estas: membranas planas com pregas, espiraladas, tubulares, capilares ou na forma de fibras-ocas, conforme mostrado na Tabela 2.1. Nesta mesma Tabela, pode-se ainda notar a grande diferença existente entre as geometrias planas e cilíndricas no que diz respeito às razões de área superficial por volume [41].

Tabela 2.1 Diferentes geometrias e arranjos usualmente apresentados por membranas (adaptado de [41]).

Configuração	Geometria	Razão Área/Volume (m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup> )	Custo de fabricação	Aplicação
Membranas planas com pregas	Plana	500-1500	Muito baixo	MF
Membranas de quadro e placas	Plana	100-300	Alto	ED; UF; OR
Espiraladas	Plana	800-1200	Baixo	OR; UF
Tubulares	Cilíndrica	150-300	Muito alto	MF;
Capilares	Cilíndrica	1500-5000	Baixo	UF;
Fibras ocas	Cilíndrica	10000-20000	Muito baixo	MF; OR.

## 2.5.2 Transporte em Membranas

A propriedade mais importante de uma membrana é sua habilidade em controlar a taxa de permeação de diferentes espécies. Os dois modelos que descrevem o mecanismo de permeação através de membranas estão ilustrados na Figura 2.10.

O primeiro mecanismo, ilustrado pela Figura 2.10(a), é conhecido como modelo da solução-difusão, onde a espécie a ser permeada deve se dissolver na membrana, e então difundir-se através dela. Neste processo, a separação de substâncias distintas decorre da diferença na capacidade que cada uma possui em dissolver-se na matriz polimérica e, também, das diferentes taxas com que cada uma pode difundir-se através desta. O processo de difusão é a base do modelo da solução-difusão, podendo este processo ser descrito como o transporte de matéria de uma a outra parte de um determinado sistema por meio de um gradiente de concentração, no qual a matéria tende a se deslocar de regiões mais concentradas para regiões menos concentradas [1]. O processo de difusão é regido pela 1ª Lei de Fick, sendo esta ilustrada pela equação 2.7.

$$J = -D \left( \frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad (2.7)$$

Em que  $x$  é a direção perpendicular à superfície da membrana, considerando-se esta na geometria plana.

A constante  $D$  ( $m^2/s$ ) é chamada de coeficiente de difusão e fornece uma medida da mobilidade da molécula penetrante na matriz polimérica. O sinal de menos nesta equação tem a finalidade de indicar que a direção de difusão das moléculas é no sentido decrescente do gradiente de concentração. A equação 2.7 é válida apenas para condição de estado estacionário, na qual o processo de permeação ocorre sob gradiente de concentração constante.

Já o segundo modelo, ilustrado pela Figura 2.10(b), é baseado no fluxo através dos poros, em que o permeante é transportado através dos poros da membrana pela imposição de pressão, gerando-se, assim, um fluxo convectivo através dos poros interconectados. Este processo de separação decorre de uma das substâncias presentes na mistura ser excluída, ou seja, filtrada pela estrutura porosa da membrana, através da qual a outra espécie é capaz de se mover e permear. O modelo de fluxo através de poros tem sua base no fluxo convectivo gerado pela imposição de pressão, de tal modo que este modelo é comumente usado para descrever o fluxo através de capilares e meios porosos. A teoria que descreve este tipo de transporte é dada pela Lei de Darcy, equação 2.8 [1]:

$$J_i = K' c_i \frac{dp}{dx} \quad (2.8)$$

Segundo a qual  $dp/dx$  é o gradiente de pressão,  $c_i$  é a concentração do componente  $i$  no meio em questão e  $K'$  é um coeficiente relacionado à natureza do meio em que ocorre o processo.

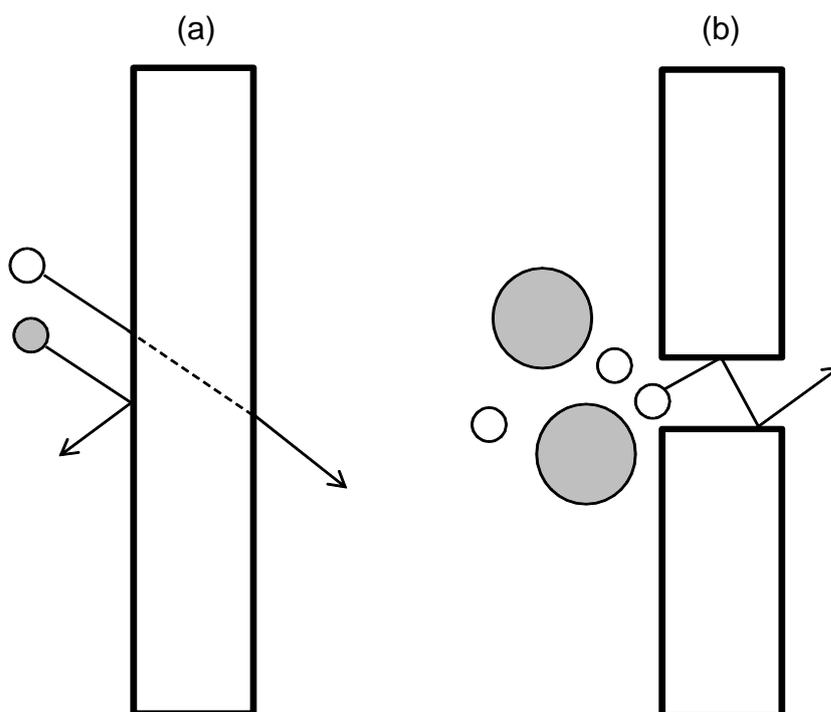


Figura 2.10 Representação esquemática dos modelos que descrevem o fluxo através de membranas. (a) modelo da solução-difusão e (b) modelo de fluxo convectivo através dos poros.

A principal diferença entre o modelo de solução-difusão e o de fluxo através dos poros reside no tamanho e tipo dos poros presentes em cada meio. No caso das membranas em que o transporte é mais bem descrito pelo modelo de solução-difusão e pela Lei de Fick, os volumes livres inerentes aos materiais poliméricos podem ser interpretados como os poros das membranas.

O surgimento e aniquilação destes volumes livres em meio ao polímero ocorrem concomitantemente com o movimento do permeante através da membrana. Por outro lado, para as membranas em que o transporte é mais bem descrito pelo modelo de fluxo através dos poros e pela Lei de Darcy, ainda que o volume livre esteja presente em meio ao polímero constituinte da membrana, os poros que realmente contribuem para o fluxo são poros verdadeiros, os quais são grandes, fixos e interconectados, não havendo flutuações em suas posições e tamanhos ao longo do processo de permeação.

Portanto, de modo geral, quanto maior for o elemento de volume ou poro, maior será a probabilidade de surgirem características do modelo de fluxo através dos poros, sendo que por meio de uma análise superficial, a transição entre o modelo da solução-difusão e o do fluxo através dos poros ocorre na faixa de diâmetro de poro entre 5 a 10 Å [1].

### **2.5.3 Métodos de Produção de Membranas**

Os principais métodos utilizados para confecção de membranas estão descritos abaixo [39].

#### **2.5.3.1 Sinterização**

Este processo consiste na fusão incipiente de materiais na forma de pó, com granulometria controlada em um molde sob pressão. Esta técnica pode ser utilizada para produzir membranas de diferentes tipos de materiais, tais como polímeros, metais e cerâmicas. As membranas produzidas são predominantemente isotrópicas, com tamanho médio de poro na faixa de 0,1 a 50 µm. A Figura 2.11 apresenta a micrografia de uma membrana produzida pela técnica de sinterização.

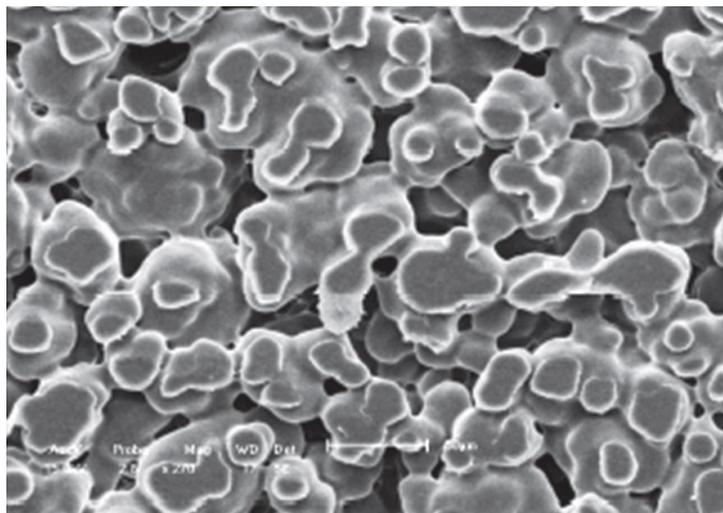


Figura 2.11 Micrografia de uma membrana produzida pela técnica de sinterização (adaptado de [42]).

### 2.5.3.2 Estiramento

Esta técnica consiste no estiramento de filmes isotrópicos densos de polímeros semicristalinos. O estiramento é efetuado perpendicularmente à direção de extrusão, provocando pequenas fraturas no filme polimérico que dão origem a poros com tamanho entre 1 e 10 µm. A Figura 2.12 apresenta a micrografia de uma membrana produzida pela técnica de estiramento.

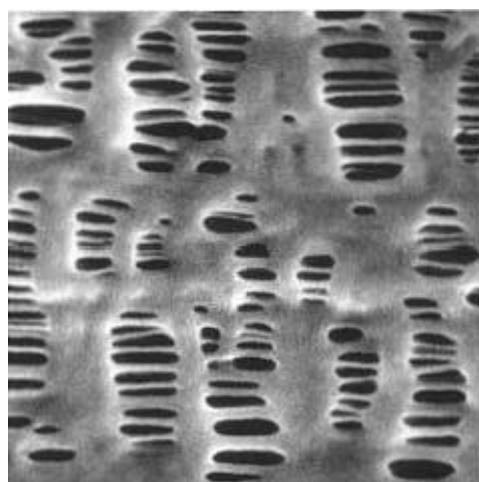


Figura 2.12 Micrografia de uma membrana produzida pela técnica de estiramento (adaptado de [1]).

### 2.5.3.3 Gravação (*track-etching*)

Esta técnica consiste em bombardear um filme polimérico denso com partículas carregadas. Isto gera pontos específicos em que o filme é degradado, sendo tais pontos suscetíveis a ataques químicos. Posteriormente, é realizado um tratamento químico no filme com uma solução cáustica, a qual ataca as regiões degradadas, gerando os poros. Os poros obtidos por esta técnica são perfeitamente cilíndricos e de diâmetro uniforme. A Figura 2.13 apresenta a micrografia de uma membrana produzida pela técnica de gravação.

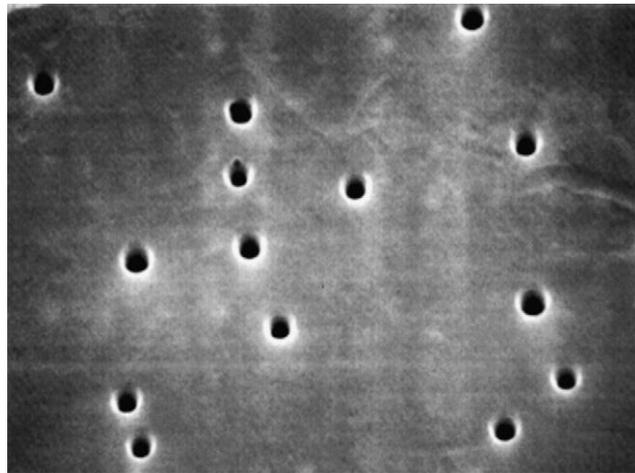


Figura 2.13 Micrografia de uma membrana produzida pela técnica de gravação (adaptado de [43]).

### 2.5.3.4 Precipitação

É o principal método empregado para produção de membranas microporosas isotrópicas e anisotrópicas. Nesta técnica o polímero é dissolvido em um solvente adequado, sendo que o processo inicia-se através de uma desestabilização da solução polimérica. Uma vez que a solução torna-se termodinamicamente instável, esta tende a se separar em pelo menos duas

fases líquidas, uma rica em polímero, que dará origem à estrutura da membrana, e outra pobre em polímero, que dará origem aos poros.

Existem diversas maneiras de gerar essa instabilização termodinâmica na solução polimérica induzindo sua precipitação, sendo as principais delas: precipitação térmica, por evaporação de solvente, pela presença de vapores de não-solvente e por imersão. A Figura 2.14 apresenta a micrografia da seção transversal de uma membrana isotrópica obtida pelo método de precipitação.

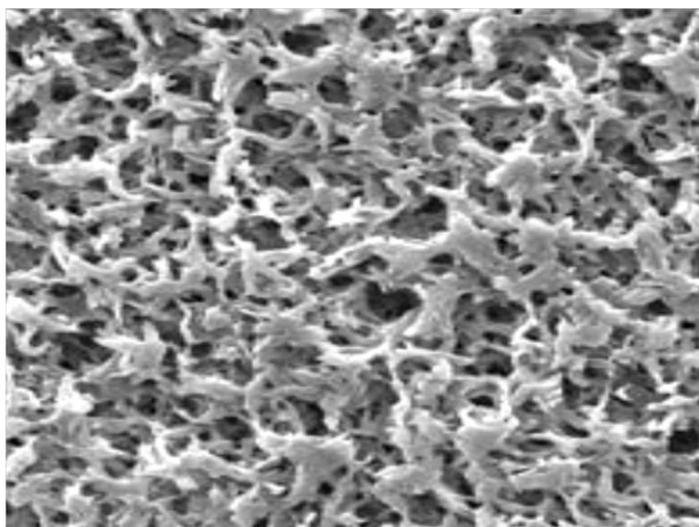


Figura 2.14 Micrografia de uma membrana produzida pelo método de precipitação (adaptado de [1]).

Loeb e Sourirajan foram os responsáveis por desenvolver um método de produção de membranas [40], o qual permitiu que o processo de separação por membranas passasse da escala laboratorial para escala industrial. Este método, também chamado de método de inversão de fase por imersão-precipitação, permitiu o desenvolvimento e produção de membranas de acetato de celulose livres de defeitos, anisotrópicas e com fluxo até dez vezes maior que as membranas disponíveis na época.

A Figura 2.15 apresenta a micrografia da seção transversal de uma membrana obtida pela técnica de Loeb e Sourirajan.

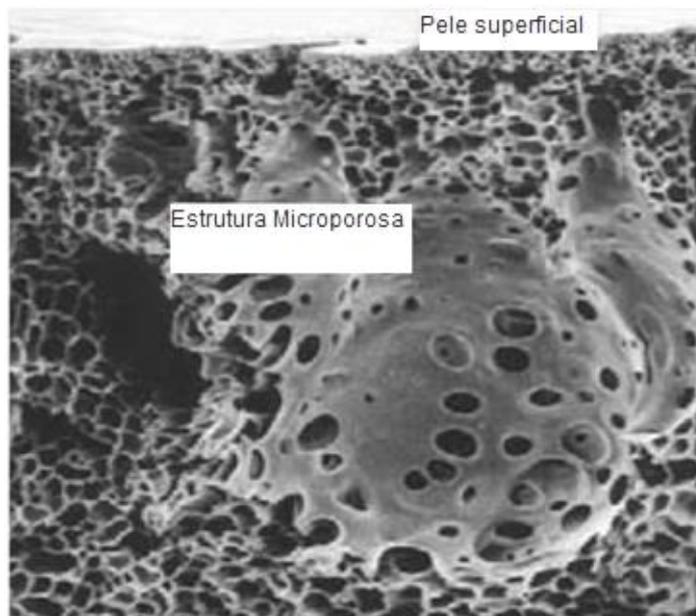


Figura 2.15 Micrografia da seção transversal de uma membrana obtida pelo método de Loeb e Sourirajan (adaptado de [1]).

O método de inversão de fase por imersão-precipitação proposto por Loeb e Sourirajan pode ser empregado na confecção de membranas com geometria plana ou cilíndrica. Apesar do grande impulso dado pelo método de Loeb e Sourirajan na ciência e, principalmente, na viabilização de aplicação das membranas, a grande utilização de solventes e não-solventes neste método apresenta-se como uma desvantagem do ponto de vista do processo, especialmente devido a:

- riscos ambientais e de segurança do trabalho devido ao manuseio de solventes orgânicos;
- custo adicional necessário para o tratamento de resíduos do processo;
- necessidade de uma etapa posterior de remoção de teores residuais de solvente das membranas, implicando em custo e tempo adicionais [16].

Embasando-se na discussão acima sobre as desvantagens da grande utilização de solventes e não-solventes nos processos de produção de membranas por precipitação, o presente trabalho teve por objetivo processar e obter membranas porosas através de processo de espumação de polímeros com  $\text{CO}_2$ , visando um possível método alternativo ao método de precipitação

atualmente utilizado para produzir membranas. O método aqui utilizado apresenta as seguintes vantagens sobre os métodos tradicionais:

- substituição dos solventes utilizados na solubilização do polímero por CO<sub>2</sub> modificado com etanol, que corresponde às demandas atuais na área de química verde [4];
- torna-se desnecessária a onerosa etapa de remoção de quantidades residuais de solvente das membranas [2,36];
- não é necessário controlar a concentração do banho de precipitação ao longo do processo.

## **2.6 Métodos de Espumação de Polímeros**

De modo geral, espumas poliméricas podem ser produzidas a partir de quatro métodos distintos, descritos abaixo.

### **2.6.1 Vazamento e Lixiviação**

O método de vazamento e lixiviação é um dos mais utilizados para sintetizar estruturas porosas utilizadas como substrato para crescimento de tecidos biológicos. Este método envolve a lixiviação de partículas sólidas porogênicas adicionadas ao polímero, sendo geralmente partículas de sais solúveis em água, como NaCl e KCl, para a geração da porosidade.

Inicialmente, solubiliza-se o polímero em um solvente de alta volatilidade e adicionam-se as partículas porogênicas. O solvente é então extraído da mistura e, posteriormente, é realizado um processo de lixiviação (ou remoção com água) das partículas porogênicas dispersas na matriz polimérica gerando, assim, a porosidade do material. Uma desvantagem deste processo é a utilização de solvente orgânico, o qual deve ser completamente removido do material obtido para viabilizar sua aplicação como substrato para crescimento de tecidos biológicos [14].

### **2.6.2 Separação de Fase Induzida por Temperatura (TIPS)**

O método de separação de fase induzida por temperatura consiste em um processo de separação de fases de uma mistura solvente/polímero através de variações de temperatura. Basicamente, parte-se de uma solução homogênea solvente/polímero obtida em alta temperatura, a qual é, posteriormente, resfriada com ar ou um banho de água para gerar a separação de fases formando, assim, a estrutura porosa [44]. Estudos recentes reportam sobre a vasta utilização do método TIPS nas últimas duas décadas para a produção de membranas planas e no formato de fibras ocas [45].

### **2.6.3 Agentes Químicos de Expansão (AQE)**

Os agentes químicos de expansão são substâncias que se decompõem termicamente e/ou quimicamente durante o processo de espumação, gerando os gases que formam a estrutura porosa da espuma [46]. Os principais AQE utilizados são os sistemas polioli/isocianato, que libera o gás  $\text{CO}_2$ , e o azodicarbonamida, que libera os gases  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  e  $\text{NH}_3$ .

### **2.6.4 Agentes Físicos de Expansão (AFE)**

Os agentes físicos de expansão são substâncias que devem ser absorvidas na matriz polimérica, como descrito no item 2.3 e, posteriormente, vaporizadas através da imposição de uma instabilização termodinâmica que proporcione uma diminuição instantânea da solubilidade da substância na matriz polimérica, podendo esta instabilização ser causada por um aumento de temperatura ou diminuição de pressão [47]. Dentre as substâncias mais utilizadas como AFE destacam-se os gases  $\text{CO}_2$  e  $\text{N}_2$ .

Métodos de espumação de polímeros com agentes físicos de expansão, tal como os gases  $\text{CO}_2$  e o  $\text{N}_2$ , são conhecidos desde a década de

40. No entanto, é necessário ressaltar o grande avanço e contribuição tecnológica obtidos no desenvolvimento de espumas microcelulares de poliestireno na década de 80 nos trabalhos realizados por Martini [48,49], no Instituto de Tecnologia de Massachusetts, nos quais foram obtidas espumas de poliestireno com diâmetro de poros menor que 10  $\mu\text{m}$  e densidade de poros maior que  $10^9$  poros/ $\text{cm}^3$  usando-se o gás  $\text{N}_2$  como agente de expansão, sendo estas denominadas microespumas.

O processo utilizado para criar espumas de poliestireno pode também ser empregado para obter espumas de outros polímeros, tais como policloreto de vinila (PVC) [50], policarbonato (PC) [51,52], polimetilmetacrilato (PMMA) [53,54], poli(ácido láctico) (PLA) [55], entre outros.

De modo geral, existem dois métodos diferentes para produzir espumas poliméricas utilizando agentes físicos de expansão. O primeiro método é denominado como “espumação em etapa única”, e consiste em colocar uma amostra polimérica em um vaso de pressão e promover a etapa de sorção com o agente físico de expansão. Uma vez atingida a sorção de equilíbrio do agente físico de expansão no polímero, o vaso de pressão é despressurizado, ocasionando a espumação do polímero.

O processo de espumação ocorre devido à redução da solubilidade do gás na matriz polimérica durante a despressurização, ocasionando a nucleação e crescimento das bolhas no polímero. Para que o processo de espumação em etapa única ocorra, é imprescindível que a  $T_g$  do polímero na condição de sorção em equilíbrio seja inferior à temperatura do vaso de pressão, ou seja, é necessário que o polímero esteja suficientemente plastificado para que o processo de espumação ocorra.

O segundo método de espumação de polímeros utilizando agentes físicos de expansão é denominado “espumação em duas etapas”. Neste método, o polímero também é submetido à etapa de sorção de gás em vaso de pressão, no entanto, costuma-se utilizar baixas temperaturas de sorção para que o processo de espumação não ocorra durante a despressurização, sendo necessária uma segunda etapa, na qual a amostra é inserida em um banho quente para que a espumação ocorra. Neste método, o fato de manter-se o

vaso de pressão em baixa temperatura faz com que a  $T_g$  do polímero plastificado seja maior que a temperatura do vaso, o que impede a espumação. No entanto, a temperatura do banho deve ser superior à  $T_g$  do polímero para possibilitar a espumação [38,50,56–58].

Com respeito à utilização do  $\text{CO}_2$  em processos de espumação, diversos autores em diferentes trabalhos [2,38,47,59–61] têm usado este gás como agente físico de expansão, sendo sua ampla utilização justificada por este ser um gás relativamente barato, de baixa inflamabilidade, ausência de traços residuais nos produtos e por apresentar condições supercríticas facilmente atingíveis em laboratório ( $T_c = 31\text{ °C}$ ,  $P_c = 7,38\text{ MPa} = 73,8\text{ bar}$ ).

Um fluido supercrítico é definido como uma substância que se encontra em condições acima de sua pressão e temperatura crítica, ou em outras palavras, ele encontra-se acima de seu ponto crítico [36]. O  $\text{CO}_2$  supercrítico ( $\text{scCO}_2$ ) apresenta propriedades físicas desejáveis, tais como a densidade próxima a de um líquido e viscosidade similar a de um gás, tornando-o capaz de plastificar a maioria dos polímeros [62]. A Figura 2.16 ilustra o diagrama de fases do  $\text{CO}_2$ , apresentando quais fases estão presentes em determinada condição de pressão e temperatura.

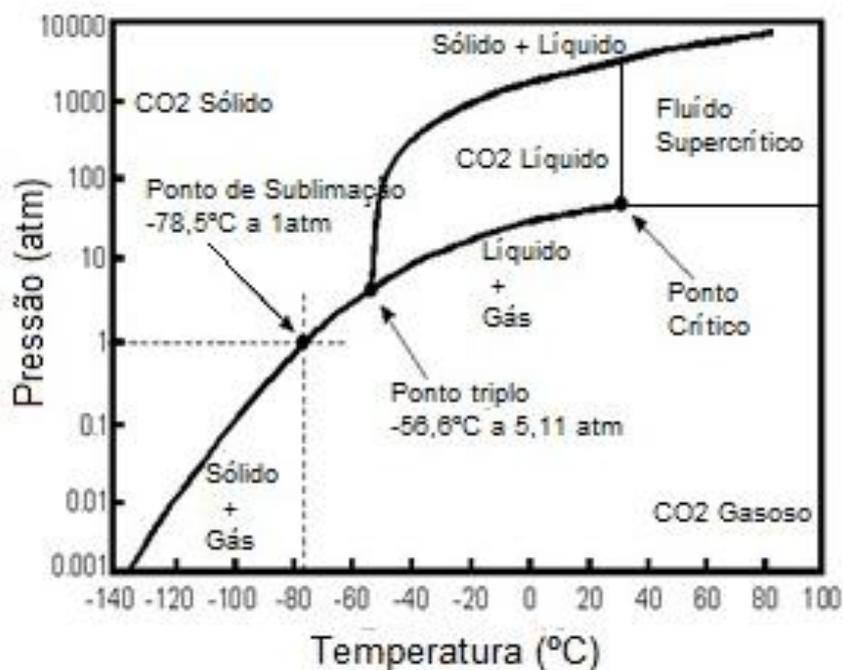


Figura 2.16 Diagrama de fases do dióxido de carbono (adaptado de [63]).

Embora o scCO<sub>2</sub> apresente-se como única fase, sua densidade pode ser facilmente ajustada entre os valores de densidade do CO<sub>2</sub> líquido e gasoso através da alteração da pressão. Esta notável capacidade de ajuste da densidade do scCO<sub>2</sub>, sem que ocorra mudanças em seu estado físico, faz do scCO<sub>2</sub> um solvente único, capaz de ser utilizado em diversos tipos de processos, inclusive na espumação de polímeros.

O CO<sub>2</sub> é, em geral, um bom solvente para muitas moléculas apolares e para algumas moléculas polares de baixa massa molar. Contudo, para polímeros, é um solvente geralmente fraco. Os únicos polímeros capazes de sorver uma quantidade de CO<sub>2</sub> apreciável em condições brandas são certos polímeros fluorados amorfos e silicones. Apesar da baixa polarizabilidade molecular do CO<sub>2</sub>, é citado que devido à sua simetria estrutural, a molécula de CO<sub>2</sub> não possui um preponderante momento de dipolo, mas sim um significativo momento quadrupolo, que opera sobre distâncias mais curtas do que interações dipolares [64].

Deste modo, mesmo sendo um solvente fraco, o CO<sub>2</sub> continua sendo um eficiente plastificante para a maioria dos polímeros, o que possibilita processá-los em temperaturas menores. A inserção de grupos polares na cadeia polimérica tende a causar aumento na solubilidade do CO<sub>2</sub>, embora continue sendo necessária a utilização de pressões e temperaturas elevadíssimas para obter completa solubilização, mesmo de polímeros com alta afinidade pelo gás, tais como polímeros fluorados e silicones.

## **2.7 Fundamentos Sobre Nucleação de Bolhas**

O fenômeno de nucleação de bolhas em líquidos supersaturados consiste em um processo de separação de fases que ocorre fundamentalmente para que o sistema líquido/gás atinja um estado estável de baixa energia. A nucleação de bolhas em líquidos supersaturados pode ser ativada segundo dois mecanismos diferentes: mecanismos de nucleação homogênea e heterogênea.

### 2.7.1 Nucleação Homogênea

O mecanismo de nucleação homogênea envolve flutuações termodinâmicas no sistema homogêneo supersaturado líquido/gás, causando o surgimento de núcleos ou embriões esféricos de moléculas gasosas. Uma vez formado os núcleos, estes podem sofrer crescimento ou redução e desaparecimento.

O crescimento ou redução é dependente do tamanho do núcleo formado, de modo que se o núcleo apresentar um raio igual ou maior que o raio crítico  $r_c$  para crescimento, este deverá crescer. Caso contrário, o núcleo deverá sofrer redução seguida de desaparecimento devido à ressolubilização do gás no meio líquido. Sendo assim, a nucleação homogênea é um processo ativado, ou seja, uma barreira de energia livre deve ser ultrapassada para que se formem núcleos com tamanho de raio crítico, conforme ilustrado na Figura 2.17.

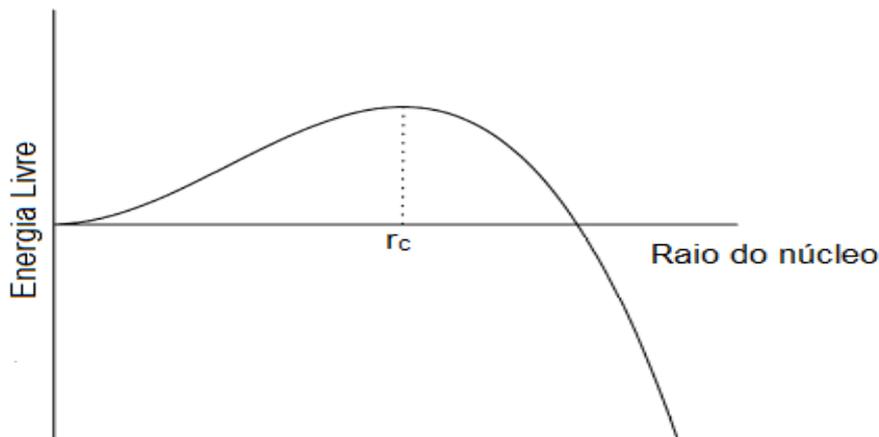


Figura 2.17 Gráfico de energia livre em função do tamanho do núcleo para o processo de nucleação homogênea (adaptado de [65]).

A taxa de nucleação e crescimento de bolhas em uma solução líquida homogênea é prevista pela teoria clássica de nucleação (TCN). No caso de nucleação homogênea de uma bolha esférica estável, a pressão interna da bolha de gás deve equilibrar-se com a soma das forças da pressão circundante

e as forças interfaciais [66], como mostrado pelo balanço de forças na equação 2.9:

$$P_B = P + \frac{F}{A} \quad (2.9)$$

Sendo  $P_B$  a pressão interna da bolha,  $P$  a pressão circundante externa à bolha,  $F$  a razão de forças interfaciais e  $A$  a área interfacial gerada.

Para o caso de uma bolha nucleando de maneira homogênea em um líquido, pode-se utilizar a equação de Young-Laplace:

$$P_B = P + \frac{2\gamma}{r_B} \quad (2.10)$$

Em que  $\gamma$  é a tensão interfacial gás/líquido e  $r_B$  o raio da bolha.

A equação 2.10 ilustra a condição de equilíbrio em que bolha e líquido podem coexistir. Isolando o termo  $r_B$  na equação 2.10, obtemos uma expressão para o raio crítico  $r_c$  da bolha em condições de nucleação homogênea (equação 2.11), raio este acima do qual toda bolha irá se estabilizar e crescer.

$$r_c = \frac{2\gamma}{\Delta P} \quad (2.11)$$

Com  $\Delta P$  indicando ( $P_B - P$ ).

Desta maneira, nota-se que uma redução de  $\gamma$  e/ou aumento de  $\Delta P$  proporcionam uma redução do raio crítico do núcleo.

Os autores Goel e Beckman utilizaram a TCN para calcular o raio crítico do sistema PMMA/CO<sub>2</sub> com a variação da pressão em cinco temperaturas diferentes, como ilustrado na Figura 2.18. É possível verificar nesta figura uma abrupta redução do raio crítico conforme a pressão de saturação é aumentada, sendo este efeito decorrente dos efeitos combinados de aumento de  $\Delta P$  e redução de  $\gamma$  [38].

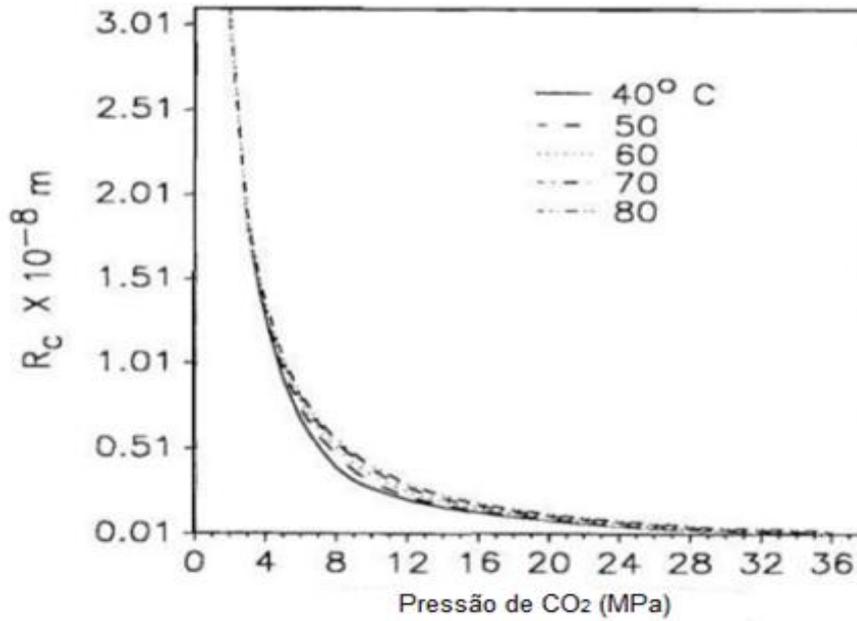


Figura 2.18 Raio crítico da bolha para o sistema PMMA/CO<sub>2</sub> em função da pressão, calculado segundo a teoria clássica da nucleação (adaptado de [38]).

A energia interfacial da mistura ( $\gamma_{mix}$ ) homogênea PMMA/CO<sub>2</sub> foi calculada pelos autores empregando-se a equação 2.12:

$$\gamma_{mix} = \gamma_{polímero} \left( \frac{\rho_{mix}}{\rho_{polímero}} \right)^4 (1 - w_{gás})^4 \quad (2.12)$$

Sendo  $\rho$  as densidades mássicas (g/cm<sup>3</sup>) e  $w_{gás}$  a fração mássica de CO<sub>2</sub> sorvido no polímero. A variação da energia interfacial da mistura é ilustrada pela Figura 2.19.

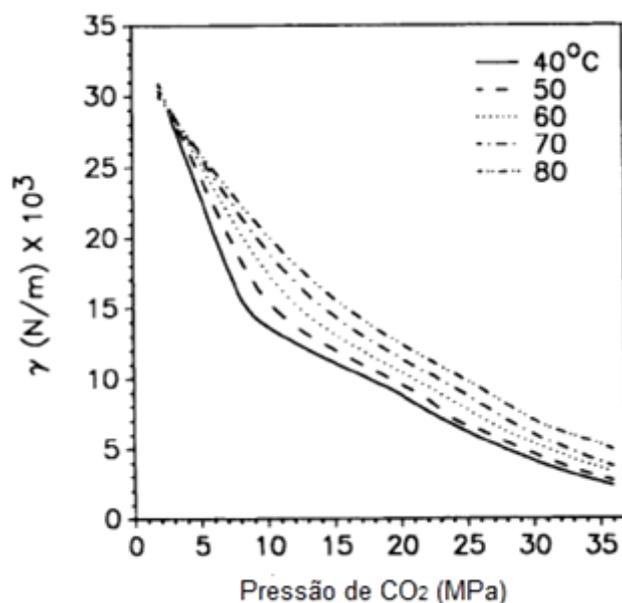


Figura 2.19 Variação da energia interfacial da mistura PMMA/ $\text{CO}_2$  em função da pressão (adaptado de [38]).

É possível verificar que a energia interfacial diminui continuamente conforme a pressão de saturação é elevada, refletindo diretamente na redução do raio crítico de nucleação.

Nota-se também que para um determinado valor de pressão, quanto menor a temperatura menor é o valor da energia interfacial, haja vista que temperaturas menores possibilitam maior grau de sorção, gerando maior redução da tensão interfacial e, conseqüentemente, redução do raio crítico. Este resultado pode ser explicado com base na discussão feita no item 2.3, a respeito da sorção de gases em polímeros.

Considerando o Modelo de Henry, ilustrado pela equação 2.4, temos que a solubilidade de um gás é diretamente proporcional à pressão, sendo a constante de proporcionalidade  $k_D$ , o coeficiente de solubilidade, o qual é descrito pela equação 2.13:

$$k_d = S_0 \exp\left(-\frac{E_s}{RT}\right) \quad (2.13)$$

Em que  $S_0$  é um fator pré-exponencial,  $E_s$  é a energia de ativação para solubilização,  $R$  é a constante dos gases e  $T$  é a temperatura em Kelvin.

Uma vez que o valor de  $E_s$  do  $\text{CO}_2$  na maioria dos polímeros é negativo, o coeficiente de solubilidade aumenta com a diminuição da temperatura. Portanto, segundo o Modelo de Henry, a capacidade de sorver  $\text{CO}_2$  pelos polímeros aumenta com o aumento da pressão e diminuição da temperatura.

Deste modo, fica evidente na equação 2.12 que quanto maior a fração mássica de  $\text{CO}_2$  sorvido no polímero, menor a energia interfacial da mistura homogênea polímero/gás e, portanto, menor o raio crítico para nucleação de bolhas.

Segundo a TCN, a taxa de nucleação de poros,  $N_0$ , para o caso de nucleação homogênea pode ser expressa pela equação 2.14 [67]:

$$N_0 = C_0 f_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_{\text{homo}}^*}{kT}\right) \quad (2.14)$$

Sendo  $C_0$  a concentração de gás sorvido no momento da nucleação (moléculas/cm<sup>3</sup>),  $f_0$  o fator de frequência de moléculas gasosas se juntando ao núcleo,  $k$  a constante de Boltzman,  $T$  a temperatura em Kelvin e  $\Delta G_{\text{homo}}^*$  a energia livre de ativação para nucleação homogênea. Como ilustrado na equação 2.14, a taxa de nucleação de poros é diretamente proporcional à concentração de gás sorvida no polímero  $C_0$ . Deste modo, matrizes poliméricas capazes de sorver maiores quantidades de  $\text{CO}_2$  proporcionam maiores taxas de nucleação de poros, uma vez que sistemas mais saturados com  $\text{CO}_2$  geram um maior número de sítios para nucleação.

A capacidade de um polímero em sorver gás é dependente de sua interação com este, mas também é fortemente influenciada pelo seu grau de cristalinidade, uma vez que a sorção em domínios cristalinos é irrisória frente à sorção nos domínios amorfos. Deste modo, pensando-se no processo de espumação, polímeros amorfos são preferíveis em vista da obtenção de

maiores graus de sorção e, conseqüentemente, maiores taxas de nucleação de poros [68].

A barreira de energia para nucleação,  $\Delta G^*_{\text{homo}}$ , é descrita pela equação (2.15):

$$\Delta G^*_{\text{homo}} = \frac{16\pi\gamma_{\text{bp}}^3}{3\Delta P^2} \quad (2.15)$$

Sendo  $\Delta P$  a diferença entre a pressão utilizada para difundir o gás no polímero e a pressão na qual ocorre a nucleação.

Portanto, um aumento na pressão de saturação ocasiona uma redução da barreira de energia livre para nucleação, aumentando assim, a taxa de nucleação de bolhas. Já com respeito à energia interfacial,  $\gamma_{\text{bp}}$ ,  $\Delta G^*_{\text{homo}}$  varia com a terceira potência. Como discutido anteriormente, a energia interfacial tende a reduzir com o aumento da fração mássica de CO<sub>2</sub> sorvida no polímero, deste modo, um polímero saturado com gás possui energia interfacial menor que o polímero puro, reduzindo, assim, a energia de ativação para nucleação homogênea e aumentando a taxa de nucleação.

Os autores Goel e Beckman realizaram um estudo no qual eles compararam os resultados previstos pela TCN com os resultados obtidos em laboratório, para a densidade de poros de uma espuma de PMMA, a qual foi produzida por espumação com CO<sub>2</sub>. Neste trabalho foram variados a temperatura, o tempo de espumação e a pressão de saturação. A Figura 2.20 apresenta um gráfico de densidade numérica de poros em função da pressão, no qual estão presentes tanto os resultados obtidos em laboratório (•), quanto àqueles previstos pela TCN (—), sendo 40°C a temperatura de espumação e utilizada para realização dos cálculos teóricos.

Pode-se notar que a maior proximidade entre os resultados obtidos e aqueles previstos ocorre em pressões mais elevadas, enquanto que para baixas pressões, os resultados previstos foram inferiores aos obtidos na prática. Segundo os autores, em baixas pressões de saturação, impurezas presentes no polímero podem ter disparado mecanismos de nucleação heterogênea, gerando poros que não são contabilizados nos cálculos teóricos. Aumentando-se a pressão, esta quantidade de sítios de nucleação

heterogênea permanece praticamente constante, contudo, nesta condição de altas pressões, uma grande quantidade de sítios de nucleação homogênea é criada, fazendo com que os resultados experimentais e teóricos tornem-se próximos [38].

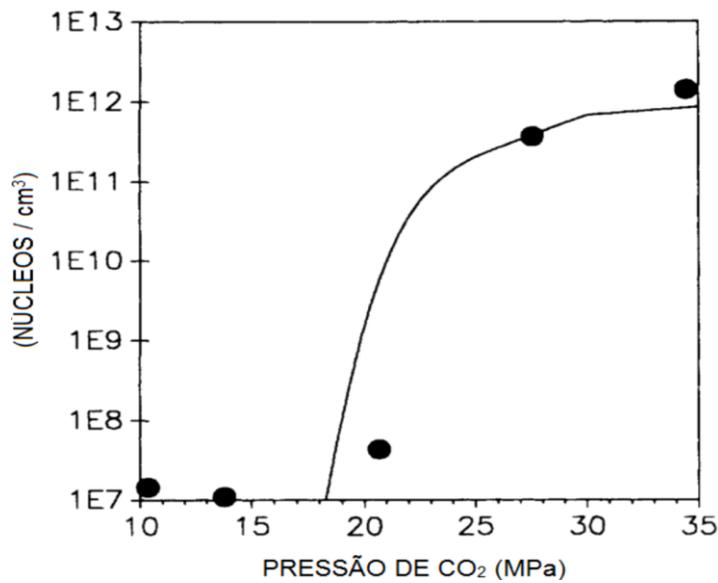


Figura 2.20 Gráfico de densidade de poros em função da pressão para uma amostra de PMMA espumada com CO<sub>2</sub> a 40°C, sendo (●) os resultados práticos obtidos e (—) os resultados teóricos obtidos pela TCN (adaptado de [38]).

Portanto, a TCN é uma boa ferramenta na previsão de densidade de poros para o caso de altas pressões, já que, basicamente, é considerada apenas a ocorrência de nucleação homogênea.

Uma vez que este trabalho teve por objetivo o processamento e produção de membranas porosas visando sua aplicação no processo de microfiltração, procurou-se obter membranas com alta densidade de poros interconectados com diâmetro máximo menor que 10  $\mu\text{m}$ . Para tanto, com base na teoria clássica da nucleação, optou-se pelos seguintes parâmetros de processo:

- utilização de polímeros amorfos e com afinidade pelo gás CO<sub>2</sub>;

- utilização de elevadas pressões na etapa de saturação do polímero com o gás;

A discussão acima exposta justifica a escolha da blenda PC/PMMA para ser utilizada neste trabalho. Como já mencionado, tal blenda possibilita a obtenção de morfologia cocontínua formada por dois tipos de domínios ou fases contínuas com características específicas, sendo estes o domínio de PMMA, o qual é importante devido ao seu alto grau de sorção de  $\text{CO}_2$  e alto poder de espumação, e o domínio de PC, responsável por proporcionar melhores propriedades mecânicas ao conjunto e resistência térmica à blenda. Além destas características, é importante ressaltar o fato de que as interfaces polímero/polímero na blenda atuam como sítios de nucleação heterogêneas, proporcionando o surgimento de um maior número de núcleos, como será discutido adiante.

Relativo à capacidade do PC e do PMMA em sorver  $\text{CO}_2$ , Chang e colaboradores realizaram um trabalho no qual foi estudado a capacidade de sorção de  $\text{CO}_2$  de diversos polímeros, entre estes o PC e o PMMA [69]. A Figura 2.21 ilustra o grau de sorção de  $\text{CO}_2$  pelos polímeros PC e PMMA em função da pressão.

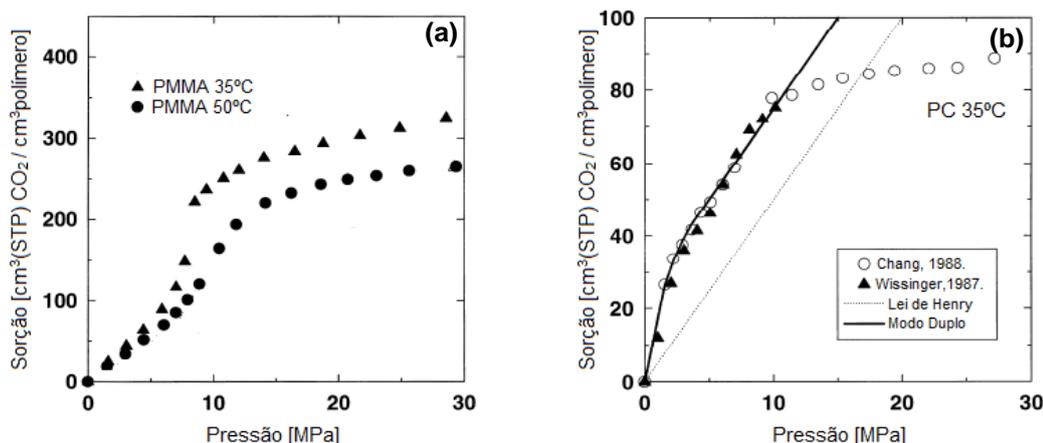


Figura 2.21 Grau de sorção de polímeros em função da pressão. (a) PMMA a 35 e 50°C; (b) PC a 35°C, comparado com o trabalho de Wissinger e Paulaitis [70], e também com a lei de Henry e a teoria do Modo Duplo de Sorção (adaptado de [69]).

Tendo em vista que o PC e o PMMA apresentam densidades muito próximas, 1,19-1,22 g/cm<sup>3</sup> e 1,19-1,21 g/cm<sup>3</sup> respectivamente, pode-se considerar que quantias equivalentes em massa de polímero são capazes de sorver volumes diferentes de CO<sub>2</sub>. Considerando-se, por exemplo, na Figura 2.21(a) a pressão de 10MPa e a temperatura de 35°C, nota-se que nessa condição o PMMA é capaz de sorver aproximadamente 250cm<sup>3</sup> de CO<sub>2</sub> por volume unitário de polímero. Em contrapartida, se for considerada na Figura 2.21(b) a mesma pressão e temperatura dos dados obtidos por Chang e colaboradores, verifica-se que o PC é capaz de sorver cerca de 80cm<sup>3</sup> de CO<sub>2</sub> por volume unitário de polímero, ou seja, aproximadamente um terço da capacidade do PMMA.

Também na Figura 2.21(a), nota-se que para uma determinada pressão, conforme a temperatura diminui, o grau de sorção do PMMA aumenta; o mesmo efeito é também verificado para o PC em trabalhos como o de Tang e colaboradores [32].

Embora o PC seja capaz de sorver menos CO<sub>2</sub> que o PMMA, este gás ainda assim apresenta uma boa solubilidade no PC quando comparado com outros gases candidatos para o processo de espumação, como ilustrado pela Figura 2.22.

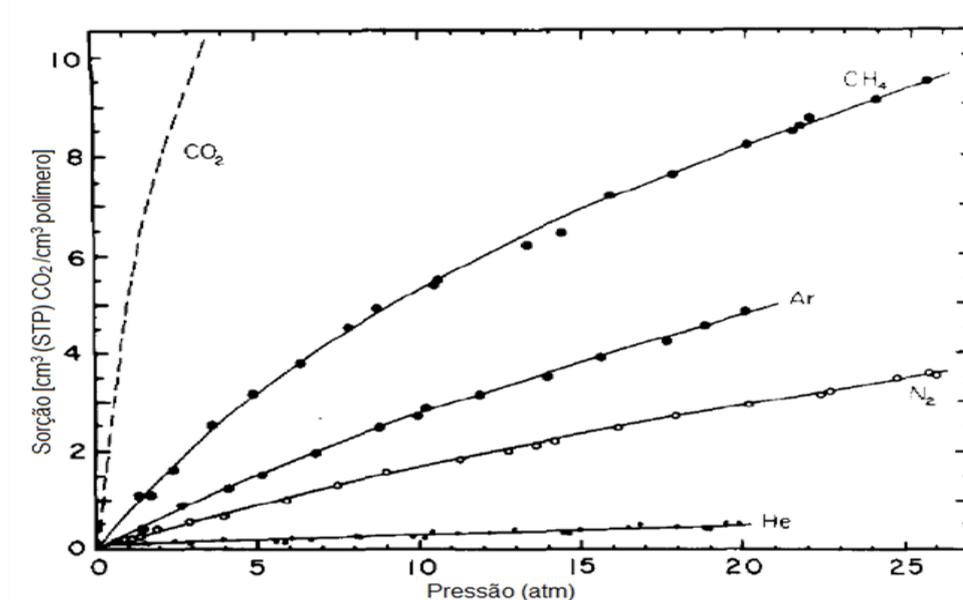


Figura 2.22 Solubilidade de diversos gases em policarbonato a 35°C em função da pressão (adaptado de [71]).

Uma possível explicação para a notável capacidade do PMMA em sorver  $\text{CO}_2$ , baseia-se no conceito de ácido e base de Lewis. Segundo a definição de Lewis, ácido é toda espécie química que aceita receber um par de elétrons, enquanto base, é toda espécie química capaz de doar um par de elétrons [72].

No caso da interação entre o  $\text{CO}_2$  e o PMMA, o  $\text{CO}_2$  atua como um ácido de Lewis, sendo um receptor de elétrons, enquanto o caráter básico e doador de elétrons do PMMA advém de seus grupos carbonila ( $\text{C}=\text{O}$ ). Considerando-se que a solubilidade de  $\text{CO}_2$  em polímeros que apresentam o grupo carbonila, tal como o PMMA, é maior que a solubilidade do gás em polímeros sem este grupo, como o PS e o PVC, existe uma forte indicação da interação entre o  $\text{CO}_2$  e o PMMA decorrentes dos caracteres de ácido e base de Lewis destas espécies [73]. Deve-se aqui ressaltar que, assim como o PMMA, o PC também apresenta os grupos carbonila em suas cadeias poliméricas. Contudo, a rigidez molecular gerada pelos anéis fenílicos do PC o torna menos eficiente no quesito de sorver  $\text{CO}_2$ .

Os autores Shieh e Liu estudaram os comportamentos de sorção do PMMA e do PS nas temperaturas de 32, 42 e 52°C e no intervalo de pressão de 20 a 340 atmosferas. Como ilustrado na Figura 2.23(a), para todas as faixas de pressão analisadas o PMMA é capaz de sorver uma quantidade maior de  $\text{CO}_2$  comparativamente ao PS mostrado na Figura 2.23(b), sendo esta maior capacidade do PMMA atribuída à interação entre seus grupos carbonila e as moléculas de  $\text{CO}_2$ . Embora a Figura 2.23 apresente o resultado para a temperatura de 42°C, deve-se ressaltar que a sorção no PMMA foi notavelmente maior que no PS em todas as temperaturas testadas [74].

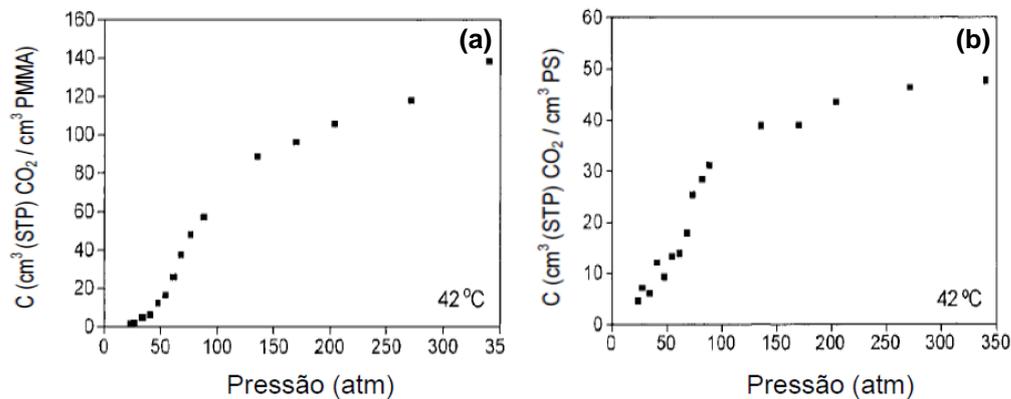


Figura 2.23 Grau de sorção de polímeros em função da pressão. (a) PMMA a 42°C e (b) PS a 42°C (adaptado de [74]).

Ainda sobre a maior interação entre o PMMA e o CO<sub>2</sub>, frente à interação deste gás com outros polímeros, Ruiz e colaboradores em seu trabalho sobre espumação de blendas de PMMA e PS com copolímeros em bloco, constaram que é possível espumar o PMMA puro em condições mais brandas que as observadas para realizar a espumação do PS [75].

## 2.7.2 Nucleação Heterogênea

Em geral, o processo de nucleação heterogênea ocorre em meios líquidos heterogêneos supersaturados. Estes meios podem ser líquidos que possuam partículas micro ou nanométricas suspensas ou outras fases líquidas dispersas, havendo, deste modo, a presença de diversos sítios com interfaces distintas, cada qual com seu raio de curvatura e sua tensão interfacial capazes de promover o mecanismo de nucleação heterogênea de bolhas.

No caso da nucleação heterogênea, a barreira de energia livre que precisa ser ultrapassada para disparar o mecanismo de nucleação pode ser reduzida, o que favorece uma condição de menor raio crítico e, deste modo, promove uma maior taxa de nucleação de poros.

A nucleação heterogênea de bolhas em polímeros é geralmente estudada dispersando-se quantidades controladas de partículas nos polímeros,

tais como talco [76], sílica [9,77,78], argilas [79,80], nanotubos de carbono[81], grafeno [82], entre outras. Estudos recentes têm abordado a indução de mecanismos de nucleação heterogênea em blendas poliméricas nanoestruturadas, de modo que a fase nanométrica atua como um agente nucleante [55,83,84].

A Figura 2.24 ilustra o efeito da dispersão de nanosílica na densidade de células de uma matriz de PMMA espumada com CO<sub>2</sub> em diversas pressões na temperatura de 40°C. Como mostrado na Figura, em baixas pressões, a densidade de células aumenta conforme é aumentada a quantidade de nanosílica dispersa na matriz polimérica, podendo tal efeito ser atribuído ao aumento da quantidade de sítios de nucleação heterogênea em função do aumento da quantidade de nanosílica.

Já em pressões mais elevadas nota-se que o efeito da adição de nanosílica na quantidade de células não é tão pronunciado frente ao polímero puro, uma vez que nesta condição o mecanismo de nucleação homogênea presente tanto no polímero puro quanto no polímero com nanosílica é mais efetivo que o mecanismo de nucleação heterogênea [9].

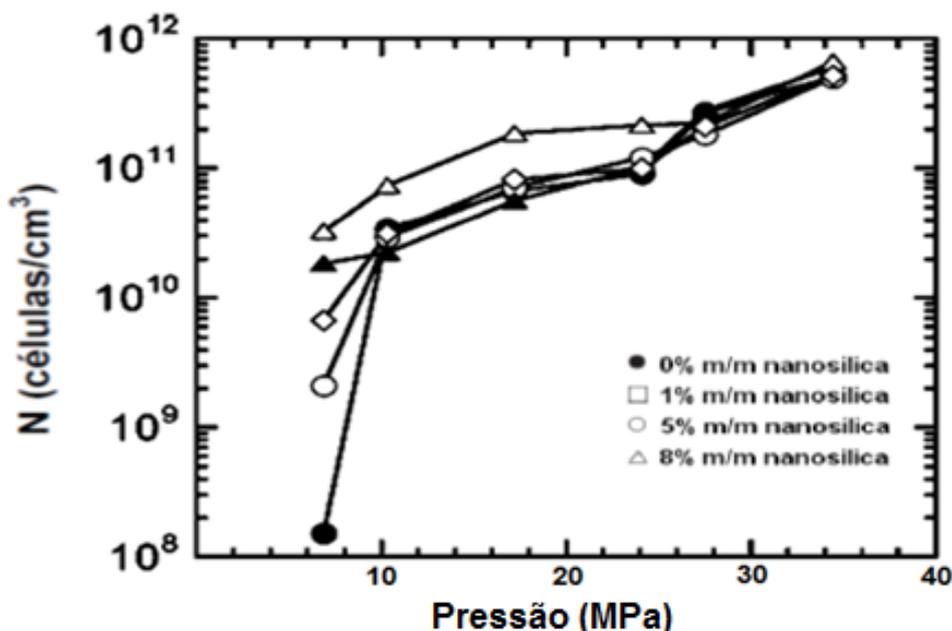


Figura 2.24 Gráfico de densidade de células em função da pressão para o PMMA espumado a 40°C puro e com diferentes teores de nanosílica dispersa (adaptado de [9]).

## 2.8 Estratégias para Obtenção de Membranas Porosas

Visando a utilização de espumas como membranas porosas em processos de microfiltração, é necessário que duas limitações recorrentes em processos de espumação com AFE sejam contornadas, sendo estas, a obtenção de poros fechados e a formação de peles superficiais densas. Ambas as limitações impedem que o processo de separação ocorra segundo o mecanismo de fluxo convectivo através dos poros, conforme discutido na seção 2.5.2, impedindo a utilização de tais membranas em processos de microfiltração.

Atualmente, diversos grupos de pesquisa vêm utilizando algumas estratégias na tentativa de contornar estas duas principais limitações. Dentre estas estratégias podem ser citadas: (i) o controle da coalescência de poros a partir de parâmetros de processo [2,12]; (ii) utilização de blendas imiscíveis de polímeros semicristalinos com diferentes temperaturas de cristalização [13]; (iii) lixiviação de partículas dispersas [14]; (iv) reticulação parcial da matriz polimérica previamente à espumação [15]; (v) espumação de blendas imiscíveis de polímeros com alta temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) [16]; (vi) extrusão de espumas mantendo alta diferença de temperatura entre o núcleo e a superfície [17]; (vii) modificação das propriedades do agente físico de expansão pela utilização de cossolventes [8,18,19].

Tentando contornar estas duas limitações citadas, obtendo, deste modo, espumas poliméricas com poros abertos e ausência de pele densa, utilizou-se no desenvolvimento deste trabalho a combinação de duas estratégias diferentes de espumação: desenvolvimento de blendas entre polímeros amorfos e utilização de  $CO_2$  juntamente com um cossolvente.

Com respeito à utilização de blendas no processo de espumação, Krause e seus colaboradores deram importantes contribuições com a espumação de blendas de polímeros de alta  $T_g$ , utilizando-se  $CO_2$ . Neste trabalho, foi realizada a espumação em duas etapas, de blendas de polisulfona e poliimida obtidas por *casting*, sendo estas miscíveis em toda faixa de composições. Os autores utilizaram pressões de até 50 bar de  $CO_2$  na etapa

de sorção de filmes da blenda, e procederam com despressurização inferior a 1 segundo, para então imergir as amostras em um banho termostatizado por 30 segundos. Apesar da obtenção de filmes com peles densas superficiais, foi possível gerar porosidade aberta de ordem nanométrica entre as peles densas superficiais [16].

Ainda sobre a espumação de blendas, Li e colaboradores produziram espumas a partir de blendas imiscíveis de policarbonato e poli(ácido láctico), usando CO<sub>2</sub> como agente físico de expansão em um processo de espumação em etapa única. Neste trabalho foram obtidas espumas com células na ordem de 40-130 nm, sendo possível constatar uma morfologia de transição entre células fechadas e abertas [55].

Em relação à utilização de cossolventes em processos de espumação com CO<sub>2</sub>, Morisaki e seus colaboradores conseguiram obter espumas de PMMA com poros abertos, para aplicação como suporte de catalisadores no processo de hidrólise de água e separação de hidrogênio. Neste trabalho, Morisaki utilizou etOH como cossolvente ao CO<sub>2</sub>, com a intenção de alterar as propriedades de solvência do CO<sub>2</sub> puro. Morisaki procedeu com o processo de espumação em duas etapas, utilizando PMMA com diferentes massas molares, pressões de saturação de até 250 bar e variando-se a temperatura entre 30-80°C; o teor de etanol no CO<sub>2</sub> variou entre 0 e 7,5% mol. Foi constatado que a utilização de pelo menos 5% em mol do cossolvente etOH causou uma acentuada plastificação da matriz PMMA, proporcionando significativo aumento do diâmetro de poro médio e redução da espessura da parede de poros. Além disso, a utilização de etOH como cossolvente causou o surgimento de orifícios na pele densa superficial [18].

Segundo Hirogaki e colaboradores, a adição de quantidades de solventes orgânicos em meio ao CO<sub>2</sub> durante o processo de sorção tende a aumentar a solubilidade do CO<sub>2</sub> na matriz polimérica e proporcionar maior plastificação desta, em decorrência do aumento de afinidade entre o polímero e a mistura CO<sub>2</sub>/cossolvente [19]. Em outras palavras, é criada uma mistura com parâmetro de solubilidade mais próximo ao do polímero.



### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 Materiais Utilizados e Etapas do Trabalho

Para a realização deste trabalho foi utilizada a resina de policarbonato Lexan® 103, produzida pela empresa SABIC e fornecida na forma de grânulos. Já o polimetilmetacrilato utilizado foi o Acrigel ECL, produzido pela empresa Unigel e fornecido na forma de pérolas obtidas diretamente do reator de polimerização sem aditivação posterior.

O gás CO<sub>2</sub> foi fornecido pela empresa White Martins, com pureza de 99,5% e umidade máxima de 120 ppm. Como cossolvente utilizou-se etanol PA da Synth.

Em relação ao desenvolvimento do trabalho, a metodologia utilizada está representada no fluxograma da Figura 3.1.

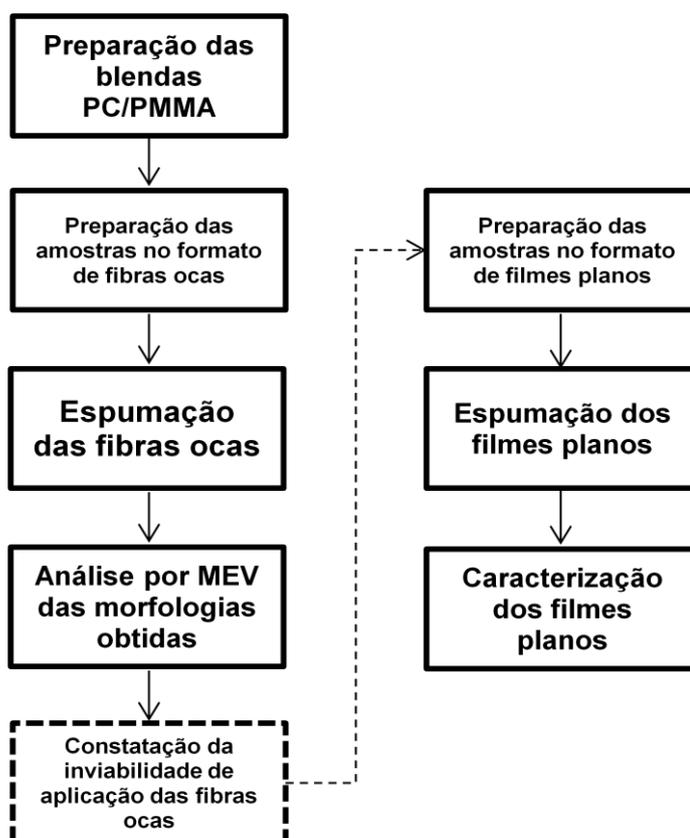


Figura 3.1 Fluxograma das atividades realizadas para o desenvolvimento deste trabalho.

### 3.2 Preparação das Blendas

Com base no trabalho de Marin [29] foram produzidas blendas PC/PMMA nas proporções mássicas de polímero 50/50 e 40/60, visto que tais composições forneceram a morfologia cocontínua desejada. Além dessas composições, também foi produzida a blenda na composição 60/40, já que esta apresenta uma boa dispersão de domínios relativamente grandes de PMMA em meio ao PC [29].

Para a preparação das blendas, inicialmente o PMMA na forma de pérolas foi seco em estufa a 60°C por 12 horas e granulado em uma extrusora de rosca-dupla Baker and Perkins, com razão L/D = 25 e diâmetro de rosca de 19 mm, visando proporcionar maior homogeneidade durante a etapa de mistura com o PC. Em seguida, tanto os grânulos de PMMA como os de PC foram secos em estufa a 60°C por 12 horas.

Uma vez secas as matérias-primas, estas foram pesadas nas proporções mássicas desejadas, misturadas em um recipiente e então alimentadas na mesma extrusora utilizada para granulação do PMMA, sendo utilizado um perfil de temperaturas de 200-240°C e rotação de rosca de 60 rpm. Preparadas as blendas, estas foram secas em estufa a 60° C por 12 horas.

A figura 3.2 ilustra a extrusora utilizada para granulação do PMMA e preparação da blenda, sendo evidenciado o perfil de rosca utilizado.

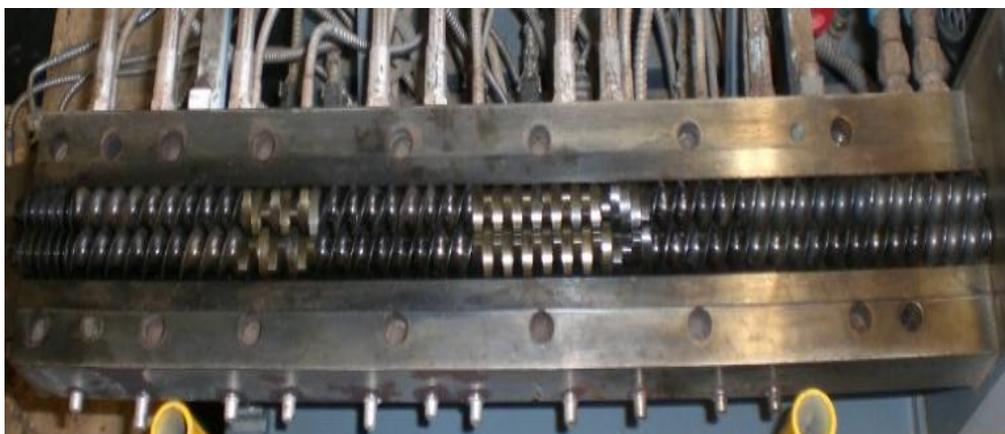


Figura 3.2 Extrusora utilizada para granulação do PMMA e preparação das blendas PC/PMMA.

### **3.3 Amostras no Formato de Fibras Ocas e Filmes Planos**

Neste ponto da discussão sobre os materiais e métodos empregados para realização deste trabalho torna-se necessário o esclarecimento de que, inicialmente, planejou-se processar e preparar membranas porosas no formato de fibras ocas. Portanto, todo o desenvolvimento inicial deste trabalho, no que diz respeito às composições das blendas, parâmetros de processo, quantidades de cossolventes utilizadas, foi realizado com amostras no formato de fibras ocas.

No entanto, como será apresentado na seção de resultados e discussões, as blendas PC/PMMA, quando espumadas, apresentaram um inchamento acentuado, fazendo com que as paredes das fibras ocas aumentassem demasiadamente suas dimensões, causando uma redução significativa do orifício interno da fibra, comprometendo, assim, a passagem de substâncias a serem filtradas.

Deste modo, decidiu-se tentar reproduzir em amostras no formato de filmes planos os melhores resultados obtidos para as membranas no formato de fibras ocas. Portanto, dois tipos de amostras foram preparadas, sendo estas, amostras no formato de fibras ocas as quais foram utilizadas na obtenção dos primeiros resultados deste trabalho, e amostras no formato de filmes planos, as quais foram utilizadas para reproduzir os melhores resultados obtidos nas fibras ocas, contornando a limitação imposta neste tipo de amostra.

### **3.4 Amostras no Formato de Fibras Ocas**

#### **3.4.1 Preparação das Amostras no Formato de Fibras Ocas**

Para a produção das amostras no formato de fibras ocas, os grânulos previamente secos das blendas PC/PMMA foram alimentados em uma extrusora de rosca única modelo LAB-16, produzida pela empresa AX Plásticos, na qual estava acoplada uma matriz de fibra oca com diâmetro

externo de 2 mm e interno de 1 mm. Esta matriz, a qual esta ilustrada na Figura 3.3, foi projetada pelo grupo de pesquisa dos autores e usinada na UFSCar - São Carlos, tendo como modelo uma matriz doada pelo grupo de pesquisa do Prof. Dr Cristiano Piacsek Borges da COPPE-UFRJ.

Utilizou-se um perfil de temperatura de 200-240°C e rotação de rosca de 40 rpm. Ao sair pela matriz, a fibra era instantaneamente imersa em um banho de água com o intuito de consolidar seu formato e, posteriormente, esta era coletada por um bobinador automático.

Além das fibras das blendas PC/PMMA, também foram produzidas fibras dos homopolímeros PC e PMMA, conforme o método descrito para as blendas.



Figura 3.3 Matriz utilizada para extrusão das amostras no formato de fibras ocas.

Uma vez obtidas as amostras no formato de fibras ocas, estas eram cortadas em comprimentos de 3 cm, secas em estufa a 60°C por 12 horas para então serem submetidas ao processo de espumação.

#### **3.4.2 Espumação das Amostras no Formato de Fibras Ocas**

As amostras no formato de fibras ocas foram espumadas segundo o método de espumação em etapa única, sendo utilizado para tanto um sistema

como o ilustrado pela Figura 3.4, o qual consiste de (1) cilindro de gás CO<sub>2</sub>; (2) bomba seringa ISCO 65HP, para pressurizar o vaso de pressão com CO<sub>2</sub>; (3) um vaso de pressão de aço inoxidável com volume total de 35mL, no qual é colocado o porta-amostra com as fibras ocas; (4) um banho termostaticado Tecnal TE-184 com circulação externa de mistura água/PP glicol, utilizado para manter a temperatura do vaso de pressão constante durante a etapa de sorção.

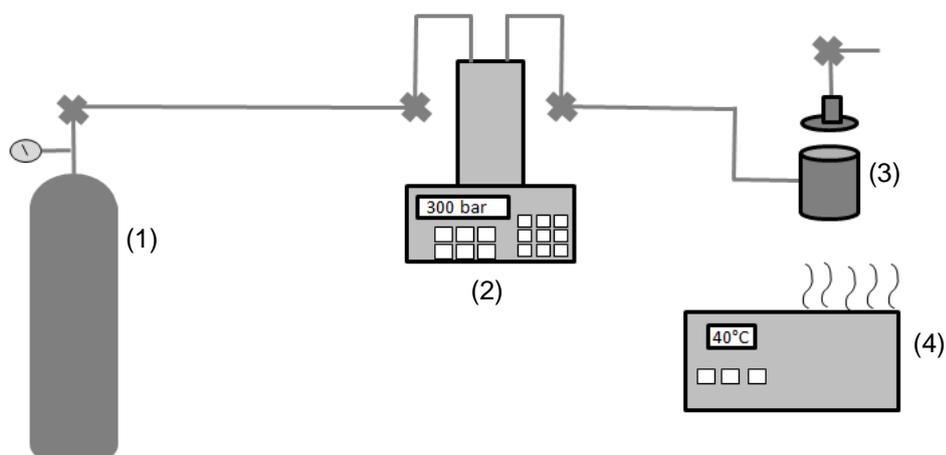


Figura 3.4 Representação esquemática do equipamento experimental utilizado para espumar as amostras.

Inicialmente as amostras cortadas foram colocadas no porta-amostra ilustrado na Figura 3.5. Em seguida, adicionou-se a quantidade desejada e previamente calculada de etOH no vaso de pressão e, então, colocou-se o porta-amostra com as fibras no interior do vaso. Posteriormente, o vaso de pressão foi fechado, colocado no banho termostaticado com a temperatura desejada previamente ajustada, e pressurizado com CO<sub>2</sub>. Decorrida a etapa de sorção de gás pela amostra, o processo de espumação se iniciou com a despressurização por uma válvula esfera localizada na tampa do vaso de pressão. Deve-se ressaltar que o vaso de pressão utilizado, o qual está ilustrado na Figura 3.6, foi projetado pelo grupo de pesquisa dos autores e usinado na UFSCar -São Carlos, baseando-se em projetos de vasos de pressão comerciais.



Figura 3.5 Porta-amostra utilizado durante o processo de espumação das amostras no formato de fibras ocas.



Figura 3.6 Vaso de pressão utilizado no processo de espumação das amostras.

Em relação às variáveis de processo, foram utilizados:

- teores de etOH de 0, 2, 5, 8 e 10% mol/mol em relação ao  $\text{CO}_2$ ;

- temperaturas de 40, 50, 60, 70, 80, 90 e 100 °C visando proceder em condições supercríticas;
- pressão de 300 bar, tendo em vista que esta pressão está acima da pressão crítica do CO<sub>2</sub>, e, nesta pressão, a previsão feita pela Teoria Clássica da Nucleação é válida para o PMMA [38];
- tempos de sorção de 24 horas.

Para a determinação dos teores de etOH em relação molar ao CO<sub>2</sub>, em cada condição de ensaio foi determinada a massa total de CO<sub>2</sub> presente no sistema, através da relação entre a densidade do gás e o volume ocupado por este (volume total do vaso de pressão e da tubulação existente entre este e a válvula; esta conecta a tubulação à bomba-seringa e era mantida fechada durante a etapa de sorção, mantendo o volume fixo). De posse do valor da massa de CO<sub>2</sub>, calculou-se a quantidade de moles do gás CO<sub>2</sub> no sistema, a partir da qual foi possível determinar a quantidade necessária de moles de etOH para se obter determinada relação molar entre o CO<sub>2</sub> e o etOH e, conseqüentemente, determinar a massa de etOH necessária para se obter esta relação molar.

### **3.4.3 Caracterização das Amostras no Formato de Fibras Ocas**

#### **3.4.3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

Uma vez espumadas as amostras no formato de fibras ocas, estas foram submetidas à análise por microscopia eletrônica de varredura com o objetivo de constatar se a morfologia de membrana desejada com poros interconectados e ausência de pele superficial densa foi realmente obtida. Para tanto, as amostras espumadas foram fraturadas em nitrogênio líquido e recobertas com ouro, e tiveram suas seções transversais analisadas por um MEV Philips XL30 FEG, com tensão de 5-10 kV no modo SE.

### **3.5 Amostras no Formato de Filmes Planos**

#### **3.5.1 Preparação das Amostras no Formato de Filmes Planos**

Uma vez determinada pela análise de MEV (seção 3.4.3.1) qual composição da blenda PC/PMMA apresentou o melhor resultado de espumação em relação à obtenção da morfologia desejada, foram moldados filmes planos desta composição por meio de compressão. Para isto, os grânulos foram previamente secos em estufa a 60°C por 12 horas e, então, estes foram prensados com uma prensa hidráulica modelo 15T da marca Skay, a qual dispunha de aquecimento nas placas superior e inferior. A temperatura de prensagem de ambas as placas foi de 230°C, sendo utilizadas forças de 1 a 4 toneladas, o que proporcionou filmes com espessura entre 100 e 150  $\mu\text{m}$ .

Produzidos os filmes planos, estes foram cortados em círculos com diâmetro de 25 mm para posteriormente serem espumados. Além dos filmes planos da blenda PC/PMMA, também foram produzidos filmes dos homopolímeros PC e PMMA para fins de análise e comparação.

#### **3.5.2 Espumação das Amostras no Formato de Filmes Planos**

O processo de espumação dos filmes planos foi realizado de maneira similar ao processo de espumação das fibras ocas descrito no item 3.4.2. Contudo, utilizaram-se apenas os parâmetros de processo que proporcionaram resultados satisfatórios ao propósito deste trabalho, os quais foram definidos com base nos resultados obtidos para as fibras ocas.

Cabe ressaltar que o tempo de sorção das amostras no formato de filmes planos foi de 1 hora, visto que foram realizados ensaios de sorção com a composição de blenda conformada nesta geometria, sendo constatado que para os filmes planos mais espessos (com 150  $\mu\text{m}$ ), o tempo de 1 hora de sorção é suficiente para que seja atingida a sorção de equilíbrio de  $\text{CO}_2$  na amostra.

Como suporte para as amostras no formato de filmes planos, inicialmente utilizou-se o porta-amostra ilustrado pela Figura 3.7, sendo este confeccionado em latão, e no formato de “anéis” que se encaixam prendendo os filmes pelas bordas. Os furos nas paredes deste porta-amostra têm a função de permitir a entrada e saída da mistura  $\text{CO}_2/\text{etOH}$  em seu interior, permitindo que as amostras colocadas no centro do porta amostra entrem em contato com a mistura  $\text{CO}_2/\text{etOH}$ .



Figura 3.7 Porta-amostra utilizado durante o processo de espumação das amostras no formato de filmes planos.

A utilização deste porta-amostra não foi efetiva, uma vez que durante o processo de despressurização, ele não conseguia manter as amostras presas, de modo que estas torciam-se e perdiam seu formato plano como ilustrado na Figura 3.8.

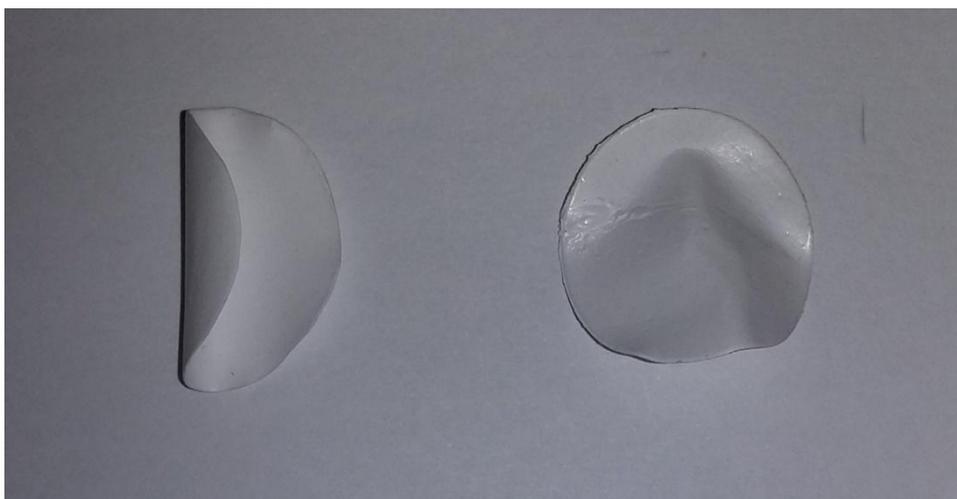


Figura 3.8 Amostras deformadas durante o processo de depressurização do vaso de pressão.

Como alternativa às limitações impostas pelo uso do primeiro tipo de porta-amostra, foi utilizado um segundo tipo, o qual era constituído basicamente pela intercalação de telas metálicas, formando uma estrutura do tipo “sanduíche”. Assim, os filmes planos eram colocados entre telas mesh 360, e este conjunto era colocado entre telas mesh 100, as quais eram responsáveis por dar resistência mecânica ao conjunto.

Montada a estrutura intercalada, esta era fixada com a ajuda de arames. Escolheu-se trabalhar com a tela de estrutura extremamente fechada mesh 360, para que, em uma eventual plastificação acentuada do polímero decorrente da sorção da mistura  $\text{CO}_2/\text{etOH}$ , o polímero não escoasse para dentro da estrutura da tela e grudasse, impedindo a remoção do filme plano.

A Figura 3.9 mostra um esquema do porta-amostra formado pela intercalação de telas.



valor da meia altura das linhas tangentes às curvas antes e após a transição. Para esta análise utilizou-se o equipamento DSC Q2000 da TA instruments.

### 3.5.3.2 Ensaio Gravimétricos

Ensaio gravimétricos foram realizados para determinar a massa sorvida no equilíbrio ou quantidade total de massa da mistura CO<sub>2</sub>/etOH e do CO<sub>2</sub> puro, que a blenda, o PC e o PMMA são capazes de sorver na mesma condição de processo em que foi gerada a morfologia de espuma mais satisfatória ao propósito deste trabalho, sendo, deste modo, possível constatar se de fato a utilização do cossolvente etanol proporciona maior capacidade de sorção aos polímeros.

Além disso, foi determinado o coeficiente de difusão em sorção ( $D_s$ ) do CO<sub>2</sub> na blenda a fim de serem realizados cálculos que permitissem otimizar o tempo gasto na etapa de sorção previamente à espumação. Para isto, os grânulos da blenda, do PC e do PMMA foram moldados por compressão no formato de barras planas com comprimento de 40 mm e espessuras de  $2,04 \pm 0,14$  mm.

Para previsão da cinética de sorção e dessorção de sistemas polímeros/gás, parte-se inicialmente da equação de transferência de massa considerando uma folha plana:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (3.1)$$

Onde  $C$  é a concentração e  $D$  é o coeficiente de difusão.

Para fins de simplificação, assume-se que a difusão ocorre de maneira unidirecional apenas ao longo da espessura  $l$  da amostra, e que o coeficiente de difusão é constante. Desde que a razão entre a espessura e o comprimento da amostra seja pequena (inferior a 0,16) [85], pode-se considerar que efeitos de borda são desprezíveis.

Fazendo uso das considerações iniciais, condições de contorno adequadas e aplicando o método da transformada de Laplace, obtém-se a solução analítica expressa na forma de uma série [32,86], como ilustrado pela equação 3.2:

$$\frac{M(t)}{M(\infty)} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left(\frac{-D(2n+1)^2\pi^2 t}{l^2}\right) \quad (3.2)$$

Em que  $M_t$  representa a massa total sorvida no tempo  $t$  e  $M_\infty$  a massa sorvida no equilíbrio.

Deste modo, resolvendo a série exposta pela equação 3.2, é possível obter uma previsão da cinética de sorção e dessorção de um sistema polímero/gás, levando-se em consideração tempos curtos (equação 3.3) e tempos longos (equação 3.4).

$$\frac{M(t)}{M(\infty)} = \frac{4}{l} \sqrt{\frac{D_d t_d}{\pi}} \quad (3.3)$$

$$\frac{M(t)}{M(\infty)} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \exp\left(\frac{-D_s \pi^2 t_s}{l^2}\right) \quad (3.4)$$

Onde  $t$  é o tempo de dessorção ( $t_d$ ) se as equações acima descreverem o processo de dessorção, ou o tempo de sorção ( $t_s$ ) se as equações acima descreverem o processo de sorção.  $D_d$  e  $D_s$  são, respectivamente, os coeficientes de difusão durante o processo de dessorção e sorção.

A Figura 3.10 ilustra o processo de sorção e dessorção de um gás em um polímero.

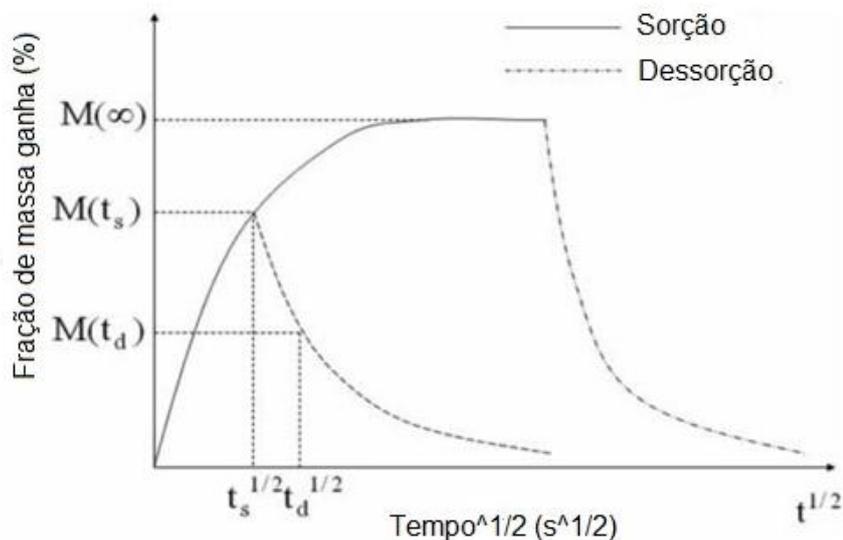


Figura 3.10 Gráfico representativo do processo de sorção e dessorção de um gás em um polímero [85].

Para determinar a sorção de equilíbrio das amostras, foi realizado um ensaio gravimétrico baseado no processo de dessorção das amostras, o qual foi analisado segundo a equação 3.3.

Inicialmente, as amostras poliméricas no formato de barras planas foram secas em estufa a 60°C por 12 horas. Posteriormente, estas foram pesadas e pressurizadas no vaso de pressão até 300 bar, sendo replicados os demais parâmetros de processo da condição que forneceu a morfologia de espuma mais satisfatória.

O tempo total de sorção foi de 48 horas, após o qual o vaso foi depressurizado e aberto. A amostra foi então coletada e rapidamente transferida para uma balança analítica, sendo que a perda de massa decorrente da dessorção (massa instantânea ( $M(t_d)$ ) da mistura CO<sub>2</sub>/etOH ou do CO<sub>2</sub> do polímero foi cronometrada, obtendo-se os valores de tempo de dessorção ( $t_d$ ) [87]. Posteriormente, foram construídos gráficos da massa instantânea ( $M(t_d)$ ) em função da raiz quadrada do tempo de dessorção ( $t_d^{1/2}$ ), sendo a sorção de equilíbrio ( $M(\infty)$ ) da mistura CO<sub>2</sub>/etOH ou do CO<sub>2</sub> puro nas amostras determinado pela diferença entre o valor de massa obtido

extrapolando-se os gráficos para o tempo zero (intersecção com o eixo de  $Mt_d$ ) e a massa inicial da amostra medida antes da etapa de sorção.

Uma vez que a equação 3.4 é capaz de proporcionar uma boa previsão para o processo de sorção, esta foi utilizada para a determinação do coeficiente de difusão  $D_s$  do  $CO_2$  na blenda. Deve-se ressaltar que, em razão da espessura da amostra ser considerada nos cálculos para determinação de  $D_s$ , calculou-se apenas o valor de  $D_s$  para a blenda saturada com  $CO_2$ , uma vez que não foi observada expressiva variação de espessura durante o experimento. Em contrapartida, quando a blenda era saturada com a mistura  $CO_2/etOH$ , esta apresentava uma grande variação em sua espessura, o que implicaria em cálculos de valores de  $D_s$  equivocados para essa mistura.

Para obter o valor de  $D_s$ , uma barra plana da blenda polimérica foi seca em estufa a  $60^\circ C$  por 12 horas. Em seguida, esta foi pesada e submetida ao processo de sorção de gás em vaso de pressão já descrito, sendo empregados os parâmetros de processo que forneceram o melhor resultado morfológico da etapa de espumação. Nesta primeira etapa, utilizou-se um tempo de sorção de meia hora, após o qual o vaso foi despressurizado e aberto, e a amostra foi coletada e transferida para uma balança analítica, tendo sua massa instantânea registrada ao longo do tempo. De posse destes dados, construiu-se um gráfico de massa instantânea ( $Mt_d$ ) em função da raiz quadrada do tempo ( $t_d^{1/2}$ ), a partir do qual, extrapolando-se a massa instantânea para o tempo zero, obteve-se a massa sorvida pela blenda ( $Mt_s$ ) nestes primeiros 30 minutos de sorção ( $t_s$ ). Em seguida, a barra foi novamente colocada no vaso de pressão, o qual foi pressurizado nas mesmas condições que a primeira etapa, aguardou-se mais meia hora, e procedeu-se de maneira similar à anteriormente descrita, obtendo-se agora a massa sorvida pela blenda ( $Mt_s$ ) após 1 hora ( $t_s$ ), referente a trinta minutos da primeira sorção e mais trinta minutos da segunda sorção. Realizou-se este procedimento várias vezes, chegando-se a um tempo total de sorção de aproximadamente 18,5 horas (tempo este consideravelmente inferior às 48 horas utilizadas para determinação da sorção de equilíbrio das amostras anteriormente citadas sendo, deste modo, garantida uma boa margem de segurança para que as amostras atingissem o equilíbrio),

a partir do qual a blenda já havia atingido a massa de equilíbrio ( $M_{\infty}$ ), sendo incapaz de sorver mais  $\text{CO}_2$ . Com isso, obtiveram-se diversos valores de massas sorvidas ( $M_{t_s}$ ) em diferentes tempos de sorção ( $t_s$ ) antes de ser alcançado o equilíbrio.

De posse destes dados, foi construído um gráfico de  $\ln(1-(M_{t_s}/M_{\infty}))$  em função de  $t_s/l^2$ , que se apresenta no formato de uma reta, de tal modo que a inclinação desta reta corresponde ao valor  $D_s \pi^2$ , sendo possível calcular o valor de  $D_s$ .

### 3.5.3.3 Permeação de Gás

Os ensaios de permeação de gás foram realizados em filmes individuais espumados, de acordo com os conceitos definidos na norma ASTM F316-03 [88]. O objetivo deste ensaio foi relacionar o fluxo de gás que atravessava a membrana seca (fluxo seco) e quando imersa sob uma lâmina de 2 a 3 mm de água (fluxo úmido) em diversas pressões com o tamanho dos poros das membranas. Este ensaio forneceu os seguintes dados segundo a ASTM F316-03 [88]:

(i) Máximo tamanho de poro das membranas ( $d$ ), sendo este valor definido pela equação 3.5:

$$d = \frac{C\gamma}{p} \quad (3.5)$$

Em que  $C$  é uma constante dependente da unidade de pressão ( $C = 2860$ , quando a pressão é dada em Pascal;  $C = 2,15$ , quando a pressão é dada em cmHg; e  $C = 0,415$ , quando a pressão é dada em psi),  $\gamma$  é a tensão interfacial do líquido em mN/m (dinas/cm) e  $p$  é a pressão. Para o caso em que a pressão considerada, medida em psi, foi a mínima necessária para que um fluxo constante de bolhas saísse a partir do centro da amostra (*bubble point*), o

líquido utilizado foi a água, com  $\gamma$  igual a 72 dinas/cm e o valor da constante C igual a 0,415, tem-se o seguinte resultado:

$$d = \frac{[0,415 \cdot \gamma (\frac{\text{dinas}}{\text{cm}})]}{[p(\text{psi})]} \quad (3.6)$$

$$d(\mu\text{m}) = \frac{0,415 \cdot 72}{p(\text{psi})} = \frac{0,415 \cdot 72}{\text{bubble point}} \sim \frac{30}{\text{bubble point}} \quad (3.7)$$

(ii) Tamanho médio de poro. Este resultado foi obtido através da equação 3.6, utilizando como pressão o valor correspondente à intersecção entre a curva de fluxo úmido e a curva formada pela metade dos valores de fluxo seco, como ilustrado pela Figura 3.11.

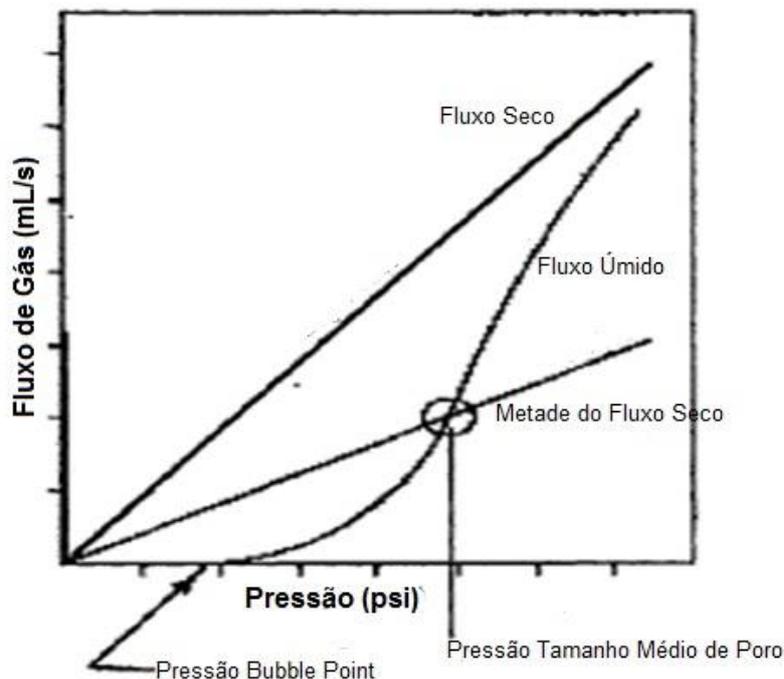


Figura 3.11 Gráfico de fluxo de gás em função da pressão com representação da determinação do tamanho médio de poro (adaptado de [88]).

(iii) Frequência de tamanho de poro. Este resultado foi obtido através da seleção dos limites do intervalo de tamanho de poro a ser analisado. Determinados os limites, estes valores foram substituídos na equação 3.6,

obtendo-se, assim, os respectivos valores de pressão. Por meio dos valores de pressão determinaram-se os valores de fluxo no gráfico pressão x fluxo, ilustrado na Figura 3.11 e, posteriormente, substituiu-se na equação 3.8.

$$Q = \left[ \left( \frac{\text{Fluxo úmido } h}{\text{Fluxo seco } h} \right) - \left( \frac{\text{Fluxo úmido } l}{\text{Fluxo seco } l} \right) \right] \times 100 \quad (3.8)$$

Sendo Q o fluxo, l o limite inferior de pressão e h o limite superior de pressão. Q é representado como o percentual de fluxo passando através dos poros no intervalo de tamanho especificado [88].

O gás utilizado neste ensaio foi o nitrogênio (N<sub>2</sub>), enquanto que o equipamento utilizado foi uma célula de permeação para filmes planos conectada por um lado (upstream) ao cilindro de N<sub>2</sub>, e pelo outro (downstream), a um bolhometro de bolha de sabão, como ilustrado pela Figura 3.12. O bolhometro trata-se basicamente de uma bureta modificada com uma entrada para coletar o gás que atravessa a membrana testada.

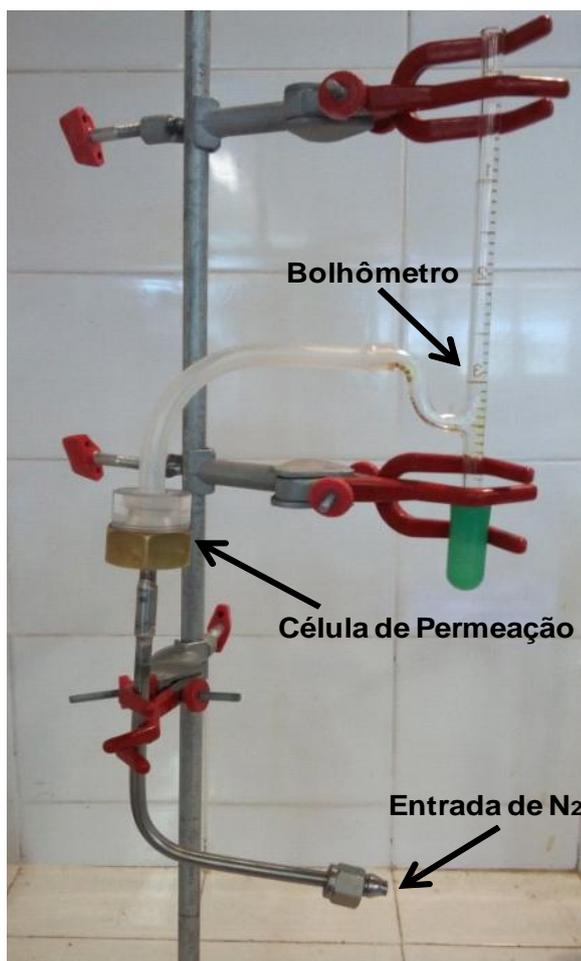


Figura 3.12 Equipamento utilizado nos ensaios de permeação de gás.

Para a realização dos ensaios, os filmes planos espumados foram embutidos em uma máscara de alumínio e selados com epóxi, de tal modo que, após o embutimento, o diâmetro útil do filme exposto ao gás foi de 17 mm. Posteriormente, os filmes foram colocados na célula de permeação, segundo o esquema representado pela Figura 3.13. Utilizou-se uma tela mesh 100 sobre a amostra para evitar a deformação desta.

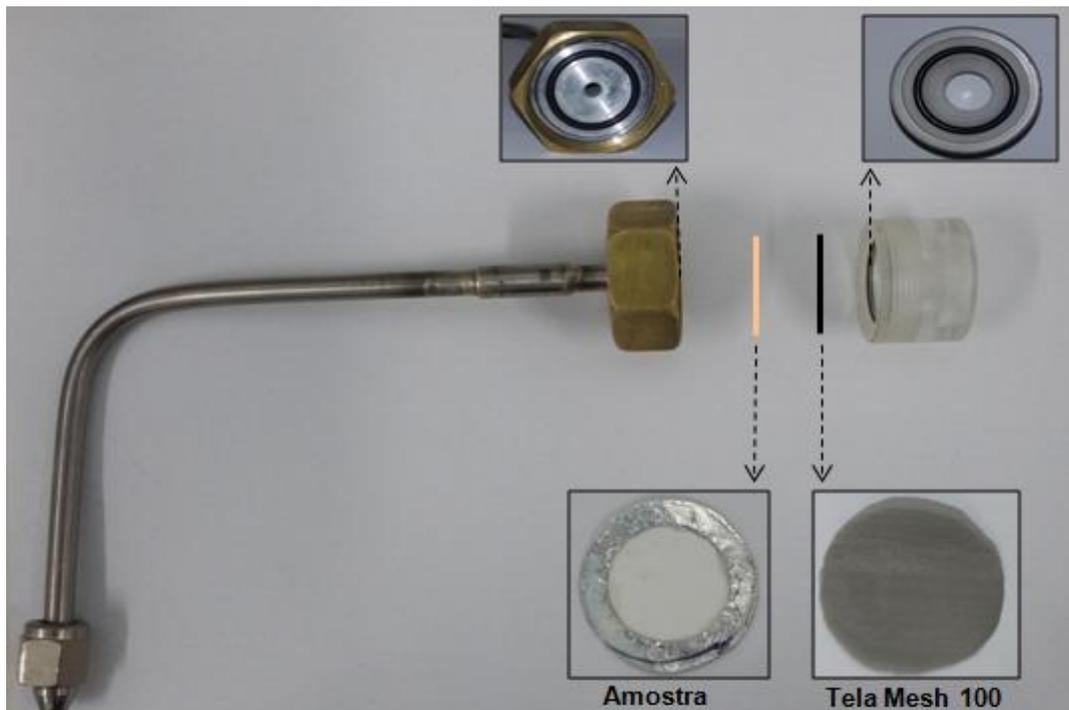


Figura 3.13 Esquema representativo da montagem da célula de permeação.

Montada a célula de permeação, procedeu-se com a determinação do fluxo seco, de modo que uma determinada pressão de nitrogênio controlada por um manômetro foi exercida sob a membrana, e o fluxo de gás que atravessava a membrana era cronometrado em função do deslocamento do menisco formado pela bolha de sabão dentro do bolhômetro. Deste modo, para cada pressão de nitrogênio imposta, foi obtido um fluxo de  $N_2$  através da área útil da membrana na unidade de  $L/h.m^2$ .

Para determinação do fluxo úmido, procedeu-se de maneira similar ao descrito para obtenção do fluxo seco, com a diferença de que foi colocada uma pequena quantidade de água no interior da célula de permeação de modo a cobrir a membrana e a tela metálica. Cabe ressaltar que a determinação do *bubble point* foi feita de forma visual durante a medição do fluxo úmido.

A Figura 3.14 ilustra um filme submetido ao processo de determinação do fluxo úmido.

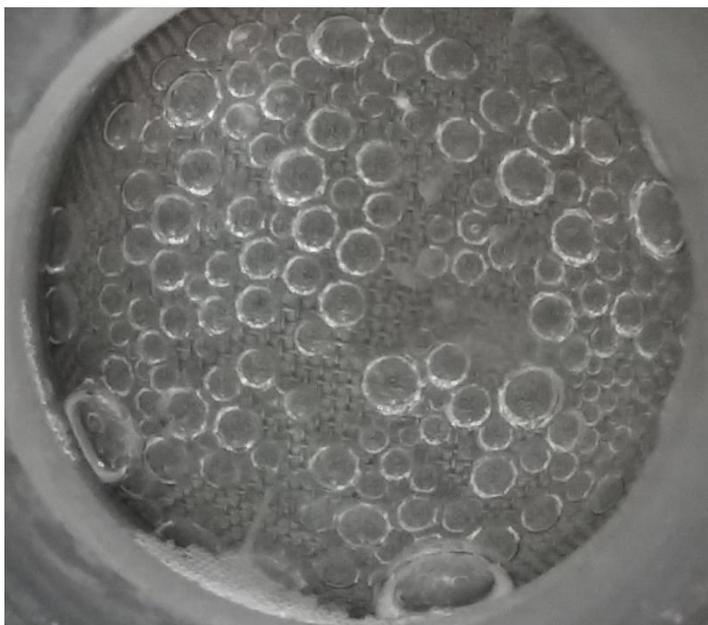


Figura 3.14 Filme da blenda PC/PMMA espumado e submetido ao processo de determinação do fluxo úmido.

De posse dos dados de fluxo seco e úmido das amostras, foi possível construir gráficos de fluxo por pressão e obter os resultados de tamanho médio de poros e frequência de tamanho de poros anteriormente citados.

#### **3.5.3.4 Permeação de Água**

Ensaio de permeação de água foram realizados com o propósito de analisar a capacidade de aplicação das amostras obtidas em processos de separação, por exemplo, de misturas envolvendo partículas sólidas dispersas em um meio líquido. Portanto, era desejado que as amostras apresentassem uma elevada permeação à água.

Para a realização deste ensaio, utilizou-se a mesma célula de permeação e o mesmo arranjo envolvendo a amostra e a tela mesh 100 utilizados para os ensaios de permeação de gás (Figura 3.13). No entanto, a célula foi acoplada à bomba seringa ISCO 65HP (upstream), a qual foi

preenchida com água, e na saída da célula de permeação (downstream) foi acoplado um copo de Becker para que a água permeada fosse coletada.

O ensaio foi realizado aumentando-se gradativamente a pressão na bomba seringa até o ponto em que era detectada água permeando através da amostra. Neste momento, esta pressão era mantida o tempo suficiente para que uma quantidade mensurável de água pudesse ser coletada pelo copo de Becker, fornecendo um resultado de fluxo de água através da área da membrana em litros por hora ( $L/h.m^2$ ). Em seguida, esta água coletada era descartada, o copo de Becker era seco e reacoplado na saída da célula de permeação, a pressão era então aumentada e uma nova quantidade de água era coletada nesse novo valor de pressão. Com este procedimento, foi possível obter gráficos de permeação de água em função da pressão.

### **3.5.3.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

As amostras na geometria de filmes planos da blenda PC/PMMA espumadas com a mistura  $CO_2/etOH$  foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura com o objetivo de constatar se a morfologia de membrana desejada com poros interconectados e ausência de pele superficial densa foi realmente obtida. Para fins de comparação morfológica, também foram submetidas à análise de MEV os homopolímeros PC e PMMA espumados com a mistura  $CO_2/etOH$ , assim como a blenda e os homopolímeros espumados apenas com  $CO_2$ .

As amostras espumadas foram fraturadas em nitrogênio líquido e recobertas com ouro e, posteriormente, tiveram suas seções transversais e superfícies analisadas por um MEV Philips XL30 FEG, com tensão de 5-10 kV no modo SE.

Além de ser utilizada para analisar as membranas obtidas, a técnica de MEV também foi utilizada para caracterizar a morfologia da blenda. Para tal propósito, antes da realização da análise de MEV, a blenda PC/PMMA no formato de filme plano foi submetida a um processo de extração com ácido

fórmico, no qual foi extraído o PMMA e mantido apenas a fase de PC, evidenciando, assim, a morfologia obtida.

O procedimento de extração foi realizado com um extrator Soxhlet, sendo o conjunto extrator composto basicamente por um balão de vidro, o extrator Soxhlet e um condensador de refluxo. A Figura 3.15 ilustra o conjunto extrator.

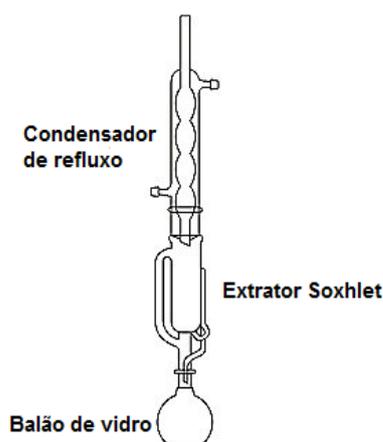


Figura 3.15 Ilustração do conjunto extrator.

O processo de extração foi realizado na blenda conformada no formato de filme plano, e ocorreu durante 48 horas. Após a extração, as amostras foram imersas em nitrogênio líquido e depois cortadas, expondo suas seções transversais. As amostras não foram passíveis de serem fraturadas criogenicamente em razão de terem sido utilizados baixos tempos de imersão destas em nitrogênio líquido.



## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Amostras no Formato de Fibras Ocas

A Figura 4.1 ilustra as amostras no formato de fibras ocas das blendas PC/PMMA 40/60, 50/50 e 60/40, e dos homopolímeros PC e PMMA antes e após estas serem espumadas apenas com CO<sub>2</sub> à 300 bar na temperatura de 40°C. Após o processo de espumação, as fibras das blendas PC/PMMA 40/60 e 50/50 apresentaram uma redução significativa de seus comprimentos e aumento de seus diâmetros em decorrência do processo de plastificação (já discutido anteriormente) e, conseqüentemente, devido à relaxação das cadeias poliméricas orientadas paralelamente ao comprimento das fibras durante o processo de extrusão, fazendo com que estas perdessem sua geometria de fibra oca.

O acentuado efeito de plastificação nestas blendas pode ser atribuído à elevada proporção mássica de PMMA utilizada em suas composições. Sendo este um polímero com menor T<sub>g</sub> e maior afinidade pelo CO<sub>2</sub> comparativamente ao PC, nesta condição de espumação (300 bar e 40°C) tem sua T<sub>g</sub> reduzida para uma temperatura inferior à 40°C, sendo intensamente plastificado. Dessa forma, o PC - também plastificado em decorrência de sua sorção de CO<sub>2</sub>, porém, numa extensão menor que o PMMA -, apresentando-se em proporção minoritária ou igual à fase de PMMA nas blendas 40/60 e 50/50, respectivamente, não é capaz de desempenhar sua função de esqueleto estrutural, preservando a geometria de fibra oca. Este resultado é evidenciado na Figura 4.1, em que a fibra oca de PMMA apresenta uma redução acentuada de seu comprimento e aumento de seu diâmetro, enquanto a fibra de PC apresenta apenas um ligeiro aumento de sua espessura.

Já a fibra oca da blenda PC/PMMA 60/40, embora tenha sofrido redução em seu comprimento e aumento em sua espessura, tais efeitos não foram tão acentuados quanto aos ocorridos nas demais composições, de tal modo que a fibra oca da blenda PC/PMMA 60/40 espumada preservou sua integridade estrutural próxima à original.

Uma vez que as fibras das blendas PC/PMMA 50/50 e 40/60 apresentaram este acentuado efeito de plastificação, impedindo a manutenção da integridade estrutural das fibras na condição mais branda utilizada (temperatura de 40°C e ausência de cossolvente), optou-se por prosseguir o trabalho utilizando apenas a blenda PC/PMMA 60/40.

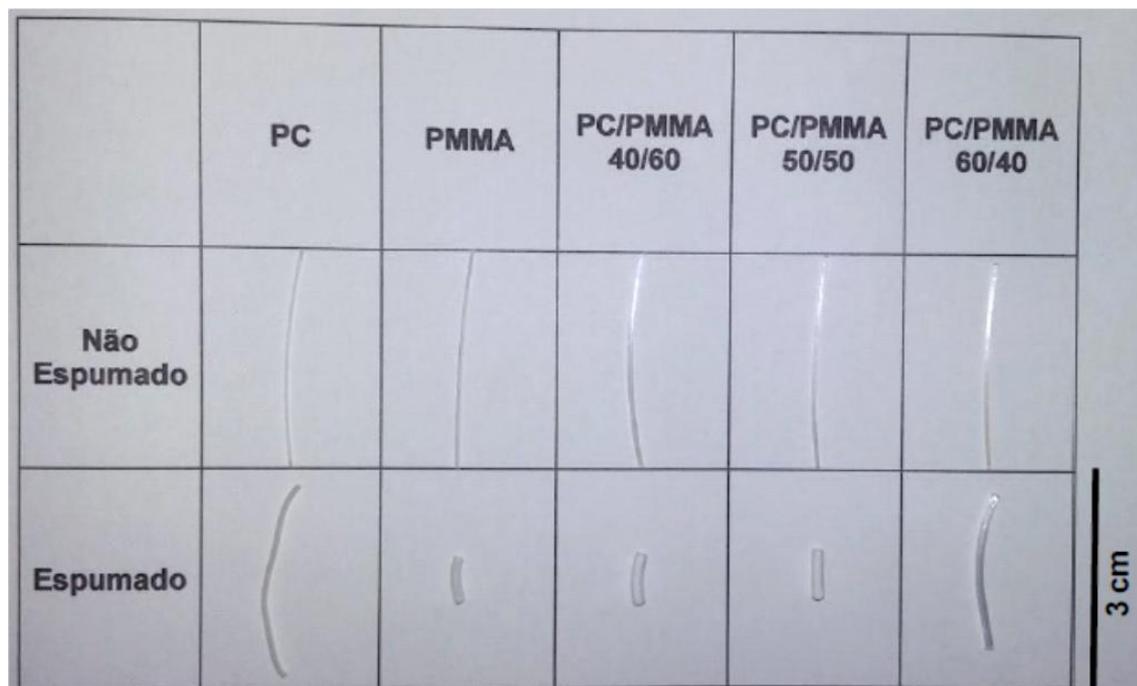


Figura 4.1 Amostras no formato de fibras ocas das blendas PC/PMMA 40/60, 50/50 e 60/40, e dos homopolímeros PC e PMMA espumados com CO<sub>2</sub> puro na pressão de 300 bar e temperatura de 40°C.

A Figura 4.2 ilustra o efeito da temperatura utilizada durante a espumação sobre a plastificação e integridade estrutural das fibras da blenda PC/PMMA 60/40 espumadas com CO<sub>2</sub> a 300 bar. A integridade estrutural das fibras da blenda PC/PMMA 60/40 é mantida quando estas são espumada com CO<sub>2</sub> a 300 bar até a temperatura de 50°C, de forma que acima desta temperatura, o efeito da plastificação compromete a manutenção da geometria de fibra oca.

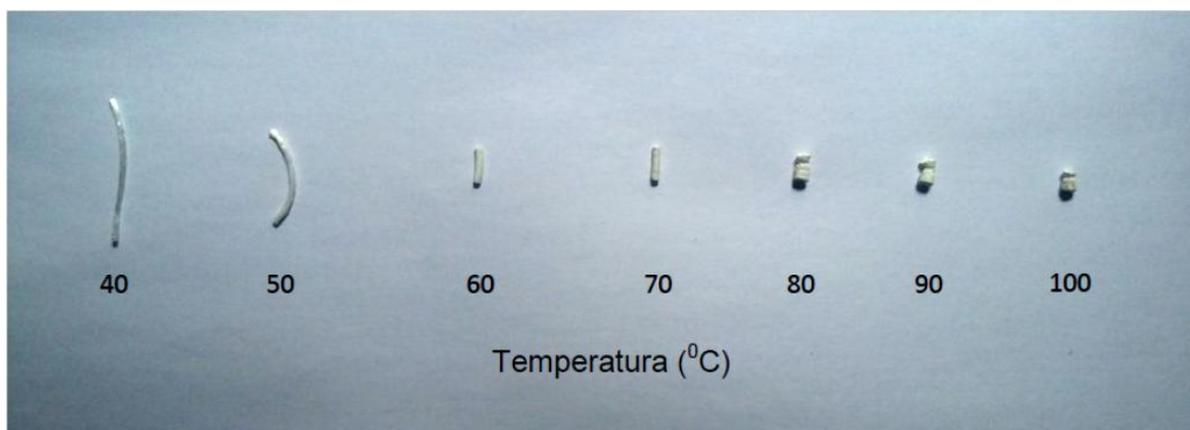


Figura 4.2 Efeito da temperatura de espumação sobre a integridade e plastificação de fibras da blenda PC/PMMA 60/40 espumadas com CO<sub>2</sub> a 300 bar.

Com base nos resultados acima sobre o efeito da composição das blendas e das temperaturas utilizadas no processo de espumação sobre a integridade da geometria das fibras, optou-se por trabalhar com a blenda PC/PMMA 60/40 e nas temperaturas de 40 e 50 °C, tendo em vista a estabilidade estrutural que esta blenda apresentou nestas temperaturas de espumação, utilizando-se inicialmente apenas o CO<sub>2</sub> como agente físico de expansão.

Em relação à espumação das fibras com a mistura CO<sub>2</sub>/etOH, a Figura 4.3 ilustra o aspecto das fibras da blenda PC/PMMA 60/40 espumadas a 300 bar e 40°C com 0, 2, 5, 8 e 10% de etanol em relação mol/mol com CO<sub>2</sub>. Por meio da análise visual constatou-se que as amostras da blenda PC/PMMA 60/40 espumadas com 0 e 2% de etanol apresentaram características superficiais similares às amostras não espumadas, marcadas por uma alta capacidade de reflexão da luz e também por uma superfície extremamente lisa. Já as amostras espumadas com 5, 8 e 10% de etanol apresentaram características superficiais distintas das demais, marcadas por uma coloração esbranquiçada e opaca, menor capacidade de refletir a luz e aspecto áspero, sendo que estas características tornaram-se mais acentuadas quanto maior o teor de etanol utilizado na espumação. Em vista disso, as amostras espumadas na pressão de 300 bar e temperatura de 40°C com 0, 2, 5, 8 e 10% de etanol

foram submetidas à análise por microscopia eletrônica de varredura, sendo as seções transversais destas amostras apresentadas pela Figura 4.4.

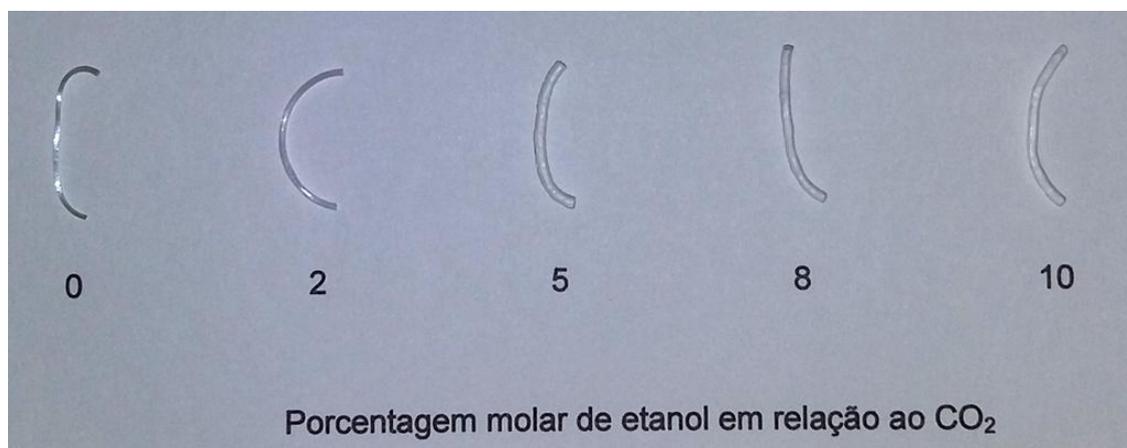


Figura 4.3 Efeito do teor do cossolvente etanol no aspecto das fibras da blenda PC/PMMA 60/40, espumadas na pressão de 300 bar e temperatura de 40°C com a mistura CO<sub>2</sub>/etOH.

Como ilustrado pela Figura 4.4, a amostra espumada com CO<sub>2</sub> puro (0% de etanol) é constituída por uma seção transversal densa sem a presença de poros. Já a amostra espumada com 2% de etanol apresentou uma seção transversal essencialmente densa, com poucos poros fechados e distribuídos de maneira aleatória. Em contrapartida, as amostras espumadas com 5%, 8% e 10% de etanol apresentaram seção transversal composta por uma estrutura porosa, nas quais os poros estão dispostos homogeneamente e, além disso, são abertos ou interconectados.

Esta diferença de morfologia existente entre as amostras espumadas sem etanol ou com baixo teor (2%) e as amostras espumadas com teores superiores de etanol (5%, 8% e 10%), pode ser atribuída ao aumento da afinidade entre o CO<sub>2</sub> e a blenda PC/PMMA proporcionada pela presença do etanol, em especial na fase de PMMA, fazendo com que esta, ao sorver uma maior quantidade de CO<sub>2</sub>, tenha sua T<sub>g</sub> reduzida para temperaturas inferiores à temperatura de espumação (40°C), possibilitando, assim, que o PMMA espume preferencialmente. Já o PC, que apresenta valor de T<sub>g</sub> maior que a do PMMA e, portanto, é plastificado de maneira mais branda, mantém o esqueleto

estrutural da fibra. Portanto, como explicitado pela Figura 4.4, para atingir o objetivo de obter espumas com poros interconectados é necessário utilizar teores de etanol superior a 5% no processo de espumação.

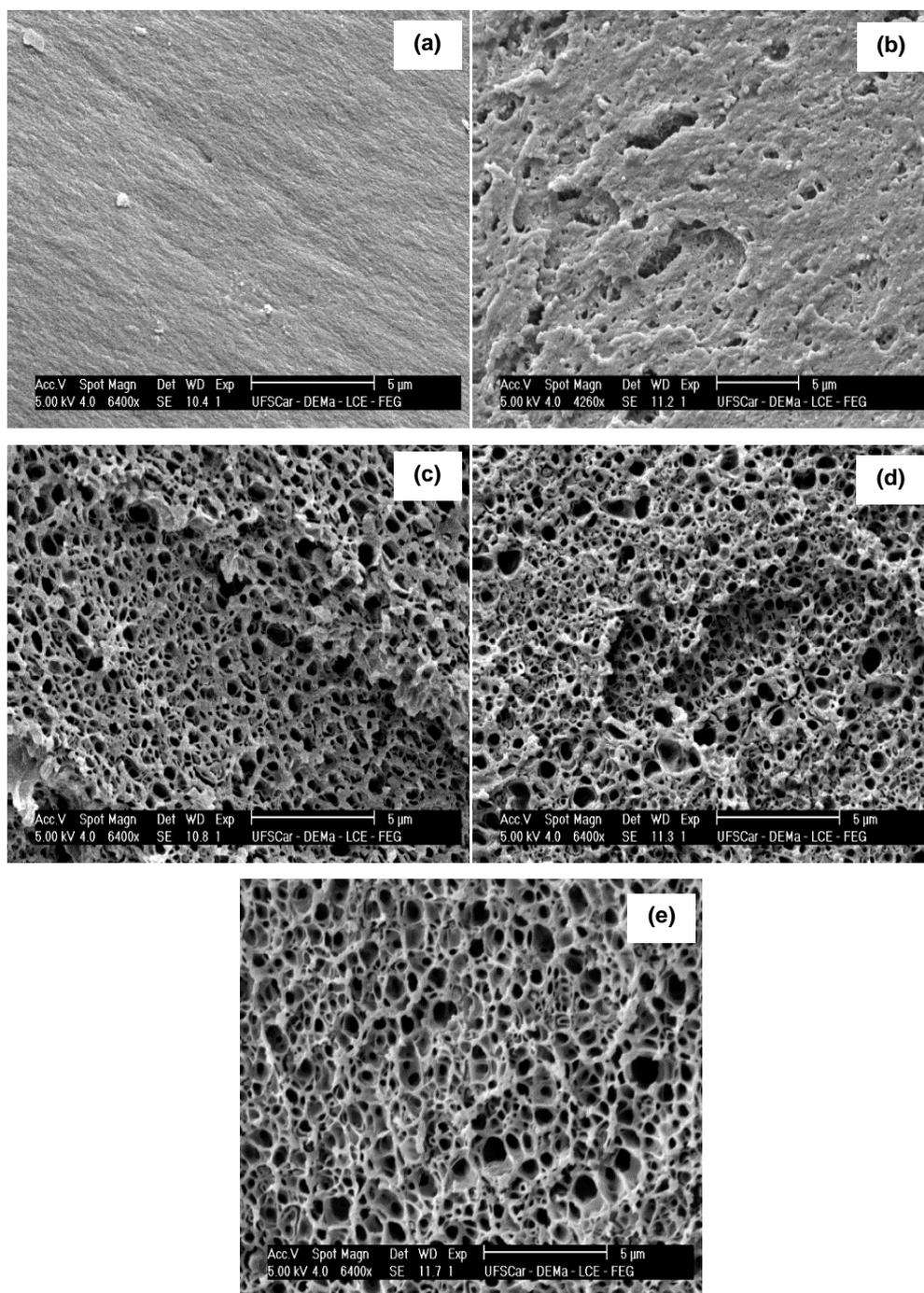


Figura 4.4 Micrografia da seção transversal das paredes das fibras da blenda PC/PMMA 60/40 espumadas sob pressão de 300 bar, temperatura de 40°C e com porcentagens de etanol de: (a) 0%; (b) 2%; (c) 5%; (d) 8% e (e) 10%.

A Figura 4.5 apresenta a superfície interna das fibras espumadas na pressão de 300 bar e temperatura de 40°C, com 0, 2, 5, 8 e 10% de etanol. Conforme mostrado na Figura 4.4, a Figura 4.5 reitera a predominância de uma estrutura densa na região próxima ao diâmetro interno das fibras espumadas com 0% e 2% de etanol, indicando que pode ser descartada a possibilidade de utilizar a blenda PC/PMMA 60/40, espumada nestas condições como membranas porosas.

Em relação às amostras espumadas com 5%, 8% e 10% de etanol, as quais apresentaram uma estrutura com porosidade homogênea e, além disso, com poros interconectados, pode-se notar que as amostras espumadas com 5% e 8% de etanol apresentam superfície composta por uma fina pele densa de espessura não superior ao diâmetro de poro presente nestas espumas. Em contrapartida, nos ensaios realizados até este momento do trabalho, foi observado que a amostra espumada com 10% de etanol apresentou superfície composta por regiões com e sem a presença de pele densa.

O desenvolvimento do trabalho até esta etapa indicou que a condição de espumação da blenda PC/PMMA 60/40 na pressão de 300 bar, temperatura de 40°C e utilização de 10% de etanol como cossolvente foi a única condição de processamento utilizada capaz de fornecer para as fibras uma morfologia de espuma próxima à desejada e necessária para viabilizar sua aplicação como membranas em processo de microfiltração.

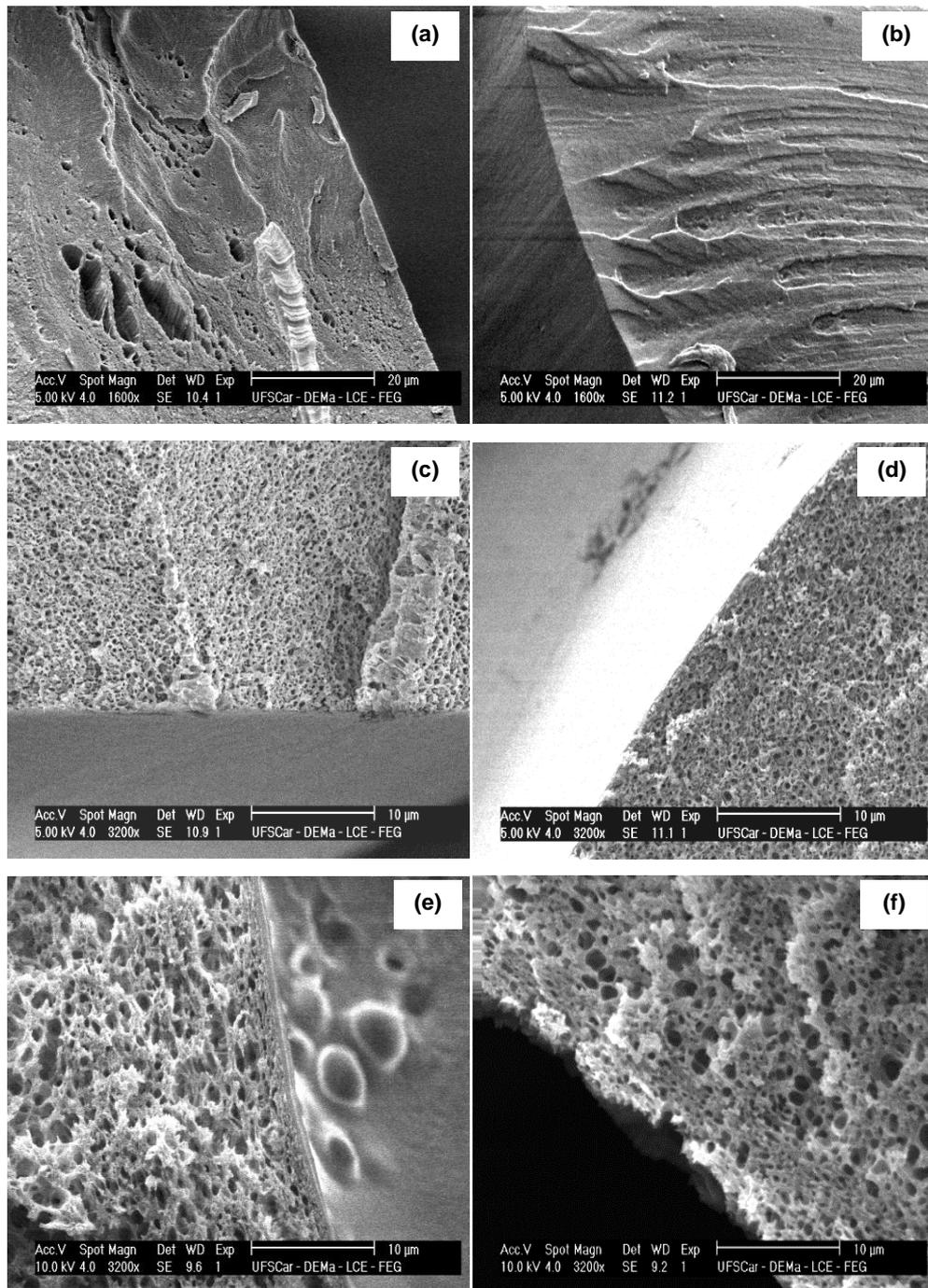


Figura 4.5 Micrografia da superfície interna das fibras da blenda PC/PMMA 60/40 espumadas sob pressão de 300 bar, temperatura de 40°C e com porcentagens de etanol de: (a) 0%; (b) 2%; (c) 5%; (d) 8%; (e) 10% e (f) 10%.

Com relação às fibras da blenda PC/PMMA 60/40 espumadas a 300 bar e 50°C, a Figura 4.6 ilustra seus aspectos após espumação com a mistura CO<sub>2</sub>/etOH, utilizando 0, 2, 5, 8 e 10% de etanol em relação mol/mol com CO<sub>2</sub>. As amostras espumadas sob pressão de 300 bar e temperatura de 50°C apresentaram características superficiais similares às aquelas apresentadas pelas amostras espumadas a 40°C, de tal modo que após espumação com CO<sub>2</sub> puro (0% de etanol) e na presença de 2% de etanol, a superfície das fibras apresentaram-se extremamente lisas e com alta capacidade de reflexão de luz, enquanto as amostras espumadas com 5, 8 e 10% de etanol apresentaram superfície esbranquiçadas e opacas, menor capacidade de refletir a luz e um aspecto áspero.

Haja vista que a presença de pele superficial densa foi a barreira mais recorrente na obtenção da morfologia de espuma desejada nas amostras espumadas a 40°C, submeteu-se as amostras espumadas na pressão de 300 bar e temperatura de 50°C com 0, 2, 5, 8 e 10% de etanol à análise direta de suas superfícies internas para constatação da formação ou não de pele densa, uma vez que tais imagens, além de permitir a visualização da superfície, também fornecem informações sobre o “bulk”.

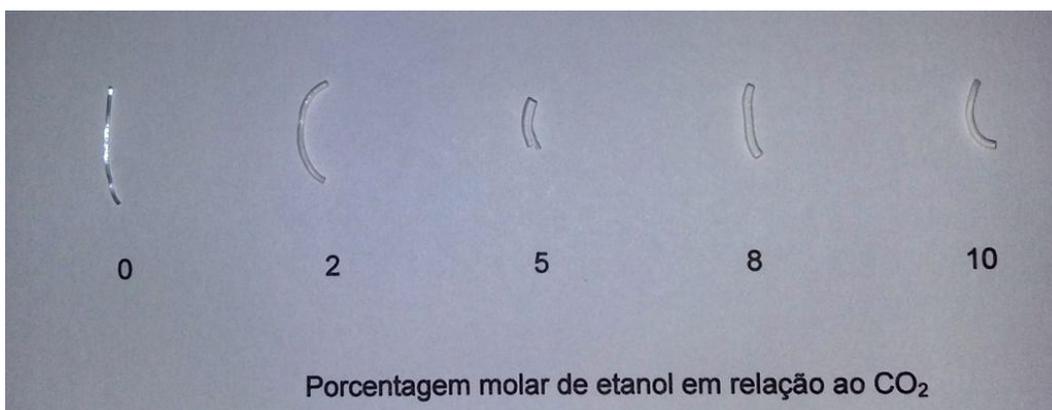


Figura 4.6 Efeito do teor do cossolvente etanol no aspecto das fibras da blenda PC/PMMA 60/40, espumadas na pressão de 300 bar e temperatura de 50°C com a mistura CO<sub>2</sub>/etOH.

A Figura 4.7 apresenta a superfície interna das fibras espumadas na pressão de 300 bar e temperatura de 50°C com 0, 2, 5, 8 e 10% de etanol.

Como ilustrado, a amostra espumada com CO<sub>2</sub> puro, ou seja, com 0% de etanol, apresentou-se completamente densa, não havendo distinção entre sua superfície e as zonas mais próximas ao centro da parede da fibra. Já a amostra espumada com 2% de etanol, além de apresentar uma espessa pele superficial densa, também apresentou um baixo grau ou densidade de poros, os quais são predominantemente fechados. Nas amostras espumadas com 5%, 8% e 10% de etanol, é possível notar uma estruturação homogênea de poros interconectados, no entanto, em todas estas amostras as peles superficiais densas fizeram-se presentes. Portanto, nenhuma das amostras espumadas a 50°C apresentou a morfologia desejada ou próxima a esta.

Uma vez analisadas as morfologias da blenda PC/PMMA 60/40 espumadas sob pressão de 300 bar, temperaturas de 40 e 50°C e teores de etanol de 0%, 2%, 5%, 8% e 10% em relação mol/mol com o CO<sub>2</sub>, constatou-se que em ambas as temperaturas foi possível obter uma efetiva estruturação porosa da região interna das paredes das fibras quando o teor do cossolvente utilizado no processo de espumação foi igual ou maior que 5% em relação molar ao CO<sub>2</sub>. No entanto, a condição de espumação da blenda sob pressão de 300 bar, temperatura de 40°C e utilização de 10% de etanol como cossolvente forneceu as características mais próximas às desejadas para utilização destas fibras como membranas porosas. Desta forma, fixou-se esta composição e estes parâmetros de processo, os quais forneceram o melhor resultado de espumação neste trabalho, para dar seguimento à tentativa de obter estas membranas.

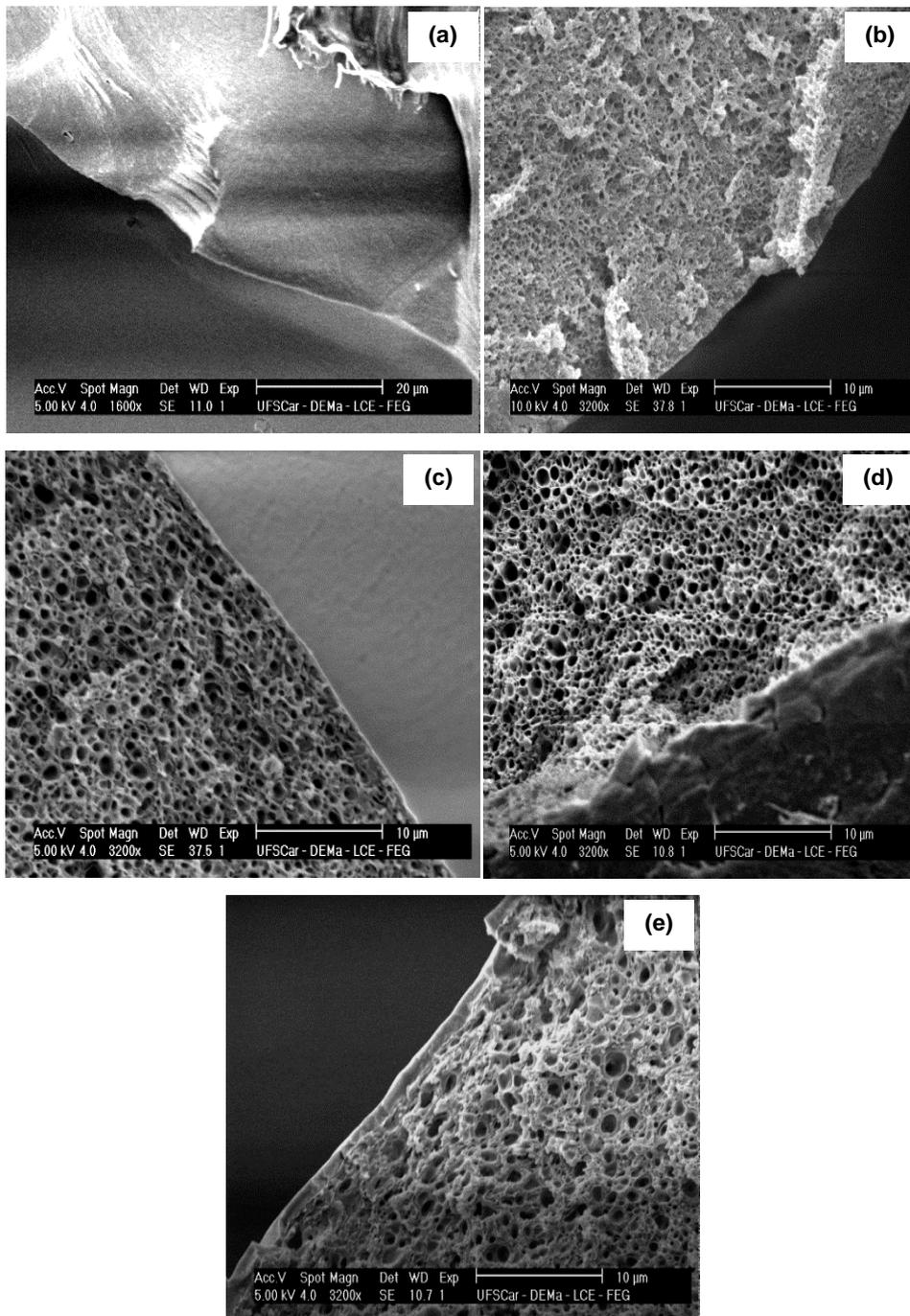


Figura 4.7 Micrografia da superfície interna das fibras da blenda PC/PMMA 60/40 espumadas sob pressão de 300 bar, temperatura de 50°C e com porcentagens de etanol de: (a) 0%; (b) 2%; (c) 5%; (d) 8% e (e) 10%.

Neste ponto, torna-se necessário e conveniente explicar o motivo da mudança da utilização de amostras na geometria de fibras ocas para a

geometria de filmes planos na tentativa de obter membranas porosas. Como ilustrado pela Figura 4.8(a), esta fibra da blenda PC/PMMA 60/40 antes de ser espumada apresenta espessura de parede média de  $166\mu\text{m}$  e diâmetro interno médio correspondente a pelo menos o dobro da espessura da parede. Após a espumação sob pressão de 300 bar, temperatura de  $40^{\circ}\text{C}$  e utilizando 10% de etanol como cossolvente (Figura 4.8(b)), a parede da fibra apresenta um considerável inchamento e aumento de volume, de tal modo que em determinados pontos a espessura da parede chega a dobrar de tamanho em relação à espessura original, fazendo com que o orifício interno da fibra sofra uma acentuada redução em seu diâmetro, o que prejudicaria ou inviabilizaria o processo de filtração ao qual a fibra seria submetida.

Além disso, nota-se claramente na Figura 4.8(b) que após a espumação, a superfície interna da fibra passa a ser formada por quatro superfícies convexas, sendo que as extremidades destas superfícies coincidem com as regiões da fibra onde existem linhas de solda originárias do processo de extrusão. Tais linhas de solda em produtos poliméricos são bem conhecidas por serem pontos passíveis da ocorrência de falhas, deste modo, estas linhas poderiam comprometer a utilização das fibras em pressões elevadas. Ainda sobre as superfícies convexas geradas no interior das fibras após a espumação, este efeito faz com que a figura 4.5(b e d) referentes ao diâmetro interno das fibras da blenda PC/PMMA 60/40 espumadas na temperatura de  $40^{\circ}\text{C}$  assemelhe-se ao diâmetro externo da fibra.

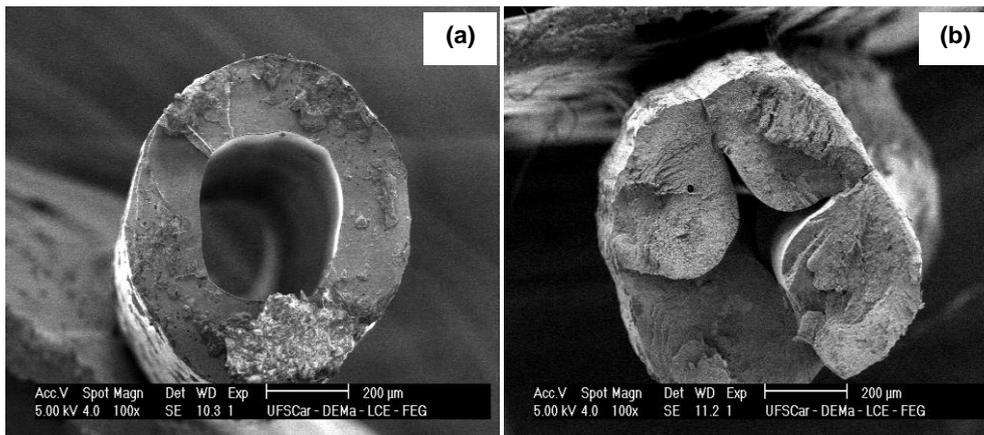


Figura 4.8 Fibras da blenda PC/PMMA 60/40 (a) não espumada e (b) espumada sob pressão de 300 bar, temperatura de 40°C e utilizando 10% etanol como cossolvente.

## 4.2 Amostras no Formato de Filmes Planos

### 4.2.1 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Por meio da Figura 4.9 é possível observar que o PMMA apresenta  $T_g$  de 110°C, enquanto o PC apresenta  $T_g$  de 151°C. Ainda na Figura 4.9, nota-se que a curva pertencente à blenda PC/PMMA 60/40 apresenta duas variações de sua linha base, caracterizando-se, assim, a presença de dois valores de  $T_g$ , sendo 114°C para o PMMA e 147°C para o PC. Deste modo, uma vez que a curva de DSC relativa à blenda apresenta dois valores de  $T_g$ , os quais são intermediários aos valores de  $T_g$  dos homopolímeros, a blenda PC/PMMA 60/40 pode ser considerada parcialmente miscível.

Segundo os autores Butzbach e Wendorff, esta miscibilidade parcial constatada na blenda PC/PMMA advém da interação entre os anéis fenílicos presentes no policarbonato e o grupo carbonila presente no PMMA [89].

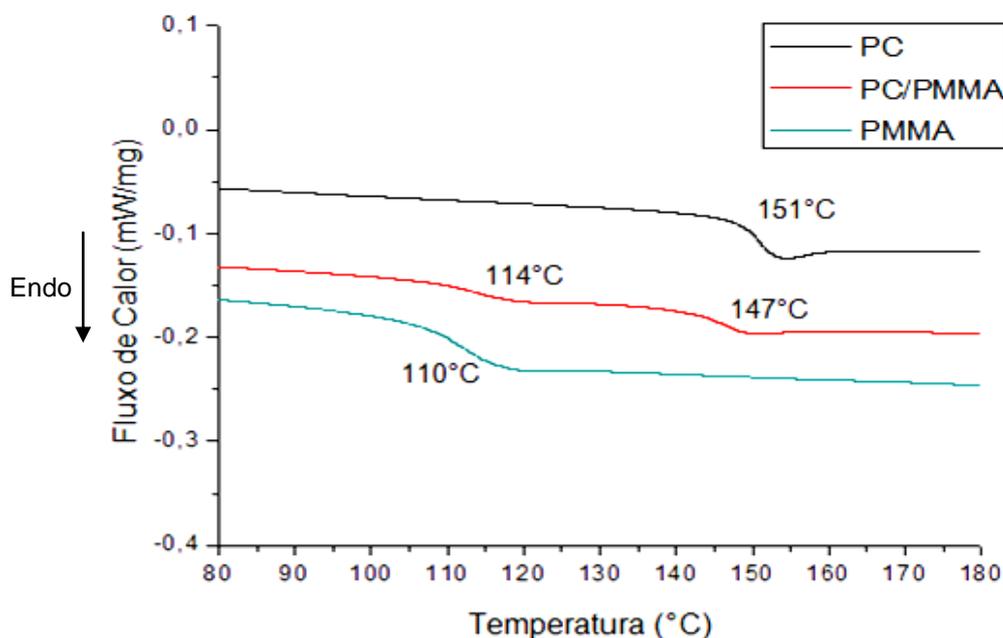


Figura 4.9 Curvas de DSC da blenda PC/PMMA 60/40 e dos homopolímeros PC e PMMA indicando seus respectivos valores de  $T_g$ .

#### 4.2.2 Ensaios Gravimétricos

Como dito anteriormente, ensaios gravimétricos de sorção e dessorção de  $\text{CO}_2$  e da mistura  $\text{CO}_2/\text{etOH}$  com 10% de etanol em relação molar ao  $\text{CO}_2$ , foram realizados nas blendas PC/PMMA 60/40, e também, nos homopolímeros PC e PMMA com a intenção de determinar a massa sorvida no equilíbrio pelos polímeros, e também constatar se de fato a utilização do cossolvente etanol exerce influência na capacidade de sorção dos polímeros.

Os gráficos normalizados da massa instantânea pela massa inicial ( $M_t/M_i$ ) em função da raiz quadrada do tempo de dessorção ( $\sqrt{t_d}$ ) das amostras encontram-se no apêndice A. Cabe ressaltar que o homopolímero PMMA não foi submetido a este ensaio na presença da mistura  $\text{CO}_2/\text{etOH}$ , uma vez que sua acentuada plastificação nesta condição de ensaio fez com que o corpo de prova de PMMA perdesse completamente seu formato inicial, o qual se adequava às condições e considerações do modelo teórico utilizado nesta análise.

Os dados referentes à massa da amostra no equilíbrio, ou seja, no momento que antecede o processo de despressurização, bem como os demais dados necessários para o cálculo da massa sorvida no equilíbrio ( $M_{\infty}$ ) estão apresentados na Tabela 4.1. Analisando-se esta tabela e considerando primeiro o homopolímero policarbonato, nota-se que este, quando submetido ao processo de sorção utilizando o  $\text{CO}_2$  puro como solvente, apresenta uma sorção de equilíbrio de 12,1%, ou seja, é capaz de sorver 12,1% de massa de  $\text{CO}_2$  (0,1296g) em relação ao peso inicial da amostra. Este resultado apresentado pelo policarbonato é bem próximo ao valor de 13,44% obtido pelo autor Tang e seus colaboradores [32] por técnica gravimétrica nas mesmas condições de ensaio utilizadas neste trabalho, quais sejam, pressão de 300 bar e temperatura de 40°C.

Em relação à amostra de PC submetida ao processo de sorção com a mistura  $\text{CO}_2/\text{etOH}$ , nota-se um ligeiro aumento em sua sorção de equilíbrio, atingindo o valor de 15,6%. Portanto, levando-se em consideração as duas condições de sorção a que o homopolímero PC foi submetido, podemos notar que, embora a presença de etanol proporcione uma melhora na capacidade do homopolímero em sorver  $\text{CO}_2$ , ainda assim este homopolímero continua apresentando um valor consideravelmente baixo de sorção de equilíbrio.

Quanto ao PMMA, nota-se que este apresenta uma elevada capacidade de sorver o  $\text{CO}_2$ , apresentando um valor de sorção de equilíbrio de 34,4% quando submetido ao processo de sorção apenas com o  $\text{CO}_2$ , ou seja, sem a presença do cossolvente etanol que, teoricamente, tende a aumentar este grau de sorção. O valor obtido para o PMMA neste trabalho é próximo aos valores de 32,5% e 30% obtidos, respectivamente, pelo modelo NRHB (Non-Random Hydrogen-Bonding) e microbalança de cristal de quartzo, na pressão de 300 bar e temperatura de 35°C, em estudo realizado por Pantoula e Panayiotou [53]. Deste modo, comparando-se os dois homopolímeros, PMMA e PC, fica evidenciado que o PMMA apresenta uma capacidade de sorver  $\text{CO}_2$  consideravelmente maior que o PC, sendo possível constatar que tal capacidade do PMMA chega a ultrapassar o dobro da apresentada pelo PC mesmo na condição em que o cossolvente etanol se faz presente. Portanto,

torna-se razoável esperar que o PMMA seja a fase da blenda que espume preferencialmente, dado seu maior grau de sorção de CO<sub>2</sub>.

Analisando agora a blenda PC/PMMA 60/40, nota-se que esta, quando submetida ao processo de sorção apenas com CO<sub>2</sub>, apresenta uma sorção de equilíbrio de 20,7%. Em contrapartida, quando é submetida a este processo na presença da mistura CO<sub>2</sub>/etOH, apresenta uma sorção de equilíbrio de 25,6%, reafirmando o fato de que a utilização do cossolvente etanol proporciona um aumento na capacidade da blenda sorver CO<sub>2</sub>, assim como observado para o PC.

O comportamento de sorção da blenda PC/PMMA 60/40 quando submetida ao ensaio na presença do CO<sub>2</sub> puro é bem descrito pela regra da aditividade, uma vez que a quantidade experimentalmente determinada de CO<sub>2</sub> sorvida no equilíbrio pela blenda (20,7%) é bastante próxima do valor de 21,0%, obtido pela soma das capacidades de sorção do PC e do PMMA (12,1% e 34,4%, respectivamente) ponderadas pela fração de massa destes polímeros na blenda. Considerando que a regra da aditividade seja válida para os ensaios realizados com a mistura CO<sub>2</sub>/etOH, pode-se estimar que o PMMA, quando submetido ao processo de sorção com a mistura CO<sub>2</sub>/etOH, apresenta um valor de sorção de 40,5% no equilíbrio.

Tabela 4.1 Dados referentes à determinação da massa sorvida no equilíbrio pela blenda PC/PMMA e pelos homopolímeros PC e PMMA.

Amostra	Solvente	Massa inicial da amostra ou $M_i$ (g)	Massa da amostra no equilíbrio (g)	Massa de CO <sub>2</sub> sorvida no equilíbrio ou $M_\infty$ (g)	Porcentagem sorvida no equilíbrio (%)
PC/PMMA	CO <sub>2</sub>	0,9973	1,2038	0,2065	20,7
	CO <sub>2</sub> /etOH	0,9318	1,1699	0,2381	25,6
PC	CO <sub>2</sub>	1,0698	1,1994	0,1296	12,1
	CO <sub>2</sub> /etOH	1,0817	1,2503	0,1686	15,6
PMMA	CO <sub>2</sub>	0,9583	1,2883	0,3300	34,4

Além de realizar os ensaios gravimétricos buscando determinar a sorção de equilíbrio das amostras, eles também foram realizados para a determinação do coeficiente de difusão ( $D_s$ ) do CO<sub>2</sub> na blenda PC/PMMA 60/40, possibilitando, assim, estimar o tempo necessário para que as amostras da

blenda PC/PMMA no formato de filmes planos atingissem a sorção de equilíbrio. Para tal ensaio, utilizou-se uma barra da blenda PC/PMMA 60/40 com massa de 0,9973 g e espessura média de 2,011 mm. As curvas normalizadas de massa instantânea pela massa inicial ( $M_{t_d}/M_i$ ) em função da raiz quadrada do tempo ( $\sqrt{t_d}$ ) obtidas para diversos tempos de sorção de CO<sub>2</sub> ( $t_s$ ) encontram-se no apêndice B deste trabalho.

Os valores da massa sorvida ( $M_{t_s}$ ) para cada intervalo de tempo de sorção utilizado ( $t_s$ ), assim como os demais dados necessários para calcular a porcentagem de CO<sub>2</sub> sorvida pela blenda ao longo do tempo são ilustrados na Tabela 4.2. Analisando os dados dispostos nesta tabela, referentes à porcentagem de CO<sub>2</sub> sorvida ao longo do tempo, é possível notar que, a partir de 500 minutos, a blenda PC/PMMA não apresenta ganhos consideráveis de massa, mesmo quando submetida ao tempo de sorção de 1120 minutos. Portanto, pode-se considerar que nesta condição de ensaio, 300 bar e 40°C, a blenda PC/PMMA é capaz de sorver em torno de 20% de massa de CO<sub>2</sub>, de tal modo que para realização dos cálculos para determinação de  $D_s$  foi adotado o valor de  $M_\infty$  como sendo 0,2065g (20,7%).

Tabela 4.2 Dados referentes à determinação da massa de CO<sub>2</sub> sorvida pela blenda PC/PMMA ao longo do tempo de sorção.

Amostra	Solvente	Massa inicial da amostra ou $M_i$ (g)	$t_s$ (min)	Massa da amostra no equilíbrio (g)	Massa de CO <sub>2</sub> sorvida no tempo $t_s$ ou $M_{t_s}$	Porcentagem sorvida (%)
PC/PMMA 60/40	CO <sub>2</sub>	0,9973	30	1,0752	0,0779	7,8%
			60	1,1027	0,1054	10,6%
			90	1,1246	0,1273	12,8%
			120	1,1416	0,1443	14,5%
			180	1,1655	0,1682	16,9%
			240	1,1802	0,1829	18,3%
			360	1,1949	0,1976	19,8%
			500	1,2009	0,2036	20,4%
			640	1,203	0,2057	20,6%
			1120	1,2038	0,2065	20,7%

A Figura 4.10 traz um gráfico de porcentagem em massa de CO<sub>2</sub> sorvida em função do tempo de sorção ( $t_s$ ), no qual fica evidente a capacidade máxima de sorção da blenda de cerca de 20%.

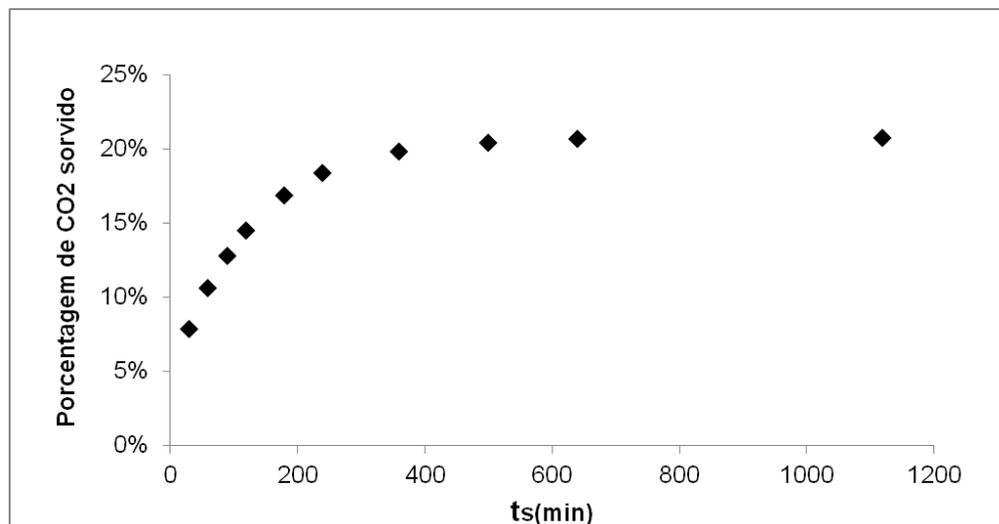


Figura 4.10 Porcentagem em massa de CO<sub>2</sub> sorvida pela blenda PC/PMMA 60/40 em função do tempo de sorção.

Uma vez determinados os valores de  $M_{t_s}$  e  $M_{\infty}$ , os termos  $\ln(1-(M_{t_s}/M_{\infty}))$  e tempo/espessura<sup>2</sup> ( $t_s/l^2$ ) foram calculados, estando estes dispostos na Tabela 4.3. Conseqüentemente, construiu-se o gráfico de  $\ln(1-(M_{t_s}/M_{\infty}))$  em função de  $t_s/l^2$ , como apresentado na Figura 4.11.

Tabela 4.3 Determinação dos valores dos termos  $(1-(M_{t_s}/M_{\infty}))$  e tempo/espessura<sup>2</sup>.

ts (s)	l <sup>2</sup> (m <sup>2</sup> )	ts/l <sup>2</sup> (s/m <sup>2</sup> )	M <sub>∞</sub> (g)	Mts (g)	(1-(Mts/M <sub>∞</sub> ))	ln(1-(Mts/M <sub>∞</sub> ))
1800	4,044E-06	4,45E+08	1,2038	1,0752	0,1068	-2,2365
3600		8,90E+08		1,1027	0,0840	-2,4771
5400		1,34E+09		1,1246	0,0658	-2,7213
7200		1,78E+09		1,1416	0,0517	-2,9629
10800		2,67E+09		1,1655	0,0318	-3,4478
14400		3,56E+09		1,1802	0,0196	-3,9320
21600		5,34E+09		1,1949	0,0074	-4,9072
30000		7,42E+09		1,2009	0,0024	-6,0285
38400		9,50E+09		1,203	0,0007	-7,3164

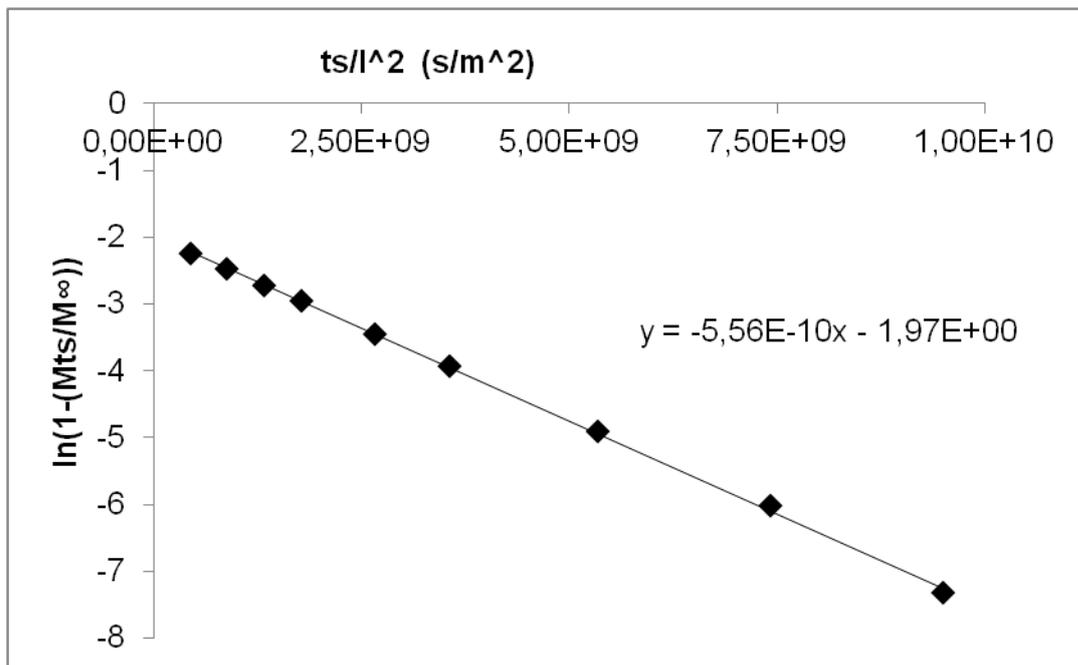


Figura 4.11 Gráfico do termo  $\ln(1-(M_t/M_\infty))$  em função do termo tempo/espessura<sup>2</sup>, para determinação do valor de  $D_s$  do CO<sub>2</sub> na blenda PC/PMMA 60/40.

Analisando-se a equação da reta obtida do gráfico de  $\ln(1-(M_t/M_\infty))$  em função de  $ts/l^2$ , é possível observar que esta apresenta um coeficiente angular igual a  $-5,56 \times 10^{-10}$ , sendo tal valor correspondente ao produto  $-D_s \times \pi^2$ , do qual podemos isolar o valor de  $D_s$  igual a  $5,63 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ .

Estando definido o valor de  $D_s$  do CO<sub>2</sub> na blenda PC/PMMA 60/40 como  $5,63 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ , na condição de pressão de 300 bar e temperatura de 40°C, tal valor foi aplicado na equação 3.4 do item 3.5.3.2, tornando possível calcular o tempo necessário para que as amostras no formato de filmes planos usadas neste trabalho atingissem sua sorção de equilíbrio. Além disso, para fins de cálculos, considerou-se o valor de  $M_t/M_\infty$  como 99,9%, ou seja, foram determinados os tempos necessários para que as amostras atingissem 99,9% de sua sorção de equilíbrio.

A Tabela 4.4 ilustra os resultados referentes ao tempo necessário de sorção para que as amostras no formato de filmes planos da blenda PC/PMMA 60/40 utilizadas neste trabalho atingissem o equilíbrio. Como ilustrado na mesma, o tempo necessário para que as amostras analisadas atingissem o

equilíbrio são consideravelmente baixos, sendo o maior deles próximo a 3 minutos. Portanto, o tempo de 1 hora utilizado na etapa de sorção de todas as amostras forneceu uma margem de segurança extremamente alta para que as amostras atingissem o equilíbrio.

Tabela 4.4 Tempo necessário de sorção para que as amostras no formato de filmes planos da blenda PC/PMMA 60/40 atingissem o equilíbrio.

<b>Espessura média antes da espumação (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b>ts (s)</b>	<b>ts (min.)</b>
99,9	120,2	2,0
108,2	141	2,4
107,2	138,4	2,3
110,2	146,2	2,4
122,6	181	3,0

Embora o coeficiente de difusão em sorção tenha sido determinado para o  $\text{CO}_2$  puro na blenda PC/PMMA 60/40 e, como mostrado anteriormente, que a utilização do cossolvente etanol aumenta a afinidade entre o  $\text{CO}_2$  e a blenda, é esperado que este aumento de afinidade proporcione um coeficiente de difusão para a mistura  $\text{CO}_2/\text{etOH}$  superior ao observado para o  $\text{CO}_2$  puro.

#### 4.2.3 Permeação de Gás

Os ensaios de permeação de gás foram realizados em cinco amostras da blenda PC/PMMA 60/40, espumadas a  $40^\circ\text{C}$  e com 10% de etanol como cossolvente. O valor médio de espessura das amostras antes do processo de espumação foi de  $109,6 \pm 8,2 \mu\text{m}$ . Após a espumação, o valor médio de espessura foi de  $265,5 \pm 50,9 \mu\text{m}$ , o que forneceu uma razão média entre espessuras pós e pré espumação de 2,4, reiterando o acentuado inchamento das amostras, decorrente do processo de espumação. Uma Tabela

apresentando a espessura individual das cinco amostras utilizadas encontra-se no apêndice C.

Também no apêndice C estão dipostas as curvas de fluxo seco e úmido em função da pressão para estas cinco amostras, juntamente com uma tabela explicitando os valores de *bubble point*, máximo tamanho de poro e tamanho médio de poro das mesmas. Pela análise destas amostras foram obtidos os valores médios de máximo tamanho de poro de  $3,0 \pm 1,7 \mu\text{m}$  e tamanho médio de poro de  $0,6 \pm 0,4 \mu\text{m}$ .

Como determinado, as amostra no formato de filme plano da blenda PC/PMMA 60/40, quando espumadas a  $40^\circ\text{C}$  e com 10% de etanol como cossolvente, apresentam máximo tamanho de poro menor que  $10 \mu\text{m}$ , indicando que as membranas obtidas nestas condições de processo satisfazem a característica do processo de microfiltração de reter partículas maiores que  $10 \mu\text{m}$ . A tabela 4.5 apresenta os valores médios de espessura pré e pós espumação, máximo tamanho de poro e tamanho médio de poro das amostras submetidas ao ensaio de permeação de gás.

Tabela 4.5 Valores médios das características e propriedades das amostras submetidas ao ensaio de permeação de gás.

	<b>Valor Médio</b>	<b>Desvio Padrão</b>
<b>Espessura média antes da espumação (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	109,6	8,2
<b>Espessura média após a espumação (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	265,5	50,9
<b>Razão entre espessuras pós e pré espumação</b>	2,4	0,3
<b>Máximo tamanho de poro (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	3,0	1,7
<b>Tamanho médio de poro (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	0,6	0,4

A Figura 4.12 apresenta a frequência acumulada de tamanho de poros das amostras. Como ilustrado, no geral, os poros de tamanho inferior a  $1,0 \mu\text{m}$  são aqueles que contribuem efetivamente para o fluxo total de  $\text{N}_2$  através das amostras, resultado este condizente com o fato de o valor médio do tamanho

de poro médio das amostras ser igual a  $0,6 \pm 0,4 \mu\text{m}$ . Além disso, este resultado deixa claro o fato que, embora o valor médio do máximo tamanho de poro das amostras seja  $3,0 \mu\text{m}$ , estes poros estão presentes em pequena quantidade, não sendo capazes de contribuir com eficiência para o fluxo total de  $\text{N}_2$ .

Deve-se ressaltar ainda que nenhuma das membranas atingiu o fluxo total de 100% em decorrência da limitada pressão utilizada durante os ensaios, visando não danificar as amostras.

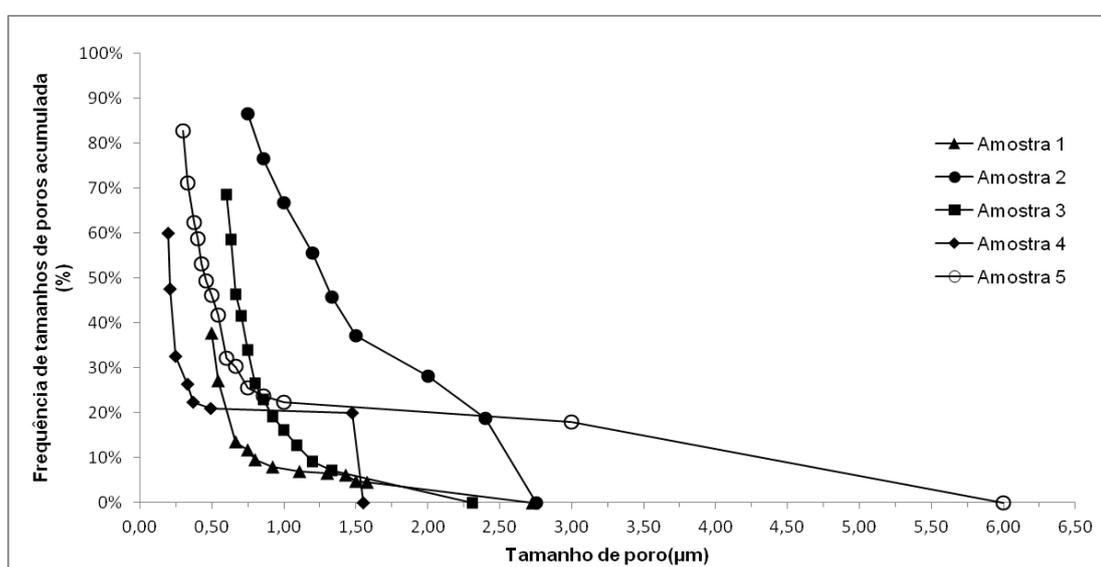


Figura 4.12 Frequência acumulada de tamanho de poros das amostras da blenda PC/PMMA 60/40 espumadas com a mistura  $\text{CO}_2/\text{etOH}$ .

#### 4.2.4 Permeação de Água

Visando aplicar as espumas da blenda PC/PMMA 60/40 como membranas em processos de microfiltração, tal como a determinação do máximo tamanho de poro por meio de ensaios de permeação de gás, a permeabilidade de líquidos através da membrana é também de suma importância. O ensaio de permeação de água possibilitou mensurar a eficiência da membrana em permitir a passagem deste líquido através das amostras, o que, de certo modo, se assemelha ao início de um processo de microfiltração

em que as partículas a serem retidas ainda não obstruíram os poros, dificultando a permeação do líquido. Portanto, as amostras anteriormente submetidas ao ensaio de permeação de gás foram submetidas ao ensaio de permeação de água, estando as curvas de fluxo de água permeado através das membranas em função da pressão disponíveis no apêndice D.

Para a determinação do valor médio de permeação de água através das amostras, foi considerada como valor de referência a pressão de 305 psi, sendo obtida para esta pressão uma permeação média de água através das amostras no valor de  $1,66 \pm 0,81$  L/h m<sup>2</sup>.

Com base nas curvas de permeação de água apresentadas no apêndice D e também no valor médio de permeação de água obtido na pressão de 305 psi, são duas as características apresentadas pelas membranas submetidas a este ensaio que se destacam: as elevadas pressões necessárias para iniciar a permeação de água através das membranas e a baixa permeação obtida mesmo sob pressões extremamente elevadas.

Considerando que, em geral, as membranas comerciais utilizadas em processos de microfiltração trabalham sob pressão máxima de 5 bar (72,5 psi) [39], sendo capazes de fornecer valores de permeação em início de processo de filtração (antes que as partículas filtradas comecem a obstruir os poros) superiores a 100L/h m<sup>2</sup> [90], fica evidenciado que as amostras da blenda PC/PMMA 60/40 apresentam valores de permeação extremamente baixos, mesmo quando submetidas a pressões muito maiores que aquela estabelecida como limite superior para o processo de microfiltração, e também sem a presença de partículas sólidas que poderiam obstruir os poros e atrapalhar o processo de permeação de água. Como será apresentado posteriormente, o motivo para este baixo fluxo através das amostras espumadas da blenda PC/PMMA 60/40 pode ser atribuído à morfologia desenvolvida na superfície das amostras no formato de filmes planos.

## 4.2.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

### 4.2.5.1 Morfologia da Blenda PC/PMMA 60/40 Pós-extração do PMMA

Com o objetivo de analisar a morfologia obtida na blenda PC/PMMA 60/40, amostras da blenda foram submetidas à análise por MEV após a extração da fase PMMA.

A Tabela 4.6 ilustra a relação de amostras submetidas ao processo de extração Soxhlet, evidenciando a perda de massa devido à extração do PMMA e a composição da blenda. Como mostrado, todas as amostras submetidas ao processo de extração apresentaram perda de massa referente à extração de PMMA condizente com a composição da blenda PC/PMMA 60/40. Comparando-se a massa pós-extração (massa de PC) com a massa inicial das amostras, nota-se que as três amostras analisadas apresentaram composição muito próxima à da blenda PC/PMMA 60/40, de tal modo que as pequenas diferenças obtidas em relação à proporção padrão 60/40 (63,1/36,9; 63,3/36,7; 62,6/37,4) podem ser atribuídas a domínios de PMMA que se encontravam envoltos ou isolados por PC, estando assim, inacessíveis ao solvente.

Tabela 4.6 Dados das amostras da blenda PC/PMMA 60/40 no formato de filmes planos, submetidas ao processo de extração Soxhlet.

Amostra	Massa inicial (g)	Massa pós extração (g)	Porcentagem PC (%)	Porcentagem PMMA (%)
1	0,1083	0,0684	63,1	36,9
2	0,106	0,0672	63,3	36,7
3	0,1018	0,0638	62,6	37,4

A Figura 4.13 (a-d) ilustra a seção transversal de uma amostra da blenda PC/PMMA 60/40 analisada por MEV após o processo de extração da fase PMMA. Nela é possível notar o extensivo processo de deformação plástica causado pelo corte da amostra da blenda PC/PMMA 60/40 após o PMMA ser extraído, deixando evidente a característica dúctil do PC.

Embora a deformação plástica causada pelo corte tenha impossibilitado a obtenção de imagens que retratem fielmente a seção transversal da amostra e forneçam informações precisas sobre a morfologia da blenda PC/PMMA 60/40, nota-se que a morfologia apresentada pelo PC remete a uma série de camadas paralelas e com vazios entres estas, os quais são ocupados por PMMA.

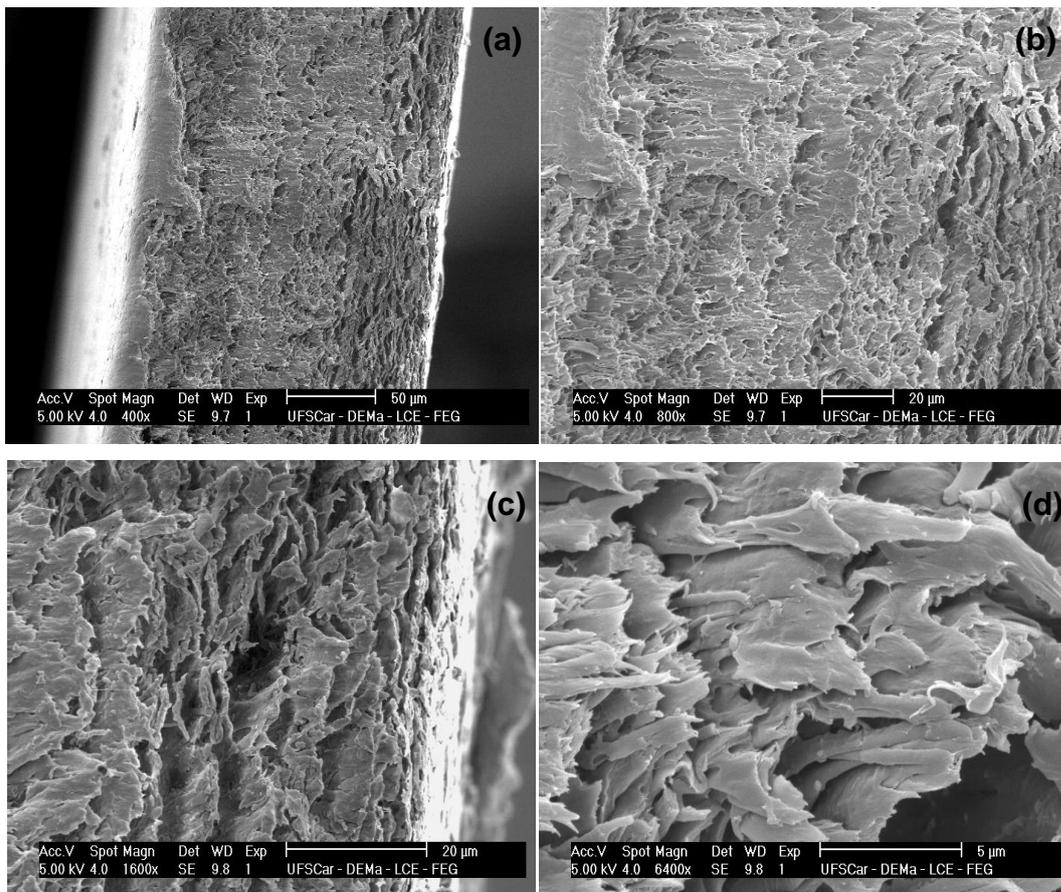


Figura 4.13 Micrografia da seção transversal de uma amostra da blenda PC/PMMA 60/40 no formato de filme plano, após a extração da fase PMMA com o extrator Soxhlet. Ampliação de: (a) 400 vezes; (b) 800 vezes; (c) 1600 vezes e (d) 6400 vezes.

#### 4.2.5.2 Morfologia das Amostras Espumadas

A Figura 4.14 ilustra o aspecto das amostras no formato de filmes planos da blenda PC/PMMA 60/40 e dos homopolímeros PC e PMMA, após estes serem espumados com CO<sub>2</sub> e com a mistura CO<sub>2</sub>/etOH a 300 bar e 40°C. Nesta figura fica evidente a diferença de aspecto das amostras quando espumadas com o CO<sub>2</sub> puro e com a mistura CO<sub>2</sub>/etOH. Como mostrado, a amostra da blenda PC/PMMA espumada apenas com CO<sub>2</sub> apresenta um aspecto esbranquiçado, translúcido e brilhante (similar ao aspecto da blenda antes desta ser submetida ao processo de espumação), possibilitando visualizar, embora com dificuldade, a figura localizada abaixo da amostra. Já a amostra da blenda PC/PMMA espumada com a mistura CO<sub>2</sub>/etOH apresenta-se na cor branca, totalmente opaca e fosca, não possibilitando a visualização da figura localizada abaixo da amostra.

Esta questão relativa ao brilho, translucidez e opacidade pode ser relacionada com a espumação ou não da amostra, sendo esperado que as amostras não espumadas sejam translúcidas e brilhantes, tendo em vista que a ausência de poros permita que os fenômenos ópticos de reflexão e transmissão de luz incidente na amostra ocorram, gerando, assim, brilho e a possibilidade de visualizar, embora com dificuldade, através da amostra. Já as amostras espumadas tendem a apresentar um aspecto mais fosco e opaco devido a seus poros (imperfeições) superficiais e internos, que dificultam uma efetiva reflexão e transmissão da luz incidente.

Com respeito às amostras de PC espumadas com CO<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>/etOH, estas apresentam-se similarmente transparentes e brilhantes, sendo este um forte indício de que o PC não sofreu espumação em nenhuma das condições testadas.

Já a amostra de PMMA apresenta duas características bastante divergentes. Levando-se em consideração a amostra de PMMA espumada apenas com CO<sub>2</sub>, nota-se que esta se apresenta na coloração branca, opaca, porém com superfície brilhante. Este aspecto é um indício de que a amostra de PMMA submetida ao processo de espumação com CO<sub>2</sub> apresenta seu interior

espumado, o que confere sua característica opaca, impossibilitando a visualização da imagem abaixo da amostra. No entanto, é esperado que esta amostra apresente uma superfície não espumada, com alta capacidade em refletir a luz incidente, o que confere brilho a esta amostra. Deve-se ressaltar ainda que a amostra de PMMA antes de ser submetida ao processo de espumação é transparente, tal como a amostra de PC. No caso da amostra de PMMA espumada com a mistura  $\text{CO}_2/\text{EtOH}$ , esta apresenta-se totalmente disforme em decorrência do acentuado processo de plastificação que este polímero sofre durante o processo de espumação. Contudo, o aspecto da amostra plastificada é completamente opaco e fosco, dando indícios de que nesta condição o PMMA espuma de maneira mais intensa que no caso em que se utiliza apenas o  $\text{CO}_2$  como solvente.

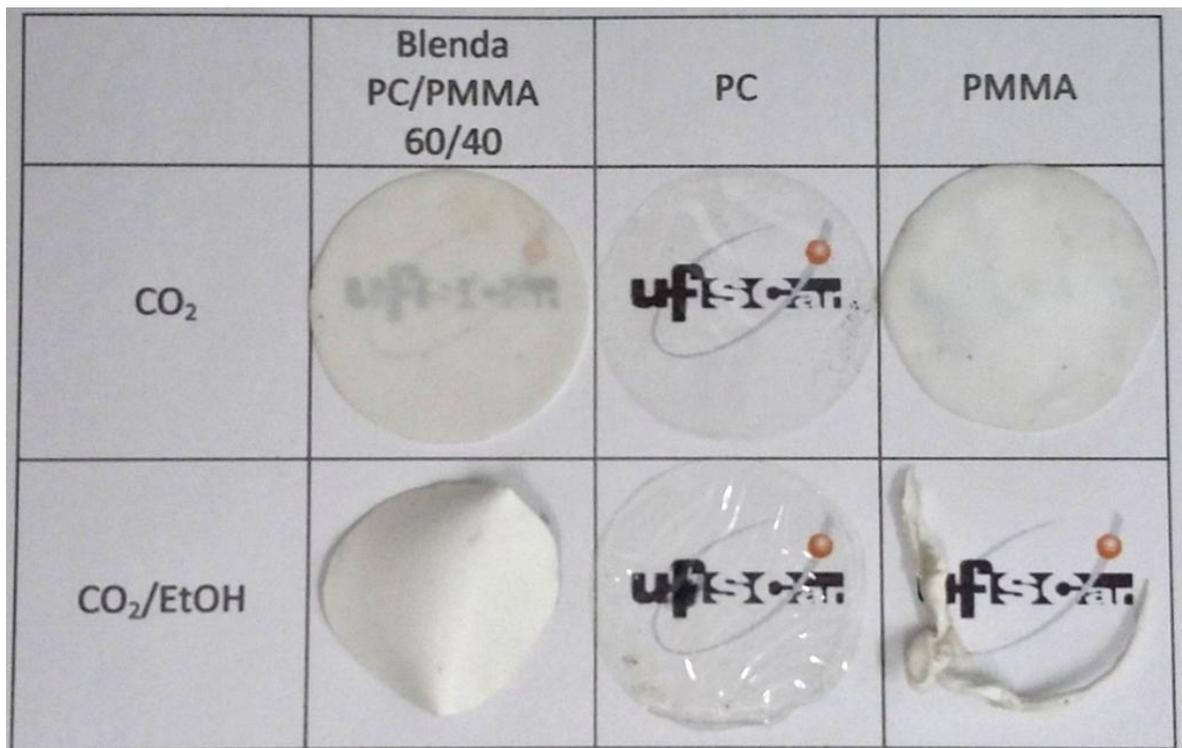


Figura 4.14 Aspecto das amostras da blenda PC/PMMA 60/40, PC e PMMA após espumação com  $\text{CO}_2$  e com a mistura  $\text{CO}_2/\text{EtOH}$  a 300 bar e  $40^\circ\text{C}$ .

Agora, relativo à morfologia das amostras espumadas, a Figura 4.15 (a-c) apresenta imagens da seção transversal dos homopolímeros PMMA, PC e da blenda PC/PMMA 60/40, após espumação com CO<sub>2</sub> a 40°C e 300 bar de pressão. Como ilustrado pela Figura 4.15(a), o homopolímero PMMA após a espumação com CO<sub>2</sub> puro apresenta morfologia constituída por poucos e fechados poros, não havendo interconexão entre estes. Já a Figura 4.15(b) apresenta a morfologia do homopolímero PC, a qual é completamente densa, não apresentando poros, o que indica que esta condição de processamento não foi capaz de plastificar o PC suficientemente a ponto de disparar o mecanismo de espumação nesta amostra.

A Figura 4.15(c) apresenta a morfologia da blenda PC/PMMA, sendo possível notar a presença de duas fases: o PMMA, que de maneira semelhante à Figura 4.15(a) apresenta uma morfologia constituída por poucos poros dispersos aleatoriamente, não havendo conectividades entre estes, e que, apesar de ser a fase minoritária em relação ao peso da blenda, se apresenta em maior volume em função de seu efetivo poder de espumação comparativamente ao PC; e o PC, que se apresenta na forma de camadas densas consoante com o mostrado na Figura 4.15(b), dipostas em meio ao PMMA.

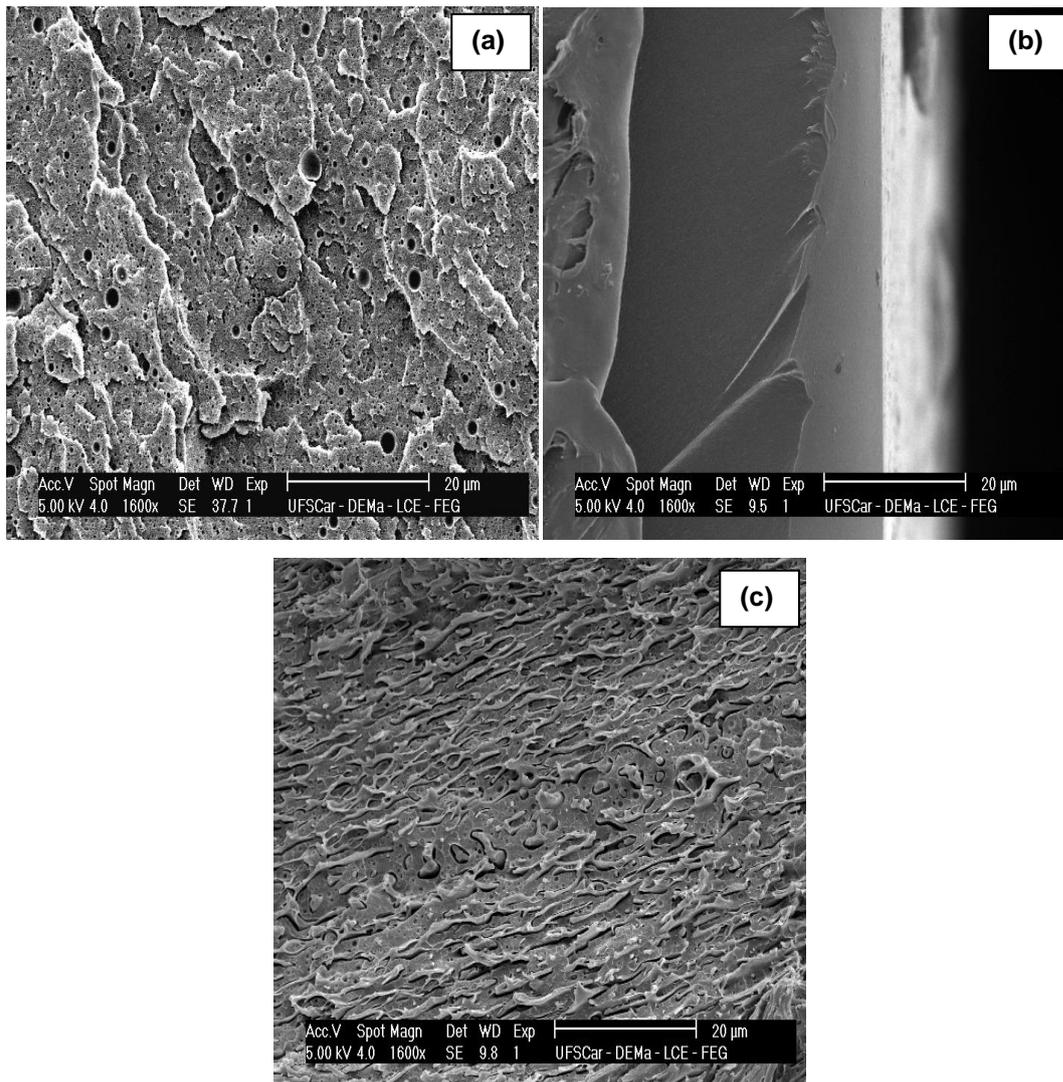


Figura 4.15 Micrografias da seção transversal de amostras no formato de filmes planos espumadas com  $\text{CO}_2$  a  $40^\circ\text{C}$  e pressão de 300 bar. (a) PMMA; (b) PC e (c) blenda PC/PMMA 60/40.

A Figura 4.16 apresenta uma micrografia da região próxima à superfície do filme plano de PMMA espumado com  $\text{CO}_2$ , a  $40^\circ\text{C}$  e 300 bar, sendo constatada a presença de uma espessa pele densa superficial e uma estrutura com poucos e fechados poros na região mais central à espessura do filme.

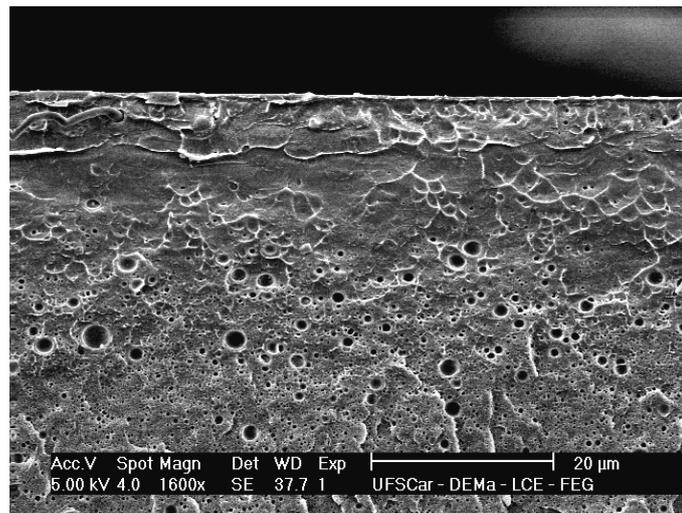


Figura 4.16 Micrografia da seção transversal, incluindo a superfície, de uma amostra de PMMA no formato de filme plano espumada com CO<sub>2</sub> a 40°C e pressão de 300 bar.

A Figura 4.17 traz uma imagem da blenda PC/PMMA 60/40 sob maior ampliação, evidenciando melhor a morfologia da blenda após a espumação com CO<sub>2</sub>. Sobre a morfologia da blenda PC/PMMA 60/40 após espumação com CO<sub>2</sub> ilustrada na Figura 4.17, é evidente o fato de obtermos uma morfologia na qual a fase de PMMA espume preferencialmente enquanto o PC, apesar de não sofrer espumação, distribui-se homogeneamente na forma de camadas, conferindo resistência à blenda.

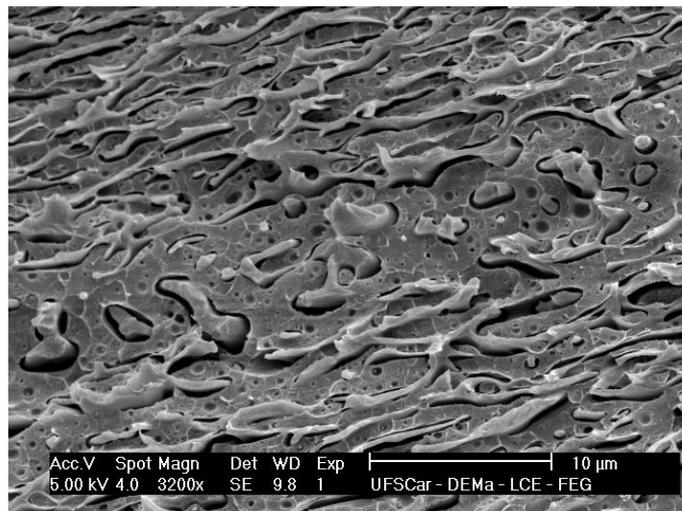


Figura 4.17 Micrografia da seção transversal de uma amostra da blenda PC/PMMA 60/40 no formato de filme plano, espumada com CO<sub>2</sub> a 40°C e pressão de 300 bar.

Apresentados os resultados referentes às morfologias obtidas pela espumação com CO<sub>2</sub> da blenda PC/PMMA 60/40 e dos homopolímeros PC e PMMA, fica evidenciado que estas amostras não apresentam as características necessárias para serem utilizadas como membranas em processos de microfiltração. No entanto, as imagens referentes à morfologia da blenda PC/PMMA sugerem que, de fato, foi obtida uma estrutura composta por duas fases distintas, sendo uma delas a fase de PMMA altamente plastificável e espumável, capaz de fornecer a estrutura de poros desejada, e a outra a fase de PC, a qual pode ser considerada como inerte perante a espumação nestas condições de processo, mantendo-se íntegra e sendo responsável por conferir resistência à blenda.

A Figura 4.18(a) apresenta uma micrografia do filme de PMMA plastificado e disforme, conforme apresentado na Figura 4.14, em decorrência do processo de espumação com a mistura CO<sub>2</sub>/etOH. Já as Figuras 4.18(b-c) ilustram a seção transversal da amostra de PC e da blenda PC/PMMA 60/40, respectivamente, após espumação com a mistura CO<sub>2</sub>/etOH.

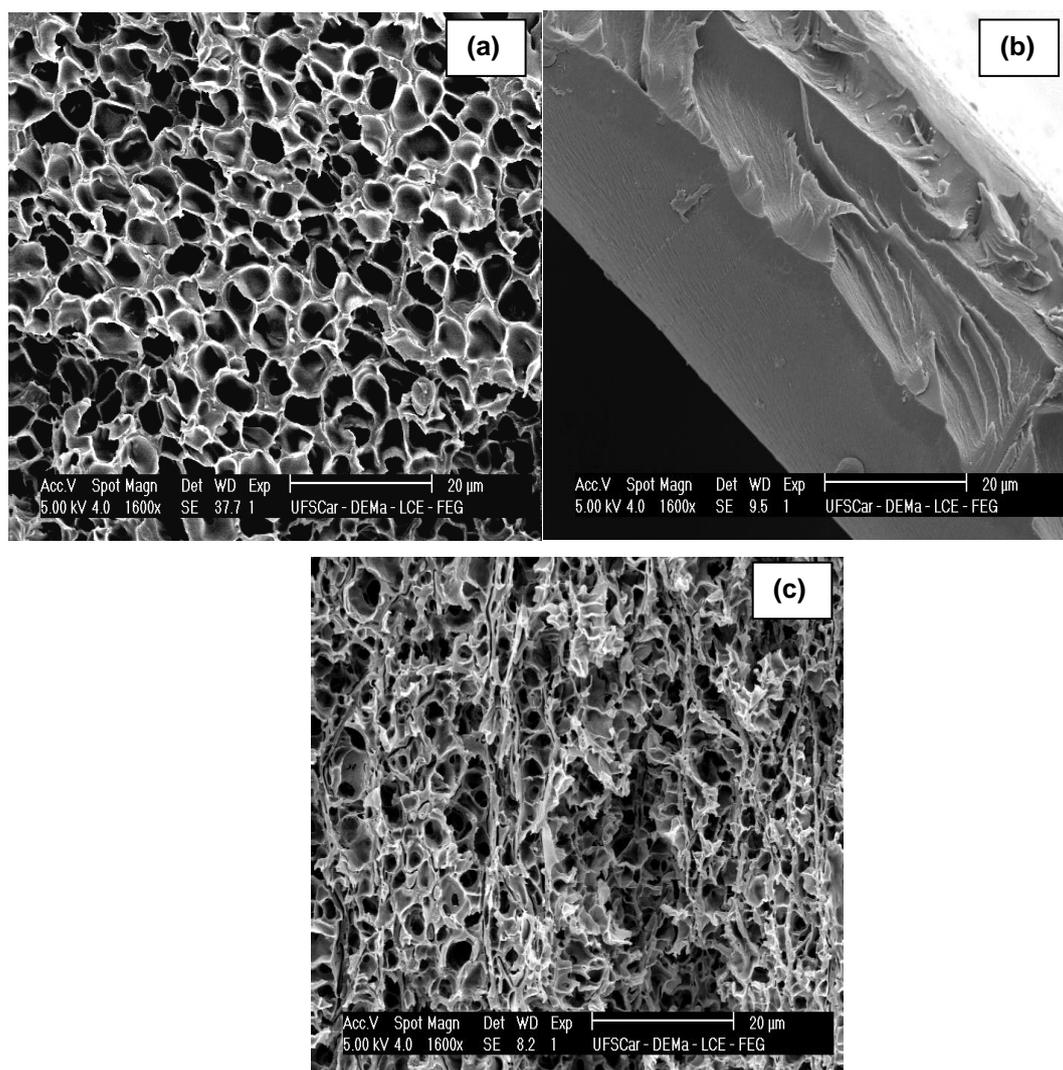


Figura 4.18 (a) Micrografia do homopolímero PMMA plastificado após a espumação com a mistura  $\text{CO}_2/\text{etOH}$ ; (b) micrografia da seção transversal de uma amostra de PC no formato de filme plano espumada com a mistura  $\text{CO}_2/\text{etOH}$ ; (c) micrografia da seção transversal de uma amostra da blenda PC/PMMA 60/40 no formato de filme plano espumada com a mistura  $\text{CO}_2/\text{etOH}$ .

Como mostrado na Figura 4.18(a), a utilização da mistura  $\text{CO}_2/\text{etOH}$  na espumação do homopolímero PMMA proporcionou uma espuma com alto grau de porosidade, a qual apresenta morfologia com poros abertos e fechados, e finas paredes. Este elevado grau de espumação observado no homopolímero PMMA espumado com a mistura  $\text{CO}_2/\text{etOH}$  pode ser atribuído à efetiva plastificação imposta ao polímero pelo conjunto  $\text{CO}_2/\text{etOH}$  e temperatura de

processo, como ficou evidenciado na Figura 4.14, proporcionando condição para que o processo de espumação em etapa única ocorresse.

A Figura 4.19(a-b) traz um comparativo entre o homopolímero PMMA espumado com CO<sub>2</sub> puro e com a mistura CO<sub>2</sub>/etOH, deixando evidente o efeito da plastificação sobre as morfologias desenvolvidas, no que diz respeito ao grau de espumação e, principalmente, ao tamanho de poro consideravelmente maior apresentado pela amostra espumada com a mistura CO<sub>2</sub>/etOH frente à amostra espumada apenas com CO<sub>2</sub>. Este resultado vai ao encontro do que foi proposto por Hirogaki e colaboradores [19], segundo o qual a propriedade do CO<sub>2</sub> como solvente é drasticamente alterada pela adição de uma pequena quantidade de solvente polar como modificador, de tal modo que a solubilidade do CO<sub>2</sub> na matriz polimérica tende a aumentar, uma vez que o modificador proporciona um aumento na afinidade entre o CO<sub>2</sub> e o polímero, causando, conseqüentemente, uma maior plastificação.

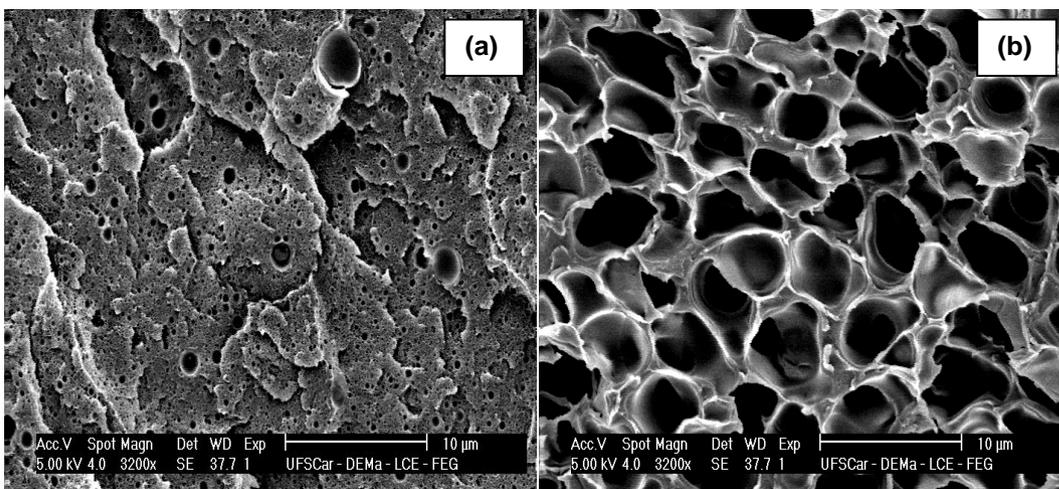


Figura 4.19 Micrografias comparando as seções transversais de amostras do homopolímero PMMA no formato de filmes planos, espumadas a 300 bar e 40°C com: (a) CO<sub>2</sub> puro e (b) mistura CO<sub>2</sub>/etOH com 10% em mol de etanol.

Já para o caso do homopolímero PC, nota-se por meio da Figura 4.18(b), que a utilização da mistura CO<sub>2</sub>/etOH no processo de espumação não se mostrou efetiva, assim como na espumação deste homopolímero com CO<sub>2</sub>

puro, haja vista que em ambos os casos a morfologia obtida é densa, não apresentando poros. Portanto, ambas as condições de espumação utilizadas neste trabalho, quais sejam, 300 bar, 40°C e utilização de CO<sub>2</sub> e da mistura CO<sub>2</sub>/etOH, não foram capazes de ocasionar a espumação do homopolímero PC, sendo uma possível justificativa o fato de que a temperatura de transição vítrea do PC no momento da espumação não era inferior à temperatura do sistema, ou seja, o polímero não foi suficientemente plastificado pelo CO<sub>2</sub> nem pela mistura CO<sub>2</sub>/etOH, e também a temperatura da 40°C utilizada no processo foi insuficiente para ativar o processo de espumação em etapa única.

A Figura 4.18(c) exhibe o efeito da utilização da mistura CO<sub>2</sub>/etOH na espumação da blenda PC/PMMA 60/40. Nota-se que nesta condição de espumação, a morfologia obtida apresenta elevada densidade de poros abertos e com fina espessura de parede entre os poros.

A Figura 4.20(a-b) apresenta uma comparação das blendas PC/PMMA 60/40 espumadas a 300 bar e 40 °C, com CO<sub>2</sub> puro e com a mistura CO<sub>2</sub>/etOH deixando evidente a diferença de morfologia obtida em ambos os casos. Como discutido anteriormente, a Figura 4.20(a) apresenta a morfologia da blenda PC/PMMA espumada apenas com CO<sub>2</sub>, a qual é composta pela fase de PMMA pouco espumada em decorrência da inefetiva plastificação causada pelo CO<sub>2</sub> puro, e pela fase de PC na forma de camadas em meio ao PMMA. Em contrapartida, a Figura 4.20(b) apresenta a morfologia da blenda PC/PMMA 60/40 espumada com a mistura CO<sub>2</sub>/etOH, a qual é composta por uma estrutura repleta de poros interconectados e com fina espessura de parede. Embora não seja possível fazer uma distinção entre as fases PC e PMMA na Figura 4.20(b), é plausível que a estrutura porosa advinha da espumação do PMMA altamente plastificado na presença da mistura CO<sub>2</sub>/etOH, enquanto a fase de PC está dispersa na forma de camadas em meio à estrutura porosa, o que garante resistência à amostra, fazendo com que ela mantenha seu formato de filme plano como ilustrado na Figura 4.14.

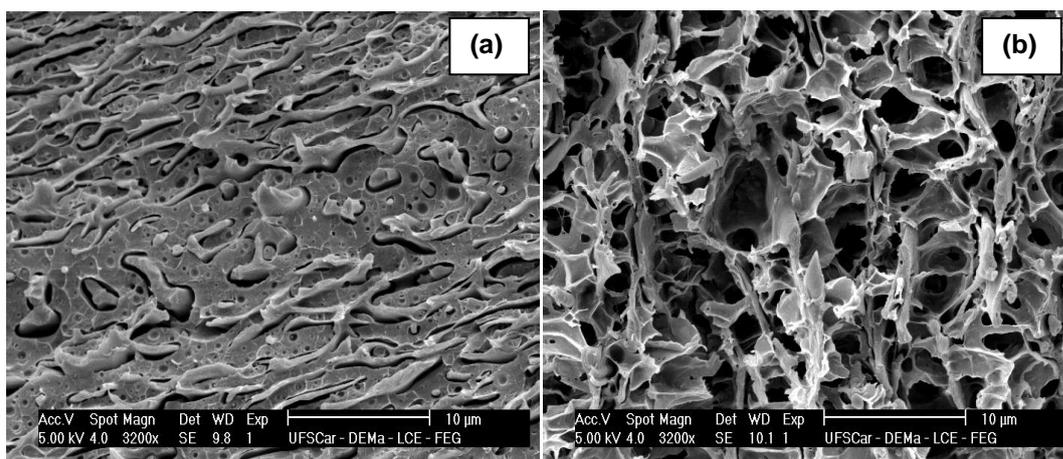


Figura 4.20 Micrografias comparando as seções transversais de amostras da blenda PC/PMMA no formato de filmes planos espumadas a 300 bar e 40°C com: (a) CO<sub>2</sub> puro e (b) mistura CO<sub>2</sub>/etOH com 10% em mol de etanol.

Haja vista que a porosidade da blenda PC/PMMA 60/40 espumada com a mistura CO<sub>2</sub>/etOH é decorrente da espumação do PMMA, a Figura 4.21 (a-b) traz uma comparação entre a morfologia desenvolvida pelo PMMA e pela blenda espumados com a mistura CO<sub>2</sub>/etOH. Comparando-se a morfologia desenvolvida pelo PMMA na Figura 4.21(a) e pela blenda PC/PMMA 60/40 na Figura 4.21(b), notavelmente, a blenda PC/PMMA apresenta poros com formatos menos regulares e menores que os apresentados pela amostra de PMMA. Este efeito pode ser explicado observando-se a morfologia da blenda como apresentada na Figura 4.17, composta pela fase de PMMA disposta entre as fases ou camadas de PC. Considerando-se esta morfologia, podemos descrever a espumação da fase PMMA como uma espumação confinada, de tal modo que o PMMA, altamente plastificado pela mistura CO<sub>2</sub>/etOH, tende a espumar e apresentar poros grandes como ilustrado na Figura 4.21(a). No entanto, as fases ou camadas de PC, as quais são inertes nesta condição de processamento, ou seja, não espumam, confinam a espumação do PMMA, possibilitando que os poros cresçam até certo ponto em que possam coalescer, mas impedindo o livre crescimento ilustrado na Figura 4.21(a), gerando, assim, um refinamento da estrutura de poros.

Resultado similar a este foi obtido por Bao e colaboradores em seu trabalho sobre espumação em etapa única de blendas imiscíveis de policarbonato e poli(ácido lático) com CO<sub>2</sub> na temperatura de 110°C. Neste trabalho, a espumação do homopolímero PLA proporcionou espumas com diâmetro de poro médio de 5,58 µm, enquanto a espumação de blendas PC/PLA (com 25% em massa de PLA, fase esta que se encontrava dispersa em meio à matriz de PC) forneceu poros com diâmetro médio de 97,14nm na fase de PLA dispersa, sendo tal resultado atribuído ao confinamento da fase de PLA pela fase de PC, o que restringiu o crescimento dos poros [55].

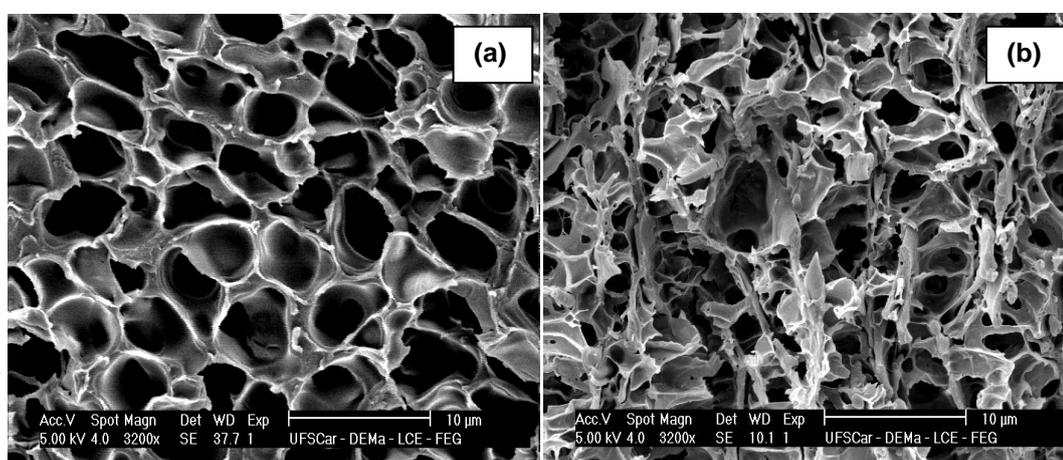


Figura 4.21 Micrografias comparando as seções transversais de amostras no formato de filmes planos, espumadas a 300 bar e 40°C com a mistura CO<sub>2</sub>/etOH. (a) PMMA e (b) blenda PC/PMMA 60/40.

Relativo à superfície da amostra PC/PMMA 60/40 espumada com a mistura CO<sub>2</sub>/etOH, nota-se, por meio da Figura 4.22(a), que esta adquiriu o formato do porta-amostra em decorrência do processo de plastificação ocorrido durante a espumação. Como evidenciado nesta figura, o trançado da tela de suporte foi replicado na superfície da amostra. A Figura 4.22(b) traz uma representação esquemática do trançado da tela.

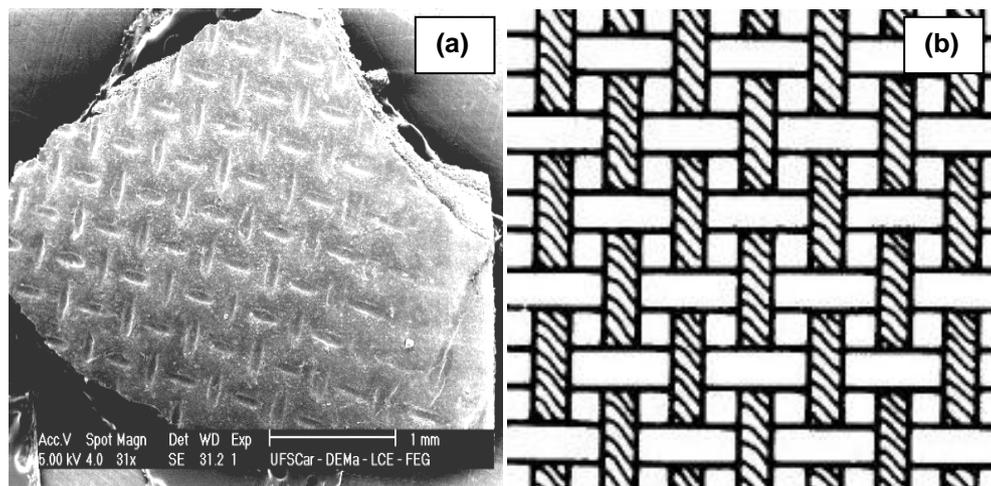


Figura 4.22 (a) micrografia da superfície de uma amostra da blenda PC/PMMA 60/40 no formato de filme plano, espumada com a mistura  $\text{CO}_2/\text{EtOH}$  e (b) representação esquemática da tela utilizada como porta-amostra.

Ainda sobre a superfície da blenda espumada, pode-se notar pela Figura 4.23(a-e) a existência de uma fina pele na superfície da amostra, muito embora seu interior esteja completamente espumado e com poros interconectados. A formação desta pele pode ser atribuída à alta velocidade com que o gás difunde destas camadas mais externas da membrana durante o processo de despressurização, formando, assim, uma camada superficial na qual a concentração de gás é pequena para contribuir para a nucleação de bolhas e formação de poros [18].

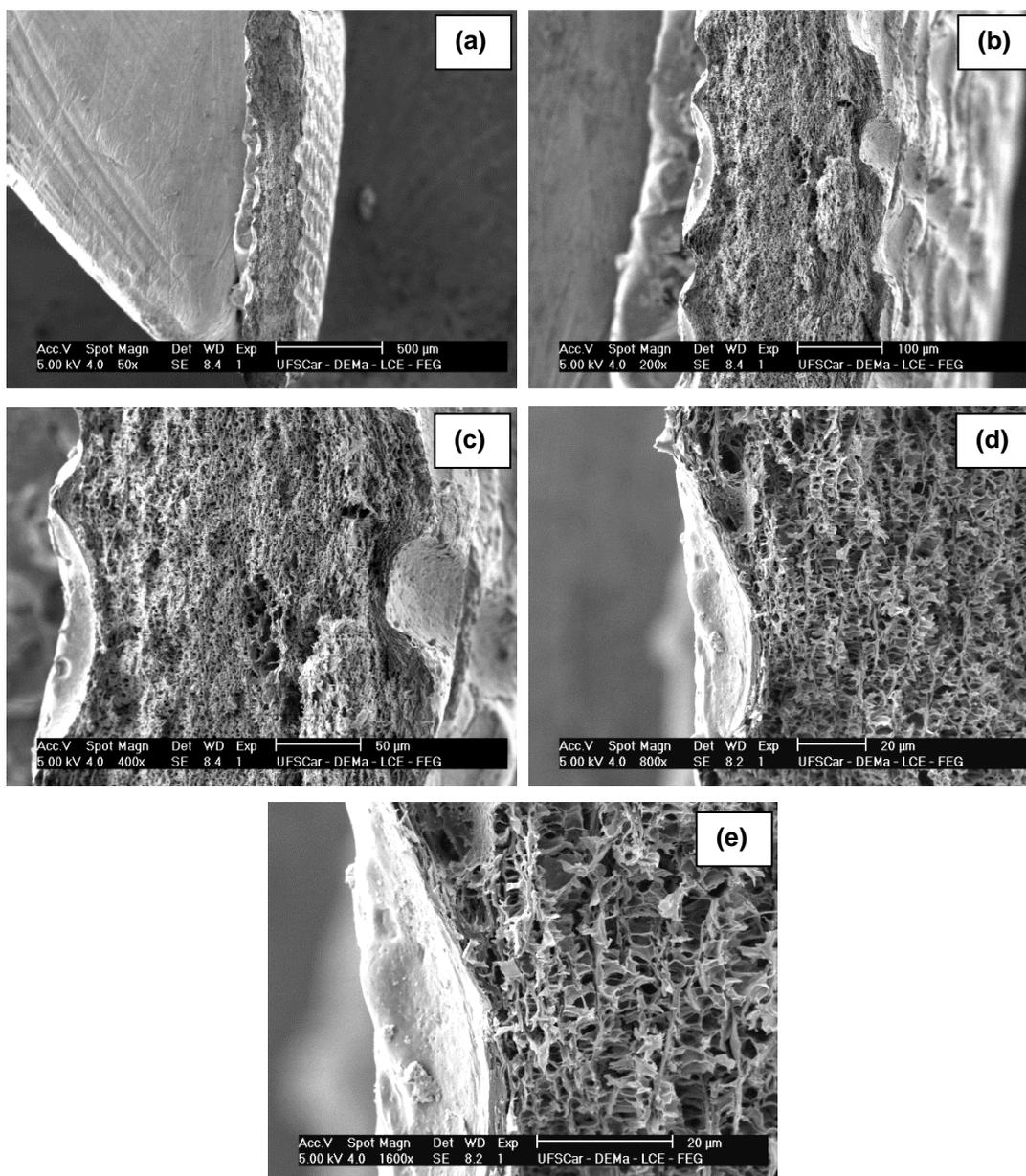


Figura 4.23 Micrografia da seção transversal de uma amostra da blenda PC/PMMA 60/40 no formato de filme plano, espumada com a mistura  $\text{CO}_2/\text{etOH}$ . Ampliação de: (a) 50 vezes; (b) 200 vezes; (c) 400 vezes; (d) 800 vezes e (e) 1600 vezes.

Como citado, após a espumação da blenda PC/PMMA 60/40 com a mistura  $\text{CO}_2/\text{etOH}$ , foi possível obter uma membrana constituída por uma região interna porosa recoberta por uma fina pele superficial. Embora esta fina pele seja formada, pode-se constatar por meio da Figura 4.24 (a-d) que esta não se trata de uma pele totalmente densa, havendo regiões em que são

formados poros superficiais, os quais se comunicam com o interior da membrana, permitindo a passagem de gás e água, como constatado nos ensaios de permeação. A Figura 4.24, em especial as imagens c e d, deixam evidente que a superfície da amostra PC/PMMA 60/40 espumada com a mistura  $\text{CO}_2/\text{etOH}$  é constituída por duas regiões, sendo uma delas densa, a qual coincide com as áreas em que não ocorreu contato entre a tela do porta-amostra e a amostra, e outra região espumada, coincidente com as áreas em que houve contato entre a tela e a amostra. O motivo pelo qual ocorre a espumação e, conseqüentemente, a formação de poros nas áreas de contato entre a tela do porta-amostra e a amostra ainda não foi claramente compreendido pelos autores.

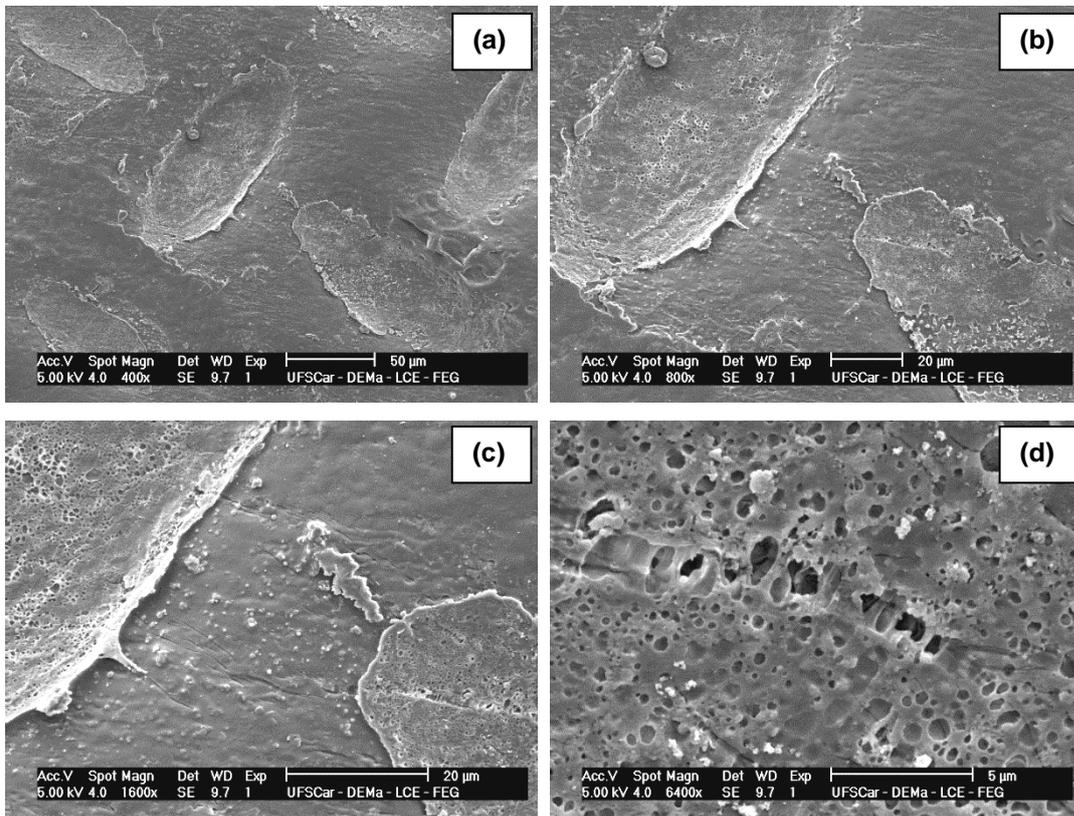


Figura 4.24 Micrografia da superfície de uma amostra da blenda PC/PMMA 60/40 no formato de filme plano, espumada com a mistura  $\text{CO}_2/\text{etOH}$ . Ampliação de: (a) 400 vezes; (b) 800 vezes; (c) 1600 vezes e (d) 6400 vezes.

Tendo em vista que a força de fechamento do porta-amostra foi uma variável com pouco controle, isto pode ter imposto diferentes graus de contato entre a amostra e a tela, proporcionando diferentes graus de espumação ou abertura da pele superficial presente nas amostras, fato este que tem influência direta na permeação de gás através destas, dificultando a obtenção de amostras com curvas de permeação de gás similares. Além disso, o fato das amostras apresentarem uma superfície composta por regiões densas e espumadas tem relação direta com a baixa permeação de água através das amostras verificada, evidenciando que a superfície das amostras da blenda PC/PMMA 60/40 é majoritariamente densa, apresentando poucos poros.



## 5 CONCLUSÃO

Neste trabalho foi proposta a preparação de membranas poliméricas porosas da blenda PC/PMMA para aplicação em processos de microfiltração, por meio da técnica de espumação com o agente físico de expansão CO<sub>2</sub> modificado com etanol, visando proporcionar um método alternativo ao tradicional método de inversão de fase utilizado para produzir este tipo de membrana.

Procedendo-se inicialmente com amostras no formato de fibras ocas, foram utilizadas como variáveis de processo a composição da blenda PC/PMMA, a temperatura em que foi realizada a espumação em etapa única e o teor de cossolvente etanol. Utilizou-se na etapa de sorção dos processos de espumação uma pressão constante e igual a 300 bar.

Constatou-se por imagens de MEV que a condição de espumação da blenda PC/PMMA 60/40 na pressão de 300 bar, temperatura de 40°C e utilização de 10% de etanol como cossolvente foi a única condição de processamento utilizada capaz de fornecer para as fibras uma morfologia de espuma próxima à desejada e necessária para viabilizar a utilização destas como membranas em processo de microfiltração. Desta forma, esta composição e estes parâmetros de processo foram fixados para prosseguir o trabalho na tentativa de se obter as membranas.

Contudo, o acentuado inchamento das fibras decorrente do processo de espumação inviabilizaria a aplicação destas em processos de microfiltração, optando-se por reproduzir estes parâmetros de processo em amostras conformadas no formato de filmes planos.

Através de análises de DSC foi mostrado que a blenda PC/PMMA 60/40 é parcialmente miscível.

Ensaio gravimétricos evidenciaram a maior capacidade de sorção dos homopolímeros PC e PMMA e da blenda PC/PMMA 60/40 quando ensaiados com a mistura CO<sub>2</sub>/etOH, comparativamente ao uso do CO<sub>2</sub> puro. Também por meio de ensaio gravimétrico foi determinado o valor do coeficiente de difusão em sorção do CO<sub>2</sub> na blenda PC/PMMA 60/40 na temperatura de 40°C e

pressão de 300 bar, como sendo  $5,63 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ , o que possibilitou estimar o tempo necessário de sorção para que as amostras utilizadas no formato de filmes planos atingissem a condição de sorção de equilíbrio.

Como desejado, os ensaios de permeação de gás nitrogênio evidenciaram que as amostras da blenda PC/PMMA 60/40 apresentaram tamanho máximo de poro inferior a  $10 \text{ }\mu\text{m}$ , sendo mostrado que os valores médios obtidos para o máximo tamanho de poro e o tamanho médio de poro das amostras foram de  $3,0 \text{ }\mu\text{m}$  e  $0,60 \text{ }\mu\text{m}$ , respectivamente. Já os valores de permeação de água através das amostras da blenda PC/PMMA 60/40, comparativamente às membranas comerciais, mostraram-se extremamente baixos, mesmo quando as amostras foram submetidas a pressões muito maiores que aquelas estabelecidas como limite superior usualmente empregado em processos de microfiltração.

Análises por MEV de amostras no formato de filmes planos dos homopolímeros PC e PMMA espumados com  $\text{CO}_2$  e com a mistura  $\text{CO}_2/\text{etOH}$ , mostraram a ineficiência da utilização destes polímeros puros na tentativa de obter morfologias de espumas próximas às necessárias para aplicação destas como membranas em processos de microfiltração.

Muito embora a blenda PC/PMMA espumada com  $\text{CO}_2$  puro não tenha apresentado uma morfologia que viabilize sua aplicação como membrana, ainda assim, as imagens de MEV desta amostra possibilitaram uma melhor compreensão da morfologia da blenda, podendo esta ser descrita como composta por duas fases distintas: a fase de PMMA, preferencialmente espumável e que, apesar de ser a menor fração em massa da blenda, apresenta-se em maior volume em razão de sua capacidade de espumação; e a fase de PC, disposta na forma de camadas densas em meio ao PMMA, conferindo resistência à blenda.

Já a espumação da blenda com a mistura  $\text{CO}_2/\text{etOH}$  forneceu uma membrana no formato de filme plano, com morfologia composta por uma região central repleta de poros interconectados e superfícies com a presença de uma fina pele, a qual apresentava o formato do porta-amostra em decorrência do processo de plastificação ocorrido durante a espumação. A análise desta pele

superficial mostrou que esta era composta por regiões densas e espumadas, as quais eram coincidentes, respectivamente, com as áreas em que não ocorreram e áreas em que ocorreram contato entre a tela do porta-amostra e a amostra.

Apresentados os principais resultados alcançados na tentativa de obter membranas porosas da blenda PC/PMMA através da técnica de espumação com agente físico de expansão, conclui-se que o objetivo almejado foi parcialmente atingido, uma vez que foram obtidas membranas no formato de filmes planos, cuja região central de sua seção transversal é constituída por um elevado grau de porosidade, com poros abertos e dispostos homogeneamente, condizente com a morfologia necessária para aplicação das membranas em processos de microfiltração. No entanto, o desenvolvimento da fina pele superficial nos filmes, embora esta não seja completamente densa, tende a limitar sua aplicação devido à baixa eficiência destas membranas em processos de microfiltração. Assim, abre-se a oportunidade de novos estudos envolvendo a blenda PC/PMMA, visando eliminar completamente a pele superficial formada em seus filmes.



## 6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como sugestões para outros trabalhos, propõem-se:

- utilizar o método de espumação em duas etapas para confeccionar as membranas porosas da blenda PC/PMMA;
- testar outros tipos de cossolventes;
- alterar a matriz de extrusão de fibras ocas, visando obter fibras com espessuras de paredes inferiores às obtidas e utilizadas neste trabalho.



## 7 REFERÊNCIAS

[1] BAKER, R. W. **Membrane technology and applications**. 2. ed. Menlo Park: John Wiley & Sons Ltd, 2004.

[2] HUANG, Q.; SEIBIG, B.; PAUL, D. Polycarbonate hollow fiber membranes by melt extrusion. **Journal of Membrane Science**, v. 161, n. 1-2, p. 287-291, Aug. 1999.

[3] DESIMONE, J. M. Practical approaches to green solvents. **Science**, v. 297, n. 5582, p. 799-803, Aug. 2002.

[4] JACOBS, L. J. M.; KEMMERE, M. F.; KEURENTJES, J. T. F. Sustainable polymer foaming using high pressure carbon dioxide: a review on fundamentals, processes and applications. **Green Chemistry**, v. 10, n. 7, p. 731-738, 2008.

[5] HUANG, Q.; PAUL, D.; SEIBIG, B. Advances in solvent-free manufacturing of polymer membranes. **Membrane Technology**, v. 2001, n. 140, p. 6-9, Dec. 2001.

[6] REVERCHON, E.; CARDEA, S. Formation of cellulose acetate membranes using a supercritical fluid assisted process. **Journal of Membrane Science**, v. 240, n. 1-2, p.187-195, Sept. 2004.

[7] KRAUSE, B.; VEGT, N.F.A. van der; WESSLING, M. New ways to produce porous polymeric membranes by carbon dioxide foaming. **Desalination**, v. 144, n. 1-3, p. 5-7, Sept. 2002.

[8] KRAUSE, B. et al. Novel open-cellular polysulfone morphologies produced with trace concentrations of solvents as pore opener. **Journal of Membrane Science**, v. 187, n. 1-2, p. 181-192, June 2001.

- [9] SIRIPURAPU, S. et al. Controlled foaming of polymer films through restricted surface diffusion and the addition of nanosilica particles or CO<sub>2</sub>-philic surfactants. **Macromolecules**, v. 38, n. 6, p. 2271-2280, Mar. 2005.
- [10] BARRY, J. J. A. et al. Supercritical carbon dioxide: putting the fizz into biomaterials. **Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, v. 364, n. 1838, p. 249-261, Jan. 2006.
- [11] PENICHE, C. et al. Drug delivery systems based on porous chitosan/polyacrylic acid microspheres. **Macromol. Biosci.**, v. 3, n. 10, p. 540-545, Oct. 2003.
- [12] ENAYATI, M.; FAMILI, M. H. N.; JANANI, H. Open-celled microcellular foaming and the formation of cellular structure by a theoretical pattern in polystyrene. **Iran Polym. J.**, v. 22, n. 6, p. 417-428, Mar. 2013.
- [13] LEE, P. C.; WANG, J.; PARK, C. B. Extruded open-cell foams using two semicrystalline polymers with different crystallization temperatures. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 45, n. 1, p. 175-181, Jan. 2006.
- [14] REIGNIER, J.; HUNEAULT, M. A. Preparation of interconnected poly( $\epsilon$ -caprolactone) porous scaffolds by a combination of polymer and salt particulate leaching. **Polymer**, v. 47, n. 13, p. 4703-4717, June 2006.
- [15] EASTMAN KODAK COMPANY. Narasimharao Dontula; Jehuda Greener; Cathy A. Fleischer; Chul B. Park; Patrick C. Lee; Jin Wang; Hani E. Naguib. **Manufacturing process for open celled microcellular foam**. US n. 2005/0176836 A1, 04 mar. 2005, 11 aug. 2005.

[16] KRAUSE, B. et al. Open nanoporous morphologies from polymeric blends by carbon dioxide foaming. **Macromolecules**, v. 35, n. 5, p. 1738-1745, Feb. 2002.

[17] LEE, P. C. et al. Improvement of cell opening by maintaining a high temperature difference in the surface and core of a foam extrudate. **Journal of Cellular Plastics**, v. 43, n. 6, p. 431-444, Nov. 2007.

[18] MORISAKI, M. et al. Preparation of skinless polymer foam with supercritical carbon dioxide and its application to a photoinduced hydrogen evolution system. **Polymer**, v. 49, n. 6, p. 1611-1619, Mar. 2008.

[19] HIROGAKI, K. et al. An investigation of the interaction of supercritical carbon dioxide with poly(ethylene terephthalate) and the effects of some additive modifiers on the interaction. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 36, n. 2, p. 166-172, Dec. 2005.

[20] ARAÚJO, S. C.; KAWANO, Y. Espectro vibracional no infravermelho próximo dos polímeros poliestireno, poli(metacrilato de metila) e policarbonato. **Polímeros**, v. 11, n. 4, p. 213-221, 2001.

[21] HELLUMS, M. W. et al. Fluorinated polycarbonates for gas separation applications. **Journal of Membrane Science**, v. 46, n. 1, p. 93-112, Sept. 1989.

[22] HELLUMS, M. W.; KOROS, W.J.; SCHMIDHAUSER, J. C. Gas separation properties of spirobiindane polycarbonate. **Journal of Membrane Science**, v. 67, n. 1, p. 75-81, Mar. 1992.

[23] MURUGANANDAM, N.; PAUL, D. R.. Evaluation of substituted polycarbonates and a blend with polystyrene as gas separation membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 34, n. 2, p. 185-198, Jan. 1987.

[24] QBAL, M. et al. Solvent effect on morphology and CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation performance of asymmetric polycarbonate membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 318, n. 1-2, p. 167-175, June 2008.

[25] KIM, M.-S.; LEE, S.-J. Characteristics of porous polycarbonate membrane with polyethylene glycol in supercritical CO<sub>2</sub> and effect of its porosity on tearing stress. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 31, n. 2, p. 217-225, Oct. 2004.

[26] BERENS, A. R.; HUVARD, G. S. Interaction of polymers with near-critical carbon dioxide. **Acs Symposium Series**, p. 207-223, Aug. 1989.

[27] BRYDSON, J. **Plastics materials**. 7. ed. Oxford: Butterworth-heinemann, 1999.

[28] PASSADOR, F. R.; PESSAN, L. A.; RODOLFO JR, A. Estado de mistura e dispersão da fase borrachosa em blendas PVC/NBR. **Polímeros**, São Carlos, v. 16, n. 3, p. 174-181, 2006.

[29] MARIN, N.; FAVIS, B. D. Co-continuous morphology development in partially miscible PMMA/PC blends. **Polymer**, v. 43, n. 17, p. 4723-4731, Aug. 2002.

[30] WORK, W. J. et al. Definition of terms related to polymer blends, composites, and multiphase polymeric materials (IUPAC Recommendations 2004). **Pure and Applied Chemistry**, v. 76, n. 11, p. 1985-2007, Jan. 2004.

[31] KOROS, W. J.; PAUL, D. R. CO<sub>2</sub> sorption in poly(ethylene terephthalate) above and below the glass transition. **Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition**, v. 16, n. 11, p. 1947-1963, Nov. 1978.

[32] TANG, M.; DU, T.-B.; CHEN, Y.-P. Sorption and diffusion of supercritical carbon dioxide in polycarbonate. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 28, n. 2-3, p.207-218, Mar. 2004.

[33] WANG, W.-C. V.; KRAMER, E. J.; SACHSE, W. H. Effects of high-pressure CO<sub>2</sub> on the glass transition temperature and mechanical properties of polystyrene. **Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition**, v. 20, n. 8, p. 1371-1384, Aug. 1982.

[34] CHIOU, J. S.; BARLOW, J. W.; PAUL, D. R. Plasticization of glassy polymers by CO<sub>2</sub>. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 30, n. 6, p. 2633-2642, June 1985.

[35] LO, C.-H. et al. Investigation on CO<sub>2</sub>-induced plasticization in polycarbonate membrane using positron annihilation lifetime spectroscopy. **Journal of Membrane Science**, v. 363, n. 1-2, p. 302-308, Nov. 2010.

[36] KAZARIAN, S. G. Polymer processing with supercritical fluids. **Polymer Science**, v. 42, n. 1, p. 78-101, 2000.

[37] MA, Z. et al. Fabrication of microcellular polycarbonate foams with unimodal or bimodal cell-size distributions using supercritical carbon dioxide as a blowing agent. **Journal of Cellular Plastics**, v. 50, n. 1, p. 55-79, Sept. 2013.

[38] GOEL, S. K.; BECKMAN, E. J. Generation of microcellular polymeric foams using supercritical carbon dioxide. I: effect of pressure and temperature on nucleation. **Polymer Engineering & Science**, v. 34, n. 14, p. 1137-1147, July 1994.

[39] HABERT, A. C.; BORGES, C. P.; NOBREGA, R. **Processos de separação por membranas**. Rio de Janeiro: E-papers, 2006.

[40] LOEB, S.; SOURIRAJAN, S. Sea water demineralization by means of an osmotic membrane. **Advances in Chemistry**, p. 117-132, jan. 1963.

[41] JUDD, S.; JEFFERSON, B. **Membranes for industrial wastewater recovery and re-use**. Oxford: Elsevier Science, 2003. 308 p.

[42] CARVALHO, L. H. de et al. Efeitos das condições de preparação e de modificação de superfície de membranas de PEUAPM na separação água/óleo. **Polímeros**, v. 19, n. 1, p. 72-78, 2009.

[43] CHAKARVARTI, S. K. Track-etch membranes enabled nano-/microtechnology: a review. **Radiation Measurements**, v. 44, n. 9-10, p. 1085-1092, Oct. 2009.

[44] LIU, M. et al. Preparation and characterization of polyethersulfone microporous membrane via thermally induced phase separation with low critical solution temperature system. **Journal of Membrane Science**, v. 437, p. 169-178, June 2013.

[45] HASSANKIADEH, N. T. et al. PVDF hollow fiber membranes prepared from green diluent via thermally induced phase separation: effect of PVDF molecular weight. **Journal of Membrane Science**, v. 471, p. 237-246, Dec. 2014.

[46] FROLLINI, E.; CARVALHO, G. de. Lignina em espumas fenólicas. **Polímeros Ciência e Tecnologia**, v. 9, n. 1, p. 66-75, 1999.

[47] MILLER, D.; CHATCHAISUCHA, P.; KUMAR, V. Microcellular and nanocellular solid-state polyetherimide (PEI) foams using sub-critical carbon dioxide I. Processing and structure. **Polymer**, v. 50, n. 23, p. 5576-5584, Nov. 2009.

[48] MARTINI, J. E. **The production and analysis of microcellular foam.** 1981. 153 f. Dissertation (Master) - Department of Mechanical Engineering, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, 1981.

[49] MASSACHUSETTS INSTITUTE OF TECHNOLOGY. Jane Ellen Martini-Vvedensky; Nam P. Suh; Francis A. Waldman. **Microcellular closed cell foams and their method of manufacture.** US n. 4473665A, 30 July 1982, 25 set. 1984.

[50] KUMAR, V.; WELLER, J. E. A process to produce microcellular PVC. **International Polymer Processing**, v. 8, n. 1, p. 73-80, Mar. 1993.

[51] GOEL, S. K; BECKMAN, E. J. Generation of microcellular polymers using supercritical CO<sub>2</sub>. **Cellular Polymers**, v. 4, n. 12, p. 251-274, 1993.

[52] GONG, P.; TANIGUCHI, T.; OHSHIMA, M. Nanoporous structure of the cell walls of polycarbonate foams. **J. Mater. Sci.**, v. 49, n. 6, p. 2605-2617, Dec. 2013.

[53] PANTOULA, M.; PANAYIOTOU, C. Sorption and swelling in glassy polymer/carbon dioxide systems. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 37, n. 2, p. 254-262, Apr. 2006.

[54] PANTOULA, M. et al. Sorption and swelling in glassy polymer/carbon dioxide systems. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 39, n. 3, p. 426-434, Jan. 2007.

[55] BAO, D. et al. Preparation of nanocellular foams from polycarbonate/poly(lactic acid) blend by using supercritical carbon dioxide. **Journal of Polymer Research**, v. 20, n. 11, p. 1-10, Oct. 2013.

[56] KUMAR, V.; SUH, N. P. A process for making microcellular thermoplastic parts. **Polymer Engineering & Science**, v. 30, n. 20, p. 1323-1329, Oct. 1990.

[57] KUMAR, Vipin; WELLER, John E.. A model for the unfoamed skin on microcellular foams. **Polymer Engineering & Science**, v. 34, n. 3, p. 169-173, Feb. 1994.

[58] GOEL, S. K.; BECKMAN, E. J. Generation of microcellular polymeric foams using supercritical carbon dioxide. II: cell growth and skin formation. **Polymer Engineering & Science**, v. 34, n. 14, p. 1148-1156, July 1994.

[59] MILLER, D.; KUMAR, V. Microcellular extrusion of PLA utilizing solid-state nucleation in the gas-saturated pellet extrusion process. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 127, n. 3, p. 1967-1973, May 2012.

[60] KRAUSE, B. et al. Microcellular foaming of amorphous high-Tg polymers using carbon dioxide. **Macromolecules**, v. 34, n. 4, p. 874-884, Feb. 2001.

[61] XU, Z.-M. et al. Foaming of polypropylene with supercritical carbon dioxide. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 41, n. 2, p. 299-310, June 2007.

[62] ECKERT, C. A.; KNUTSON, B. L.; DEBENEDETTI, P. G. Supercritical fluids as solvents for chemical and materials processing. **Nature**, v. 383, n. 6598, p. 313-318, Sept. 1996.

[63] ENERGY INSTITUTE. **Good plant design and operation for onshore carbon capture installations and onshore pipelines. 1st ed.** London: Energy Institute, 2010. Disponível em: <<http://www.globalccsinstitute.com/sites/www.globalccsinstitute.com/files/publications/7276/good-plant-design-and-operation-onshore-carbon-capture-installations-and-onshore-pipelines.pdf>>. Acesso em: 12 Mar. 2016.

[64] COOPER, A. I. Polymer synthesis and processing using supercritical carbon dioxide. **Journal of Materials Chemistry**, v. 10, n. 2, p. 207-234, 2000.

[65] LEUNG, S. N. S. **Mechanisms of cell nucleation, growth, and coarsening in plastic foaming: theory, simulation, and experiment**. 2009. 214 f. Thesis (Doctoral) - Department of Mechanical & Industrial Engineering, University of Toronto, Toronto, 2009.

[66] BLANDER, M. Bubble nucleation in liquids. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 10, n. 1, p. 1-32, Jan. 1979.

[67] COLTON, J. S.; SUH, N. P. Nucleation of microcellular foam: theory and practice. **Polymer Engineering & Science**, v. 27, n. 7, p. 500-503, Apr. 1987.

[68] BONA VOGLIA, B. et al. Sorption and swelling of semicrystalline polymers in supercritical CO<sub>2</sub>. **J. Polym. Sci. B. Polym. Phys.**, v. 44, n. 11, p. 1531-1546, 2006.

[69] CHANG, S.-H.; PARK, S.-C.; SHIM, J.-J. Phase equilibria of supercritical fluid-polymer systems. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 13, n. 1-3, p. 113-119, June 1998.

[70] WISSINGER, R. G.; PAULAITIS, M. E. Swelling and sorption in polymer-CO<sub>2</sub> mixtures at elevated pressures. **J. Polym. Sci. B. Polym. Phys.**, v. 25, n. 12, p. 2497-2510, Dec. 1987.

[71] KOROS, W. J.; CHAN, A.H.; PAUL, D.R. Sorption and transport of various gases in polycarbonate. **Journal of Membrane Science**, v. 2, p. 165-190, Jan. 1977.

[72] ATKINS, P.; JONES, L. **Princípios de química: questionando a vida moderna e o meio ambiente**. 3. ed. Porto Alegre: Bookman, 2006. 965 p.

[73] KAZARIAN, S. G. et al. Specific intermolecular interaction of carbon dioxide with polymers. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 118, n. 7, p. 1729-1736, Jan. 1996.

[74] SHIEH, Y.-T.; LIU, K.-H. Solubility of CO<sub>2</sub> in glassy PMMA and PS over a wide pressure range: The effect of carbonyl groups. **Journal of Polymer Research**, v. 9, n. 2, p. 107-113, 2002.

[75] RUIZ, J. A. R. et al. Micro and nano cellular amorphous polymers (PMMA, PS) in supercritical CO<sub>2</sub> assisted by nanostructured CO<sub>2</sub>-philic block copolymers – one step foaming process. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 58, n. 1, p. 168-176, Aug. 2011.

[76] LEUNG, S. N. et al. Mechanism of extensional stress-induced cell formation in polymeric foaming processes with the presence of nucleating agents. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 63, p. 187-198, Mar. 2012.

[77] COSTEUX, S.; ZHU, L. Low density thermoplastic nanofoams nucleated by nanoparticles. **Polymer**, v. 54, n. 11, p. 2785-2795, May 2013.

[78] GOREN, K. et al. Supercritical carbon dioxide assisted dispersion and distribution of silica nanoparticles in polymers. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 67, p. 108-113, July 2012.

[79] FU, J. Effect of nanoclay on the mechanical properties of PMMA/Clay nanocomposite foams. **Journal of Cellular Plastics**, v. 42, n. 4, p. 325-342, July 2006.

[80] ITO, Y.; YAMASHITA, M.; OKAMOTO, M. Foam processing and cellular structure of polycarbonate-based nanocomposites. **Macromolecular Materials and Engineering**, v. 291, n. 7, p. 773-783, July 2006.

[81] CHEN, L. et al. Polymer nanocomposite foams. **J. Mater. Chem. A.**, v. 1, n. 12, p. 3837-3850, 2013.

[82] YANG, J. et al. Preparation, characterization, and supercritical carbon dioxide foaming of polystyrene/graphene oxide composites. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 56, n. 2, p. 201-207, Mar. 2011.

[83] SIRIPURAPU, S. et al. Generation of microcellular foams of PVDF and its blends using supercritical carbon dioxide in a continuous process. **Polymer**, v. 43, n. 20, p. 5511-5520, Sept. 2002.

[84] SPITAEI, P.; MACOSKO, C. W.; MCCLURG, R. B. Block copolymer micelles for nucleation of microcellular thermoplastic foams. **Macromolecules**, v. 37, n. 18, p. 6874-6882, Sept. 2004.

[85] TANG, Q. et al. Sorption and diffusion of sub/supercritical carbon dioxide in poly(methyl methacrylate). **Journal of Macromolecular Science, Part B**, v. 46, n. 2, p. 275-284, 2007.

[86] VIETH, W. R. **Diffusion in and through polymers: principles and applications**. Munich: Hanser, 1991. 322 p.

[87] MUTH, O.; HIRTH, Th.; VOGEL, H. Investigation of sorption and diffusion of supercritical carbon dioxide into poly(vinyl chloride). **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 19, n. 3, p. 299-306, Apr. 2001.

[88] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM F316 – 03**: standard test methods for pore size characteristics of membrane filters by bubble point and mean flow pore test. West Conshohocken: ASTM, 2011. 7 p.

[89] BUTZBACH, G. D.; WENDORFF, J. H. Polycarbonate-poly(methyl methacrylate) blends: the role of molecular interactions on miscibility and antiplasticization. **Polymer**, v. 32, n. 7, p. 1155-1159, Jan. 1991.

[90] WESCHENFELDER, S. E.; BORGES, C. P.; CAMPOS, J. C. Avaliação de membranas para o tratamento de água proveniente do processo de extração de petróleo. **Rev. Ambient. Água**, v. 10, n. 2, p. 376-385, June 2015.

## APÊNDICE A

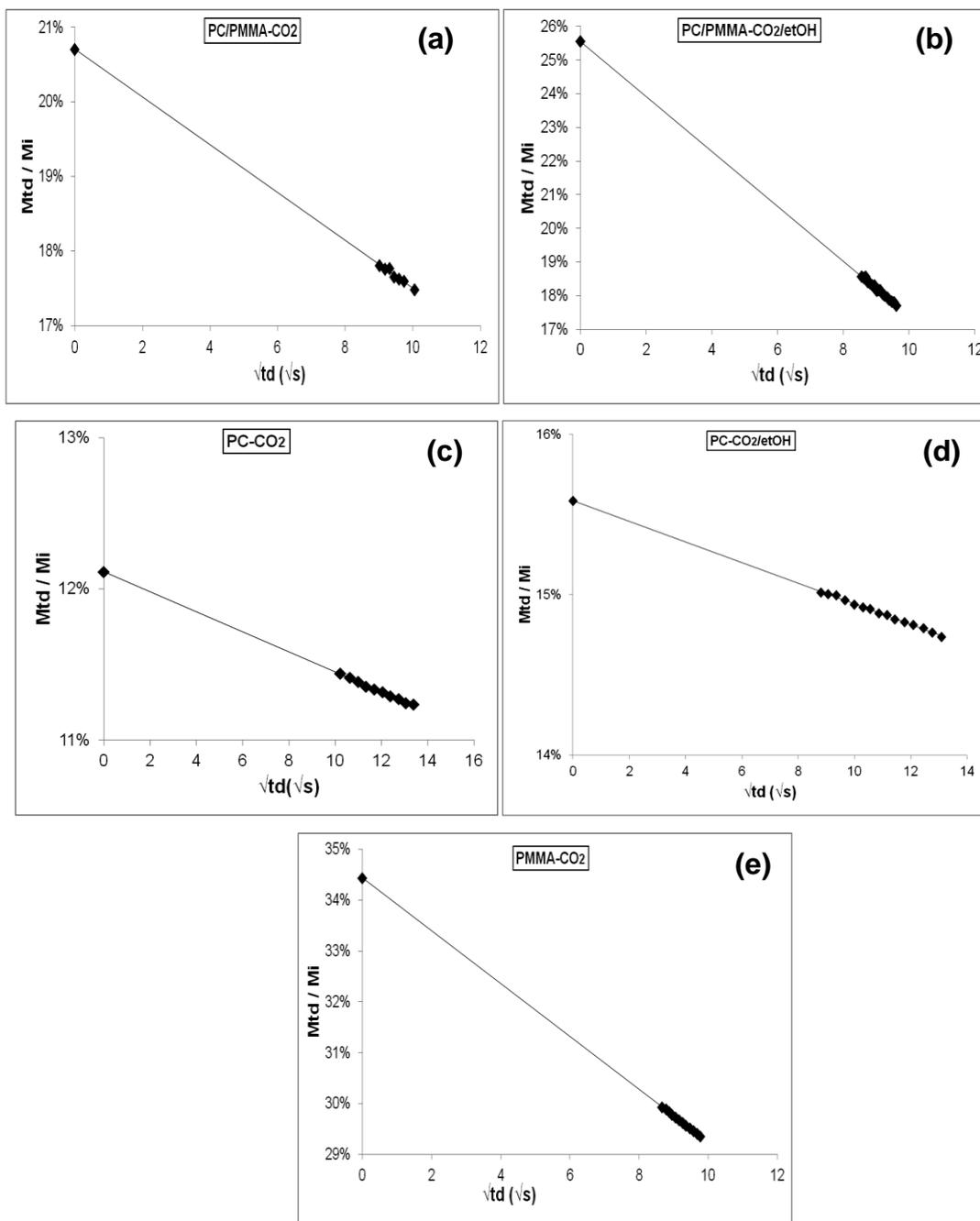
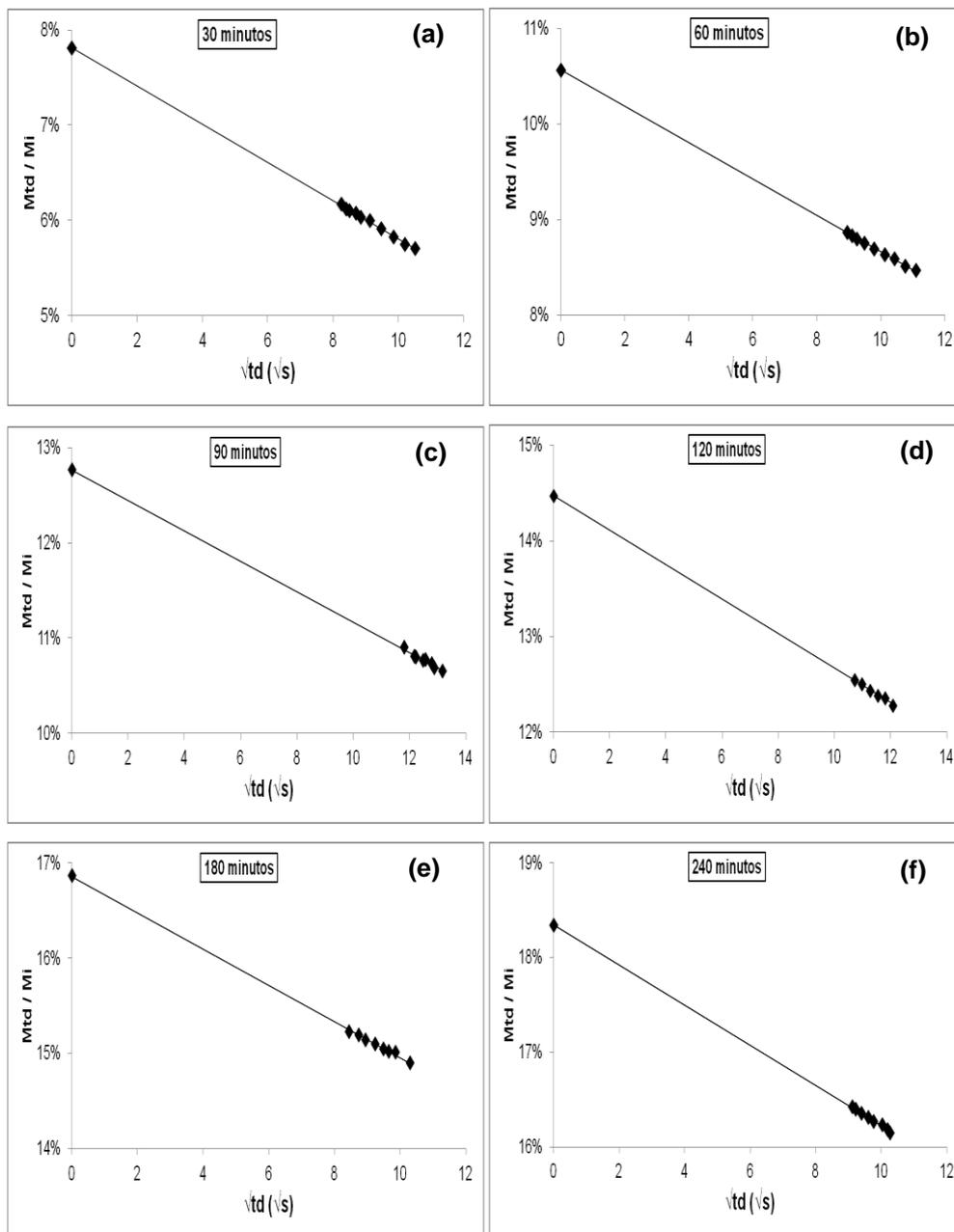


Figura A.1 Gráficos da massa instantânea normalizados pela massa inicial ( $M_{td}/M_i$ ) em função da raiz quadrada do tempo de dessorção ( $\sqrt{t_d}$ ) para: (a) blenda PC/PMMA 60/40 com CO<sub>2</sub>; (b) blenda PC/PMMA 60/40 com a mistura CO<sub>2</sub>/etOH, 10% em mol de etanol; (c) PC com CO<sub>2</sub>; (d) PC com a mistura CO<sub>2</sub>/etOH, 10% em mol de etanol e (e) PMMA com CO<sub>2</sub>.



## APÊNDICE B



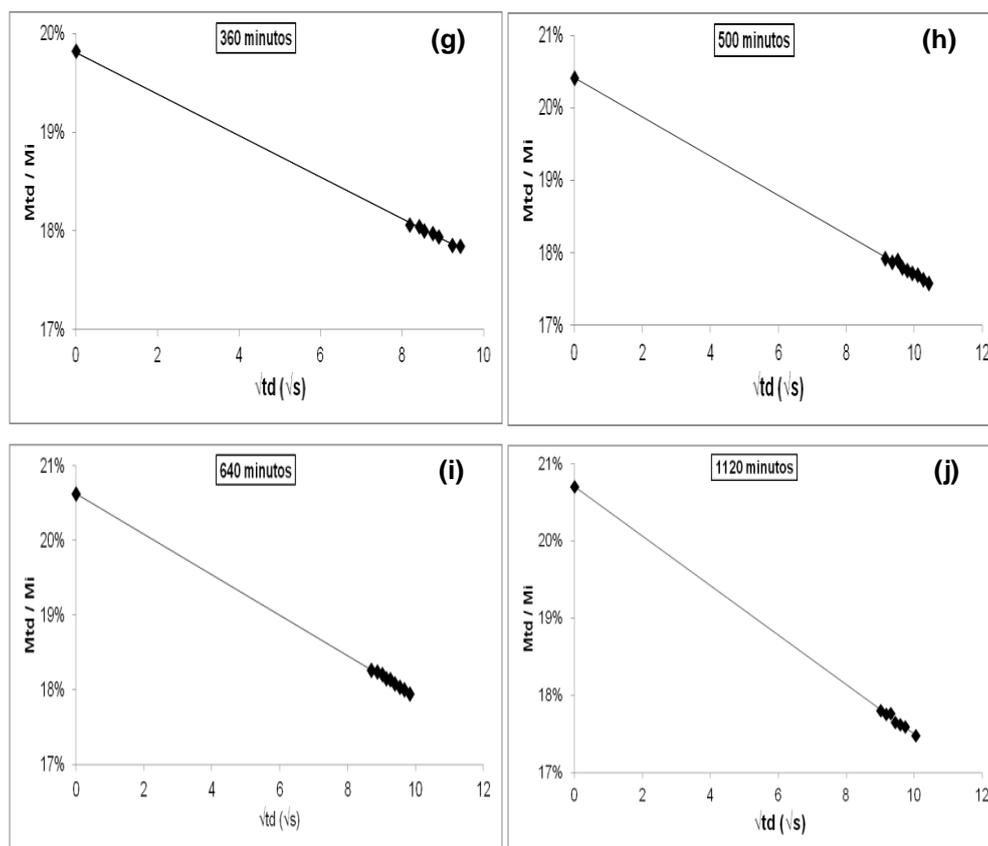


Figura B.1 Gráficos de massa instantânea normalizados pela massa inicial ( $M_{td}/M_i$ ) em função da raiz quadrada do tempo ( $\sqrt{t_d}$ ) para diversos tempos de sorção de  $\text{CO}_2$ : (a) 30 minutos; (b) 60 minutos; (c) 90 minutos; (d) 120 minutos; (e) 180 minutos; (f) 240 minutos; (g) 360 minutos; (h) 500 minutos; (i) 640 minutos e (j) 1120 minutos.

**APÊNDICE C**

Tabela C.1 Espessuras médias pré e pós espumação das amostras da blenda PC/PMMA 60/40 no formato de filmes planos espumadas a 40°C e com 10% de etanol como solvente submetidas ao ensaio de permeação de gás nitrogênio.

<b>Amostra</b>	<b>Espessura média antes da espumação</b>	<b>Espessura média após a espumação</b>	<b>Razão entre espessuras pós e pré espumação</b>
1	99,9	229,8	2,3
2	108,2	238,2	2,2
3	107,2	233,1	2,2
4	110,2	276,0	2,5
5	122,6	350,2	2,9
<b>Valor Médio</b>	<b>109,6</b>	<b>265,5</b>	<b>2,4</b>
<b>Desvio Padrão</b>	<b>8,2</b>	<b>50,9</b>	<b>0,3</b>

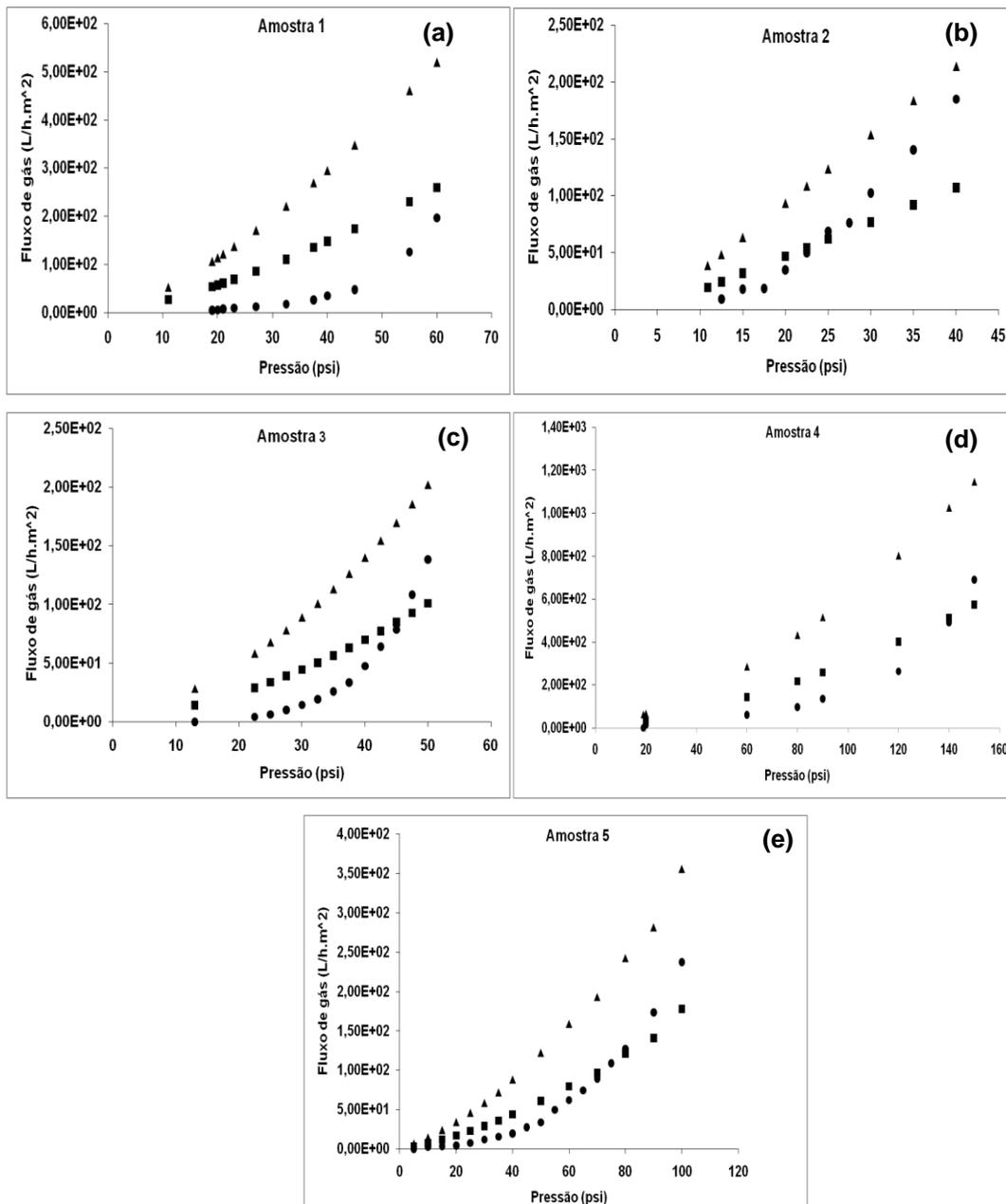


Figura C.1 Gráficos de fluxo de gás em função da pressão das amostras da blenda PC/PMMA 60/40 no formato de filmes planos, espumadas com a mistura CO<sub>2</sub>/etOH. (●) fluxo úmido; (▲) fluxo seco e (■) metade do fluxo seco. (a) amostra 1; (b) amostra 2; (c) amostra 3; (d) amostra 4 e (e) amostra 5.

Tabela C.2 Bubble point, máximo tamanho de poro e tamanho médio de poro das amostras da blenda PC/PMMA 60/40 espumadas a 40°C e com 10% de etanol como cossolvente submetidas ao ensaio de permeação de gás nitrogênio.

<b>Amostra</b>	<b>Bubble point (psi)</b>	<b>Máximo tamanho de poro (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b>Tamanho médio de poro (<math>\mu\text{m}</math>)</b>
1	11,0	2,7	0,5
2	10,9	2,8	1,3
3	13,9	2,2	0,7
4	19,0	1,6	0,2
5	5,0	6,0	0,4
<b>Valor médio</b>	<b>12,0</b>	<b>3,0</b>	<b>0,6</b>
<b>Desvio padrão</b>	<b>5,1</b>	<b>1,7</b>	<b>0,4</b>



## APÊNDICE D

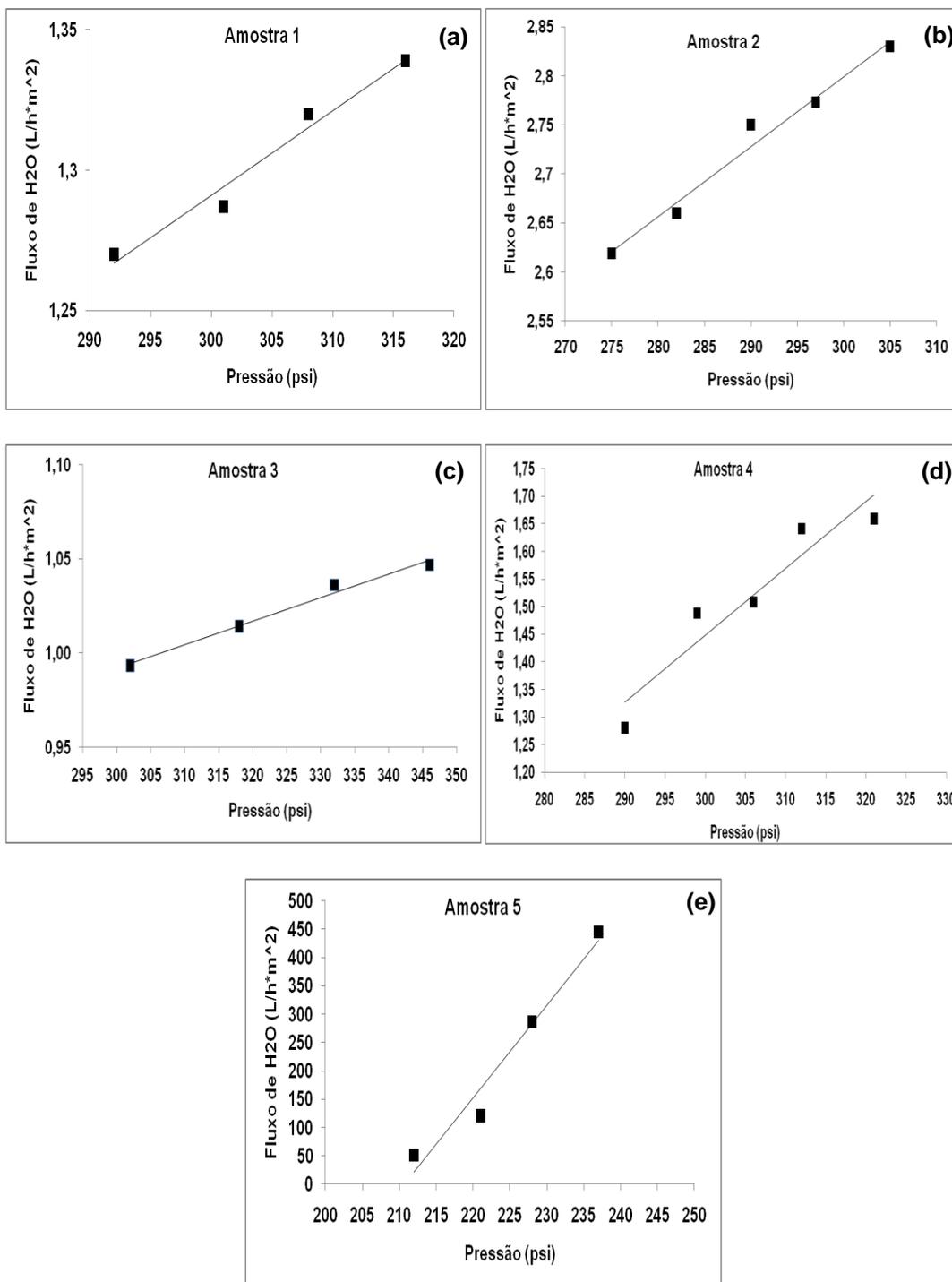


Figura D.1 Gráficos de fluxo de água em função da pressão das amostras da blenda PC/PMMA 60/40 no formato de filmes planos, espumadas com a mistura CO<sub>2</sub>/etOH. (a) amostra 1; (b) amostra 2; (c) amostra 3; (d) amostra 4 e (e) amostra 5.

Tabela D.1 Valores de permeação de água das amostras testadas sob pressão de 305 psi

<b>Amostra</b>	<b>Permeação de água a 305 psi (L/h m<sup>2</sup>)</b>
1	1,30
2	2,83
3	1,00
4	1,50
<b>Valor médio</b>	<b>1,66</b>
<b>Desvio Padrão</b>	<b>0,81</b>

\*A Amostra 5 não foi utilizada para o cálculo da permeação média de água, uma vez que foi constatada uma falha (furo) nesta amostra, o que tornou sua permeação excessivamente superior aos valores apresentados pelas demais amostras.