

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**Membranas de Poliamida 11 por Inversão de Fase: um
estudo de miscibilidade, morfologia e estrutura**

**Phase Inversion Polyamide 11 Membranes: a study of miscibility,
morphology and structure**

Rayanne Penha Wandenkolken Lima

Dissertação de Mestrado em Química

Vitória

2020

Rayanne Penha Wandenkolken Lima

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química do Centro de Ciências Exatas da Universidade Federal do Espírito Santo como requisito parcial para obtenção do Título de Mestre em Química

Área de Concentração: Química

Linha de Pesquisa: Físico-Química de Soluções e Polímeros.

Orientador: Prof. Dr. Eloi A. Silva Filho

Vitória

2020

Dados Internacionais de Catalogação-na-publicação (CIP)
(Biblioteca Central da Universidade Federal do Espírito Santo, ES, Brasil)

Lima, Rayanne Penha Wandenkolken, 1994-
L732m Membranas de poliamida 11 por inversão de fase: um estudo de
miscibilidade, morfologia e estrutura / Rayanne Penha Wandenkolken Lima. -
2020.

Lim100 f. : il.

Orientador: Eloi Alves Da Silva Filho.

Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Espírito
Santo, Centro de Ciências Exatas.

1. Membranas (Tecnologia). 2. Polímeros. 3. Análise Térmica. 4. Físico-
Química. 5. Materiais Porosos. I. Da Silva Filho, Eloi Alves. II. Universidade
Federal do Espírito Santo. Centro de Ciências Exatas. III. Título.

CDU: 54

Membranas de Poliamida 11 por Inversão de Fase: um estudo de miscibilidade, morfologia e estrutura

Rayanne Penha Wandenkolken Lima

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Espírito Santo como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Química.

Aprovada em 18 de fevereiro de 2020 por:

Prof. Dr. Eloi Alves da Silva Filho
Universidade Federal do Espírito Santo
Orientador

Prof. Dr. Luiz Carlos Pimentel Almeida
Instituto Federal do Espírito Santo

Prof. Dr. Cleocir José Dalmaschio
Universidade Federal do Espírito Santo

Universidade Federal do Espírito Santo
Vitória, fevereiro de 2020



UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO

PROTOCOLO DE ASSINATURA



O documento acima foi assinado digitalmente com senha eletrônica através do Protocolo Web, conforme Portaria UFES nº 1.269 de 30/08/2018, por
ELOI ALVES DA SILVA FILHO - SIAPE 297897
Departamento de Química - DQ/CCE
Em 17/09/2020 às 11:32

Para verificar as assinaturas e visualizar o documento original acesse o link:
<https://api.lepisma.ufes.br/arquivos-assinados/65696?tipoArquivo=O>



UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO

PROTOCOLO DE ASSINATURA



O documento acima foi assinado digitalmente com senha eletrônica através do Protocolo Web, conforme Portaria UFES nº 1.269 de 30/08/2018, por
CLEOCIR JOSE DALMASCHIO - SIAPE 2092771
Departamento de Química - DQ/CCE
Em 17/09/2020 às 19:21

Para verificar as assinaturas e visualizar o documento original acesse o link:
<https://api.lepisma.ufes.br/arquivos-assinados/66287?tipoArquivo=O>

Este trabalho é dedicado a Eulália Anna Rúdio Wandenkolken, *In Memoriam*, que me encaminhou nos primeiros passos na matemática e instigou minha curiosidade sobre os processos químicos do nosso dia a dia.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por ter me guiado, ouvido e fortalecido fisicamente e mentalmente durante o caminho.

Aos meus pais, Angela e José (os quais tenho um imenso amor), pelo sacrifício, apoio, inspiração, força e amor recebidos durante toda a minha vida; e a toda a minha família.

Ao Prof. Dr. Eloi Alves da Silva Filho, por toda a orientação acadêmica, pela oportunidade de pesquisa; pela paciência, ética, e amizade demonstradas nesses anos de orientação.

Aos muitos e queridos amigos: Camila, Mayara, Pedro, Jefferson, Matheus, Érica, Luiz e vários outros que direta ou indiretamente contribuíram com apoio e suporte durante o caminhar do mestrado.

Aos integrantes do laboratório de polímeros e físico-química pelas conversas, ajuda com o trabalho, conselhos e apoio.

Aos Professores Cleocir e Luiz por aceitarem participar da banca avaliadora deste trabalho e contribuírem com o desenvolvimento do projeto. Aos Professores Geovane e Marta pelo aceite da participação da banca de qualificação. Ao Thieres e professor Álvaro pelo aceite de participar como membros suplentes.

As queridas amigas criadas com os funcionários do Núcleo de Competências em Química do Petróleo. Principalmente ao Emanuel, Guto e Paulo pela ajuda com as análises. E ao Flávio e membros da LUCCAR que me atenderam gentilmente durante as análises.

A todos os professores que proporcionaram seus conhecimentos e tempo para a minha formação acadêmica e humana.

Ao PPGQUI da UFES pelo apoio e manutenção. A CAPES pelo apoio financeiro ao longo do projeto.

E a todos que colaboraram indiretamente com a realização deste trabalho.

“Porque tudo é Dele, por Ele e para Ele. A Ele a glória pelos séculos! Amém”.

Bíblia de Jerusalém, Ro 11, 36

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Pesquisa na base de dados Scopus para o termo “Polymeric membrane” para o intervalo de 1950 a 2019. Análise de documentos publicados por ano (A) e por país (B).....	28
Figura 2: Classificação das membranas quanto a natureza e estrutura ^{10,13} . Adaptado.....	30
Figura 3: Estrutura das poliamidas alifáticas mais comuns. ³⁰	32
Figura 4: Esquema da estrutura 3-D molecular da forma α e γ cristalina da poliamida 11, destacando-se as ligações de hidrogênio. Onde esferas vermelhas representam os átomos de oxigênio, azuis os nitrogênios, cinza-escuros os carbonos e cinza-claros os hidrogênios. Adaptado ¹	33
Figura 5: Morfologia das membranas obtidas por Mazinani et al. pelos solventes: (a) NMP, (b) DMAc (c) DMF e (d) DMSO. ⁴⁶	37
Figura 6: Esquema de a) difusão entre o solvente (J_S) no filme líquido polímero-solvente e do não-solvente (J_{NS}) durante o banho de coagulação, b) rearranjo da cadeia polimérica e c) sequente formação da membrana. (Acervo pessoal)	39
Figura 7: Diagrama ternário descrevendo a formação da membrana por inversão de fase em não solvente. ¹⁰ Adaptado	40
Figura 8: Diagrama ternário do sistema PA6/Água/AF para as soluções em estudo e as estruturas moleculares dos compostos. ²⁸ Adaptado.....	42
Figura 9: Imagens MEV de membranas de fibra oca (A) antes e (B) após adição de Polivinilpirrodona. ⁵⁴	44
Figura 10: Análise térmica dos grânulos de PA6 e das membranas de PA6 trabalhadas por Aulova et al. ²⁸	46
Figura 11: Espectro FTIR-ATR da camada de PA com diferentes concentrações de polisobutileno. ⁵⁸	48

Figura 12: Esquema demonstrativo da preparação de membranas poliméricas por inversão de fases com indução de não-solvente. (Acervo pessoal).....	53
Figura 13: Determinação experimental da curva do ponto de turbidez representada no diagrama ternário PA11/AF/H ₂ O.....	60
Figura 14: Microscopia MEV da (A) superfície superior com escala de 10 µm e seção transversal com escala de (B) 100 µm e (C) 10 µm do PA11 _{filme}	62
Figura 15: Microscopia MEV das membranas MPA ₁₅ , MPA ₂₀ e MPA ₂₅ da superfície superior (escala de 1µm) e seção transversal (escala de 100 µm).	64
Figura 16: Microscopia MEV das membranas MPA ₁₅ , MPA ₂₀ e MPA ₂₅ da superfície da seção transversal (escala de 10 µm).....	65
Figura 17: Histograma da dimensão dos poros da membrana MPA ₁₅ obtido pelo software ImageJ®.	66
Figura 18: Histograma da dimensão dos poros da membrana MPA ₂₀ obtido pelo software ImageJ®.	67
Figura 19: Histograma da dimensão dos poros da membrana MPA ₂₅ obtido pelo software ImageJ®.	67
Figura 20: Difratoograma das membranas MPA ₁₅ , MPA ₂₀ e MPA ₂₅ e do PA11 _{Filme}	68
Figura 21: Curvas de análise DSC para a temperatura de fusão (T _m) para o filme de PA11 e membranas MPA ₁₅ , MPA ₂₀ e MPA ₂₅ . Enfatizando o pico adicional obtido nas curvas das membranas.	70
Figura 22: Espectrograma da análise FTIR do PA11 _{filme} e das membranas MPA ₁₅ , MPA ₂₀ e MPA ₂₅	71
Figura 23: Ampliação do espectrograma da análise FTIR do PA11 _{filme} e das membranas MPA ₁₅ , MPA ₂₀ e MPA ₂₅	72
Figura 24: Molécula do dímero da poliamida 11 em uma estrutura 3D obtida pelo software Avogadro. Onde esferas vermelhas representam os átomos de oxigênio, azuis os nitrogênios, cinza-escuros os carbonos e cinza-claros os hidrogênios.	74

Figura 25: Curvas de tensão-deformação do PA11 _{filme} e das membranas de MPA ₁₅ , MPA ₂₀ e MPA ₂₅ para isoterma de 30°C.	75
Figura 26: Curvas de tensão-deformação do PA11 _{filme} e das membranas de MPA ₁₅ , MPA ₂₀ e MPA ₂₅ para isoterma de 60 °C.	77
Figura 27: Valores do Módulo de Young para a isoterma de 30°C das membranas com e sem reforço das fibras de celulose.	78
Figura 28: Valores do Módulo de Young para a isoterma de 60°C das membranas com e sem reforço das fibras de celulose.	78
Figura 29: Microscopia MEV das membranas com reforço de celulose C ₁ PA ₂₀ , C ₂ PA ₂₀ e C ₄ PA ₂₀ na escala de 10 µm.	80
Figura 30: Microscopia MEV das membranas com reforço de celulose C ₂ PA ₁₅ e C ₄ PA ₁₅ na escala de 50 µm.	81

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Formulação das membranas Poliamida/celulose.....	54
Tabela 2: Estudo da solubilidade de PA 11 em diferentes solventes, com variação de temperatura, tempo de aquecimento e uso de ultrassom.	58
Tabela 3: Relação das massas de PA11, AF e H ₂ O trabalhadas experimentalmente para a construção do diagrama ternário.....	60
Tabela 4: Resultado da análise DSC para PA11 _{filme} e membranas.....	70
Tabela 5: Predição das bandas de vibração do dímero de poliamida 11 pelo resultado teórico e experimental.	73

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

% (m/m) - Porcentagem massa-massa

% (m/v) - Porcentagem massa-volume

AF - Ácido Fórmico

C₁PA₁₅ - Membrana de poliamida 11 a 15% (m/m) com adição de 1% (m/m) de fibras de celulose

C₁PA₂₀ - Membrana de poliamida 11 a 20% (m/m) com adição de 1% (m/m) de fibras de celulose

C₁PA₂₅ - Membrana de poliamida 11 a 25% (m/m) com adição de 1% (m/m) de fibras de celulose

C₂PA₁₅ - Membrana de poliamida 11 a 15% (m/m) com adição de 2% (m/m) de fibras de celulose

C₂PA₂₀ - Membrana de poliamida 11 a 20% (m/m) com adição de 2% (m/m) de fibras de celulose

C₂PA₂₅ - Membrana de poliamida 11 a 25% (m/m) com adição de 2% (m/m) de fibras de celulose

C₄PA₁₅ - Membrana de poliamida 11 a 15% (m/m) com adição de 4% (m/m) de fibras de celulose

C₄PA₂₀ - Membrana de poliamida 11 a 20% (m/m) com adição de 4% (m/m) de fibras de celulose

C₄PA₂₅ - Membrana de poliamida 11 a 25% (m/m) com adição de 4% (m/m) de fibras de celulose

CEDAE - Companhia Estadual de Águas e Esgoto

DCM - Diclorometano

DMA - Análise Dinâmico Mecânica

DMAc - Dimetilacetamida

DMF - Dimetilformamida

DMSO - Dimetilsulfóxido

DRX - Difração de Raios X

DSC - Calorimetria de Varredura Diferencial

FTIR - Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier

HNTs - Nanotubos de Hallosyte

IF - Inversão de Fase

LUCCAR - Laboratório de Ultraestrutura Celular Carlos Alberto Redins

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

MMT - Montmorilonita

MPA₁₅ - Membrana de poliamida 11 a 15% (m/m)

MPA₂₀ - Membrana de poliamida 11 a 20% (m/m)

MPA₂₅ - Membrana de poliamida 11 a 25% (m/m)

NCQP - Núcleo de Competências em Química do Petróleo

NMP - N-metil-2-pirrolidona

ONU - Organização das Nações Unidas

o-POP - Polímero Orgânico Poroso

PA11 - Poliamida 11

PA11_{filme} - Filme de Poliamida 11

PA12 - Poliamida 12

PA6 - Poliamida 6

PA66 - Poliamida 6,6

PSM - Processo de Separação por Membrana

T - Temperatura

T_c - Temperatura de cristalização do polímero

T_m - Temperatura de fusão do polímero

UFES - Universidade Federal do Espírito Santo

X_{cr} - Grau de Cristalinidade

$\Delta H_{100\%}$ - Entalpia de fusão do material 100% cristalino

ΔH_{fa} - Entalpia de fusão da amostra

LISTA DE SÍMBOLOS

α - Alfa
H - Altura
Å - Angstrom
 $\approx$ - Aproximadamente
bar - Bar (Unidade de Pressão)
cm - Centímetros
 Δ - Delta
 δ - Delta minúsculo
 ∂ - Derrold
US\$ - Dólar Americano
E' – Módulo Elástico
E'' – Módulo de perda
 γ - Gama
g - Grama (Unidade de Massa)
° - Graus (Unidade de ângulo)
°C - Graus Célsius (Unidade de Temperatura)
Hz - Hetz
KV - KiloVolts
 λ - Lambda
L - Litro
> - Maior
m - Massa
Mpa - Mega Pascoal
m² - Metros quadrado (Unidade de Volume)
 μ - Mí
 μm - Micrômetros
mA - MiliAmpere
mm - Milímetros (Unidade de medida)
mL - Mililitro (Unidade de volume)
N - Newton
 η - Ni

Pa - Pascal (Unidade de Pressão)

φ - Phi

% - Porcentagem

Seg - Segundo (Unidade de tempo)

Σ - Somatório

T - Temperatura

t - Tempo

θ - Teta

ΔG - Variação da energia de Gibbs

ΔS - Variação da Entropia

ΔH - Variação de Entalpia

V - Volume

v_m - Volume molar

LISTA DE ANEXOS

Figura A1: Imagem da estrutura porosa do software ImageJ® obtida pelo tratamento das imagens MEV da membrana MPA ₁₅ na escala de 10 µm.....	96
Figura A2: Imagem da estrutura porosa do software ImageJ® obtida pelo tratamento das imagens MEV da membrana MPA ₂₀ na escala de 10 µm.....	96
Figura A3: Imagem da estrutura porosa do software ImageJ® obtida pelo tratamento das imagens MEV da membrana MPA ₁₅ na escala de 10 µm.....	97
Figura A 4: Difratoograma de raios-X do porta amostra de Al ₂ O ₃	97
Figura A 5: Curva de tensão-deformação das membranas C ₁ PA _x para a isoterma de 30 °C.	100
Figura A 6: Curva de tensão-deformação das membranas C ₁ PA _x para a isoterma de 60 °C.	100
Figura A 7: Curva de tensão-deformação das membranas C ₂ PA _x para a isoterma de 30 °C.	101
Figura A 8: Curva de tensão-deformação das membranas C ₂ PA _x para a isoterma de 60 °C.	101
Figura A 9: Curva de tensão-deformação das membranas C ₄ PA _x para a isoterma de 30 °C.	102
Figura A 10: Curva de tensão-deformação das membranas C ₄ PA _x para a isoterma de 60 °C.	102
Tabela A 1: Valores calculados para o sistema ternário pelos dados experimentais obtidos da análise do ponto de turvação.....	95
Tabela A 2: Valores do modulo de Young's [Pa] (inclinação na origem da curva) da PA11 _{filme} e das membranas à 30 °C obtidos pela Regressão linear das curvas de	

tensão-deformação.	98
-------------------------	----

Tabela A 3: Valores do modulo de Young's [Pa] (inclinação na origem da curva) da PA11 _{filme} e das membranas à 60 °C obtidos pela Regressão linear das curvas de tensão-deformação.	99
---	----

RESUMO

A morfologia das membranas de poliamida 11 e do filme foi investigada por análise por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), sendo que o filme de poliamida apresentou estrutura densa e a composição da membrana polimérica de 15% (m/m) apresentou *macrovoids*. Por outro lado, as membranas poliméricas de 20 e 25% (m/m) apresentaram estruturas de poros esponjosos gerados a partir de um domínio termodinâmico da precipitação do polímero. Estas membranas possuem diâmetros de poros médios entre 0-10 μm calculados por software de imagem. A análise de difração de raios X (DRX) mostraram picos de $2\theta \sim 22^\circ$ característicos da forma cristalina γ para a membrana polimérica de 15% (m/m) e pico predominante em $2\theta \sim 21^\circ$ atribuído à forma α nas membranas de 20% e 25% (m/m). A conversão da fase γ a α ocorreu em função do aumento da concentração de polímero nas membranas e esse fenômeno foi observado por um pico exotérmico adicional nas curvas de Calorimetria de Varredura Diferencial (DSC). O grau de cristalinidade foi estipulado em 8,2%, 10,9% e 11,3% para membranas com 15%, 20% e 25% (m/m), respectivamente. A análise por Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) mostrou bandas características da poliamida 11 para o espectro da membrana. Foi correspondido no espectrograma que bandas mais intensas foram encontradas na região de 719 cm^{-1} , indicando a presença da fase γ . Além disso, o estiramento C=O (amida I) e o grupo de vibração -NH-CO- (amida II) foram observados nos resultados teóricos e experimentais. A análise de tensão-deformação das membranas mostrou uma dependência proporcional do módulo de Young com o aumento da concentração de polímeros em cada membrana. Os valores observados do módulo de Young foram 2,8, 3,2 e 3,5 MPa para 15, 20 e 25% (m/m), respectivamente. As fibras de celulose reforçaram a rigidez das membranas diminuindo a ductilidade e aumentando o módulo elástico. Observou-se a presença das fibras de celulose em todas as membranas e, em relação a estrutura dos poros, houve comportamento semelhante a matriz das membranas sem adição do reforço de celulose. Sendo evidenciado que não houve influência da fibra de celulose nos parâmetros termodinâmicos do sistema ternário PA11/AF/H₂O durante o processo de rearranjo da cadeia polimérica no banho de coagulação.

Palavras-chave: MEMBRANAS. POLIAMIDA. MORFOLOGIA. ANALISE MECÂNICA.

ABSTRACT

Polyamide 11 (PA11) membranes are prepared by phase inversion (PI) methodology using formic acid (FA) as solvent. The membranes morphology was investigated by Scanning Electronic Microscopy (SEM) analysis. The polyamide film showed a dense and homogenous structure, on the contrary the composition of 15% (w/w) polymer membrane showed macrovoids. In the other hand, de 20 and 25% (w/w) polymer membranes showed sponge like pores structures from a thermodynamic domain. These membranes have medium pores diameters between 0-10 μm calculated by image analysis. The X-Ray Diffraction (XRD) analysis show peaks at $2\theta \sim 22^\circ$ characteristic of γ crystalline form for 15% (w/w) polymer membrane and predominant peak $2\theta \sim 21^\circ$ attributed to α form in 20% and 25% (w/w) membranes. The convection of phase γ to α occurred in function of increase of polymer concentration in membranes and this phenomenon was observed by an additional exothermic peak in Differential Scanning Calorimetry (DSC) curves. The degree of crystallinity was 8.2%, 10.9% and 11,3% for membranes with 15%, 20% and 25% (w/w), respectively. FTIR analysis showed characteristic bands of polyamide 11 for the membrane spectrum. Corresponding in the spectrogram that more intense bands were founded in the 719 cm^{-1} region indicating the presence of the γ phase. Moreover, the C=O stretch (amide I) and –NH-CO- vibration group (amide II) was observed in theoretical and experimental results. The stress-strain analysis of membranes shows a proportional dependence of Young's modulus with the increase of polymer concentration in each membrane. The observed values of Young's Module are 2.8, 3.2 and 3.5 MPa for 15, 20 and 25% (w/w), respectively. Cellulose fibers reinforced the rigidity of the membranes, decreasing the ductility and the variation or elastic module. Was observed the presence of cellulose fibers in all membranes, since the polymeric matrix behaves like the matrix of membranes without adding cellulose reinforcement. Thus evidencing that there was no influenced of the cellulose fiber on the thermodynamic parameters of the ternary system PA11/AF/H₂O during the process of reorganization of the polymeric chain in the coagulation bath.

Keyword: MEMBRANE. POLYAMIDE. MORPHOLOGY. MECHANICAL ANALYSE.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	24
1.1 Membranas: Estado da arte	25
1.2 Polímeros como materiais para membranas	30
1.3 Método de preparo de membranas	34
1.4 A influência termodinâmica na estrutura da membrana	38
1.5 Técnicas de caracterização de membranas.....	43
2. OBJETIVOS	50
2.1. Objetivos Gerais	50
2.2. Objetivos Específicos	50
3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	51
3.1 Materiais e Reagentes.....	51
3.2 Análise de miscibilidade.....	51
3.3 Preparação do filme denso	52
3.4 Preparação das membranas	52
3.5 Adição de reforço celulósico às membranas de poliamida	53
3.6 Instrumentação e caracterização.....	54
3.6.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	55
3.6.2 Difração de raios X (DRX).....	55
3.6.3 Calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	55
3.6.4 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR)....	56
3.6.5 Análise dinâmico mecânica (DMA).....	56
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	57
4.1 Análise da miscibilidade do sistema ternário	57
4.2 Análise morfológica e estrutural das membranas	61

4.3 Caracterização química experimental e teórica das membranas	71
4.4 Ensaio mecânico das membranas.....	74
5. CONCLUSÃO	83
6. TRABALHOS FUTUROS	85
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	86
ANEXOS	95

1. INTRODUÇÃO

A projeção populacional para o ano de 2020 foi estimada em 7,79 bilhões de pessoas pela Divisão de População da ONU e espera-se que até o final do século 21 sejam 10,87 bilhões de habitantes no planeta.² O crescimento populacional deverá ser acompanhado do avanço da medicina, economia, cultura, consumo, extração de recursos naturais e contaminação do meio ambiente. Essa sobrecarga populacional já possui consequências atuais em recursos hídricos no Rio de Janeiro, onde o rio Guandu apresenta uma superpopulação de algas consequente do acúmulo de poluentes em seu leito, resultando numa crise de abastecimento de água pela Cedae (Companhia Estadual de Águas e Esgoto).³ O impacto do ser humano na natureza é algo inevitável, mas é sua responsabilidade minimizar tais consequências com o uso de tecnologias sustentáveis.

O processo de separação por membrana (PSM) é uma técnica avançada e eficiente que possui grande demanda e implementação industrial nos dias atuais. O PSM é direcionado a filtração de misturas sólido-líquido, líquido-líquido e gás-líquido. Por ser desenvolvido sem intermédio de mudança de fase, é uma operação energeticamente mais favorável que os processos clássicos como destilação, evaporação e criogenia. Outra vantagem é a flexibilidade do emprego de membranas nas plantas industriais e facilidade de logística em sistemas operacionais podendo ser implementado em nível local ou global.⁴ O uso de membranas é um potencial instrumento de diminuição do impacto ambiental de atividades humana, um exemplo é a utilização de membranas de ultrafiltração na produção de água de reuso industrial pelo Aquapolo de Mauá-SP. O aumento da demanda de água pelo crescimento populacional da região do ABC Paulista resultou na intensificação da competição pelos recursos hídricos locais, levando a implementação de membranas na estação de tratamento de esgoto e obtenção de até 1.000 L/seg de água tratada.⁵

A sustentabilidade industrial é um tema cada vez mais discutido e valorizado no mercado econômico, onde investidores e consumidores priorizam empresas incentivadoras de políticas sustentáveis. A economia circular é um exemplo de

ganho econômico e social de uma empresa onde um dos fatores de maior impacto dentro de uma planta industrial é o consumo de água e energia. Como já foi discutido, o uso de membranas é um potente instrumento para recapturar o efluente hídrico e diminuir os gastos energéticos e impactos ambientais. Assim o desenvolvimento de novos materiais e o aprimoramento de matrizes é importante nas áreas de estudos sobre membranas.

Nos últimos anos, ocorreu um crescimento no estudo da estrutura de membrana em diferentes áreas como ciências dos materiais, química e engenharia química. Especificamente, a constituição do material e o mecanismo de formação da membrana é um estudo importante para a área química. Para entender os aspectos permeantes da membrana, é importante estudar as propriedades intrínsecas do material como as estruturas físicas e químicas de seus componentes. As membranas podem ser compostas por vários tipos de materiais, como cerâmicos, metálicos, carbonáceos e poliméricos.⁶ Dentre estes os materiais poliméricos possuem destaque pela diversidade de usos, combinações com novas matrizes e, em alguns casos, a diminuição do impacto ambiental pela utilização de matrizes poliméricas de origem vegetal.

1.1 Membranas: Estado da arte

Uma membrana pode ser definida como uma região de descontinuidade interposta entre duas fases que atua como uma barreira seletiva com controle total ou parcial da passagem de componentes.⁷ De maneira geral, podemos classificar as membranas como porosas e densas. Quando essas membranas apresentam as características morfológicas homogêneas ao longo de sua espessura são nomeadas como isotrópicas ou, quando não apresentam essa característica, são conhecidas como anisotrópicas.⁸ Em detrimento das membranas serem classificadas como densas ou porosas, ambas podem ou não apresentar mesmas características morfológicas ao longo de sua espessura, ou seja, podem ser isotrópicas ou anisotrópicas.

As propriedades físico-químicas que possibilitam a característica filtrante de uma membrana são dependentes do tamanho do poro, pressão transmembrana,

velocidade de fluxo e agentes químicos associados a fenômenos superficiais do material empregado.⁹ Essas propriedades físico-químicas são direcionadas a filtração de misturas sólido-líquido, líquido-líquido e gás-líquido. O fluxo de material entre estas fases é conhecido como permeado e o mecanismo predominante no seu transporte é a difusão. A porosidade trata-se da relação volumétrica entre os poros de uma membrana e o próprio volume da membrana (parte superficial ou total). Esta relação é inversamente proporcional à resistência da membrana ao fluxo do solvente, e quanto maior a porosidade superficial maior será o diâmetro de seus poros.¹⁰ O emprego de filtração de membrana para fases líquidas pode ser dividido de acordo com sua porosidade em quatro categorias: Microfiltração-MF (poros de 50 a 1000 nm), Ultrafiltração-UF (poros de 1 a 100 nm), Nanofiltração-NF (poros de até 2 nm) e Osmose Reversa-OR (poros menores a 2 nm). Essa classificação é feita pelas características de tamanho do poro, permeabilidade a água, pressão de operação, concentrado, permeado e material de composição da membranas.¹¹

Na atualidade, as membranas constituem um dos processos de separação unitários mais utilizados e pesquisados dentro das tecnologias químicas aplicadas para indústria, sendo implementados na área de biotecnologia, tratamentos médicos, purificação de fármacos, concentração de proteína do leite, recuperação de corantes, purificação de águas, entre outros.^{6,12,13} Medeiros *et al.*¹⁴ investigaram em 2017 o uso de membranas híbridas de poliamida 6 com montmorilonita (MMT) e agente formador de poros (CaCl_2) para tratamento de águas residuais. As membranas híbridas obtidas foram aplicadas em sistema de separação de água e óleo, onde efetuou uma redução significativa do óleo presente no permeado, com rejeição de 68,6 a 98,2%. Recentemente foi publicado um estudo sobre o uso potencial de polímero orgânico poroso (o-POP) na forma de nanofilamentos em membranas compostas de poliamida.¹⁵ Os autores desse estudo destacam o alto desempenho dessas membranas compostas para o tratamento de água, com rejeição de 97,5% do sal bivalente Na_2SO_4 .

Já no Brasil uma importante aplicação de impacto social na diminuição dos índices mundiais de fome é o sistema integrado de produção de alimentos desenvolvido pela Embrapa (Brasília, DF). Nele um biofiltro de poliamida é empregado em um dispositivo de filtragem e recirculação de água em um tanque de piscicultura.¹⁶ O sistema reutiliza água do tanque na irrigação, adubagem de plantas

e alimentação de animais diminuindo o custo de produção e favorecendo o desenvolvimento da agricultura familiar em grupos de risco de pobreza e fome em zonas periféricas do Brasil e África.¹⁷

Uma projeção realizada por BioPotifólio (apud Galiano¹⁸) aponta que “o mercado econômico de membrana irá movimentar até o fim de 2020 US\$ 32,14 bilhões, sendo os maiores mercados produtores o continente Asiático e a América do Norte”. Segundo o mesmo estudo, os países do Oriente Médio, da África e América Latina serão os com maior aplicação de membranas para o tratamento de água e esgoto, nas indústrias de alimentos e bebidas, em processamento químico e na área farmacêutica e médica. O crescente desenvolvimento farmacêutico e industrial na América do Norte e na Ásia Pacífica estão atualmente impulsionando a acessão deste mercado, bem como o fomento da tecnologia de membrana como apoio à química verde.¹⁸

A ciência e tecnologia de membranas de natureza polimérica vêm sendo desenvolvida desde a década de 50, mas entre os anos de 1993 e 2000 ocorreu um crescimento significativo do mercado mundial de processos de separação por membranas. Sendo que no ano 2000 esse mercado movimentou US\$ 4,4 bilhões/ano, o dobro do valor financeiro arrecado nos anos anteriores.¹⁹ Isso foi devido ao crescimento do interesse do uso de membranas sintéticas no tratamento de hemodiálise, onde no início dos anos 70 foram implementadas membranas planas de poliacrilonitrila em sistemas de circuito fechado de dialisato.²⁰ A agregação do valor financeiro às membranas impulsionou o setor de pesquisa nesta área, principalmente no ano 2006, e nunca houve tanta demanda e aplicação em usos industriais como atualmente²¹. Pesquisando o termo “*Polymeric Membrane*” na plataforma de banco de dados *Scopus* (www.scopus.com, acesso em 8 de janeiro de 2020) encontram-se 26.432 publicações desde o ano de 1950, sendo que 10.743 desses trabalhos foram publicados nos últimos 10 anos, como demonstrado na Figura 1.

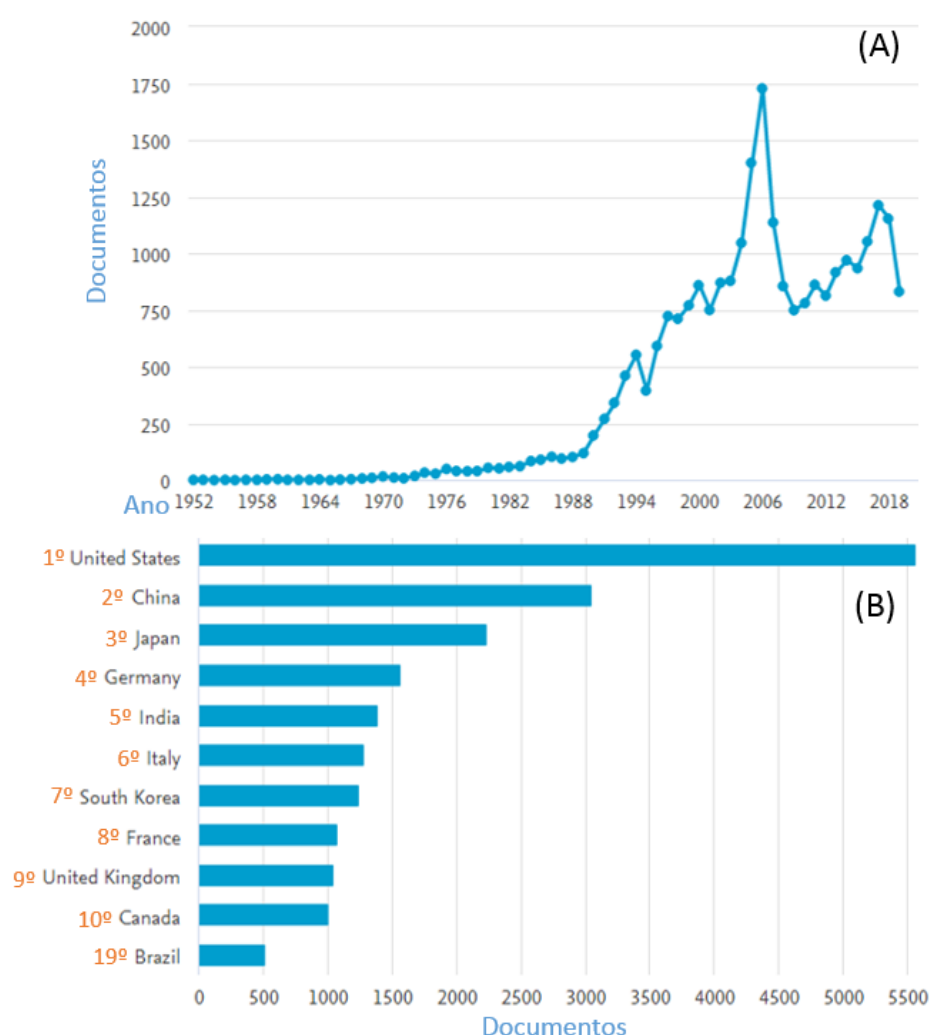


Figura 1: Pesquisa na base de dados Scopus para o termo “Polymeric membrane” para o intervalo de 1950 a 2019. Análise de documentos publicados por ano (A) e por país (B).

Como se pode observar, o interesse nos estudos sobre membrana vem crescendo significativamente. Entretanto, a maioria dessas pesquisas é de autoria de países como Estados Unidos, China e Japão. Em relação ao Brasil, pesquisas sobre membranas poliméricas ainda são poucas, necessitando de um avanço em seu desenvolvimento. Com apenas 522 publicações o Brasil encontra-se na 19ª posição na classificação mundial. Esse baixo índice de publicação, em comparação com os demais países, reflete diretamente nas indústrias brasileiras. A maioria das membranas utilizadas nos processos industriais são importadas, aumentando assim o custo do processo. Os estudos de materiais e metodologias para o desenvolvimento de membranas são de grande importância, principalmente na minimização desses custos operacionais.

A preocupação ambiental com a geração de resíduos não sustentáveis vem crescendo nos setores econômicos e industriais. Neste contexto, pesquisas que buscam soluções alternativas no desenvolvimento de novos materiais tornam-se usuais. A especificidade do uso de cada material está diretamente associada com suas propriedades físico-químicas, sendo, no caso dos polímeros, a propriedade mecânica a mais importante dentre todas. Na área de desenvolvimento de materiais é muito comum o uso de reforços em matrizes poliméricas para o aprimoramento das propriedades mecânicas. Atualmente a celulose é um dos compostos que vem obtendo bons resultados na composição de membranas de nanofiltração e osmose reversa.²² Outros aditivos são os compostos orgânicos ou inorgânicos como metilcelulose, glicerina, poli(vinil pirrolidona) (PVP), poli(etileno glicol) PEG, água, LiCl, ZnCl₂, que são relatados como agentes formadores de poros.²³

As fibras de celulose e lignocelulósicas são citadas como alternativas a materiais de reforço tradicionais, como fibra de vidro, pois apresentam boas propriedades intrínsecas, alta resistência a tração, são sustentáveis e biodegradáveis. Além disso, os materiais lignocelulósicos são obtidos a partir de insumos agrícolas, como exemplo o trigo, a casca de arroz, dentre outros, ou resíduos industriais como a polpa de celulose.²⁴ Entretanto, o uso de reforço celulósicos é limitado pela dificuldade de compatibilidade e interações superficial entre as fibras e a matriz polimérica. Esses reforços possuem natureza polar e hidrofílica enquanto que a maior parte dos polímeros termoplásticos mais comumente utilizados possui características não polares, prejudicando a obtenção de níveis aceitáveis de dispersão. Nesse contexto, as poliamidas se tornam boas candidatas como uma matriz compatível, já que apresentam caráter dominante não polar podendo encapsular a celulose em sua matriz.

Utilizando o banco de dados *Scopus* (pesquisa realizada em 8 de janeiro de 2020) para uma busca do termo “*Polyamide Membrane*” encontra-se 4.844 artigos publicados entre os anos de 1970 e 2019. Dentre estes, 23% são pesquisas na área da química, 21% da ciência de materiais, 19% da engenharia química, 10% engenharias e 27% divididas na área de biomédicas. Como pode-se observar o uso de poliamida em pesquisas sobre membranas está em crescimento, mas ainda compõe 18,32 % dos 26.432 artigos sobre polímeros como material para membranas. Nesse contexto, o aprimoramento e desenvolvimento de novas

membranas usando as poliamidas como material é um assunto de interesse na química.

1.2 Polímeros como materiais para membranas

De acordo com o Golden Book da IUPAC,²⁵ filme é todo material condensado que se apresenta em uma dimensão. Como as membranas possuem larguras muito maiores que suas espessuras, estão englobadas na definição de filmes. Mas as membranas também podem ser classificadas de acordo com sua composição, sintéticas ou biológicas, como a membrana celular. Dentre as sintéticas podem possuir natureza orgânica (material polimérico) e inorgânica (material metálico, cerâmico ou carbonoso). A estrutura membranas pode ser composta de uma única ou distintas morfologias, sendo assim classificadas como simétricas ou assimétricas. Além disso, as membranas constituídas de diferentes materiais são denominadas de membranas compostas. Um esquema de classificação das membranas está disposto na Figura 2.²¹

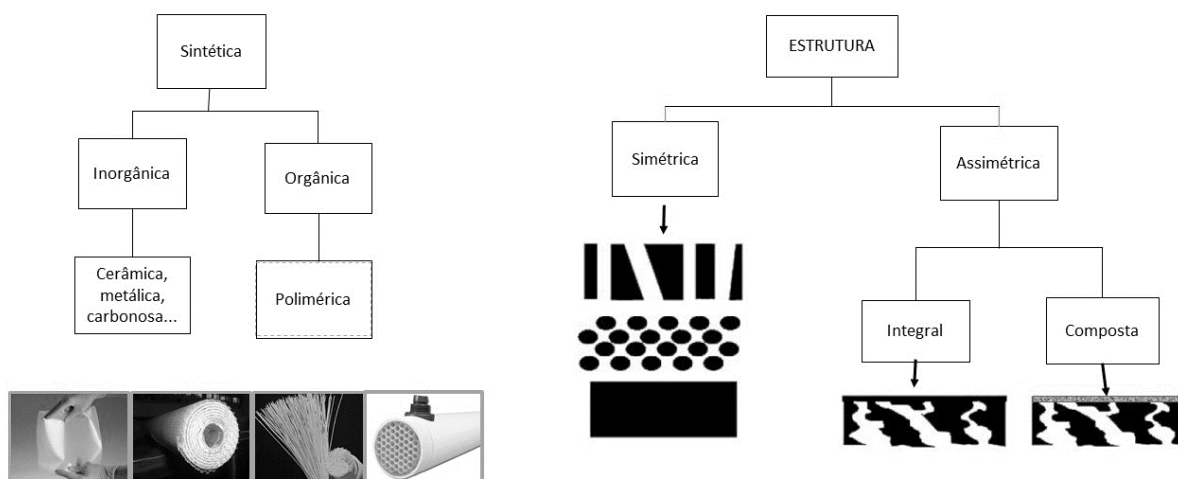


Figura 2: Classificação das membranas quanto a natureza e estrutura^{10,13}. Adaptado.

As membranas poliméricas são amplamente utilizadas em aplicações industriais, pois, apresentam diversas vantagens como a alta disponibilidade e quantidade de diferentes materiais poliméricos vendidos no mercado, e a possibilidade de fabricação de membranas de múltiplas configurações (planares, tubulares, fibras oca

e capilares) por metodologias versáteis e robustas. Diversos estudos ^{22,26–28} abordam o uso das poliamidas como material para preparo de membranas poliméricas por meio da técnica de inversão de fases. Trabalhos como o de Aulova *et al.* ²⁹ pesquisaram a permeabilidade de membranas de poliamida 6 (PA6 ou nylon 6) a fármacos, sendo inicialmente analisado o sistema PA6/Ácido Fórmico/H₂O, através de um diagrama de fases, enfatizando a necessidade do estudo do diagrama ternário para o entendimento do comportamento do sistema polímero/solvente/não-solvente. Observou-se que a concentração do polímero não interferiu de forma significativa na estrutura morfológica das membranas, mas sim a concentração do solvente, levando a diferentes permeabilidades das membranas aos fármacos testados. Os autores concluíram que há uma vasta aplicabilidade de membranas preparadas pela metodologia de inversão de fase e que é uma técnica muito versátil que possibilita a preparação de diversas composições de membranas. Alguns estudos como o de Liu *et al.* ³⁰ mostraram o uso de PA 6 no preparo de membranas de nanofibras pelo processo de *eletrospinning*. Verificou-se que as nanofibras de PA 6 sofreram influência da pressão e temperatura aplicada ao processo de sopro, onde as fibras de maior densidade apresentaram diminuição dos poros e rugosidade levando a uma melhora do desempenho de filtração. As membranas com 15% (m/m) de PA6 apresentaram boa morfologia e distribuição das nanofibras. Já as membranas com densidade de superfície 9,4 e 14,1 g/m² possuíam desempenho de filtração mais notável e retenção de 81,3% de NaCl e 85,1% de Na₂SO₄. Os resultados obtidos pelos autores indicam que as membranas de nanofibras de PA6 são candidatas promissoras a alta rejeição de íons sendo adequadas a produção industrial em larga escala.

As poliamidas (Figura 3) são uma família de materiais semicristalinos, tipicamente resultantes de reações poliméricas entre uma amida e um ácido. Existem várias categorias de poliamidas, e cada tipo é frequentemente descrito por um número, como o nylon 6 ou poliamida 6 (PA 6). Os sufixos numéricos referem-se ao número de átomos de carbono presentes nas estruturas moleculares do mero da amina. As principais características das poliamidas são: alta resistência mecânica, resistência ao envelhecimento e à produtos químicos, boa fluidez, considerável absorção de água, estabilidade térmica e excelente balanço custo/desempenho.³¹

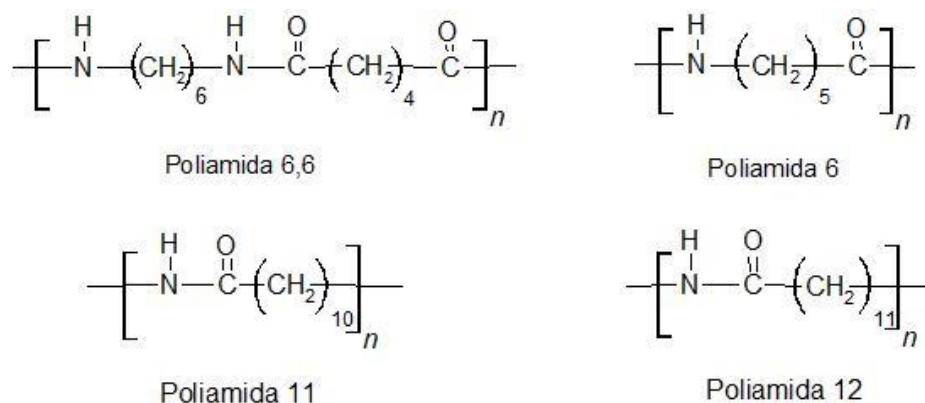


Figura 3: Estrutura das poliamidas alifáticas mais comuns.³⁰

Na literatura científica^{22,26,28} sobre membranas poliméricas em diversas vezes são reportados e/ou trabalhado o uso de poliamidas, principalmente combinadas com outros materiais para preparação de filmes densos compostos. Em relação ao uso de PA 11 há poucos estudos disponíveis nos bancos de dados sobre membranas, sendo mais comum em trabalhos com filmes densos e nanofibras. O trabalho realizado por Bugatti *et al.*³² em 2018 estuda o uso de PA11 como matriz polimérica em membranas capilares. Os autores utilizaram PA 11 bio-baseada e um composto híbrido de nanotubos de *halloysite* (HNTs – composto de alumínio-silicato) com preenchimento de lisozima (molécula antimicrobiana). As membranas foram preparadas pela técnica de *eletrospinning* utilizando hexafluoroisopropanol como solvente. A morfologia das membranas apresentou fibras de diâmetro médio entre 0,3 a 0,5 µm, ocorreu uma boa interação entre a PA 11 e as partículas de HNTs gerando um melhoramento das propriedades mecânicas das fibras.

A poliamida 11 (PA11) pertence à classe dos compostos alifáticos, apresenta excelente resistência química e, comparada com as demais poliamidas, propriedades mecânicas superiores. Suas principais aplicações são em tubos e mangueiras, na fabricação de peças industriais e automotivas, em revestimentos de termoplásticos, na indústria alimentícia (revestimento de salsicha, garrafas de bebida e utensílios de cozinha reutilizáveis), em fibra ótica, revestimento de cabos elétricos, cateteres para utilização médica, em bens de consumo e como um material de referência na indústria de petróleo e gás.³²⁻³⁴

São relatados na literatura três estruturas cristalinas distintas da PA11, as formas: α, β e γ. A forma α possui estrutura cristalina triclinica (com parâmetro de rede: a=

0,49 nm, $b = 0,52$ nm, $c = 3,23$ nm, $\alpha = 50^\circ$, $\beta = 77^\circ$ e $\gamma = 64^\circ$), a forma β também apresenta estrutura triclinica (com parâmetro de rede: $a = 0,49$ nm, $b = 0,802$ nm, $c = 3,23$ nm, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 77^\circ$ e $\gamma = 67^\circ$) e a forma γ apresenta uma estrutura cristalina especial na forma de pseudo-hexagonal.³⁵ Na Figura 4 são demonstrados as formas cristalinas α e γ , onde são destacados o posicionamento dos átomos e tipos de interações da cadeia polimérica.

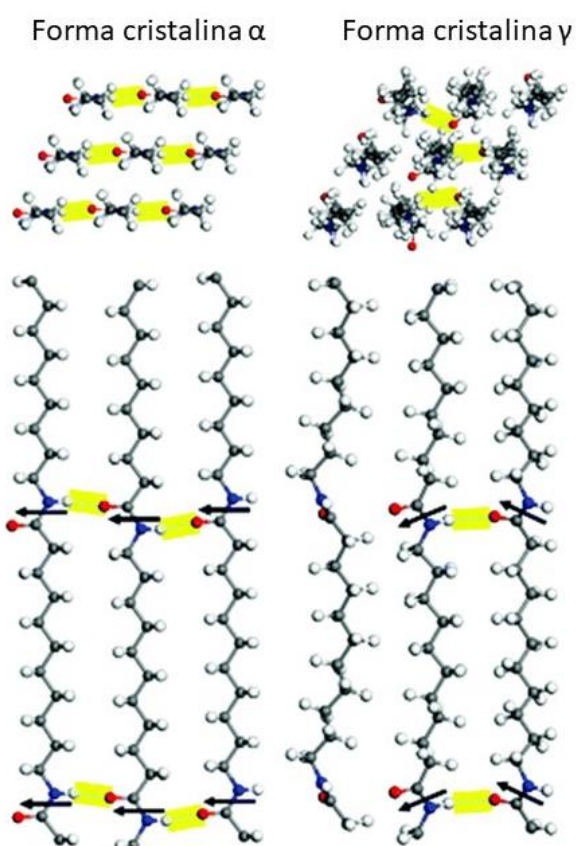


Figura 4: Esquema da estrutura 3-D molecular da forma α e γ cristalina da poliamida 11, destacando-se as ligações de hidrogênio. Onde esferas vermelhas representam os átomos de oxigênio, azuis os nitrogênios, cinza-escuros os carbonos e cinza-claros os hidrogênios. Adaptado¹

A forma cristalina α apresenta a configuração mais termodinamicamente estável da poliamida 11. Sua estrutura triclinica possibilita o ordenamento antiparalelo das cadeias do polímero e as ligações de hidrogênio formam planos ao longo do eixo de ligação da cadeia. Já a forma γ apresenta uma distribuição aleatória das ligações de hidrogênio ao longo da cadeia polimérica, favorecendo a influência dos momentos dipolos na estabilidade da estrutura cristalina.^{1,36}

A PA 11 é um polímero de condensação obtido da reação do ácido 11-amino-

undecanóico que é um monômero da PA11 possível de ser sintetizado a partir do óleo de mamona. Assim a PA11 pode ser um polímero bio-baseado, também conhecido como bioplástico, 100% renovável oriundo de uma fonte vegetal (óleo de mamona) que apresenta baixas emissões líquidas de CO₂ e baixo potencial de aquecimento global.^{32,37} O desenvolvimento da química verde no setor industrial privilegia o uso de membranas, além disso, dentro dos conceitos de química verde, os polímeros também são um componente importante para cumprir o objetivo de uma produção de membrana ambientalmente mais sustentável.¹⁸

1.3 Método de preparo de membranas

Membranas sintéticas podem ser preparadas de diversas formas, tais como: sinterização, estiramento de filmes, *eletrospinning* e inversão de fases (IF).^{11,21} No processo de sinterização o material para composição da membrana é disposto na forma de pó e sofre influência de variação de pressão e temperatura. O formato da membrana é controlado por um molde e a morfologia dos poros (com diâmetros na faixa de 0,1 a 50 µm) é dependente da granulometria do pó, intensidade da pressão aplicada e temperatura. As membranas produzidas pelo processo de estiramento passam pela etapa de extrusão e resfriamento do filme polimérico, onde esse procedimento gera fraturas microscópicas.³⁸ Já o processo de *eletrospinning* consiste no bombeamento de uma solução polimérica líquida a partir de uma seringa, onde o fio polimérico é depositado sobre uma superfície lisa constituindo a membrana.³⁹

Vários estudos apresentam modificações e novas aplicações dessas metodologias de modo a serem obtidas membranas inovadoras. Entretanto, a inversão de fases (IF) é considerada uma técnica mais versátil, que possibilita a preparação de membranas dos mais diversos polímeros e com propriedades adequadas para uma variedade de processos.^{40,41} Sukma e Çulfaz-Emecen⁴² estudaram em 2018 membranas de celulose fabricadas por IF utilizando o solvente orgânico acetato de 1-etil-3-metilimidazólio e acetona como co-solvente. As membranas foram fabricadas por imersão em um banho de coagulação utilizando a água como não-solvente e os autores estudaram o efeito dos parâmetros de

fabricação e do solvente na rejeição de uma solução etanoica do corante azul de bromotimol. O aumento da concentração da celulose nas membranas resultou em um aumento da rejeição do corante e diminuição da permeabilidade. Essa influência positiva também foi observada com o uso da acetona como solvente adicional e a introdução de uma etapa de pré-evaporação sob atmosfera de nitrogênio antes da imersão no banho de coagulação. A membrana de composição 20% celulose e 80% acetato de 1-etil-3-metilimidazólio apresentou a melhor rejeição do corante, com 94,0%, e permeabilidade de 0,3 L/h.m²bar.

O método de inversão de fase pode ser distinguido, segundo Zahid *et al*⁴³ por quatro mecanismos: a) **evaporação induzida**: onde um solvente volátil sofre evaporação da solução; b) **indução de vapor**: adsorve-se um não-solvente na fase de vapor que também pode conter gases como ar atmosférico e nitrogênio; c) **temperatura induzida**: a precipitação ocorre por redução da temperatura; d) **indução de não-solvente**: a precipitação ocorre pela imersão de uma solução fundida em um banho de não-solvente. Kausar *et al*.⁴⁴ publicaram em 2018 um trabalho sobre o uso da técnica de inversão de fase na preparação de filmes de poliamidas. Segundo os autores a IF possui diversos benefícios em comparação com as demais técnicas, necessita de menos tempo de processo e ocorre em temperatura ambiente. O uso da IF com as poliamidas como matriz polimérica aperfeiçoou a robustez mecânica, a estabilidade térmica, cristalinidade e retenção de gás nas membranas. Um apontamento negativo dessa técnica é a deficiência do conhecimento termodinâmico e cinético do processo, sendo que o estudo do sistema do polímero, solvente e não-solvente é um fator crucial no desenvolvimento da membrana.

Basicamente membranas preparadas por IF são obtidas por processos de indução de temperatura e difusão, onde ocorre a separação de uma solução homogênea em duas fases distintas: o polímero (matriz da membrana) e o solvente.^{11,13} A preparação de membranas por inversão de fase por indução de não-solvente é amplamente utilizada hoje tanto em escala laboratorial quanto industrial, para produção de membranas poliméricas simétricas, assimétricas e compostas.⁴¹ Essa técnica é dividida em três etapas:

1.^a- Obtenção da solução: prepara-se uma solução homogênea do polímero com

o solvente;

2.^a- Espalhamento: a solução polimérica homogênea é espalhada sob uma placa de vidro por um bastão ou utilizando o método do *Doctor Blade*;

3.^a- Banho de coagulação: durante o banho forma-se duas fases a primeira rica em polímero e solvente, e outra com o não-solvente, que na maioria das vezes é a água.

Normalmente uma alta afinidade entre o solvente e não-solvente resultará numa mistura instantânea obtendo-se uma membrana mais porosa. Vários autores na literatura^{21,45-47} investigaram diferentes solventes para a solubilização de poliamidas, tais como: ácido fórmico, ácido clorídrico, soluções de metanol e cloreto de cálcio, m-cresol ou N-metil-2-pirolidona. Dentre esses, o ácido fórmico é comumente utilizado para a solubilização de poliamidas aromática e alifáticas, sendo também usado como solvente da poliamida 11 (PA 11) em trabalhos de análise de solvente para aplicação de *eletrospinning* de PA11 e PA 12.³⁹ Poletto *et al.*⁴⁷ pesquisaram a influência de dois solventes diferentes, ácido fórmico (AF) e ácido clorídrico (HCl), na estrutura morfológica de membranas de poliamida 66 preparadas por inversão de fases. Os solventes interagem de forma distinta com o polímero, afetando a morfologia da membrana. Dentre as membranas em forma de filme, as preparadas com AF apresentaram menores espessuras da camada densa (10 µm), absorvendo mais água (cerca de 50%) e consequentemente menor resistência ao fluxo de água. Já dentre as membranas suportadas, as preparadas com HCl apresentaram menor fator de compactação e maior fluxo de permeado, mantendo a rejeição muito próxima à membrana preparada em ácido fórmico. Os autores concluem que a morfologia foi um fator determinante nos resultados de absorção de água, porosidade e fluxo de água pura.

Strathmann *et al.*⁴⁸ mostraram que o tempo entre a imersão da solução polimérica até o ponto que ela se torna opaca, ou se desprende do suporte de vidro no banho de coagulação, influencia diretamente na morfologia da membrana formada. Precipitações lentas geram estruturas porosas mais fechadas do tipo esponja que possuem alta rejeição de sais e baixo fluxo de água, sendo ideias para sistemas de osmose reversa. Precipitações rápidas geram estruturas porosas mais abertas

conhecidas como *macrovoids* que, segundo a literatura, apresentam baixa rejeição de sais e alto fluxo de água.⁴⁰

O comportamento proposto por Strathmann *et al.* pode ser confirmado por uma pesquisa realizada em 2017 por Mazinani *et al.*⁴⁹ Nela foi estudada a morfologia das membranas de Extem (resina combinada de poliimida e polieterimida) obtidas e o comportamento de separação de fases dos sistemas Extem/água/solvente para os solventes: N-metil 2-pirrolidona (NMP), dimetilacetamida (DMAc), dimetilformamida (DMF) e dimetilsulfóxido (DMSO). Observou-se que a utilização dos solventes NMP, DMAc e DMF teve a precipitação rápida do sistema formando membranas com estrutura porosa com *macrovoids* (Figura 5 a, b e c). Como o DMSO possui baixa miscibilidade com a água quando comparado ao NPM, DMAc e DMF, as membranas obtidas com esse solvente apresentaram morfologia do tipo esponjosa (Figura 5-d). Demonstrando assim que os aspectos cinéticos e termodinâmicos possuem efeitos proeminentes na estrutura final da membrana.

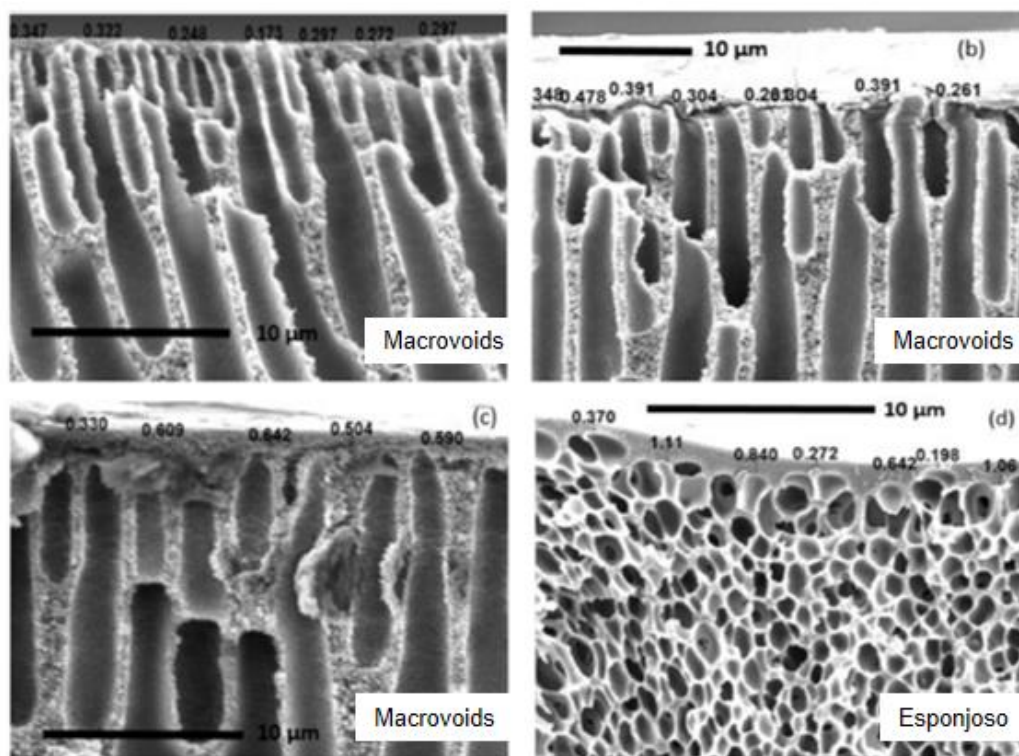


Figura 5: Morfologia das membranas obtidas por Mazinani *et al.* pelos solventes: (a) NMP, (b) DMAc (c) DMF e (d) DMSO.⁴⁶

Segundo o mesmo estudo, a influência do não-solvente na morfologia da membrana é evidente e apresenta parâmetros termodinâmicos importantes. A

formação de uma membrana com estrutura de *macrovoids* ocorreu devido a parâmetros cinéticos durante a inversão de fases no banho de coagulação, onde a taxa de difusão entre solvente e não-solvente foi rápida. Já nas soluções com alta viscosidade ocorreu a formação de estruturas com microporos, resultante do atraso na difusão entre o solvente e não-solvente.⁴⁹ Assim os parâmetros termodinâmicos do sistema ternário polímero, solvente e não-solvente são importantes ferramentas no entendimento e na formação morfológica das membranas, e serão discutidos na próxima seção.

1.4 A influência termodinâmica na estrutura da membrana

O processo de difusão entre o não-solvente e o filme líquido de solvente-polímero é regido pelas propriedades termodinâmicas do sistema ternário polímero/solvente/não-solvente. A morfologia da membrana está diretamente ligada ao processo de separação, sendo que foi confirmado que a separação sólido-líquido gera membranas com poros de estrutura esférica ou axial e a separação líquido-líquido formam membranas com estrutura de poros celulares.¹⁵

A solubilidade em solventes é uma propriedade intrínseca da estrutura química do polímero e envolve uma grande diferença na variação da energia livre de Gibbs ($\Delta G = \Delta H - T\Delta S$), sendo assim relacionada diretamente pela variação de entalpia, ou seja, pelo calor de reação da mistura polímero-solvente.^{50,51} Esta relação pode ser visualizada pela equação 1 proposta por Hilderbrand, rearranjada, logo abaixo:

$$\frac{\Delta H}{\Delta V_{m\Phi_1\Phi_2}} = \left[(\Delta E_1/V_1)^{\frac{1}{2}} - (\Delta E_2/V_2)^{\frac{1}{2}} \right]^2 \quad \text{Equação 1}$$

Onde $\Delta V_{m\Phi_1\Phi_2}$ é o volume molar entre os componentes 1 (polímero) e 2 (solvente), $(\Delta E/V)^{\frac{1}{2}}$ é o parâmetro de solubilidade e ΔH é a variação de entalpia.

Observa-se que a Entalpia sempre será positiva e diminui à medida que a densidade de ambos os componentes, 1 e 2, se aproximam. O valor $(\Delta E/V)^{\frac{1}{2}}$ é conhecido como parâmetro de solubilidade e o polímero se torna mais solúvel à medida que esses parâmetros, entre solvente e polímero, se aproximam. Em termos de parâmetro de solubilidades:

$$\delta_{sp}^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2 \quad \text{Equação 2}$$

Onde: $\delta = (\Delta E/V)^{\frac{1}{2}}$ e os sufixos sp, d, p e h representam nesta ordem: parâmetro de solubilidade, forças de dispersão, força dipolo e ligação de hidrogênio.⁵¹

Todas essas forças constituem as forças presentes no enovelamento das cadeias poliméricas. Tais forças que devem ser desfeitas durante o processo de solubilização^{50,52} para obtenção de uma solução homogênea e estável.

Um sistema é chamado termodinamicamente estável quando ocorre uma diminuição na energia livre de Gibbs (segundo Levine⁵³ para sistema de única fase em equilíbrio: $dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i$) para um valor de equilíbrio definido que não muda com o tempo. Quando esse sistema entra em contato com o não-solvente, ilustrado na Figura 6, a diferença do potencial químico (conhecido como μ que segundo Levine⁵³ para fluxo espontâneo entre fases: $(\mu_j^\delta - \mu_j^\beta)dn_j < 0$) entre o solvente e não-solvente se torna a força motriz para precipitação da membrana.⁵⁴

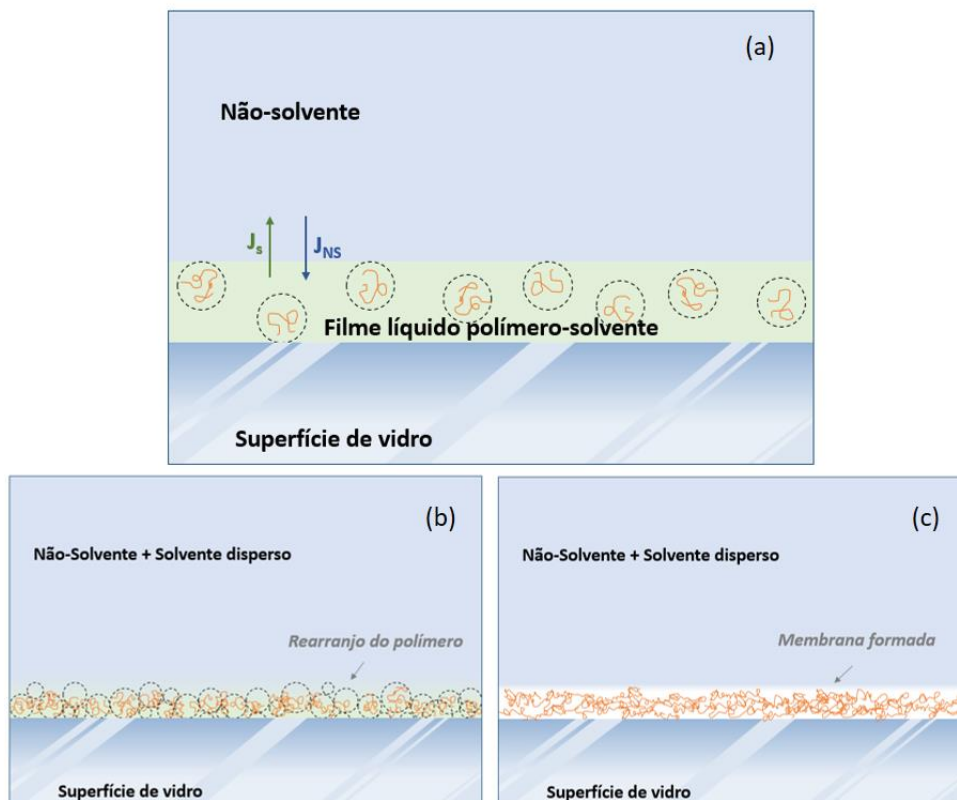


Figura 6: Esquema de a) difusão entre o solvente (J_s) no filme líquido polímero-solvente e do não-solvente (J_{NS}) durante o banho de coagulação, b) rearranjo da cadeia polimérica e c) sequente formação da membrana. (Acervo pessoal)

Durante o banho de coagulação o filme líquido polímero-solvente homogêneo sofrerá separação em duas ou mais fases por meio de dois processos competitivos: a separação sólido-líquido (S-L) e a separação líquido-líquido (L-L). A morfologia da membrana está diretamente ligada a esse processo de separação, sabe-se que a separação S-L gera membranas com poros de estrutura esférica ou axial e a separação L-L forma membranas com estrutura de poros celulares. O estudo das propriedades termodinâmicas do solvente, polímero e não solvente é realizado por intermédio da Teoria de Flory-Huggins sobre a solubilidade de polímeros e expressa em um diagrama ternário isotérmico (Figura 7).

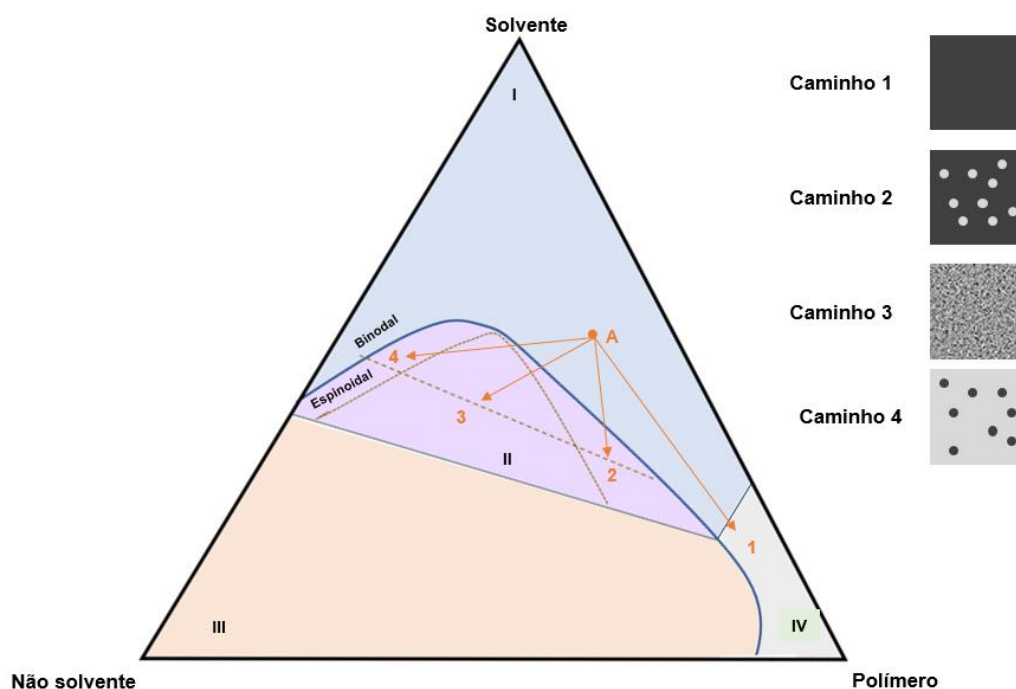


Figura 7: Diagrama ternário descrevendo a formação da membrana por inversão de fase em não solvente.¹⁰ Adaptado

Neste diagrama da Figura 7 observa-se que os componentes puros estão representados nos vértices do triângulo, as arestas representam a mistura entre dois componentes e qualquer ponto dentro da área do triângulo mostra um sistema contendo os três componentes. Os principais elementos do diagrama ternário são as curvas binodal e espinoidal, as regiões entre essas curvas, o ponto crítico e a região de vitrificação.⁴¹ Esse diagrama ternário é composto por 4 regiões:

1. **Região I**- uma fase solúvel;
2. **Região II**- duas fases líquido-líquido: a metaestável (entre as curvas binodal e espinodal) e a instável (delimitada pela curva espinoidal).¹¹
3. **Região III**- duas fases líquido- sólido;
4. **Região IV**- uma fase sólida.

O estudo do diagrama ternário possibilita uma boa aproximação do comportamento real do sistema em estudo, podendo predizer se a combinação dos três componentes é ideal para a formação da membrana.¹¹ Por exemplo, no esquema apresentado na Figura 7 consideramos um sistema dos componentes no ponto A, se esse sistema seguir o caminho 1, passando pela curva de vitrificação e chegando a região da fase sólida, obtêm-se um filme homogêneo, porém, denso (sem poros). Se o sistema seguir o caminho A-2 chegando a fase metaestável, ocorre o favorecimento da nucleação e crescimento de aglomerados pobres em polímero formando uma fase dispersa com poros não interconectados. Se o sistema seguir o caminho A-3, em direção a fase instável, ocorre o favorecimento da separação do sistema homogêneo de forma controlada, formando uma estrutura contínua e porosa, propícia de membranas. Se o sistema seguir o caminho A-4, em direção a fase metaestável pobre em polímero, ocorre a formação de aglomerados quebradiços. ¹¹

Como já mencionado AULOVA *et al.*²⁹ demonstram o uso de um diagrama ternário do sistema ternário PA 6/Ácido Fórmico/Água apresentado na Figura 8. Avaliou-se que acima da curva de cristalização encontram-se sistemas com boa homogeneidade e sem separação de fases (ideais para a formação da membrana durante a IF), já a área entre a curva binodal e a curva de cristalização apresenta sistemas que tendem a cristalizar durante o processo de inversão de fases formando núcleos de cristalização, gerando estruturas porosas e quebradiças.

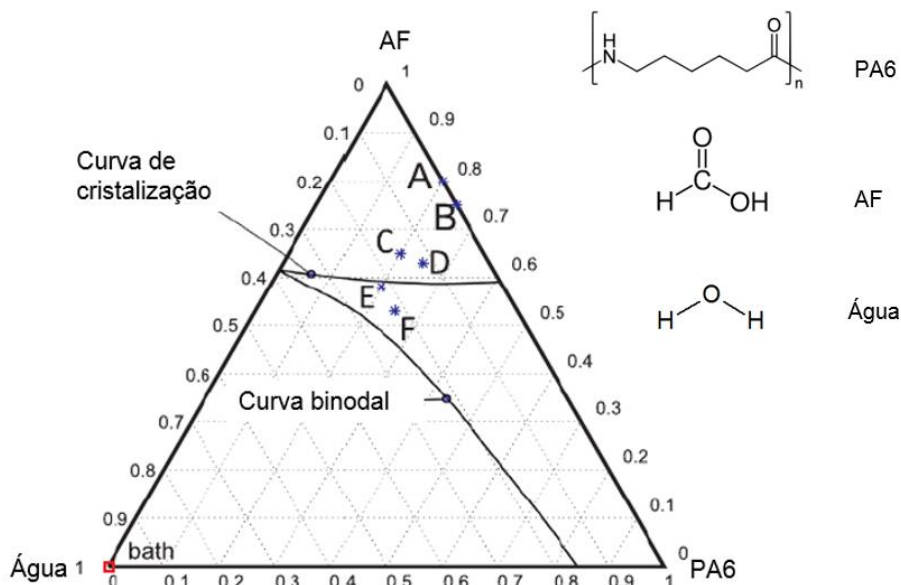


Figura 8: Diagrama ternário do sistema PA6/Água/AF para as soluções em estudo e as estruturas moleculares dos compostos.²⁸ Adaptado.

As membranas obtidas pelos sistemas indicados no diagrama da Figura 8 foram caracterizadas por Microscopia Eletrônica de Varredura e foi associado que:

- As membranas A com 20 %(m/m) de PA6 e 80 %(m/m) de ácido fórmico, e B com 25 %(m/m) de PA6 e 75 %(m/m) de ácido fórmico, apresentaram estrutura porosa em forma de células fechadas resultante da precipitação lenta com separação líquido-líquido. Onde a cristalização teve predomínio da termodinâmica, que foi observado pelas formas esféricas na superfície da membrana;
- As membranas C com 20 %(m/m) de PA6 e 65 %(m/m) de ácido fórmico, e D com 25 %(m/m) de PA6 e 63 %(m/m) de ácido fórmico, apresentaram estrutura em células abertas com a cristalização após fase de gelificação do polímero onde os cristais crescem na fase rica. O predomínio da cinética foi observado pelos *macrovoids* formados na membrana que foram gerados pelo encolhimento e espessamento do gel, explodindo algumas cavidades;
- As membranas E com 20 %(m/m) de PA6 e 58 %(m/m) de ácido fórmico, e F com 25 %(m/m) de PA6 e 53 %(m/m) de ácido fórmico, apresentaram estrutura em células abertas com o processo de nucleação do polímero iniciando antes do banho de coagulação resultando em uma rápida precipitação. O predomínio cinético da

forma cristalina da fase γ foi observado e a membrana resultante apresentou alto grau de cristalização.

Mazinani *et al.*⁴⁹ abordam o estudo do diagrama ternário como uma descrição qualitativa do processo de formação da membrana. Os autores destacam a análise da curva do ponto de turbidez como um aspecto importante no estudo da formação da membrana. Duas regiões são delimitadas pela curva do ponto de turbidez: uma região com uma fase solúvel estável e outra região com a presença de duas fases – uma rica em polímero e outra pobre em polímero.¹¹ Foi observado que a curva do ponto de turbidez para o solvente DMSO encontra-se próxima ao eixo polímero-solvente, representando uma difusão lenta dos sistemas, já a curva para o NMP encontra-se próxima ao eixo do polímero-não-solvente representando uma difusão rápida. Também foi abordado o uso desse diagrama para a escolha do solvente a ser utilizado na preparação das membranas, onde os parâmetros de interação entre o polímero Extem e os solventes são relacionados de forma decrescente em: DMAc > NMP > DMF > DMSO.⁴⁹ Portanto, o estudo do diagrama ternário possibilita uma boa aproximação do comportamento real do sistema em estudo, podendo prever se a combinação dos três componentes é ideal para a formação da membrana.¹¹

1.5 Técnicas de caracterização de membranas

Zahid *et al.*⁴³ descrevem diversas técnicas aplicadas para caracterização de membranas. Em suma, as principais técnicas empregadas envolvem análise da morfologia (Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV), análise térmica do composto (Calorimetria Diferencial Exploratória – DSC), análise estrutural (Difração de Raios X – DRX – e Espectroscopia no Infravermelho – FTIR) e análise mecânica (Análise Dinâmico Mecânica – DMA)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma técnica de determinação da morfologia de membranas que produz imagens de aparência tridimensional, com alta resolução e nitidez. Com ela é possível determinar variações estruturais das membranas consequentes dos diferentes modos de preparo.^{55,56} Cheng Xia *et al.*⁵⁷ ressaltam a boa resolução das imagens MEV obtidas para membranas de fibra oca e a capacidade de análise da mudança estrutural dessas membranas após adição

de Polivinilpirrodona (Figura 9).

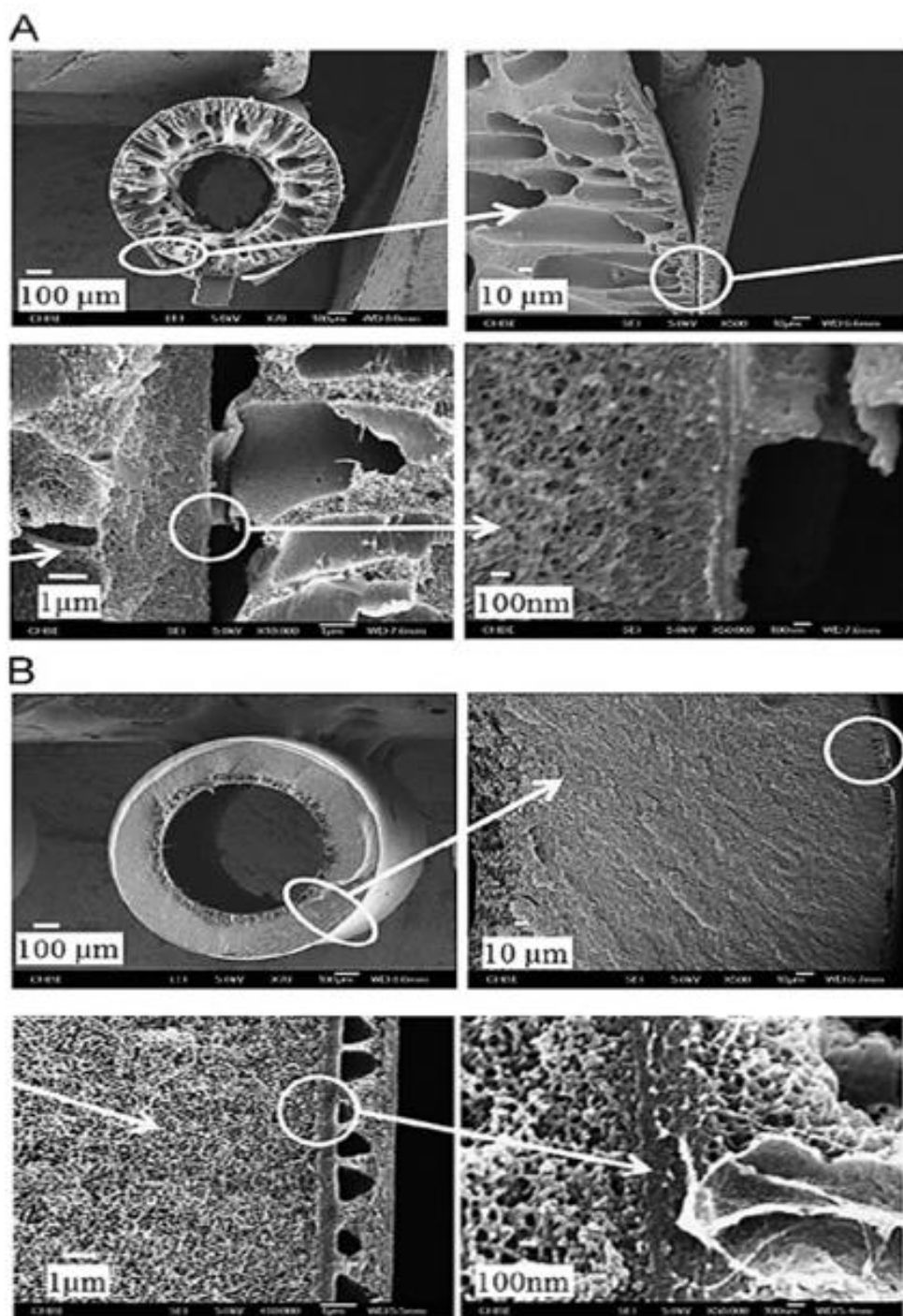


Figura 9: Imagens MEV de membranas de fibra oca (A) antes e (B) após adição de Polivinilpirrodona.⁵⁴

O MEV é uma das técnicas mais versáteis disponíveis para a análise de características microestruturais de objetos sólidos. A principal razão de sua utilidade é a alta resolução que podem chegar a valores da ordem de poucos nanômetros.

A difração de raios X (DRX) é uma análise que utiliza radiação eletromagnética de alta energia para identificação qualitativa ou quantitativa de materiais cristalinos. Assim a técnica de difração de raios X pode ser utilizada na avaliação das estruturas cristalinas de membranas, além de que com ajustes matemáticos e métodos específicos é possível calcular o grau de cristalinidade de uma membrana. O trabalho de Salinas *et al.*⁵⁸ realizado em 2017 aplicou a técnica de DRX na análise estrutural de membranas compostas peneira molecular de carbono. Os resultados do DRX mostraram um pico referente a região amorfa da membrana e os autores calcularam a distância entre as cadeias poliméricas, definindo uma melhoria na estrutura da membrana pelo encurtamento dessa distância, aumentando a quantidade de *ultramicroporous* e consequentemente, suas capacidades de peneiramento molecular.

A calorimetria diferencial exploratória (Differential Scanning Calorimetry - DSC) é uma técnica termo analítica que fornece a variação de entalpia em função do tempo ou temperatura (dH/dt) em forma de curvas. Substâncias que podem sofrer mudanças físicas ou químicas gerando variações correspondentes na entalpia, na DSC essa mudança é detectada com base na diferença de potencial elétrico ou calor dos termopares entre uma amostra e um material de referência, sendo calculado o calor de transição entre estes materiais.⁵⁰ Aulova *et al.*²⁹ registraram mudanças nas curvas de DSC de membranas de poliamida 6 (Figura 10). Onde a composição das membranas é: A com 20% (m/m) de PA6 e 80% (m/m) de ácido fórmico; B com 25% (m/m) de PA6 e 75% (m/m) de ácido fórmico; C com 20% (m/m) de PA6 e 65% (m/m) de ácido fórmico; D com 25% (m/m) de PA6 e 63% (m/m) de ácido fórmico; E com 20% (m/m) de PA6 e 58% (m/m) de ácido fórmico; e F com 25% (m/m) de PA6 e 53% (m/m) de ácido fórmico. O surgimento do pico lateral em $T = 204$ a 208°C indica a transformação da fase cristalina γ para a fase α da PA6 formada, após o processo de inversão de fases. Sendo o pico principal de $T = 219$ a 221°C referentes a temperatura de fusão (T_m) da fase α cristalina, mais estável.

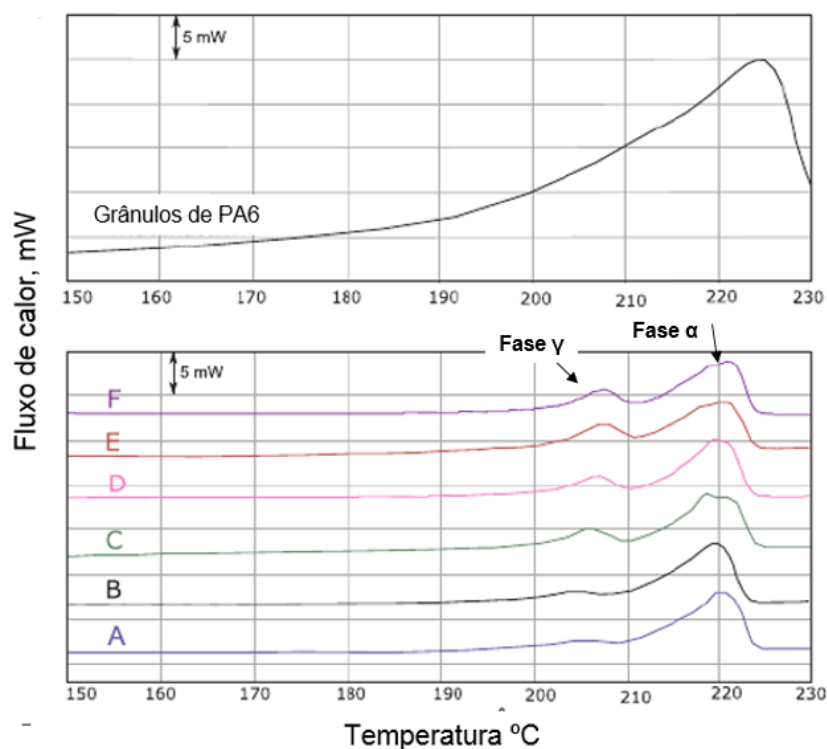


Figura 10: Análise térmica dos grânulos de PA6 e das membranas de PA6 trabalhadas por Aulova *et al.*²⁸

Além disso, os autores calcularam o grau de cristalinidade (X_{cr}) das membranas pela equação 3, abaixo, utilizando a variação de entalpia das membranas obtidas pelo cálculo da área do pico principal das curvas de DSC.

$$X_{cr} = \frac{\Delta H_{fA}}{\Delta H_{100\%Cr}} \times 100 \quad \text{Equação 3}$$

Onde ΔH_{fA} é a variação de entalpia de fusão da amostra e $\Delta H_{100\%Cr}$ é a variação de entalpia de fusão para a amostra 100% cristalina.

Os autores observaram que o grau de cristalinidade das membranas de PA 6 é crescente em função da diminuição da concentração de ácido fórmico em água, usado no preparo das soluções. Também foi concluído que o grau de cristalinidade de uma membrana é um importante parâmetro na determinação da permeabilidade de água e outras substâncias, pois a estrutura rígida e estável do cristal é a parte impermeável da membrana, sendo assim, o permeado ultrapassa a parte amorfa da estrutura da membrana.²⁹

O uso da espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho fornece informações sobre a composição das membranas, estrutura química do polímero e conformação molecular. Esta técnica tem como princípio a identificação das frequências fundamentais das vibrações moleculares obtidas por meio da interação da radiação eletromagnética com a matéria.⁵⁹ As vibrações básicas encontradas estão relacionadas aos tipos de estiramentos de ligação, deformação angular ou torção.⁶⁰

A espectroscopia vibracional no infravermelho por transformada de Fourier (Fourier-Transform Infrared Spectroscopy - FTIR) é uma metodologia que é mais rápida, precisa e reprodutível. O espectrômetro é composto de uma fonte de radiação de mercúrio, um interferômetro, compartimento da amostra e de um detector de radiação infravermelha. Na análise de filmes finos, membranas, chapas de polímeros ou soluções líquidas de polímeros pode ser utilizado um acessório de refletância total acentuada (ATR) pois possibilita a atenuação do feixe de radiação IV sobre a amostra, gerando uma análise mais confiável.⁵⁹ Wang *et al*⁶¹ utilizaram a técnica de FTIR-ATR para caracterizar grupos funcionais de membranas de polisobutileno introduzido numa rede de poliamida por polimerização interfacial. Pelo espectro demonstrado na Figura 11, foi possível determinar os picos do grupo amida e a penetração do polisobutileno na rede de poliamida pela intensificação do pico de estiramento assimétrico do $-\text{CH}_2$ (2951 cm^{-1}) e $-\text{CH}_3$ (2894 cm^{-1}).

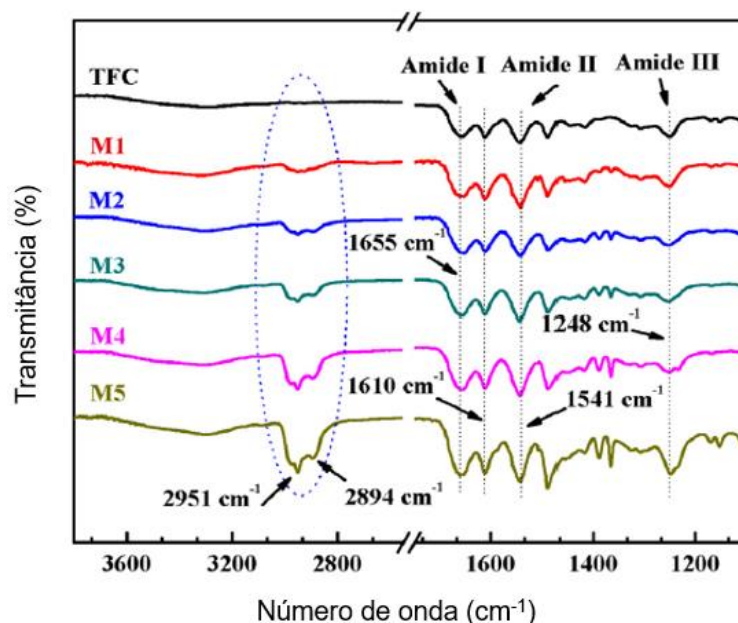


Figura 11: Espectro FTIR-ATR da camada de PA com diferentes concentrações de polisobutileno.⁵⁸

Análise dinâmico mecânica (DMA- *Dinamic Mechanical Analysis*) é uma importante técnica no estudo de deformação e fluxo de materiais, apresenta um razoável grau de sofisticação matemática sem a necessidade de um alto conhecimento técnico específico do usuário.⁶² O princípio dessa técnica está em pequenas deformações da amostra originadas pela aplicação de forças oscilatórias (conhecida como força de estresse) na amostra do material e análise da resposta mecânica (deformação ou tensão) desse material à essas forças. Essas propriedades são medidas em função da temperatura, tempo ou frequência. A relação entre o estresse e a tensão, em função da temperatura e intensidade da força aplicada, mensura a rigidez do material nomeada por módulo. O módulo é calculado pela oscilação senoidal da resposta do material, sendo possível determinar a energia retornada ou armazenada pelo material (módulo elástico E'), a possibilidade de perda energética (módulo de perda E'') e a razão entre esses efeitos ($\tan \delta$).

Além do alto fluxo de permeado e alta rejeição de contaminantes, membranas poliméricas exigem boa durabilidade mecânica e boas resistências químicas e a incrustantes. Assim, compreender seus comportamentos mecânicos são fundamentais não só para o design da estrutura da membrana, mas também pela

sua confiabilidade e estimativa do tempo de vida útil. Entretanto, por apresentarem espessuras pequenas, existem dificuldades no estudo das propriedades mecânicas das membranas. Portanto, é necessário o uso de metodologias adequadas ao tipo específico de estrutura, necessitando de algumas adequações as metodologias já empregadas aos materiais poliméricos.⁶³

Atualmente, os métodos mais utilizados para estudar os comportamentos mecânicos das membranas poliméricas incluem o teste de tensão-deformação onde é realizado em um ensaio estático aplicando-se uma taxa constante de frequência. Neste caso a análise mecânica é realizada pelo módulo de Young (E^*) que é calculado a partir da inclinação inicial da curva tensão-deformação.⁵⁹ Também conhecido como módulo de elasticidade, o módulo de Young mede a rigidez de materiais sólidos usando o princípio básico a Lei de Hooke. O cálculo do valor desse módulo pode ser efetuado para materiais cujo comprimento seja muito maior que suas dimensões laterais.⁶² Assim a seguinte equação pode ser utilizada nos testes de tensão-deformação de materiais:

$$E^*(Pa) = \frac{Tensão (Pa)}{Deformação} \quad \text{Equação 4}$$

Em materiais poliméricos o módulo de Young proporciona o entendimento dos tipos comportamentos existentes naquele material, podendo apresentar um regime elásticos e outro inelástico. Da perspectiva química, o Módulo de Young é originado do tipo de forças internas presentes na cadeia polimérica. Kawano *et al*⁶⁴ afirmam que a curva de tensão-deformação é sensível a mudanças na estrutura do polímero, orientação da cadeia, extensão e estrutura de cristalização.

A natureza mecânica dos polímeros está diretamente relacionada ao tipo de material, a temperatura e a presença de diferentes solventes, como a água.⁶⁵ No trabalho de Kawano *et al*⁶⁴, os autores avaliaram a influência da água em membranas de Nafion pelo cálculo do módulo de Young das curvas de tensão-deformação. Foi observado que a água atua como plastificante na membrana, o aumento do seu teor diminui o valor do módulo de Young (inclinação da origem) principalmente na membrana imersa em água à 100°C durante 1 hora. As moléculas de água atuam na redução das forças intermoleculares da cadeia polimérica aumentando assim o grau de alongamento.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivos Gerais

O objetivo deste trabalho foi estudar o sistema ternário PA11/AF/H₂O para obtenção do intervalo de miscibilidade e consequente preparação de membranas de poliamida 11 pelo método de inversão de fases.

2.2. Objetivos Específicos

Tendo como objetivos específicos:

- Analisar através do diagrama ternário a miscibilidade do sistema poliamida11, ácido fórmico e água;
- Preparar e caracterizar membranas de poliamida 11 pelo processo de inversão de fases;
- Caracterizar as membranas pelas técnicas de análise da morfologia (Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV), análise térmica do composto (Calorimetria Diferencial Exploratória – DSC), análise estrutural (Difração de Raios X – DRX – e Espectroscopia no Infravermelho – FTIR) e análise mecânica (Análise Dinâmico Mecânica – DMA);
- Agregar um reforço mecânico de fibras de celulose, analisar e comparar o efeito de cada concentração nas membranas.

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 Materiais e Reagentes

Os grânulos de PA11 (fórmula molecular $C_{11}H_{23}NO_2$) foram adquiridos da Sigma-Aldrich (Cas 25035-04-5), peso molecular de 201,31, temperatura de fusão (T_m) de 198 °C, temperatura de transição vítrea (T_g) de 46 °C e densidade de 1,026 g/mL à 25 °C. O ácido fórmico (fórmula molecular CO_2H_2) 98% PA da Neon (Cas 64-18-6), densidade de 1,240 g/mL e temperatura de ebulição de 101°C. Ácido fórmico 85% da Vetec (cod 1211), ácido clorídrico PA da Isofar (ref.103), ácido D-linolênico fornecido pelo laboratório de polímeros UFES, diclorometano PA da LiChrosolv (LoteK45962244) e N-N-Dimetilacetamida da Sigma-Aldrich (Cas127-19-5). A fibra de celulose foi cedida pela empresa SUZANO (Aracruz, Espírito Santo) no formato de folhas compostas de 90% de celulose branqueadas pelo método Kraft (de acordo com o processamento da empresa).

3.2 Análise de miscibilidade

Neste trabalho foi estudado a interação entre os componentes do sistema PA11/AF/ H_2O para determinar o intervalo de miscibilidade do diagrama ternário e assim avaliar o sistema de formação de membrana. O diagrama foi construído pela determinação do ponto de turbidez (também conhecido como *Cloud Point* ou ponto de nuvem) de diferentes concentrações do polímero a partir da adição de água através do uso de uma bureta de 25 mL.⁶⁶ Foram preparadas composições de 2,5-5,0-10-15% (m/m) de PA11 e ácido fórmico, essas soluções foram agitadas e aquecidas a 120°C por 30 minutos. Após o resfriamento foi adicionado, sob agitação magnética, água às soluções até o sistema sofrer turvação. Em seguida a solução turva foi mantida em agitação por 10-20 minutos de modo a observar se o polímero solubilizaria novamente. Se ocorrido isto, continuaria a análise do ponto de turbidez daquele sistema. Os sistemas foram mantidos em repouso por 24 horas e

assegurado a continuação da turbidez. A composição ternária do ponto de turbidez foi então calculada a partir da quantidade de não-solvente, solvente e polímero presente em cada sistema sob temperatura ambiente.

3.3 Preparação do filme denso

Um filme denso de poliamida 11 (PA11_{filme}) foi preparado pressionando grânulos de poliamida 11 em uma prensa hidráulica (Canver) à 5.000 Pa e 245°C por 5 minutos.

3.4 Preparação das membranas

Os grânulos de PA 11 foram postos em câmara de secagem a vácuo a 80°C durante 24 horas. Essa etapa é essencial para a remoção de água adsorvida na superfície do grânulo durante a sua estocagem. O ácido fórmico e o PA11 foram misturados e mantidos fechados em recipientes de vidro Pirex© (capacidade de 25 mL) por 24 horas. Essa etapa possibilita o inchamento do polímero pelo solvente durante o tempo de repouso. Depois disso, o sistema foi misturado usando um agitador magnético a 120°C por 30 min. Cada sistema foi formulado para ter as concentrações de 15, 20 e 25% (m/m) e foram respectivamente nomeados de MPA₁₅, MPA₂₀ e MPA₂₅. As membranas foram preparadas pela metodologia de inversão de fase (IF) ilustrada pelo esquema da Figura12.

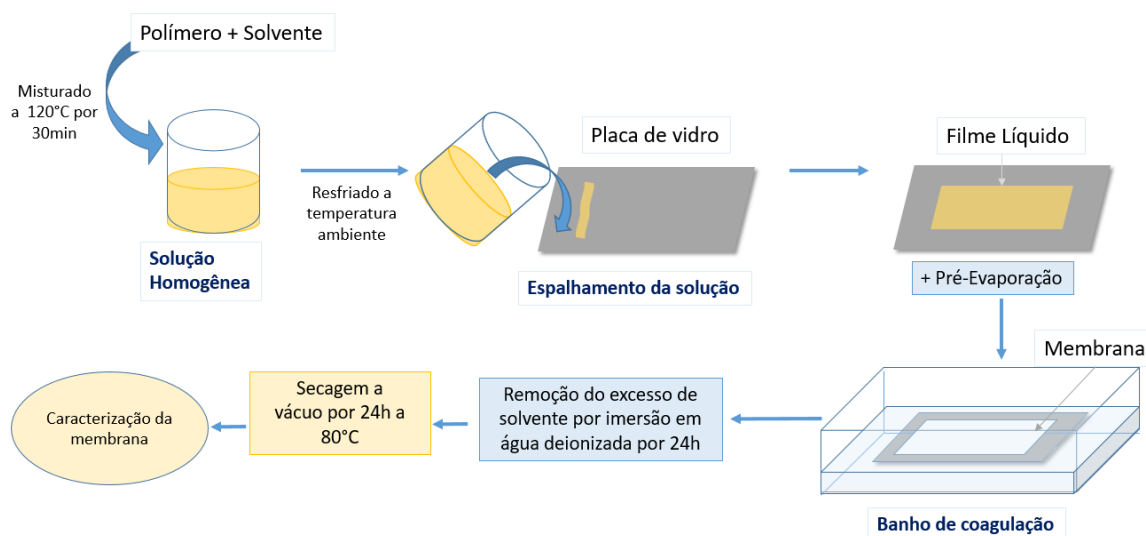


Figura 12: Esquema demonstrativo da preparação de membranas poliméricas por inversão de fases com indução de não-solvente. (Acervo pessoal).

Cada solução foi resfriada para atingir a temperatura ambiente durante 10 minutos. A solução obtida foi espalhada sobre uma superfície de vidro por um bastão formando um filme líquido. Após o espalhamento, foi realizado a pré-evaporação do solvente do filme líquido. A placa de vidro foi imersa em um banho de coagulação usando água deionizada como não solvente. Após formação e descolamento total das membranas da placa de vidro, elas foram lavadas com água deionizada e deixadas no banho por 24 horas para remover o excesso de solvente. Para a caracterização, as membranas foram secas em estufa a vácuo por 24 horas a 80°C.

3.5 Adição de reforço celulósico às membranas de poliamida

As folhas de celulose foram previamente moídas e peneira 35 *mesh*. Em seguida celulose foi tratada com uma solução de 5% de NaOH sob agitação homogênea à temperatura ambiente por 4h. A polpa obtida foi lavada até a neutralização do pH e seca a 80°C por 24 horas. A hidrólise ácida foi realizada com ácido sulfúrico (10 mL de ácido concentrado para 20 mL de água deionizada) sob agitação e aquecimento a 40°C durante 1 hora. A polpa foi lavada até a neutralização do pH, seca a 80°C por 24 horas e peneirada novamente com peneira 35 *mesh*.⁶⁷ As fibras de celulose *in natura* obtidas foram caracterizadas em trabalho anterior realizado por Farias⁶⁸ como

celulose microcristalina com fibras alongadas do tipo bastonete com rugosidades que constituem os pontos de ataques para modificações químicas.

A agregação das fibras de celulose foi realizada utilizando uma modificação do trabalho de Qua e Hornsby⁶⁹, a celulose foi dispersada em ácido fórmico sob agitação e aquecimento a 40°C durante 1 hora. Em seguida os grânulos de poliamida 11 foram adicionados, deixados em repouso por 24 horas (etapa de inchamento), aquecidos a 120°C sob agitação durante 30 min. A metodologia de inversão de fases foi utilizada para o preparo das membranas.

Como na literatura há poucos estudos⁷⁰ sobre membranas compostas de poliamida 11/celulose, foram analisadas as proporções descritas na Tabela 1 abaixo:

Tabela 1: Formulação das membranas Poliamida/celulose.

Membrana	Celulose (% m/m)	Poliamida (% m/m)
C ₁ PA ₁₅	1,0	15
C ₁ PA ₂₀	1,0	20
C ₁ PA ₂₅	1,0	25
C ₂ PA ₁₅	2,0	15
C ₂ PA ₂₀	2,0	20
C ₂ PA ₂₅	2,0	25
C ₄ PA ₁₅	4,0	15
C ₄ PA ₂₀	4,0	20
C ₄ PA ₂₅	4,0	25

3.6 Instrumentação e caracterização

Para a caracterização, as membranas foram previamente secas em estufa à vácuo por 24 horas a 80°C. A caracterização dos grânulos de PA 11 (material de referência) e membranas foram realizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), calorimetria exploratória diferencial (DSC), difração de raio x (DRX), espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR) e análise dinâmico mecânica (DMA).

3.6.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A caracterização da morfologia e topografia das membranas foi investigada pelo equipamento MEV JSM-6610LV, pertencente ao Laboratório de Ultraestrutura Celular Carlos Alberto Redins (LUCCAR-UFES, Maruípe), com um feixe de aceleração igual a 30 KV cuja valor é a energia necessária para garantir que todos os elementos gerassem devidamente seus raios característicos. Foram estudados a região superior e secção transversal de cada membrana. As amostras foram resfriadas e a criofratura foi realizada com nitrogênio líquido. Antes da análise MEV, as amostras foram metalizadas com filme de ouro pelo equipamento Denton's Desk V.

3.6.2 Difração de raios X (DRX)

O estudo da característica estrutural e cristalinidade foi realizado pela análise de difração de raios-X (DRX). O equipamento foi o D8–Advance Bruker (Laboratório de raios X, NCQP-UFES), utilizando-se radiação Cu-K α ($\lambda = 1.541 \text{ \AA}$) monocromatizada por cristal de grafite, configurado com 40 KV e 30 mA em varredura de 10 a 50° (2 θ).

3.6.3 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A análise de DSC foi utilizado para identificar a temperatura de fusão (T_m) e o grau de cristalinidade (X_{cr}) das amostras de membranas e do material de referência. As medições foram realizadas usando DSC Q200 TA Instruments (Laboratório de instrumentação, NCQP-UFES) sob atmosfera inerte de nitrogênio gasoso (N₂) na vazão de 50 mL/min e com taxa de aquecimento de 10 °C/min e rampa de 0 a 250°C.

3.6.4 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR)

As análises FTIR foram realizadas para caracterizar grupos funcionais e composição da membrana. O equipamento utilizado foi o Espectrômetro Cary 630 FTIR - Agilent (Laboratório de Instrumentação, NCQP-UFES). Análise no modo de refletância total atenuada (ATR) com 16 varreduras e resoluções de 4 cm^{-1} . A análise teórica do espectro do FTIR foi realizada pelo software MOPAC, utilizando a metodologia PM7.⁷¹ Primeiramente, a molécula de polímero teve sua estrutura previamente otimizada após isso foi realizado o cálculo da frequência vibracional e intensidade do infravermelho (FTIR).

3.6.5 Análise dinâmico mecânica (DMA)

A análise mecânica foi realizada em um analisador mecânico dinâmico (DMA) modelo 8000 da Pelkin Elmer, usando o modo de tensão-deformação com o grampo de filme de tensão para amostra retangular. Os parâmetros do experimento utilizados foram frequência de 1,0 Hz, limite de força em 10 N com carga de 0,50 N/min e temperatura de 30 e 60°C.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Análise da miscibilidade do sistema ternário

No estudo da solubilidade da poliamida 11, polímero de cadeia longa (alifática), foi utilizado combinações de solventes, conforme descrito na literatura.³⁹ Assim realizou-se um teste empírico de solubilidade com os solventes: ácido clorídrico (HCl), ácido D-limoneno, N-N-dimetilacetamida (DMAc), diclorometano (DCM) e ácido fórmico (AF) 85 e 98%.^{39,45,47} Esses testes foram realizados utilizando-se diferentes proporções entre a PA11 e os solventes, também se analisou o aumento da superfície de contato na solubilização do polímero, para isto foi realizada o tritramento dos grânulos de PA11. Para o processo de solubilização utilizou-se o aquecimento dos sistemas de PA11/solvente em banho-maria e sob diferentes tempos de aquecimento. Em alguns sistemas foram realizados o uso do ultrassom. A Tabela 2 relaciona todos os parâmetros analisados, sendo que para cada solvente foi estudado duas combinações de aquecimento e tempos diferentes (descrito pela subdivisão A e B).

Tabela 2: Estudo da solubilidade de PA 11 em diferentes solventes, com variação de temperatura, tempo de aquecimento e uso de ultrassom.

Solvente	Relação PA 11/solv.	Temp. (°C)		Tempo (min.)		Ultrassom (30min)		Solúvel?	
		A	B	A	B	A	B	A	B
HCl	1,0% (m/m)	60	90	60	30	Não	Não	Não	Não
Ácido D- Limoneno	0,3% (m/v)	40	90	60	30	Não	Não	Não	Não
DMAc	0,5% (m/m)	35	--	60	--	Não	--	Sim*	--
DCM	2,0% (m/m)	40	60	30	30	Sim	Sim	Não	Não
DCM/AF _(85%) (Proporção 1:1)	1,1% (m/m)	40	60	30	30	Sim	Sim	Sim**	Sim**
AF _(85%)	20% (m/m)	60	90	60	30	Não	Não	Não	Parcial
AF _(98%)	20% (m/m)	80	120	60	30	Sim	Sim	Sim	Sim

* Obtido solubilização momentânea, decorrido tempo o sistema apresentou duas fases.

** Foi necessário um período superior de 10h de repouso após o aquecimento para obtenção de solubilização.

Tendo em consideração estas diferentes condições experimentais e os diversos sistemas empiricamente analisados, foi possível concluir que dentre os solventes utilizados o ácido fórmico 98% apresentou melhores condições para a solubilização. A solubilização com uso do DCM apresentou problemas durante o aquecimento, como sua temperatura de ebulição é de 39,6°C⁷² e foi necessário aquecimento, o vapor deixou o sistema diminuindo a quantidade de DCM líquido para a solubilização. O estudo da influência da área superficial demonstrou não ser

necessário o tritramento do polímero, sendo o inchamento do polímero pelo solvente uma etapa essencial para a solubilização. Assim foi estabelecido que a temperatura de aquecimento de 120°C e o tempo de 30 minutos é ideal para obter uma solução homogênea e estável com uso do solvente ácido fórmico 98%.

A partir da literatura para análises do ponto de turbidez se tem que o intervalo de concentração de poliamida 6 (PA6) normalmente utilizado na preparação de membranas é de 15 a 20% (m/m)²⁹. Como a poliamida 11 (PA11) possui características semelhantes a poliamida 6, foi adotado um intervalo de concentração semelhante para os preparos das soluções com a PA11 variando de 2,5 a 15% (m/m), os valores calculados detalhadamente estão disponíveis na Tabela A.1 do Anexo 1.

O diagrama ternário representado na Figura 13 resume as informações termodinâmicas do sistema PA11/AF/H₂O para a formação de membrana pela metodologia de inversão de fase. O estudo do ponto de turbidez de um sistema ternário permite analisar de forma direta e simples o comportamento da mistura. A curva do ponto de turbidez delimita duas regiões do diagrama: a região onde as composições são completamente estáveis e a que apresenta a fase metaestável e a instável.⁷³ Primeiramente observa-se que os sistemas ternários mostraram pontos de turbidez em baixas concentrações de água, indicando uma alta sensibilidade da cadeia polimérica às moléculas de água. A diminuição da concentração de água em função do aumento da concentração do polímero (ver Tabela 3) indica que o sistema é pouco estável.

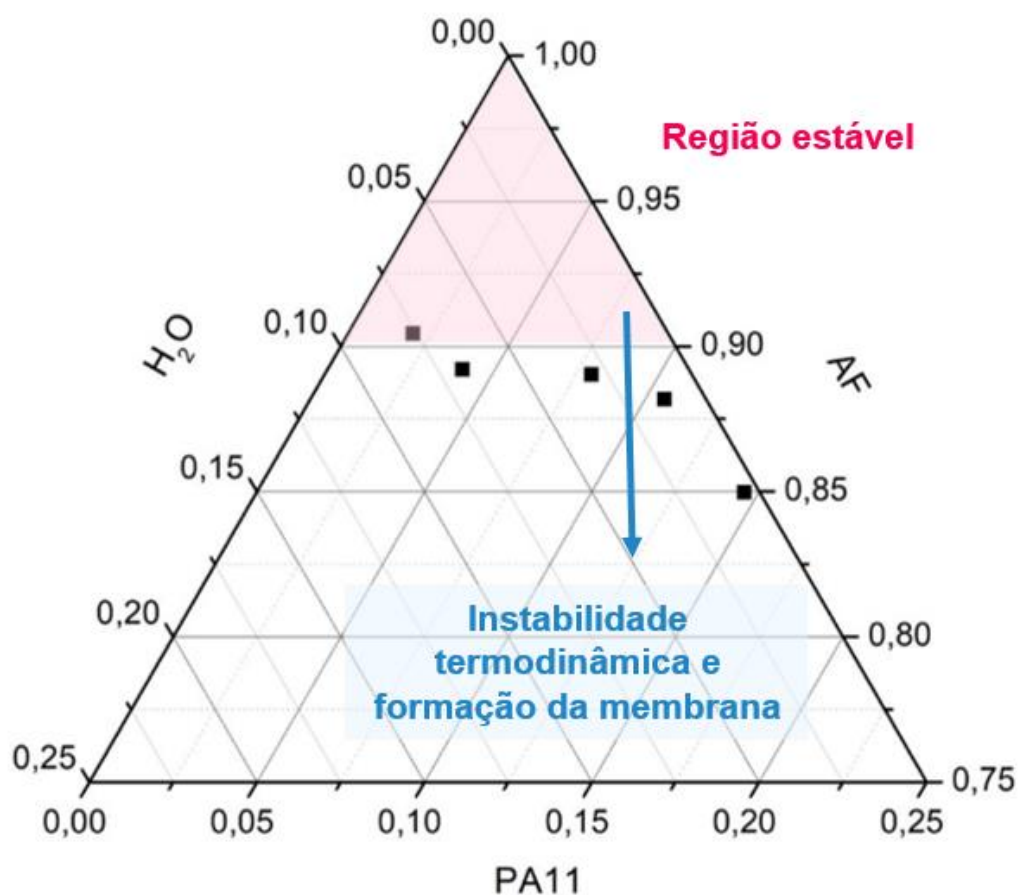


Figura 13: Determinação experimental da curva do ponto de turbidez representada no diagrama ternário PA11/AF/H₂O.

Tabela 3: Relação das massas de PA11, AF e H₂O trabalhadas experimentalmente para a construção do diagrama ternário.

PA11 (g)	AF (g)	H ₂ O (g)
2,029	11,83	0,062
1,421	11,83	0,166
1,059	11,83	0,399
0,534	11,83	0,897
0,254	11,83	0,997

A região entre a curva do ponto de turbidez e o eixo AF-H₂O indica a estabilidade termodinâmica do sistema, como na Figura 13 esta região apresenta uma área pequena o sistema PA11/AF/H₂O é pouco estável e com tendência a formação de *macrovoids* na subcamada das membranas.⁷⁴ Assim conclui-se que a água é um fator de desestabilidade do sistema termodinâmico estudado, podendo-se preparar membranas a partir de soluções com alta concentração de AF e PA11.

4.2 Análise morfológica e estrutural das membranas

O filme de poliamida 11 (PA11_{filme}) foi analisado por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e a Figura 14 mostra a superfície superior (escala de 10 µm) e a seção transversal (escala de 100 µm e 10 µm). O filme apresenta uma estrutura homogênea sem presença de poros, ou seja, é uma membrana densa. Com o uso do Software ImageJ® foi possível determinar a espessura média do filme igual a 0,23 mm.

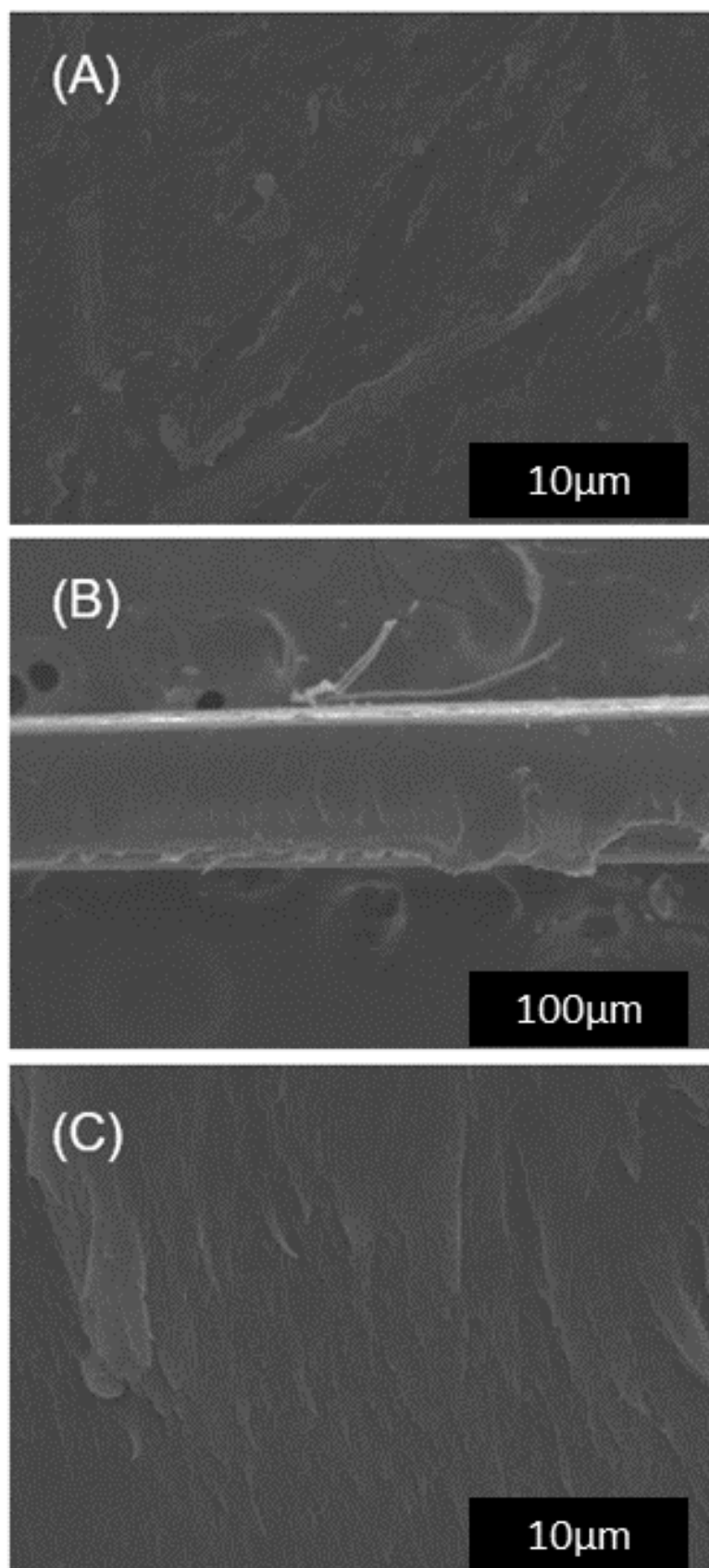


Figura 14: Microscopia MEV da (A) superfície superior com escala de 10 μm e seção transversal com escala de (B) 100 μm e (C) 10 μm do PA11_{filme}.

A morfologia das membranas MPA₁₅, MPA₂₀ e MPA₂₅ foi investigada por MEV e a Figura 15 apresenta a microscopia da superfície superior das membranas (que estava em contato com o banho de coagulação) e da seção transversal. Todas as membranas mostram similaridade na estrutura porosa da superfície superior, onde o aumento da concentração de poliamida resulta em diminuição do tamanho dos poros. Além disso, como demonstrado na Figura 16, a estrutura dos poros apresentou-se mais regular na seção transversal das membranas de maior concentração de polímero, MPA₂₀ e MPA₂₅. Por outro lado, a membrana MPA₁₅ possui uma grande estrutura de poros abertos conhecida como *macrovoids*, causada pela baixa concentração de polímero e pela influência dos parâmetros cinéticos durante o rearranjo da cadeia polimérica.²⁹ Como a poliamida 11 possui uma grande região hidrofóbica, durante o banho de coagulação suas cadeias se reorganizam para reduzir a área superficial em contato com a água e estabilizar o sistema reduzindo a energia livre. Assim, como indicado na literatura,^{48,70} concluiu-se que ocorreu uma rápida precipitação de polímero na membrana MPA₁₅. As membranas MPA₂₀ e MPA₂₅ têm uma concentração maior de polímero durante o banho de coagulação assim as cadeias poliméricas possuem mais contato entre si, gerando um maior número de ligações intermoleculares. Por esse motivo, poros menores com estruturas regulares e esponjosas são formadas por influência de parâmetros termodinâmicos desse rearranjo da cadeia polimérica. Observe que a membrana MPA₂₅ possui uma concentração maior de polímero, portanto, uma solução de maior viscosidade causando uma menor solubilização e/ou abertura da cadeia polimérica pelo solvente. Isso resulta em pontos de nucleação polimérica maiores em comparação a membrana MPA₂₀.⁷⁵

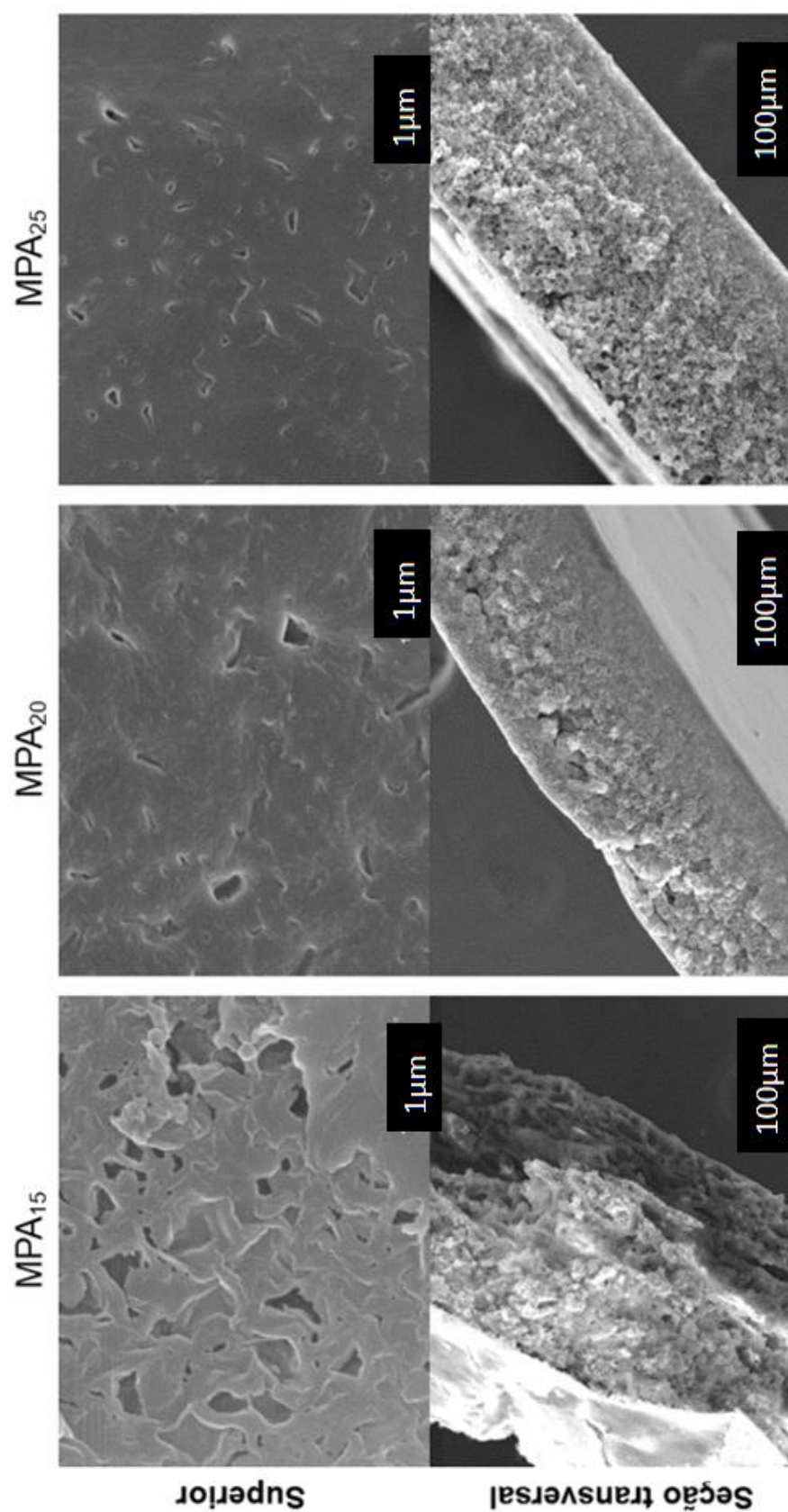


Figura 15: Microscopia MEV das membranas MPA₁₅, MPA₂₀ e MPA₂₅ da superfície superior (escala de 1 μm) e seção transversal (escala de 100 μm).

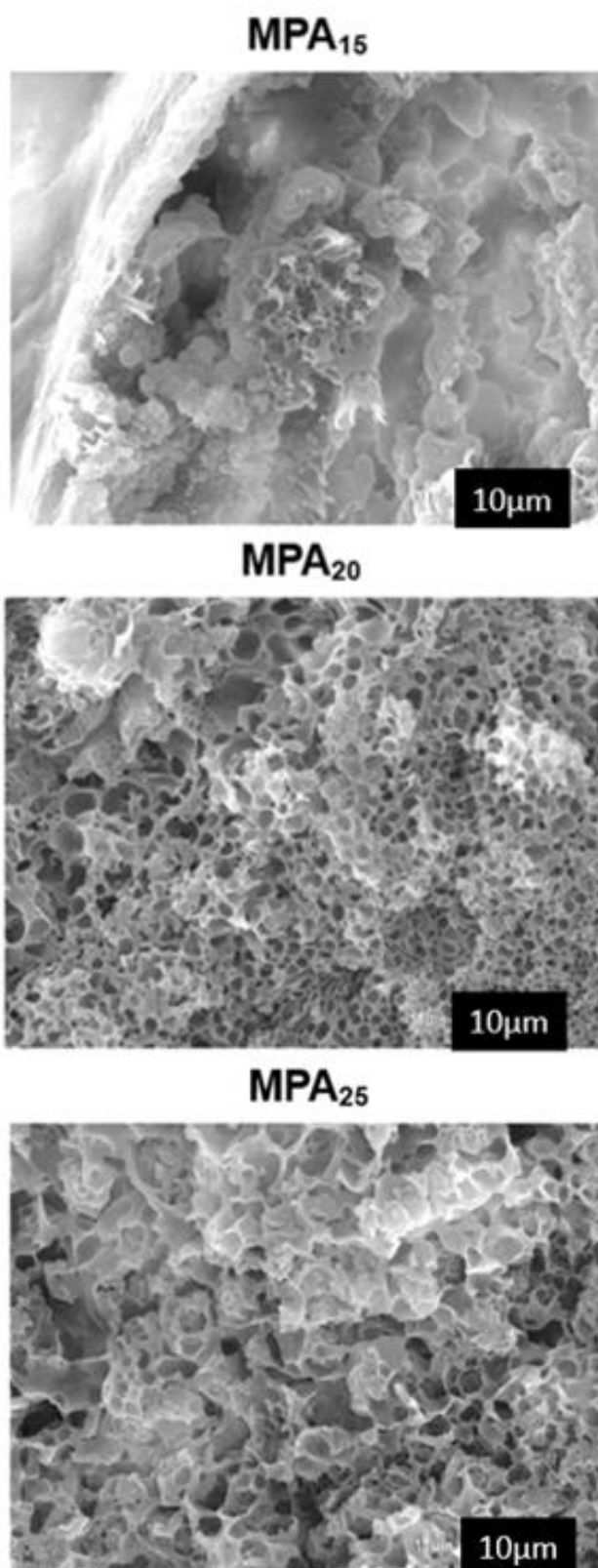


Figura 16: Microscopia MEV das membranas MPA₁₅, MPA₂₀ e MPA₂₅ da superfície da seção transversal (escala de 10 µm).

As imagens MEV da seção transversal das membranas MPA₁₅, MPA₂₀ e MPA₂₅ foram tratadas com o software ImageJ®. A espessura média das membranas foi de 0,40 mm, sendo calculada por análise de imagem com 9 repetições para cada membrana. Já a estimativa do tamanho dos poros foi realizada medindo-se manualmente, pelo mesmo software, o diâmetro dos poros circulares encontrados em cada membrana. As imagens do cálculo da espessura e diâmetro dos poros estão disponíveis no Anexo 2 pelas Figuras A.1 a A.3.

O histograma da dimensão dos poros das membranas é demonstrado nas Figuras 17, 18 e 19. Todas as membranas possuem diâmetros de poros predominantemente entre 0-10 μm . Além disso, o MPA₁₅ (Figura 17) tem a menor frequência de dimensão de poros nessa faixa devido às formações dos *macrovoids*. Finalmente, a membrana MPA₂₀ (Figura 18) possui uma menor distribuição do tamanho dos poros no intervalo de 0-10 μm tendo maior frequência de poros de diâmetro iguais a 2,0 μm , o que concorda com a análise da morfologia via MEV.

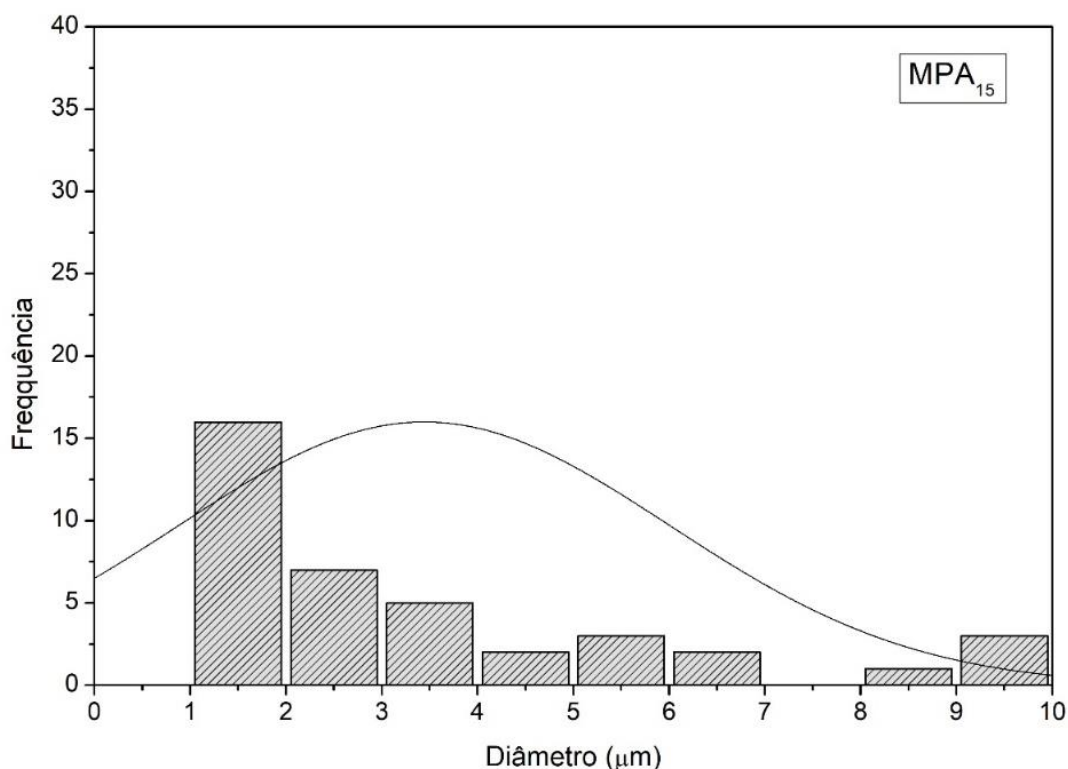


Figura 17: Histograma da dimensão dos poros da membrana MPA₁₅ obtido pelo software ImageJ®.

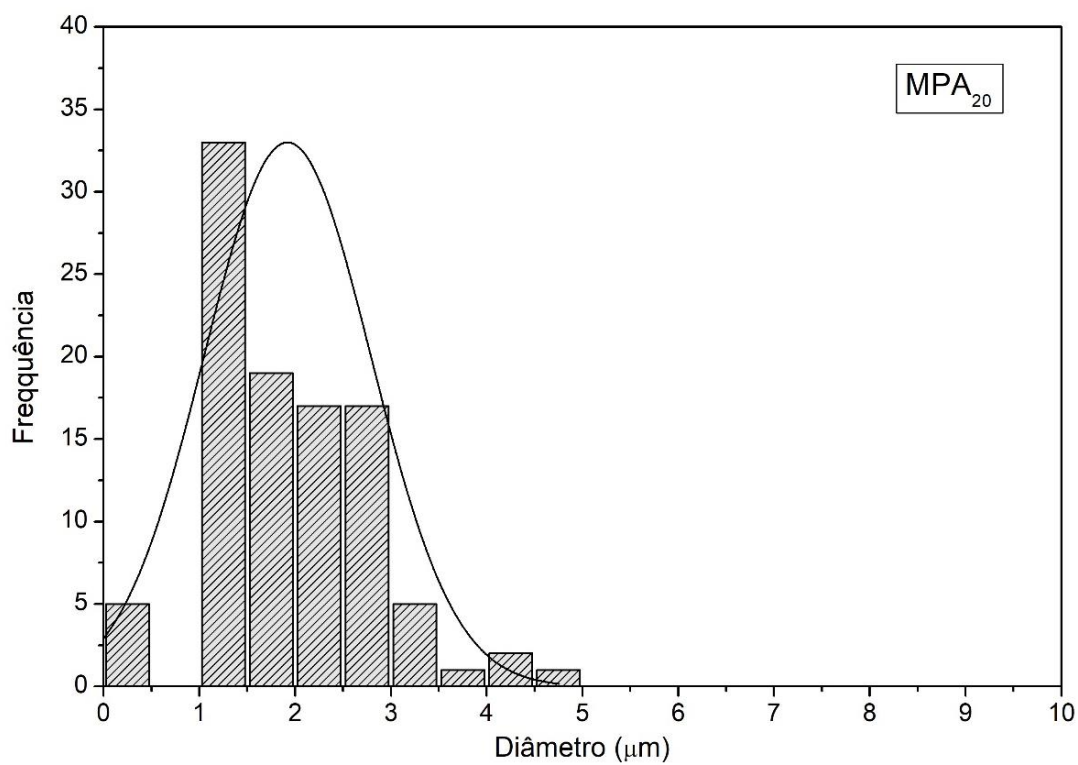


Figura 18: Histograma da dimensão dos poros da membrana MPA₂₀ obtido pelo software ImageJ®.

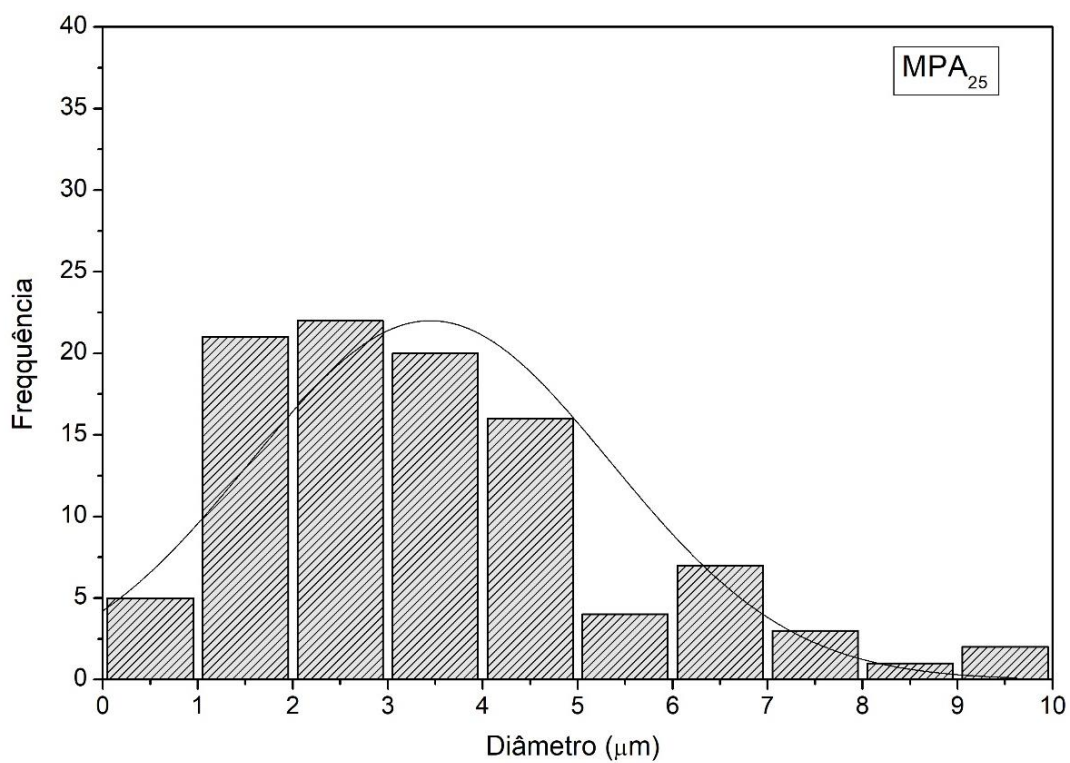


Figura 19: Histograma da dimensão dos poros da membrana MPA₂₅ obtido pelo software ImageJ®.

O estudo da cristalografia de membrana foi realizado por análise de difração de raios X (DRX) e os difratogramas estão descritos na Figura 20. A poliamida 11 é um polímero semicristalino que possui polimorfismo com várias fases cristalinas. Duas formas de cristalização já relatadas na literatura são as formas α e γ . A forma α possui uma estrutura cristalina triclinica e a forma γ possui uma estrutura cristalina especial na forma pseudo-hexagonal. Um estudo de Murthy⁷⁶ associa a predominância da forma α durante cristalizações lentas e domínio termodinâmico e a forma γ está associada a sistemas de rápida cristalização com domínio cinético.³⁶ Os picos do difratograma da PA11_{filme} acima de $2\theta = 25^\circ$ são referentes ao porta amostra de alumínio, o difratograma do mesmo encontra-se no Anexo 2 Figura A.4.

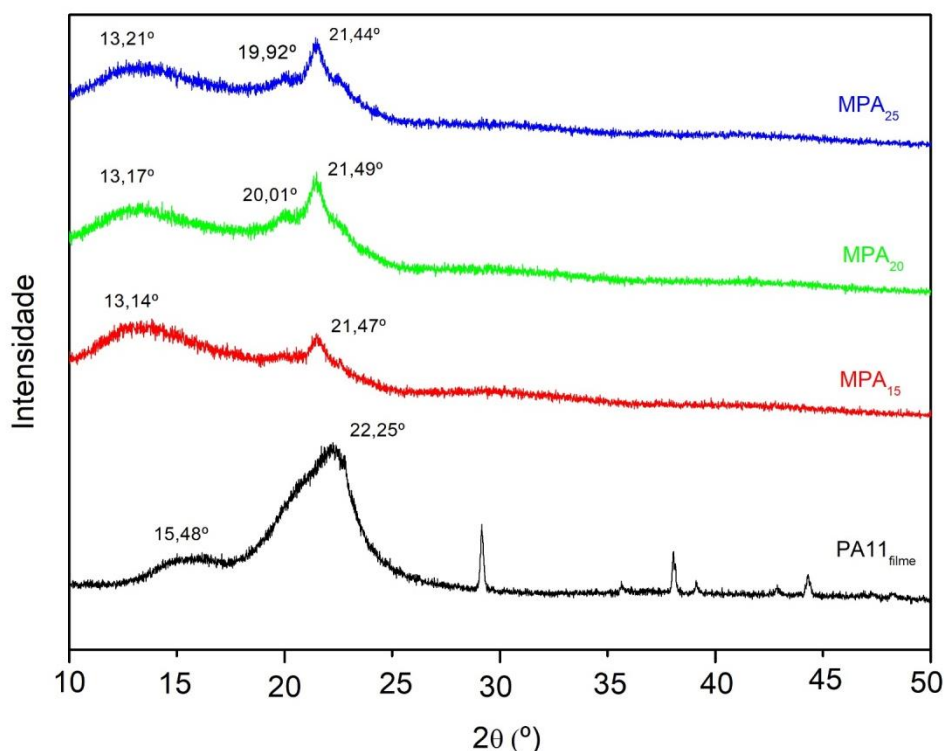


Figura 20: Difratograma das membranas MPA₁₅, MPA₂₀ e MPA₂₅ e do PA11_{Filme}.

A membrana MPA₁₅ apresentou um pico de difração $2\theta = 21,47^\circ$ referente à forma γ pseudo-hexagonal, cujo $2\theta \approx 21,5^\circ$ na literatura.³⁵ Além deste resultado, combinando a análise da morfologia feita pelo MEV realizada anteriormente nesta membrana, é possível comprovar que a formação de *macrovoids* é o resultado do processo cinético na precipitação do polímero durante a formação da membrana

pela ação do banho de coagulação. Já no difratograma das membranas MPA₂₀ e MPA₂₅, é possível observar o pico correspondente da forma α próximo a $2\theta = 20^\circ$, concordando com os valores já relatados na literatura de $2\theta = 20,5^\circ$.³⁵ Essa análise estrutural das formas cristalinas da membranas está compatível com a análise morfológica realizada anteriormente pelas imagens MEV, onde a estrutura dos poros esponjosos indica a predominância da fase α que é termodinamicamente mais estável. Além dos domínios cristalinos, as membranas são compostas por regiões com poros e regiões amorfas na matriz polimérica. Essa região pode ser observada nos difratogramas de membrana pelo ângulo de difração a $2\theta = 13^\circ$.⁷⁵

Para complementar a análise de estrutura e cristalinidade, o filme e as membranas de PA11 foram analisados por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC). Os resultados da análise DSC são mostrados na Figura 21, onde a curva térmica típica da poliamida 11 é observada nas curvas de perfil semelhantes para as membranas MPA₁₅, MPA₂₀, MPA₂₅ e o PA11_{filme}. O filme PA11 exibe a temperatura de fusão (T_m) a $191,4^\circ\text{C}$ (valores da literatura de $T_m = 189,0^\circ\text{C}$).³⁹ Um pico exotérmico adicional foi observado nas curvas da membrana entre a temperatura de $183,7$ e $186,6^\circ\text{C}$. Em geral, quando a cristalização ocorre na forma γ é imediatamente convertida na forma α cristalina mais estável e o pico exotérmico secundário aparece nas curvas DSC da membrana.^{76–79}

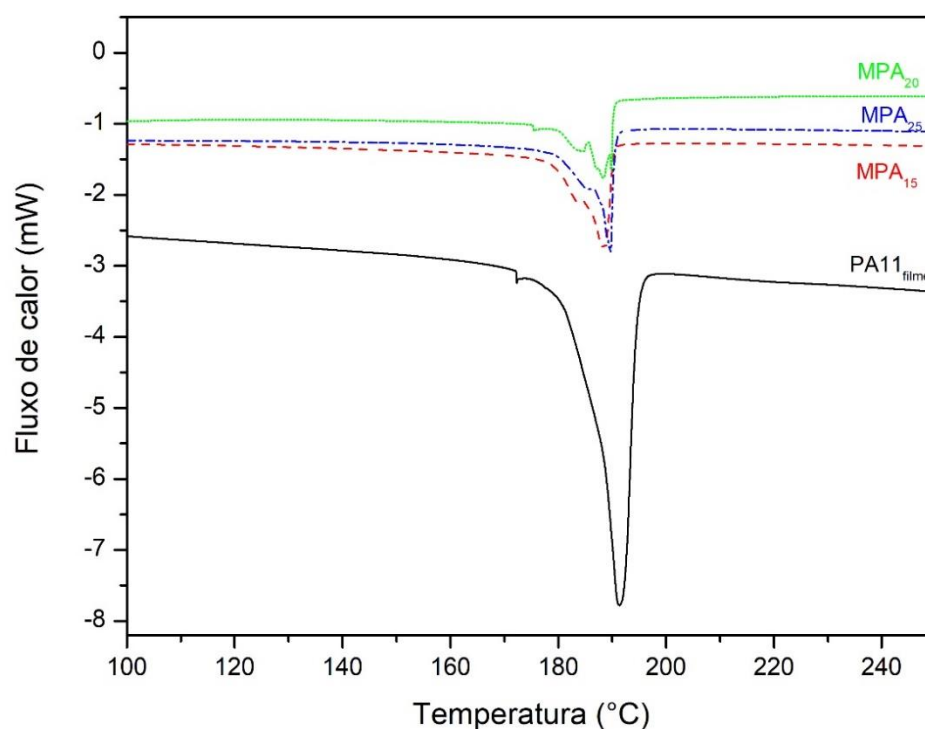


Figura 21: Curvas de análise DSC para a temperatura de fusão (T_m) para o filme de PA11 e membranas MPA₁₅, MPA₂₀ e MPA₂₅. Enfatizando o pico adicional obtido nas curvas das membranas.

Finalmente, o grau de cristalinidade foi estipulado usando os dados de temperatura de fusão e entalpia da curva de DSC disponíveis na Tabela 4 e na Equação 3 anteriormente apresentada. Onde para a poliamida 11 foi utilizado o $\Delta H_{100\%} = 226,4 \text{ J/g}$.⁷⁰

Tabela 4: Resultado da análise DSC para PA11_{filme} e membranas.

Amostra	T_{m1} [°C]	T_{m2} [°C]	ΔH [J/g]	X_{cr} [%]
PA11 _{filme}	191,4	--	48,33	21,34
MPA ₁₅	183,7	188,6	25,51	11,26
MPA ₂₀	184,8	188,2	24,68	10,90
MPA ₂₅	185,2	189,3	18,56	8,198

As membranas apresentaram menor grau de cristalinidade do que o filme de PA11, o que significa que as membranas podem apresentar maior tendência à permeação; portanto, estudos indicam que a parte amorfa da matriz polimérica é responsável pela transição do permeado na estrutura da membrana.²⁹

4.3 Caracterização química experimental e teórica das membranas

Os espectros experimentais de FTIR do PA11_{filme} e das membranas MPA₁₅, MPA₂₀ e MPA₂₅ são mostrados na Figura 22. É possível observar as bandas características da poliamida 11 em todos os espectros, sendo um perfil semelhante a outros trabalhos da poliamida 11.^{34,77,80} As seguintes bandas foram destacadas para o espectro do PA11_{filme} e também são encontradas no espectro da membrana: 1541 cm^{-1} para a amida II (alongamento NH e CO), 1636 cm^{-1} amida I (alongamento C=O), 2849 cm^{-1} da vibração simétrica de CH₂, 2920 cm^{-1} também da vibração do CH₂, mas assimétrico e 3294 cm^{-1} da vibração NH.

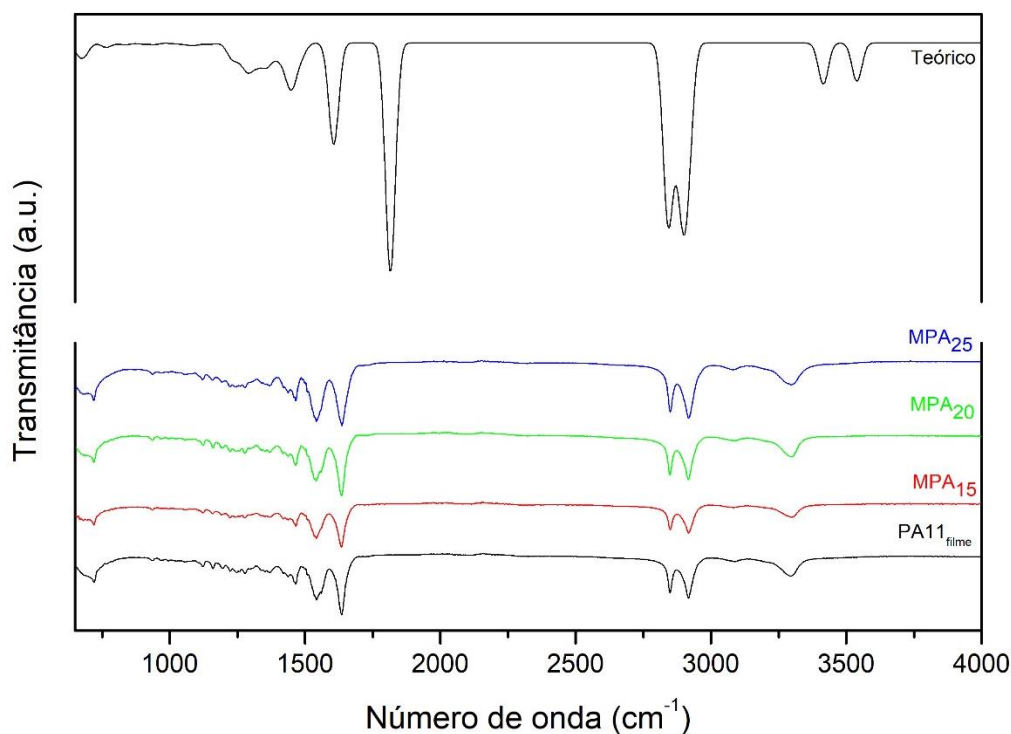


Figura 22: Espectrograma da análise FTIR do PA11_{filme} e das membranas MPA₁₅, MPA₂₀ e MPA₂₅.

A Figura 23 apresenta uma ampliação do espectrograma das amostras entre 1400 cm^{-1} a 650 cm^{-1} . Nele é possível observar a banda existente em 719,0 cm^{-1} que é atribuída à fase PA11 γ de acordo com Ortega et al.⁷⁰

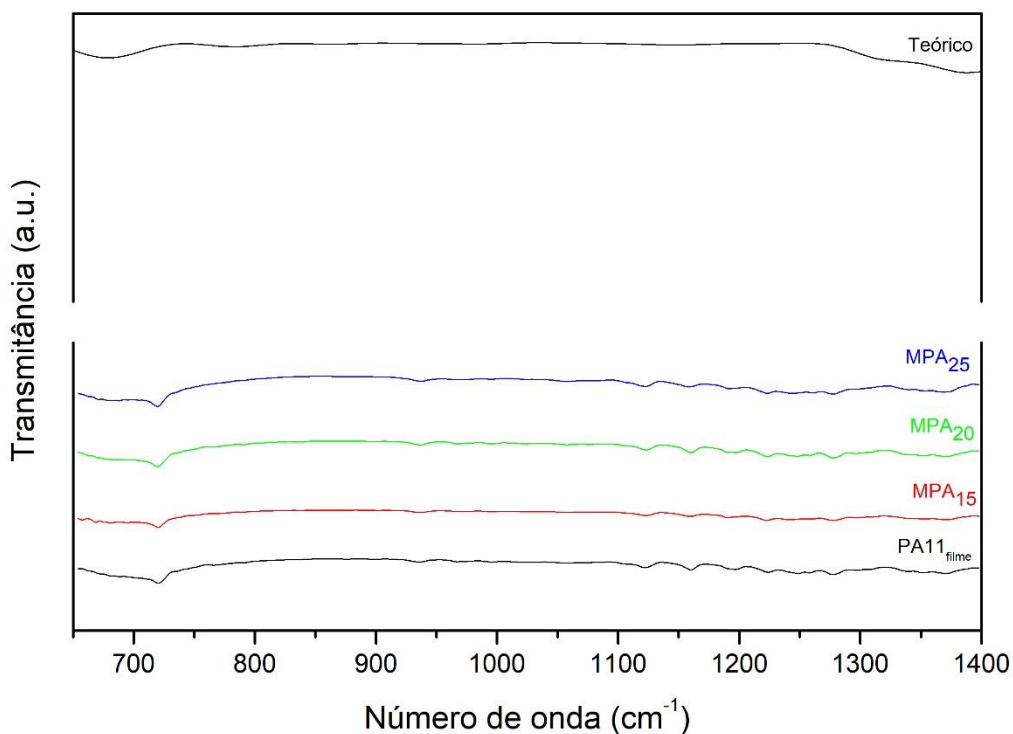


Figura 23: Ampliação do espectrograma da análise FTIR do PA11_{filme} e das membranas MPA₁₅, MPA₂₀ e MPA₂₅.

Comparando com os difratogramas de raios X (Figura 20), as membranas MPA₁₅ e MPA₂₅ apresentaram picos próximos a $2\theta = 22^\circ$, indicando a presença maior da fase γ . Correspondendo no espectrograma, bandas mais intensas são encontradas na região de 719,0 cm^{-1} das mesmas membranas. Também Rhee e White⁸¹ atribuíram os 1541 cm^{-1} do alongamento de C-N e a flexão no plano de C=O como uma banda típica da forma cristalina α .

Foi realizado um estudo teórico das bandas vibracionais do PA11 e feita uma análise comparativa entre os resultados experimentais e previstos da FTIR. O espectro teórico de FTIR da poliamida 11 também é demonstrado nas Figuras 22 e 23 e as bandas teóricas presumidas estão organizadas na Tabela 5. Os resultados previstos e experimentais têm bandas vibracionais semelhantes, mas com uma divergência de fator de escala devido a diferença do ambiente químico entre a

projeção vibracional da molécula isolada e real vibração da molécula com seus grupos funcionais. De acordo com Irikuta *et al.*⁸² isso ocorre devido ao uso de um fator de escala empírico durante a modelagem computacional, onde é necessário para aproximar a previsão de vibração da banda à verdadeira frequência fundamental. Por esse motivo, é comum haver alguma diferença de escala entre as frequências vibracionais experimentais e previstas. É importante notar que a vibração de banda prevista foi usada como modelo um dímero da molécula de poliamida 11 gerada pelo software AVOGADRO,⁸³ como mostra a Figura 24. Além disso, a banda C=O (amida I) e o grupo de vibração –NH-CO- (amida II) foi observado nos resultados teóricos e experimentais, indicando a ligação entre os meros da poliamida 11.

Tabela 5: Predição das bandas de vibração do dímero de poliamida 11 pelo resultado teórico e experimental.

Teórico* (cm ⁻¹)	Experimental (cm ⁻¹)	Banda referente
2830	3294	Estiramento da ligação de hidrogênio NH
2785	--	Estiramento assimétrico N-H (amida II)
2763	2920	Estiramento assimétrico CH ₂
2732	2849	Estiramento simétrico CH ₂
1865	1636	Estiramento C=O (amida I)
1665	--	Deformação angular C-NH
1553	1541	Grupo -NH-CO- (amida II)
776,0	719,0	CH ₂ Rocking
624,0	--	NH-CO Fora do plano

*(Referente ao dímero da poliamida 11 representado na Figura 24)

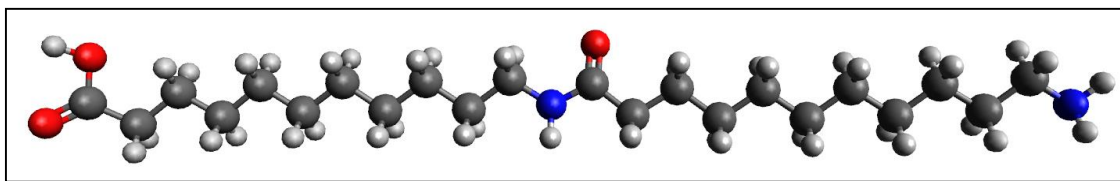


Figura 24: Molécula do dímero da poliamida 11 em uma estrutura 3D obtida pelo software Avogadro. Onde esferas vermelhas representam os átomos de oxigênio, azuis os nitrogênios, cinza-escuros os carbonos e cinza-claros os hidrogênios.

Por fim, nos resultados experimentais foi impossível perceber as faixas de vibração do alongamento assimétrico N-H (amida II), deformação angular C-NH e deformação fora do plano do NH-CO. Em uma matriz polimérica, a interação intermolecular entre a cadeia de átomos poliméricos suprimiu essa banda vibracional no espectro de FTIR.

4.4 Ensaio mecânico das membranas

Os testes de tensão-deformação são relatados como altamente sensíveis a mudanças de propriedades mecânicas nas membranas, podendo-se relacionar às interações intermoleculares das cadeias poliméricas.⁶⁵ As curvas tensão-deformação, dos ensaios de tração, obtidas para o filme PA11 e as membranas MPA₁₅, MPA₂₀ e MPA₂₅ são apresentadas nas Figuras 25 e 26 e as propriedades elásticas correspondentes das membranas e filmes estão resumidas nas Tabelas A.2 e A.3 do Anexo 3.

O teste de tensão-deformação permitiu a associação entre a concentração do polímero e estrutura da membrana, usando o filme de poliamida como parâmetro relacionados com os dados do Módulo de Young (a inclinação na origem da curva). As membranas na isoterma de 30°C exibem um comportamento onde o módulo de Young depende diretamente da concentração de polímero.

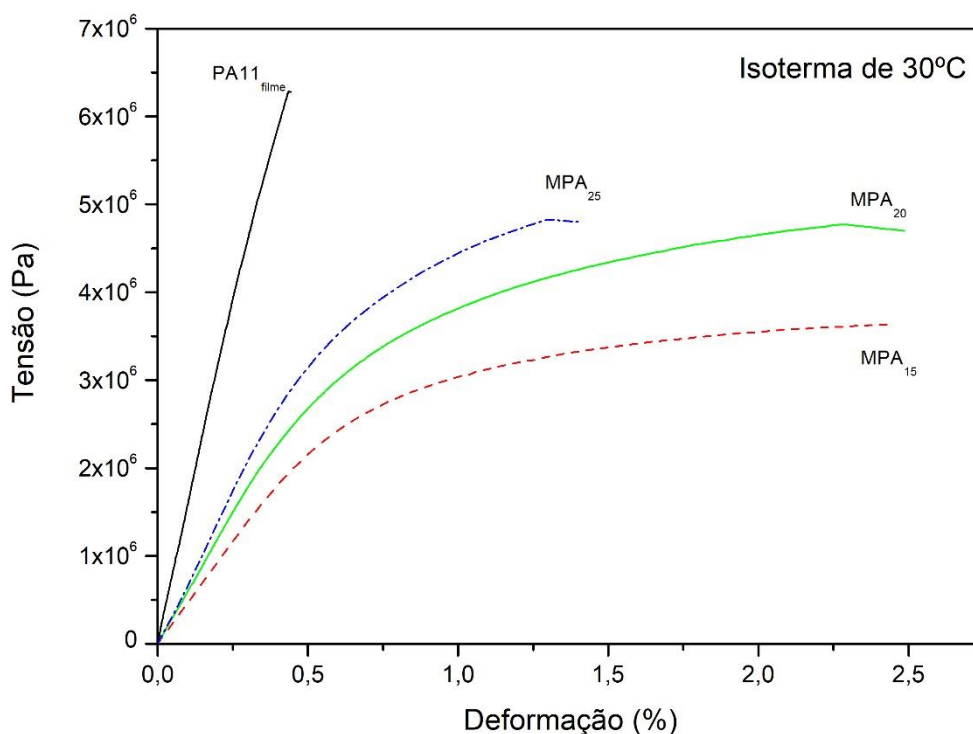


Figura 25: Curvas de tensão-deformação do PA11_{filme} e das membranas de MPA₁₅, MPA₂₀ e MPA₂₅ para isoterma de 30°C.

A curva de tensão-deformação do PA11_{filme} apresentou um perfil característico de materiais duros, sendo o Módulo de Young igual a 16,0 MPa. O filme apresentou boa resistência mecânica com baixa deformação quando aplicado alta tensão. As curvas de tensão-deformação das membranas apresentaram comportamento mecânico similar ao de materiais elásticos e plásticos. Averiguou-se que os valores do módulo de Young, relacionado a parte elástica da curva, são a 4,10 5,97 e 7,00 MPa para as membranas MPA₁₅, MPA₂₀ e MPA₂₅, respectivamente. O aumento da concentração de polímero que promove o aumento das interações intermoleculares dos grupamentos amida, carbonila e da cadeia de hidrocarbonetos da macromolécula de polímero.

Anteriormente discutido, a membrana MPA₁₅ apresentou *macrovoids* em sua microestrutura, que conseqüentemente é resultado da mais baixa concentração de polímero. As cadeias poliméricas adquiriram maior mobilidade, aumentando o volume livre, levando a uma diminuição na temperatura de transição vítrea e a

diminuição do módulo de Young.^{84,85}

Entretanto, nas membranas MPA₂₀ e MPA₂₅ foi observado a formação de domínios plásticos oriundos da interação entre a parte linear da cadeia polimérica da poliamida. Como essa interação é mantida por ligações de Van der Waals, possibilita o deslocamento paralelo da parte linear da cadeia proporcionando maior fluidez ao material e maior resistência a deformação dessas membranas em comparação a MPA₁₅. Ressalta-se que as membranas MPA₂₀ e MPA₂₅ apresentaram poros menores com estruturas regulares e esponjosas formados por influência de parâmetros termodinâmicos do rearranjo da cadeia polimérica, onde tal comportamento foi averiguado pela durante a análise morfológica previamente discutida.

Salienta-se que as membranas apresentaram escala de rigidez na ordem: MPA₂₅ > MPA₂₀ > MPA₁₅. Já a escala de dureza está relacionada a área abaixo da curva de tensão-deformação, sendo decrescente na seguinte ordem: MPA₂₀ > MPA₂₅ > MPA₁₅. Esse comportamento é semelhante ao ocorrido na dispersão de microestruturas cristalinas em uma matriz amorfa de poliamida, resultando no melhoramento das propriedades mecânicas, aumentando o módulo de elasticidade, a resistência à tração e reduzindo a ductilidade.⁸⁶

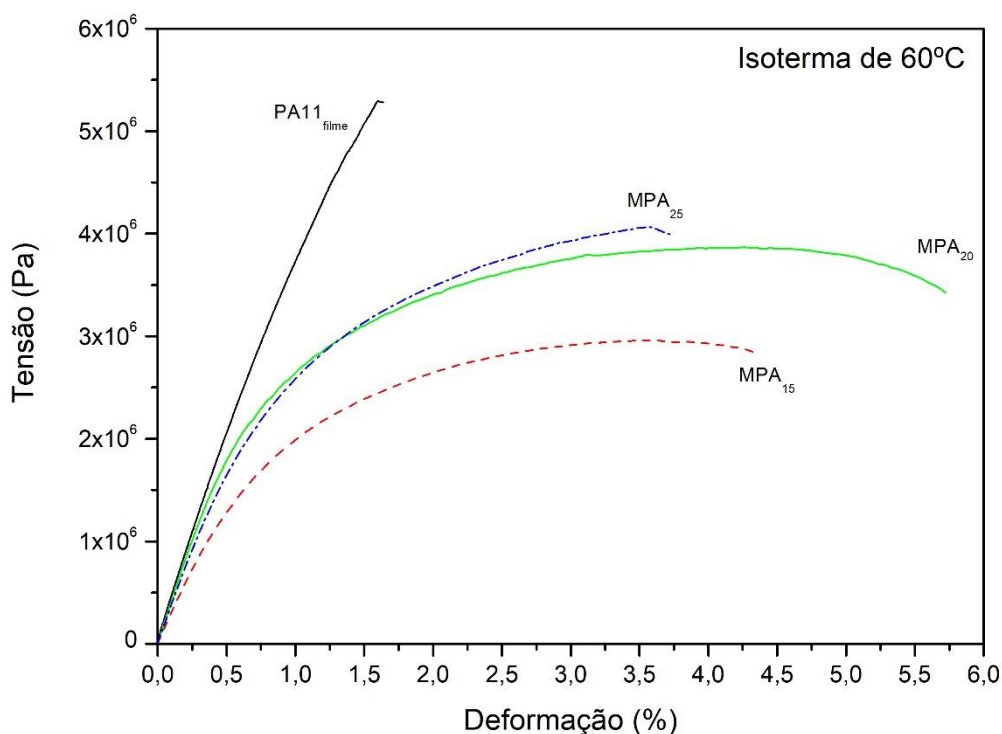


Figura 26: Curvas de tensão-deformação do PA11_{filme} e das membranas de MPA₁₅, MPA₂₀ e MPA₂₅ para isoterma de 60 °C.

Já a Figura 26 mostra a curva de tensão-deformação da isoterma de 60°C. Os valores observados do módulo de Young são 2,73, 3,96 e 3,68 MPa para MPA₁₅, MPA₂₀ e MPA₂₅, respectivamente, e de 4,29 MPa para o filme. Observa-se que esses valores são menores em referência aos encontrados para a isoterma de 30°C. O aumento da temperatura, valor acima da temperatura de vitrificação da poliamida 11 ($T_g = 42^\circ\text{C}$)³³, aumenta a mobilidade da cadeia polimérica e, conseqüentemente, diminuição da rigidez do material, indicada pelo decréscimo efetivo do módulo de Young.⁶⁴ Entretanto, a membrana de MPA₂₀ apresentou maior valor do módulo de Young. Como a estrutura dessa membrana apresenta melhor distribuição do tamanho dos poros no intervalo de 0-10 μm (como foi discutido na análise de MEV), o aumento da temperatura obteve um impacto menos expressivo na microestrutura das cadeias poliméricas, pois essa membrana já apresentava um maior número de interações intermoleculares em comparação a membrana MPA₂₅.²⁹

A análise mecânica das membranas reforçadas por fibras de celulose foi realizada e os valores do módulo de Young para as isoterma de 30 e 60°C foram organizados nas Figuras 27 e 28 abaixo.

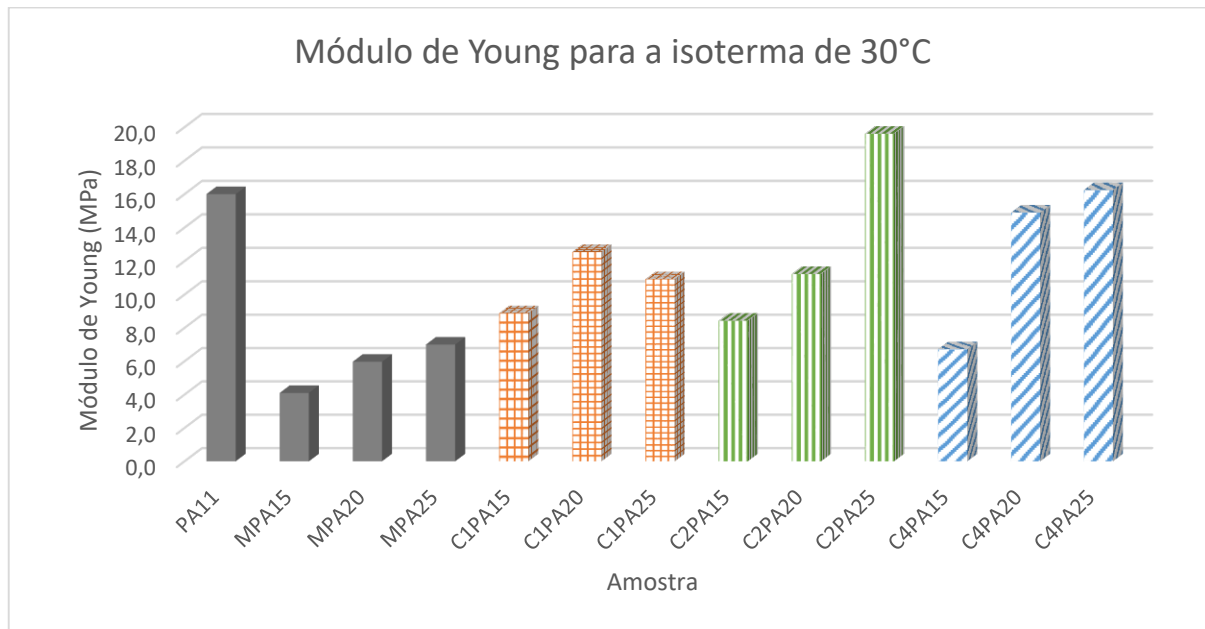


Figura 27: Valores do Módulo de Young para a isoterma de 30°C das membranas com e sem reforço das fibras de celulose.

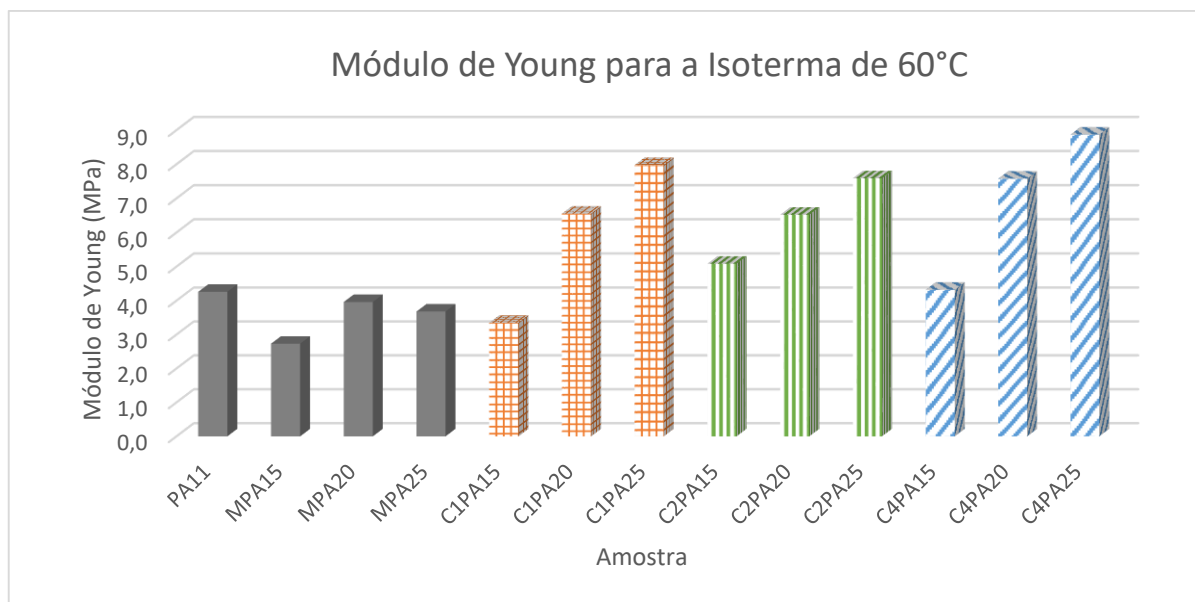


Figura 28: Valores do Módulo de Young para a isoterma de 60°C das membranas com e sem reforço das fibras de celulose.

Para a isoterma de 30°C foi observado que em todas as concentrações de celulose (1,0, 2,0 e 4,0%) ocorreu o aumento do módulo de Young em função do aumento da concentração do polímero, como foi constatado para as membranas de poliamida na mesma temperatura. As fibras de celulose reforçaram a rigidez das membranas diminuindo a ductilidade e aumentando o módulo elástico.⁷⁰ Sendo a concentração de 2,0% apresentando maior rigidez em relação a 4,0% da celulose adicionada. Isso é justificável pela estrutura dos poros encontrados na membrana C₂PA₂₀, que apresenta dimensões menores que a membrana C₄PA₂₀, visualizadas pelo MEV demonstrado na Figura 29. A dimensão dos poros influenciou efetivamente na quantidade de interações moleculares realizadas pela cadeia do polímero, logo aumentando o valor do módulo de Young.⁷⁰

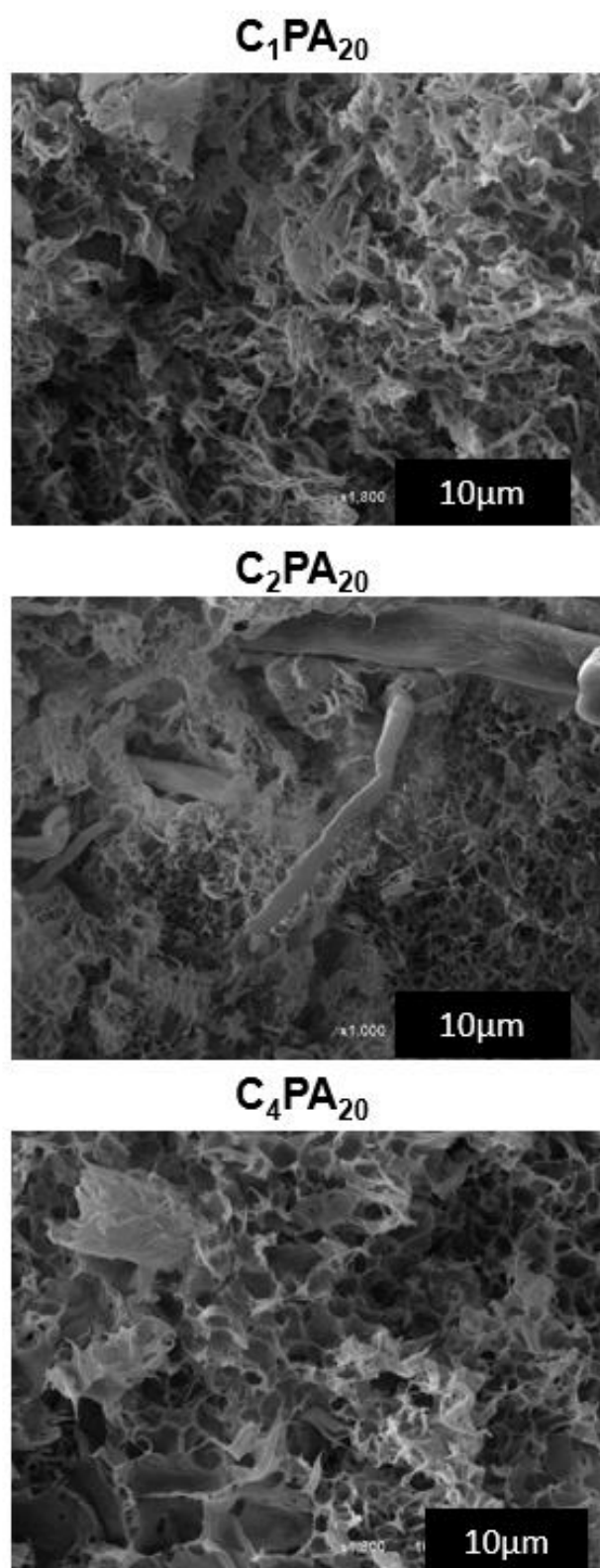


Figura 29: Microscopia MEV das membranas com reforço de celulose C₁PA₂₀, C₂PA₂₀ e C₄PA₂₀ na escala de 10 μm.

A microscopia apresentada na Figura 29 são de membranas com 20% m/m de poliamida com adição de 1,0, 2,0 e 4,0% de celulose. Observa-se a presença das fibras de celulose em todas as membranas, já a matriz polimérica comportou-se igual a matriz das membranas sem adição do reforço de celulose. Como foi discutido na sessão 4.2 (Análise morfológica e estrutural das membranas) a membrana MPA₂₀ possui morfologia com poros menores de estrutura regular e esponjosa formados por influência de parâmetros termodinâmicos durante o banho de coagulação.

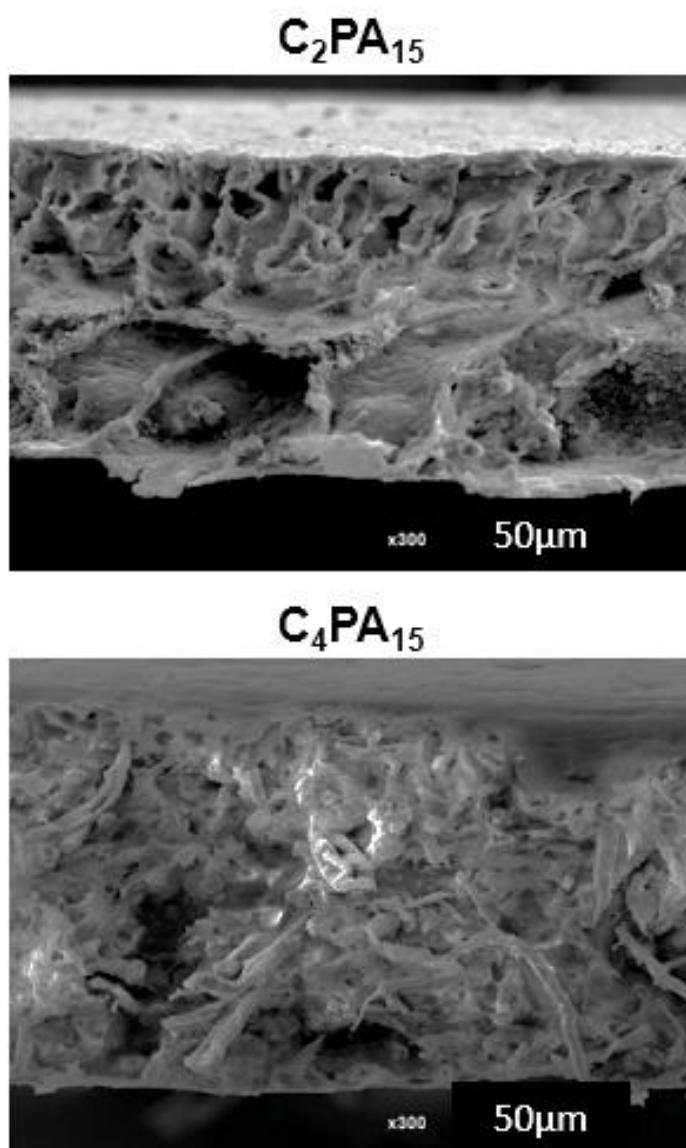


Figura 30: Microscopia MEV das membranas com reforço de celulose C_2PA_{15} e C_4PA_{15} na escala de 50 μm .

A Figura 30 apresenta imagens MEV das membranas com reforço 2,0 e 4,0% m/m de celulose e concentração de 15% (m/m) da poliamida. Essas membranas também apresentaram a formação de *macrovoids* demonstrando o domínio cinético da precipitação do polímero durante o banho de coagulação. Evidenciando assim que não houve influência da fibra de celulose nos parâmetros termodinâmicos do sistema ternário PA11/AF/H₂O durante o processo de rearranjo da cadeia polimérica no banho de coagulação.

Para as membranas com reforço analisadas na temperatura de 60°C ocorreram semelhanças no comportamento mecânico em referência às submetidas a 30°C, os gráficos estão disponíveis nas Figura A.5 a A.10 do Anexo 3. Entretanto, os valores do Módulo de Young foram inferiores, semelhante ao que ocorreu para as membranas sem reforço de celulose que sofreram influência do aumento da temperatura.

5. CONCLUSÃO

Em resumo, foi possível demonstrar a preparação de membranas de poliamida 11 (PA11) por inversão de fase por indução de não-solvente (água) usando ácido fórmico (AF) como solvente. O estudo da morfologia da membrana por MEV mostrou que concentrações mais altas de polímero resultaram em poros maiores e estrutura regular. As membranas MPA₂₀ e MPA₂₅ têm uma estrutura mais definida, poros menores com estrutura esponjosa para implementação em processos de separação com alta rejeição de sal e baixo fluxo de água. A análise de DRX mostrou que a membrana MPA₁₅ tem um pico próximo de $2\theta = 22^\circ$, indicando a predominância da fase γ nessa membrana. Já nos difratogramas das membranas MPA₂₀ e MPA₂₅ é possível observar o pico correspondente da fase α próximo a $2\theta = 21^\circ$. A curva DSC mostrou a temperatura de fusão (T_m) do PA11 a $191,40^\circ\text{C}$. Um pico exotérmico adicional foi observado nas curvas de membrana entre $183,69$ e $186,58^\circ\text{C}$, indicando a transição das fases cristalinas γ para α . Conclui-se que a cristalização ocorre predominantemente na forma α cristalina mais estável. As membranas de poliamida11 apresentaram um menor grau de cristalinidade que o filme PA11.

A análise por FTIR mostrou bandas características da poliamida 11 para o espectro da membrana. Correspondendo no espectrograma que bandas mais intensas foram encontradas na região de $719,0\text{ cm}^{-1}$, indicando a presença da fase γ . Além disso, o trecho C=O (amida I) e o grupo de vibração -NH-CO- (amida II) foram observados nos resultados teóricos e experimentais. O teste de tensão-deformação mostra que os módulos de Young aumentam em função do aprimoramento da concertação de polímeros. Esse aumento ocorre devido ao aumento da concentração de polímeros que promove maior contato entre as cadeias poliméricas, gerando um maior número de ligações intermoleculares. Nas membranas de concentração de 20 e 25% (m/m) foi observado a formação de domínios plásticos oriundos da interação entre a parte linear da cadeia polimérica da poliamida.

As fibras de celulose reforçaram a rigidez das membranas diminuindo a ductilidade e aumentando o módulo elástico. Sendo a concentração de 2,0%

apresentando maior rigidez em relação a 4,0% da celulose adicionada. Observa-se a presença das fibras de celulose em todas as membranas, já a matriz polimérica comportou-se igual a matriz das membranas sem adição do reforço de celulose. Evidenciando assim que não houve influência da fibra de celulose nos parâmetros termodinâmicos do sistema ternário PA11/AF/H₂O durante o processo de rearranjo da cadeia polimérica no banho de coagulação.

6. TRABALHOS FUTUROS

As membranas MPA₁₅, MPA₂₀ e MPA₂₅ assim como as membranas com 20% m/m de poliamida com reforço de 1,0, 2,0 e 4,0% de celulose serão submetidas ao estudo das propriedades permeantes pelo ensaio em uma Unidade de Microfiltração/Ultrafiltração/Nanofiltração de bancada da PAM – Membranas seletivas disponível no Laboratório de Saneamento (LABSAN – UFES). Esse ensaio permite a análise de passagem de permeado, cálculo da retenção e condições do processo de separação (temperatura, pH, pressão e vazão). Assim poderá ser associado a retenção de sais bivalentes (como CaCl₂) à dimensão dos poros. Também será estudado a possibilidade de agregação de nanopartículas de prata e seus efeitos na morfologia da membrana.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. CHOI, Y. S. *et al.* The effect of crystal structure on the electromechanical properties of piezoelectric Nylom-11 nanowires. **Chem Commun.** v. 54, p. 6863–6. 2018.
2. LADEM. **A revisão 2019 das projeções populacionais da ONU para o século XXI.** Acesso em: <18 de janeiro de 2020>. Disponível em: <https://www.ufjf.br/ladem/2019/06/18/a-revisao-2019-das-projecoes-populacionais-da-onu-para-o-seculo-xxi-artigo-de-jose-eustaquio-diniz-alves/>
3. G1. **Crise da água : veja perguntas e respostas sobre o tema.** Acesso em: <18 de janeiro de 2020>. Disponível em: <https://g1.globo.com/rj/rio-de-janeiro/noticia/2020/01/18/crise-da-agua-veja-perguntas-e-respostas-sobre-o-tema.ghtml>
4. WARSINGER, D. M. *et al.* A review of polymeric membranes and processes for potable water reuse. **Prog Polym Sci.** v 81, p. 209–37. 2018
5. CEBDS. **Aquapolo: produção de água de reúso industrial.** Acesso em: <18 de janeiro de 2020>. Disponível em: https://cebds.org/aquasfera/aquapolo-producao-de-agua-de-reuso-industrial/?gclid=CjwKCAiA35rxBRAWEiwADqB378y52paqakzDq866vVW3oO1srJfwOpUXfRfsAW1_LygLfINih3hjkRoCs50QAvD_BwE
6. DAI Z, ANSALONI L, DENG L. Recent advances in multi-layer composite polymeric membranes for CO₂ separation: A review. **Green Energy Environ.** v. 1, n. 2, p.102–128, 2016.
7. SEABRA A. C., *et al.* Short Communication: Preparação e Caracterização de Blendas Híbridas de Poliacrilonitrila e Quitosana. **Orbital Eletronic J Chem.** v. 7, n. 4, p. 391–394, 2015.
8. RAVANCHI, M.T., KAGHAZCHI, T., KARGARI, A. Application of membrane separation processes in petrochemical industry: a review. **Desalination** v. 235, p.199–244. 2009.

9. BASILE, A., CASSANO, A., RASTOGI, N.K. **Advances in Membrane Technologies for Water Treatment: Materials, Process and Applications**. 11^a Edição. Elsevier Sciencer Publishers.; 2015.
10. LEAL, T.L. Preparação e modificação de membranas tubulares de polietileno de ultra alto peso molecular (peuapm) sinterizadas. **Tese de doutorado**. Universidade Federal de Campina Grande; 2007.
11. HILAL, N.; FAUZI, A.; WRIGHT, C. **Membrane fabrication**. Broken Sound Parkway NW, Suite 300: CRC PressTaylor & Francis Group, 2015. p 3-35.
12. MOHAMMAD A. W, *et al*. Nanofiltration membranes review: Recent advances and future prospects. **Desalination**. v. 356, p. 226–254, 2015.
13. NUNES S. P, PEINEMANN K. V. **Membrane technology in the chemical industry**. Weinheim: Wiley-VCH; 2001. v. 285, p. 3-29.
14. MEDEIROS K. M, FARIAS D., GRANDE C. Hybrid Membranes of Polyamide Applied in Treatment of Waste Water. **Mater Res**. v. 20, n. 2, p. 308–316, 2017.
15. REN Y., *et al*. High fl ux thin fi lm nanocomposite membranes based on porous organic polymers for nanofiltration. **J Memb Sci**. v. 585, p. 19–28, 2019.
16. EMBRAPA desenvolve projeto para acabar com a fome de populações carentes. Globoplay: Globo Rural, 2019. Disponível em: <https://globoplay.globo.com/v/7713394/programa/>. Acesso em: 7 ago. 2019.
17. EMBRAPA. **Sisteminha Embrapa avança no Brasil e alcança sete países**. [S. l.]: Fernando Sinimbu, 24 jun. 2019. Disponível em: <https://www.embrapa.br/busca-de-noticias/-/noticia/44368930/sisteminha-embrapa-avanca-no-brasil-e-alcanca-sete-paises>. Acesso em: 7 ago. 2019.
18. GALIANO, F. *et al*. Advances in biopolymer-based membrane preparation and applications. **Journal of Membrane Science**, v. 564, p. 562–586, 2018.
19. HABERT A. C., BORGES C. P., NOBREGA R. **Processos de Separação por Membranas**. Escola Piloto em Engenharia Química. E-papers; 2006. p. 9-80. 20. Clark WR, Gao D. Properties of membranes used for hemodialysis therapy.

Semin Dial. 2002;15(3):191–5.

21. DAI Z, ANSALONI L, DENG L. Recent advances in multi-layer composite polymeric membranes for CO₂ separation: A review. **Green Energy Environ.** v. 1, n. 2, p.102–128, 2016.

22. ASEMPOUR, F. *et al.* Synthesis and characterization of novel Cellulose Nanocrystals-based Thin Film Nanocomposite membranes for reverse osmosis applications. **Desalination**, v. 439, n. December 2017, p. 179–187, 2018.

23. LAU, W.J. *et al.* A recent progress in thin film composite membrane : A review. **Desalination**. v. 287, p. 190-199. 2012.

24. BENADUCCI, D., BRANCIFORTI, M.C. Estudo da estabilidade térmica e propriedades mecânicas de nanocompósitos de poliamida 6,6 com nanofibras de cellulose. **Rev Mater.** v. 21, p.898–905. 2019.

25. IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book"). Compiled by A. D. McNaught and A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford (1997). Online version (2019-) created by S. J. Chalk. ISBN 0-9678550-9-8. <https://doi.org/10.1351/goldbook>.

26. BANO, S. *et al.* Graphene oxide modified polyamide nanofiltration membrane with improved flux and antifouling properties. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 3, n. 5, p. 2065–2071, 2015.

27. SALEH, T. A.; GUPTA, V. K. Synthesis and characterization of alumina nanoparticles polyamide membrane with enhanced flux rejection performance. **Separation and Purification Technology**, v. 89, p. 245–251, 2012.

28. YU, S. *et al.* Impacts of membrane properties on reactive dye removal from dye/salt mixtures by asymmetric cellulose acetate and composite polyamide nanofiltration membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 350, n. 1–2, p. 83–91. 2010.

29. AULOVA, A. *et al.* Mechanical properties and drug permeability of the PA6 membranes prepared by immersion precipitation from PA6 – formic acid – water

system. **Journal of Membrane Science**. v. 562, n. February, p. 67–75, 2018.

30. LIU, Y. *et al.* Solution Blown Nylon 6 Nanofibrous Membrane as Scaffold for Nanofiltration. **Polymers**, v. 11, n. 364, p. 1–15, 2019.

31. POTENTIAL, F. *et al.* Progress on Epoxy/Polyamide and Inorganic Nanofiller-Based Hybrids: Introduction , Application and Future Potential. **Polymer-Plastics Technology and Engineering**, v. 55, n. 17, p. 1842–1862, 2016.

32. BUGATTI, V. *et al.* Antimicrobial Membranes of Bio-Based PA 11 and HNTs Filled with Lysozyme Obtained by an Electrospinning Process. **Nanomaterials**, v. 8, n. 3, p. 139, 2018.

33. ALEX C. M. K.; MARK, J. **Polymer Data Handbook**. New York, USA, p. 411–435, 1999.

34. ROGALSKY, S. *et al.* Structural, thermal and antibacterial properties of polyamide 11/polymeric biocide polyhexamethylene guanidine dodecylbenzenesulfonate composites. **Journal of Materials Science**, v. 51, n. 16, p. 7716–7730, 2016.

35. XIAO, X., CAI, Z., QIAN, K. Structure evolution of polyamide (11)'s crystalline phase under uniaxial stretching and increasing temperature. **J Polym Res**. v.81, p.1–8. 2017.

36. PEPIN, J. New Insights into the Brill Transition in Polyamide 11 and Polyamide 6. **Macromolecules**. v. 49, p. 564–73. 2016.

37. WINNACKER, M.; RIEGER, B. Biobased Polyamides : Recent Advances in Basic and Applied Research. **Macromolecular Rapid Communications**, v. 37, p. 1391–1413, 2016.

38. HABERT A. C., BORGES C. P., NOBREGA R. **Processos de Separação por Membranas**. Escola Piloto em Engenharia Química. E-papers; 2006. p. 9-80

39. BEHLER, K.; HAVEL, M.; GOGOTSI, Y. New solvent for polyamides and its application to the electrospinning of polyamides 11 and 12. **Polymer**. v. 48, p. 6617–6621. 2007.

40. GUILLEN, G. R. *et al.* Preparation and characterization of membranes formed by nonsolvent induced phase separation: A review. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 50, n. 7, p. 3798–3817, 2011.
41. EL-GENDI, A.; ABDALLA, H.; ALI, S. Construction of Ternary Phase Diagram and Membrane Morphology Evaluation for Polyamide / Formic acid / Water System. **Australian Journal of Basic Applied Sciences**. v. 6, n. 5, p. 62–68, 2012.
42. SUKMA, F. M.; ÇULFAZ-EMECEN, P. Z. Cellulose membranes for organic solvent nanofiltration. **Journal of Membrane Science**, v. 545, p. 329–336, 2018.
43. ZAHID, M. *et al.* A Comprehensive Review on Polymeric Nano-Composite Membranes for Water Treatment. **Journal of Membrane and Technology**, v. 8, n. 1, p. 1–20, 2018.
44. KAUSAR, A. Phase Inversion Technique-Based Polyamide Films and Their Application: A comprehensive Review. **Journal Polymer-Plastics Technology and Engineering**, v. 56, n. 13, p. 1421–1437, 2017.
45. BEZERRA, E. B. *et al.* Obtenção e caracterização de membranas obtidas a partir de blendas poliméricas de poliamida 6. **Polímeros**, v. 24, n. 3, p. 381–387, 2014.
46. ULBRICHT, M. Advanced functional polymer membranes. **Polymer**. v. 47, p. 2217–2262, 2006.
47. POLETTTO, P. *et al.* Characterization of Polyamide 66 Membranes Prepared by Phase Inversion Using Formic Acid and Hydrochloric Acid Such as Solvents. **Material Research**. v. 14, n. 4, p. 547–551, 2011.
48. STRATHMANN, H.; KOCK, K. The Formation Mechanism of Phase Inversion Membranes. **Desalination**. v. 21, p. 241–255, 1977.
49. MAZINANI, S. *et al.* Phase separation analysis of Extern / solvent / non-solvent systems and relation with membrane morphology. **Journal of Membrane Science**, v. 526, n. December 2016, p. 301–314, 2017.

50. LUCAS, E. F.; SOARES, B. G.; MONTEIRO, E. E. **Caracterização de Polímeros: Determinação de Peso Molecular e Análise Térmica**. 1. ed. Rio de Janeiro: e-papers, p. 35-52. 2001.
51. FUNK, C. V.; KORELTZ, M. S.; BILLOVITS, G. F. Diluent selection for Nylon 11 and Nylon 12 thermally induced phase separation systems. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 43237, p. 1–10, 2016.
52. AKCELRUD L. **Fundamentos da ciência dos polímeros**. Manole Ltda;p. 108-166. 2007
53. LEVINE, I.N. **Físico Química** Vol 1. 6^a ed. Rio de Janeiro: LTC; p. 123. 2012.
54. SHIH, C.; GRYTE, C. C.; CHENG, L. Precipitation Dynamics for the Formation of Nylon-6 Polyamide Membranes by Isothermal Precipitation in Water / Formic Acid Solutions. **Journal of Applied Science and Engineering**, v. 15, n. 4, p. 361–370, 2012
55. REIMER, L. **Scanning Electron Microscopy: Physics of Image Formation and Microanalysis**. 2. ed. [s.l.] Springer, 2013.
56. DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia Eletrônica de Varredura: Aplicações e preparação de amostra: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores**. Porto alegre: IDEIA-PUCRS, 2007.
57. XIA, Q. *et al.* Structure design and applications of dual-layer polymeric membranes. **Journal of Membrane Science**. v. 562, n. Abril, p. 85–111, 2018.
58. SALINAS, O. *et al.* Carbon molecular sieve membrane from a microporous spirobisindane-based polyamide precursor wuth enchanced ethyleneethane mixed-gas selectivity. **RSC Advances**, v. 7, p. 3265–3272, 2016.
59. CANEVAROLO Jr., S. V. Técnicas de caracterização de polímeros. São Paulo: Artliber; p. 263–284. 2017.
60. SILVERSTEIN R.M, WEBSTER F.X, KIEMLE D.J. **Spectrometric Identification of Orgânic Compounds**. 7^a ed. John Wiley & Sons, INC. Wiley; 2005.

61. WANG S, *et al.* Enhanced the swelling resistance of polyamide membranes with reinforced concrete structure. **J Memb Sci.** v. 575, p. 191-199, 2019.
62. MENARD K.P. **Dynamic mechanical analysis: a practical introduction.** 2^a ed. CRC Press; 2008..
63. WANG K, *et al.* **Membrane Characterization:** Mechanical Characterization of Membranes. v.1 p. 259-306, 2017.
64. KAWANO Y, *et al.* Stress-Strain Curves of Nafion Membranes in Acid and Salt Forms. **Polímeros.** v. 2, n. 12, p. 96-101, 2002.
65. NARDUCCI ,R., *et al.* Mechanical properties of anion exchange membranes by combination of tensile stress-strain tests and dynamic mechanical analysis. **J Polym Sci Part B Polym Phys.** v. 54, p.1180–7. 2016.
66. SOBHANIPOUR, P.; KARIMI, M. Investigating the Membrane Morphology of Water/Solvent/Nylon 6 Systems. **Journal of Applied Polymer**, v. 128, n. 5, p. 2933–2939, 2012.
67. THEIVASANTHI T, *et al.* Synthesis and characterization of cotton fiber-based nanocellulose. **Int J Biol Macromol.** v. 109, p. 832-836, 2018.
68. FARIAS A.G. Obtenção de compósitos de Celulose contendo Nanopartículas de Fe (II) . **Monografia.** Universidade Federal do Espírito Santo; 2017.
69. QUA E.H, HORNSBY PR. Preparation and characterisation of nanocellulose reinforced polyamide-6. **Plast Rubber Compos.** v, 40, n. 6, p. 300-306, 2011.
70. ORTEGA, H. O. *et al.* Evaluation of Thermal and Thermomechanical Behaviour of Bio-Based Polyamide 11 Based Composites Reinforced with Lignocellulosic Fibres. **Polymers**, v. 9, n. 522, p. 1–17, 2017.
71. PAPASAVVA S, *et al.* Ab initio calculations of vibrational frequencies and infrared intensities for global warming potential of CFC substitutes. CF₃CH₂F (HFC-134a). **J Phys Chem.** v. 11, p. 3438-3443, 1995.
72. PUBCHEM. **Biotechnology NC for. Dichloromethane.** Acesso em: <31 de

março de 2020>. Disponível em:
<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Dichloromethane>

73. HOLDA, A. K.; VANKELECOM, I. F. J. Understanding and guiding the phase inversion process for synthesis of solvent resistant nanofiltration membranes. **Journal of Applied Polymer**, v. 132, n. 27, p. 1–17, 2013.

74. HO, A. K. et al. Study of polymer concentration and evaporation time as phase inversion parameters for polysulfone-based SRNF membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 442, p. 196–205, 2013.

75. MAGO, G.; KALYON, D. M.; FISHER, F. T. Nanocomposites of Polyamide-11 and Carbon Nanostructures : Development of Microstructure and Ultimate Properties Following Solution Processing. **Polymer Physics**, v. 49, p. 1311–1321, 2011.

76. MURTHY, N. S. Hydrogen Bonding, Mobility, and Structural Transitions in Aliphatic Polyamides. **Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics**, v. 44, p. 1763–1782, 2006.

77. PEINEMANN, K.-V.; NUNES, S. P. **Membrane Technology in the Chemical Industry**. Weinheim (Federal Republic of Germany): Wiley-VCH, p. 3-29. 2001.

78. MARTINO, L. *et al.* Bio-based polyamide 11: Synthesis, rheology and solid-state properties of star structures. **European Polymer Journal**, v. 59, p. 69–77, 2014.

79. DHANALAKSHMI, M.; LELE, A. K.; JOG, J. P. Electrospinning of Nylon11 : Effect of processing parameters on morphology and microstructure. **Materials today communications**, v. 3, p. 141–148, 2015.

80. ANWAR, K. *et al.* Preparation and characterisation of polyamide 11/montmorillonite (MMT) nanocomposites for use in angioplasty balloon applications. **Materials Chemistry and Physics**, v. 143, n. 1, p. 336–348, 2013.

81. RHEE S, WHITE J.L. Crystalline structure and morphology of biaxially oriented polyamide-11 films. **J Polym Sci Part B Polym Phys**. v. 23, n. 43, p. 2624-2640,

2002.

82. JOHNSON R.D, *et al.* Scaling factors and uncertainties for ab initio anharmonic vibrational frequencies. **J Chem Theory Comput.** v. 9, n. 6, p 2822-2828, 2010.

83. HANWELL M.D, *et al.* Avogadro: An advanced semantic chemical, editor, visualization and analysis platform. **J Cheminform.** v. 8, n. 4, p 17, 2012.

84. YANG B,. *et al.* Effects of moisture on the thermomechanical properties of a polyurethane shape memory polymer. **Polymer.** v. 4, n. 47, p. 1348-1356, 2006.

85. CORREIA C.O, CARIDADE S.G, MANO J.F. Chitosan membranes exhibiting shape memory capability by the action of controlled hydration. **Polymers.** v. 4, n. 6, p. 1178-1186, 2014.

86. SONG L, *et al.* Ultra-strong long-chain polyamide elastomers with programmable supramolecular interactions and oriented crystalline microstructures. **Nat Commun.** v. 1, n.10, p. 1-8, 2019.

ANEXOS

Anexo 1: Dados na análise de miscibilidade do sistema ternário.

Tabela A 1: Valores calculados para o sistema ternário pelos dados experimentais obtidos da análise do ponto de turvação.

Ponto	PA11 (g)	AF (g)	H ₂ O	Massa total (g)	%PA11	%AF	%H ₂ O
1	2,029	11,83	0,062	13,920	0,14575	0,850	0,00444
2	1,421	11,83	0,166	13,417	0,10591	0,882	0,01237
3	1,059	11,83	0,399	13,287	0,07969	0,890	0,03001
4	0,534	11,83	0,897	13,261	0,04026	0,892	0,06766
5	0,254	11,83	0,997	13,081	0,01941	0,904	0,076212

Anexo 2: Dados na análise morfológica e estrutural das membranas.

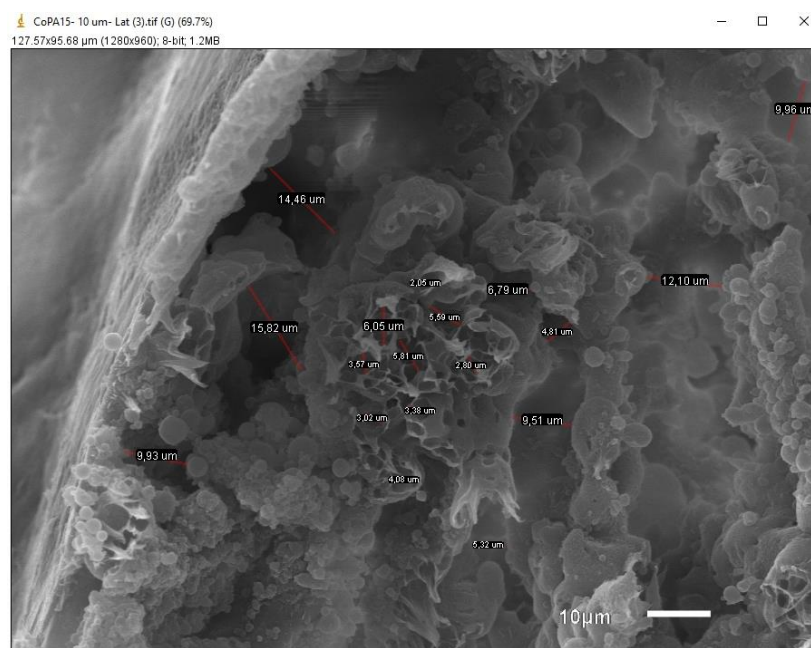


Figura A 1: Imagem da estrutura porosa do software ImageJ® obtida pelo tratamento das imagens MEV da membrana MPA₁₅ na escala de 10 µm.

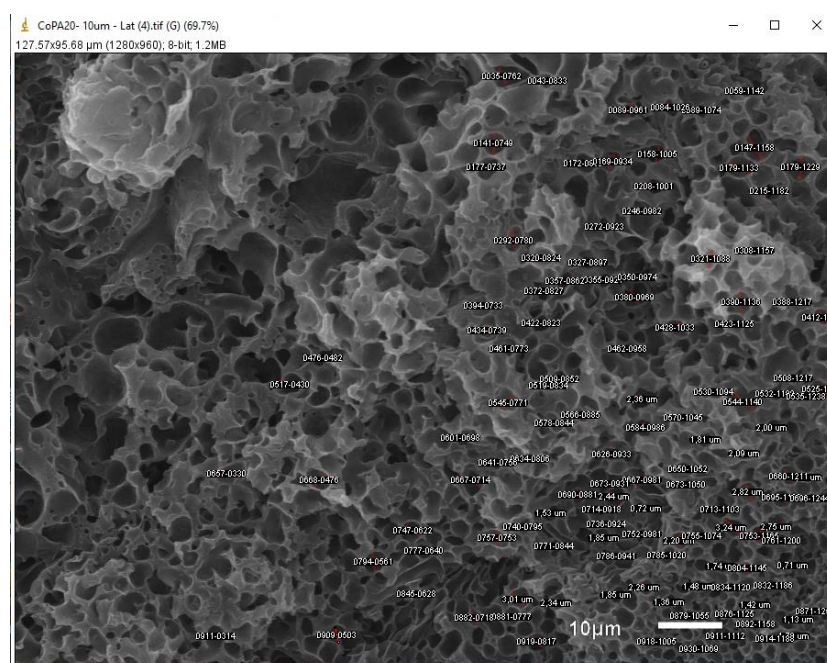


Figura A 2: Imagem da estrutura porosa do software ImageJ® obtida pelo tratamento das imagens MEV da membrana MPA₂₀ na escala de 10 µm.

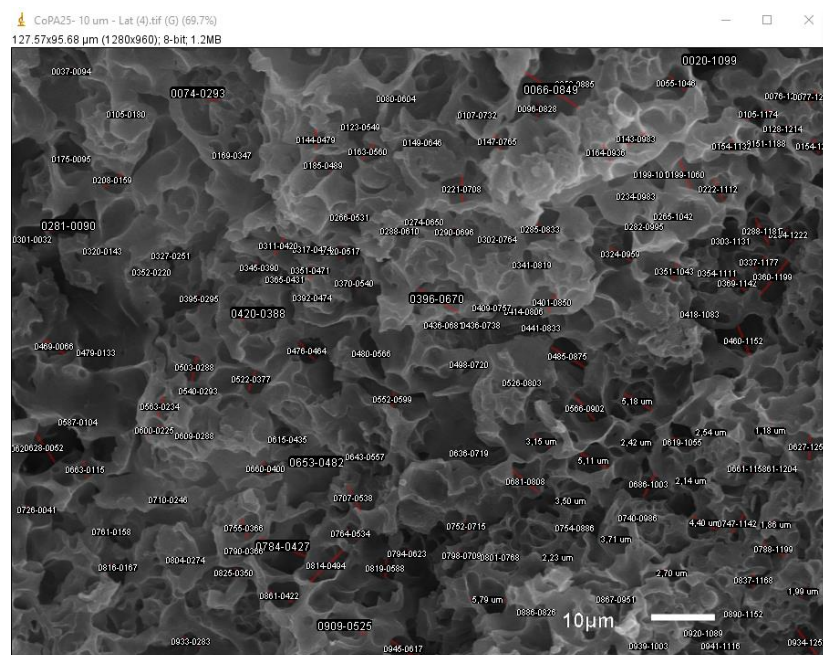


Figura A 3: Imagem da estrutura porosa do software ImageJ® obtida pelo tratamento das imagens MEV da membrana MPA15 na escala de 10 μm .

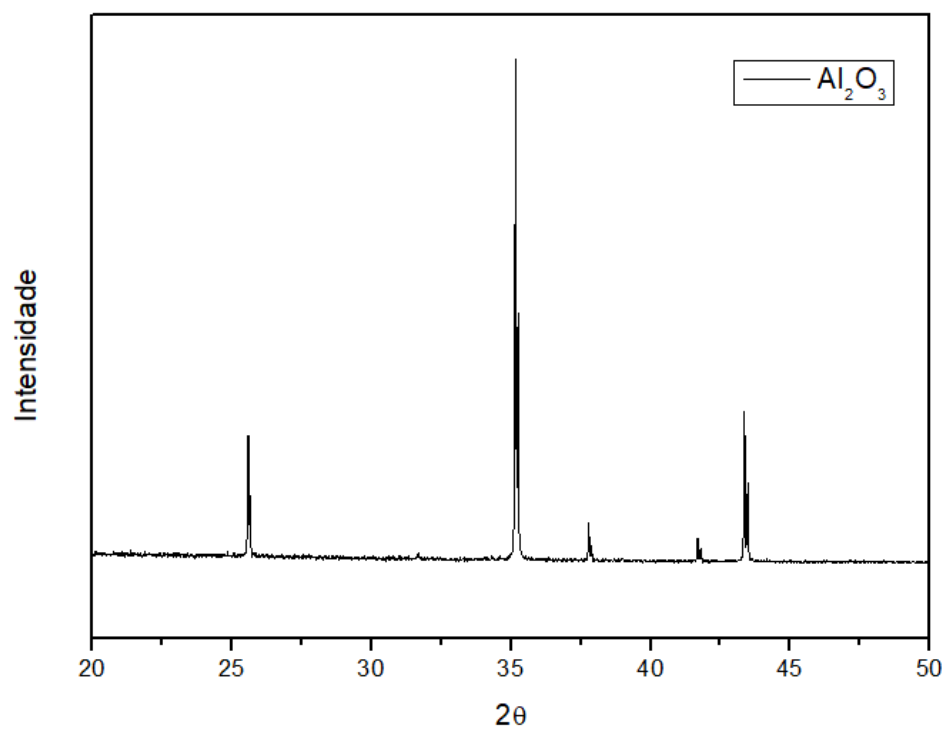


Figura A 4: Difratoograma de raios-X do porta amostra de Al_2O_3 .

Anexo 3: Dados do ensaio mecânico das membranas.

Tabela A 2: Valores do Módulo de Young [Pa] (inclinação na origem da curva) da PA11_{filme} e das membranas à 30°C obtidos pela Regressão linear das curvas de tensão-deformação.

Amostra	Inclinação	Erro	R ²
PA11 _{filme}	16,0E+06	22149	0,99980
MPA ₁₅	4,10E+06	38263	0,99146
MPA ₂₀	5,97E+06	5495,7	0,99992
MPA ₂₅	7,00E+06	16539	0,99945
C1PA ₁₅	8,88E+06	1,46E+04	0,99973
C1PA ₂₀	1,25E+07	4,26E+04	0,99886
C1PA ₂₅	1,09E+07	1,95E+04	0,99968
C2PA ₁₅	8,43E+06	4,01E+04	0,99776
C2PA ₂₀	1,12E+07	1,81E+04	0,99974
C2PA ₂₅	1,96E+07	1,38E+04	0,99995
C4PA ₁₅	6,72E+06	4,55E+04	0,99553
C4PA ₂₀	1,49E+07	1,68E+04	0,99988
C4PA ₂₅	1,62E+07	3,00E+04	0,99967

Tabela A 3: Valores do Módulo de Young [Pa] (inclinação na origem da curva) da PA11_{filme} e das membranas à 60°C obtidos pela Regressão linear das curvas de tensão-deformação.

Amostra	Inclinação	Erro	R²
PA11 _{filme}	4,29E+06	20901	0,99884
MPA ₁₅	2,73E+06	18516	0,99775
MPA ₂₀	3,96E+06	15276	0,99927
MPA ₂₅	3,68E+06	10325	0,99961
C1PA ₁₅	3,35E+06	2,62E+04	0,99398
C1PA ₂₀	6,55E+06	1,81E+04	0,99924
C1PA ₂₅	7,98E+06	1,49E+04	0,99966
C2PA ₁₅	5,08E+06	5,77E+04	0,98741
C2PA ₂₀	6,52E+06	2,86E+04	0,99810
C2PA ₂₅	7,59E+06	2,86E+04	0,99859
C4PA ₁₅	4,32E+06	3,15E+04	0,99483
C4PA ₂₀	7,58E+06	3,25E+04	0,99820
C4PA ₂₅	8,87E+06	3,53E+04	0,99845

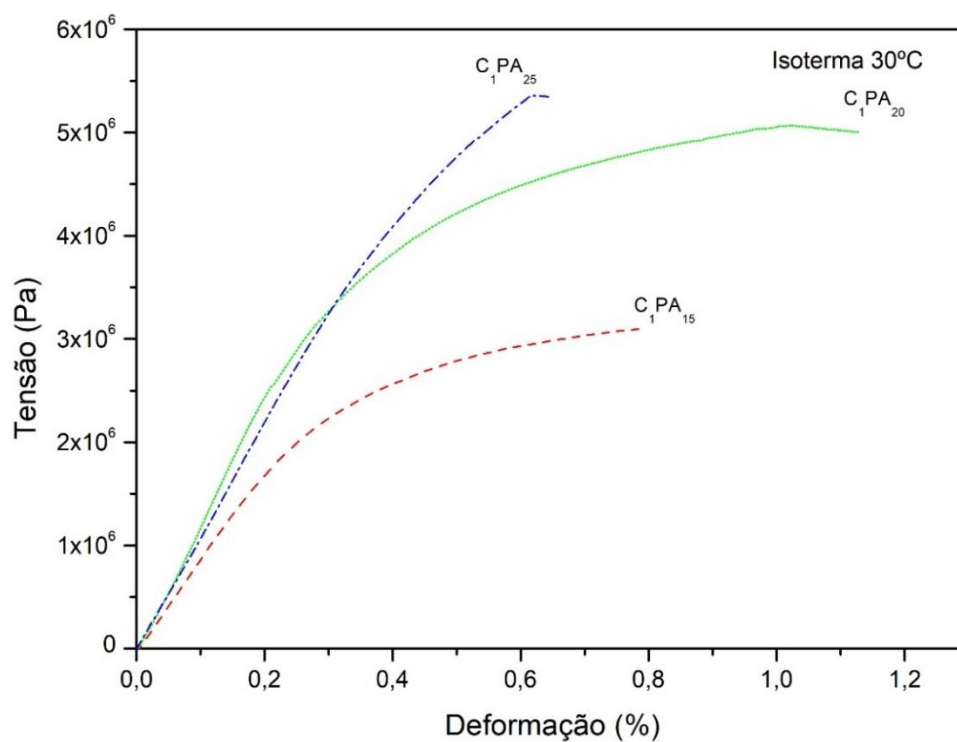


Figura A 5: Curva de tensão-deformação das membranas C_1PA_x para a isoterma de 30°C.

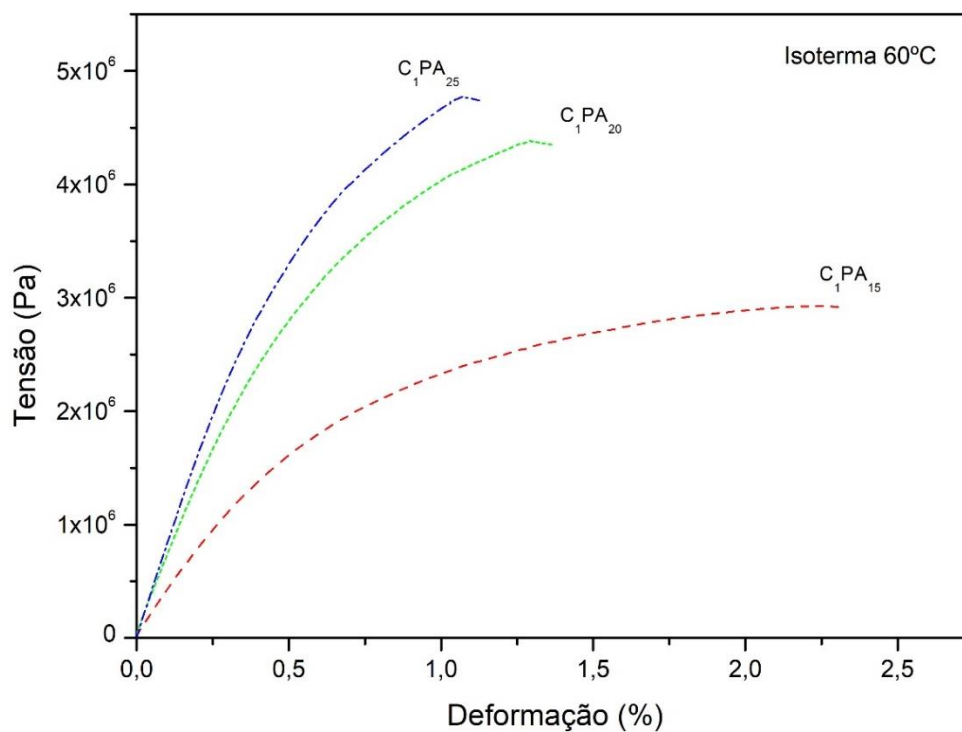


Figura A 6: Curva de tensão-deformação das membranas C_1PA_x para a isoterma de 60°C.

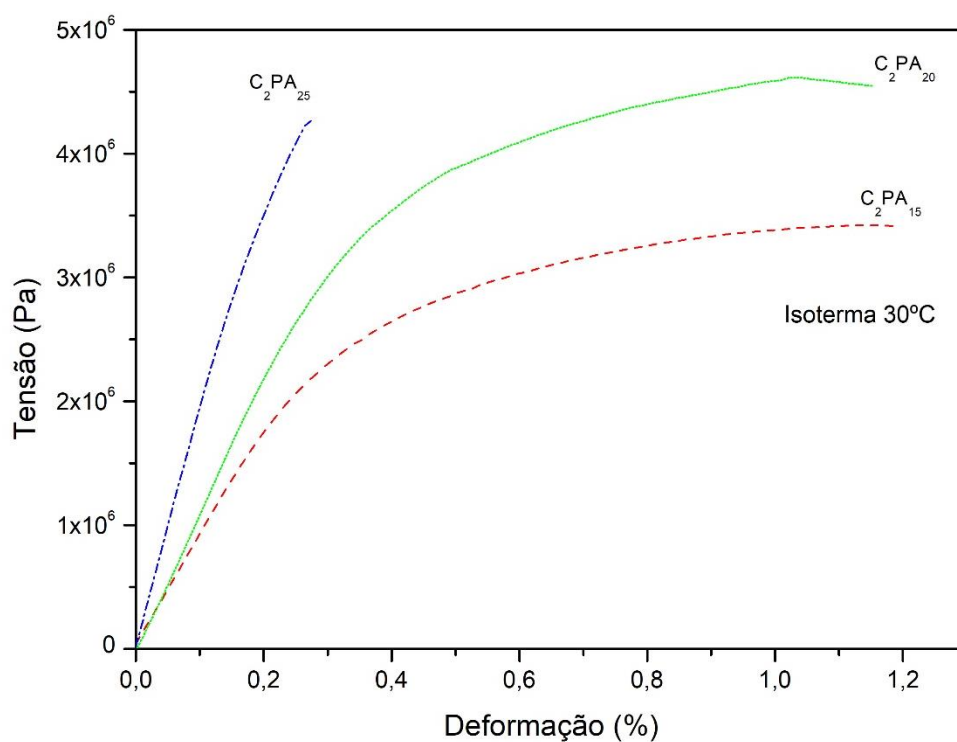


Figura A 7: Curva de tensão-deformação das membranas C_2PA_x para a isoterma de 30°C.

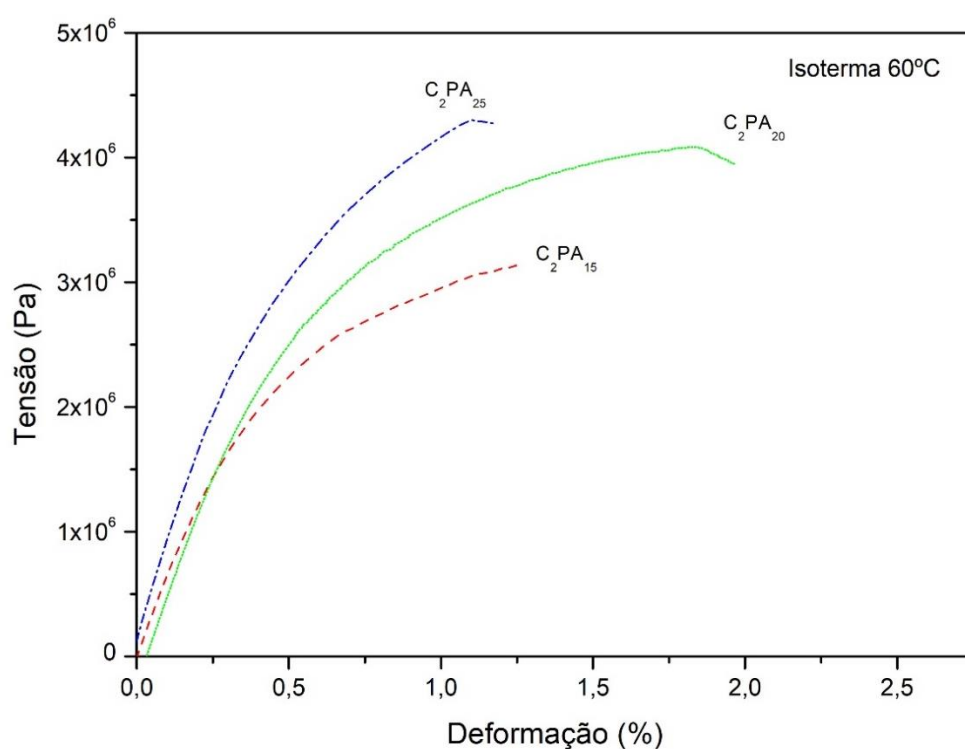


Figura A 8: Curva de tensão-deformação das membranas C_2PA_x para a isoterma de 60°C.

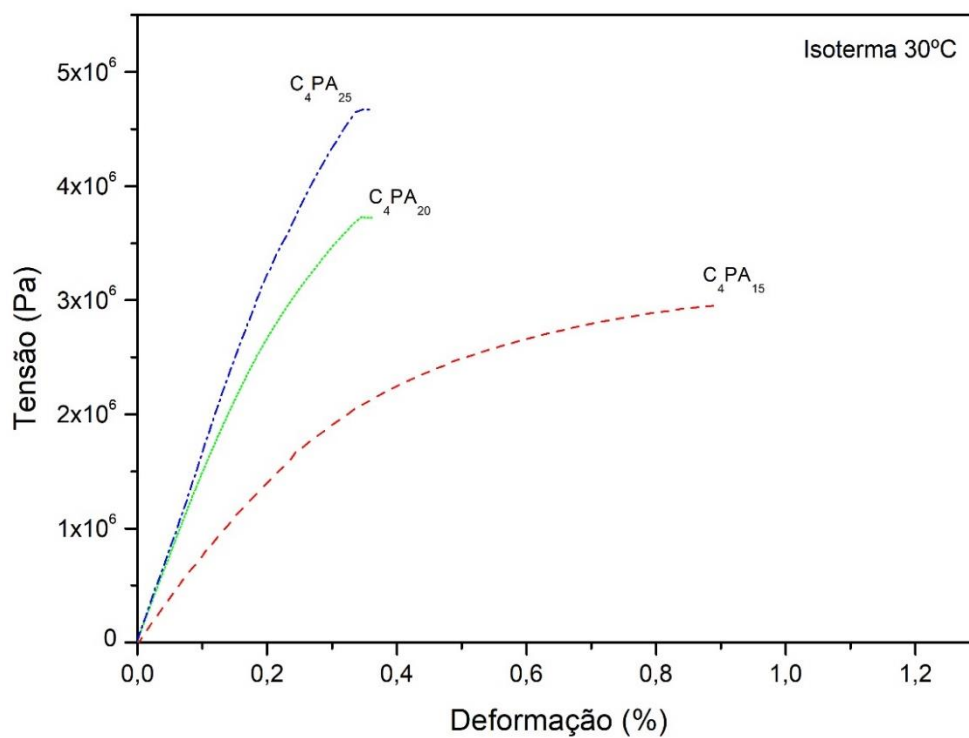


Figura A 9: Curva de tensão-deformação das membranas C₄PA_x para a isoterma de 30°C.

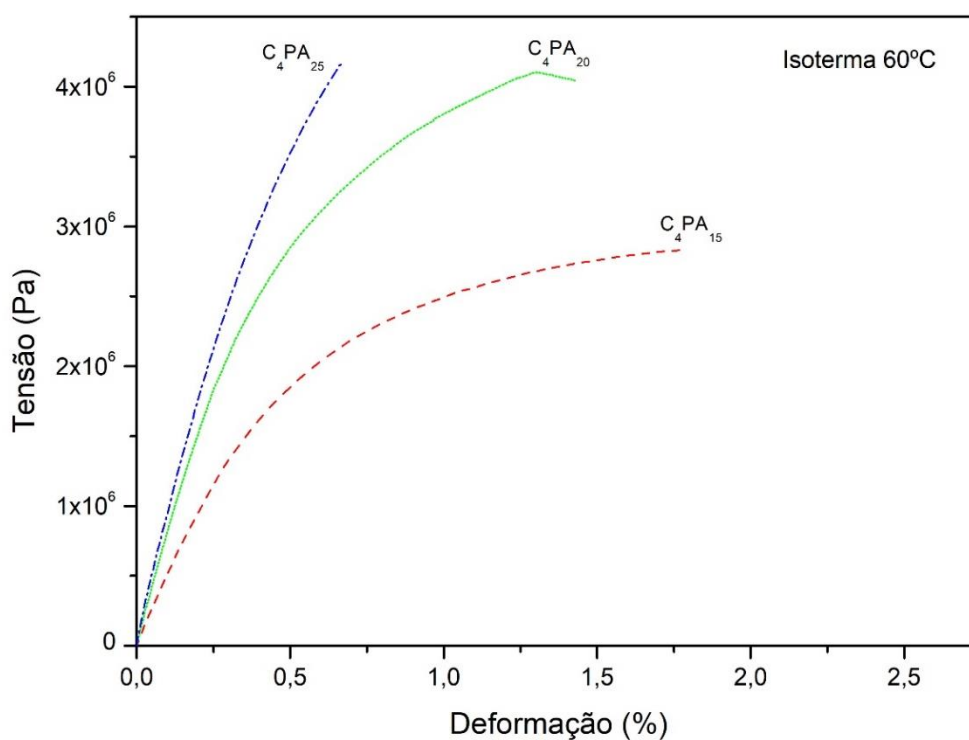


Figura A 10: Curva de tensão-deformação das membranas C₄PA_x para a isoterma de 60°C.