



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Diego Wanke

**SÍNTESE E ELETROFIAÇÃO DE PVP-co-PMMA PARA MODIFICAÇÃO DE
SUPERFÍCIE DE MEMBRANA DE MICROFILTRAÇÃO**

Florianópolis
2021

Diego Wanke

**SÍNTESE E ELETROFIAÇÃO DE PVP-co-PMMA PARA MODIFICAÇÃO DE
SUPERFÍCIE DE MEMBRANA DE MICROFILTRAÇÃO**

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Cristiane da Costa
Coorientador: Prof. Dr. Adriano da Silva

Florianópolis

2021

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Wanke, Diego

SÍNTESE E ELETROFIAÇÃO DE PVP-co-PMMA PARA MODIFICAÇÃO
DE SUPERFÍCIE DE MEMBRANA DE MICROFILTRAÇÃO / Diego Wanke
; orientador, Cristiane da Costa, coorientador, Adriano da
Silva, 2021.

99 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa
Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Química, Florianópolis, 2021.

Inclui referências.

1. Engenharia Química. 2. Polimerização. 3. Eletrofiação.
4. Membrana. 5. Modificação. I. Costa, Cristiane da. II.
Silva, Adriano da. III. Universidade Federal de Santa
Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.
IV. Título.

Diego Wanke

**SÍNTESE E ELETROFIAÇÃO DE PVP-co-PMMA PARA APLICAÇÃO DE FINA
CAMADA SOBRE MEMBRANA DE MICROFILTRAÇÃO**

O presente trabalho em nível de doutorado foi avaliado e aprovado por banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof. Vinicyus Rodolfo Wiggers, Dr.
Universidade Regional de Blumenau - FURB

Profª. Ana Paula Serafini Immich Boemo, Dra.
Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC

Prof. Luiz Fernando Belchior Ribeiro, Dr.
Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC

Certificamos que esta é a **versão original e final** do trabalho de conclusão que foi julgado adequado para obtenção do título de doutor em Engenharia Química.

Profª. Dra. Débora de Oliveira
Coordenação do Programa de Pós-Graduação

Profª. Cristiane da Costa, Dra.
Orientador(a)

Florianópolis, 23 de novembro de 2021.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a minha orientadora Profa. Dra. Cristiane da Costa, e ao meu coorientador Prof. Dr. Adriano da Silva, por disponibilizarem a estrutura dos laboratórios e orientação durante o desenvolvimento do trabalho.

Agradeço ao Prof. Dr. Alan Ambrosi, Profa. Dra. Ana Paula Serafini Immich Boemo, ao Prof. Dr. Luiz Fernando Belchior Ribeiro e ao Dr. Marcos Antonio Batistella pelas sugestões e discussões realizadas durante a qualificação deste trabalho.

Agradeço a Dra. Alexsandra Valério pelas discussões sobre o tema e pela realização de análises preliminares que colaboraram com o andamento do trabalho nos estágios iniciais.

Agradeço ao grupo de pesquisa Labsem, por ter disponibilizado a estrutura do laboratório para realização dos experimentos e análises. Em especial ao Dr. Guilherme Zin, a Ingrid Ramalho Marques e a Mariane Caroline Proner pelas discussões sobre o trabalho.

Agradeço ao grupo de pesquisa Labsin/Labmassa, por ter disponibilizado a estrutura dos laboratórios para realização dos experimentos de eletrofição. Em especial ao Evandro Balestrin, que sempre esteve disposto a me ajudar, conversar e até mesmo discutir sobre o trabalho.

Agradeço a todos os colegas do LCP que estiveram presentes ao longo do doutorado, pelas longas discussões, troca de ideias e ajuda durante toda a jornada. Em especial ao Vinícius Macedo Barros Patrocinio pelas discussões e amizade. Agradeço também a Laís Leite Figueredo que foi aluna de iniciação científica voluntária.

Agradeço aos Laboratórios de Microscopia Eletrônica – LCME, ao LINDEN e ao LabMat por disponibilizarem suas estruturas. Agradeço também a Central de Análises do EQA e ao Dr. Leandro Guarezi Nandi por disponibilizar a estrutura e conhecimento.

Agradeço ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq pelo suporte financeiro.

Agradeço aos meus amigos, em especial Josiane Weise, Antonio Marcon Borges, Rodrigo Floriani Bertoldi, que sempre me apoiaram e ajudaram quando eu precisei. Aos meus pais, Doroti Jung Wanke e Werner Wanke pelo apoio e incentivo. A minha noiva Larissa Thais Pereira, pela compreensão e apoio.

Agradeço a Deus por me acompanhar e confortar em muitos momentos ao longo desta jornada.

“...Esse é meu caminho e nele eu vou
Eu gosto de pensar que a luz do sol
vai iluminar o meu amanhecer...”

(ALVES, E. P.; SILVA, J. M.; OLIVEIRA, A. A. B., 2013)

RESUMO

Devido à crescente demanda por água doce mundial, há necessidade de se encontrar novas fontes de água, bem como a reutilização de água nos processos industriais. A utilização de membranas tem se mostrado interessante nos processos de purificação de água. Algumas vantagens dos processos de filtração são: construções compactas e menor custo, quando comparada aos processos convencionais de purificação. Entretanto, o grande desafio para os processos de filtração são as incrustações ocorridas nas membranas. Uma possibilidade de diminuir a incrustação é tornar a membrana mais hidrofílica, pois permite uma maior interação entre a superfície da membrana com as moléculas de água. Várias técnicas de modificação de membranas podem ser adotadas para diminuir a incrustação e melhorar o fluxo nas membranas como, por exemplo, enxerto, tratamento químico, revestimento, entre outros. Na sua maioria, as membranas poliméricas são produzidas pela técnica de inversão de fases, onde uma solução polimérica é convertida de maneira controlada a uma fase sólida. Uma alternativa que vem sendo explorada é o uso da técnica de eletrofição para produção de membranas. As membranas produzidas por esta técnica são compostas por fibras ultrafinas sobrepostas umas nas outras. Estas membranas possuem características únicas, principalmente alta área superficial e alta porosidade. Entretanto, o grande desafio das membranas eletrofiadas é garantir a resistência mecânica, já que as membranas podem ser separadas durante o processo de filtração. Neste trabalho foi realizada a modificação da superfície de uma membrana de microfiltração de fluoreto de polivinilideno (PVDF) comercial, hidrofóbica, utilizando uma camada de fibras eletrofiadas de copolímero anfifílico, poli(vinilpirrolidona-co-metacrilato de metila) (PVP-co-PMMA). A escolha da PVP se deu por sua característica anti-incrustação de proteínas e por ser um polímero hidrofílico. Já o PMMA confere característica hidrofóbica, evitando que o copolímero seja lavado durante o processo de filtração. A síntese do copolímero ocorreu por meio de uma reação de polimerização em solução, utilizando dimetilformamida (DMF) como solvente a 80 °C. Uma modificação superficial prévia da membrana com polidopamina (PDA) foi utilizada para conferir adesão da camada eletrofiada sobre a membrana hidrofóbica de PVDF. A membrana foi modificada com PDA por deposição durante 12 h. Logo após uma camada de PVP-co-PMMA foi eletrofiada sobre a membrana de PVDF modificada com PDA. A membrana modificada PVDF/Eletrofiada apresentou uma superfície mais hidrofílica do que a membrana controle, bem como da membrana modificada com a deposição de PDA. A membrana de PVDF/Eletrofiada apresentou ainda, maior fluxo de água limpa e redução da incrustação

durante o processo de filtração da emulsão óleo/água, quando comparada com a membrana controle de PVDF. Demonstrando que a utilização de uma modificação simples, frente as diversas técnicas convencionais para modificação do PVDF, formando uma membrana multicamadas, alcançou ótima recuperação de fluxo hidráulico, aumento de até 4 vezes o fluxo de água limpa, após o procedimento de limpeza da membrana, quando comparada a membrana controle.

Palavras-chaves: Polimerização, Copolímero anfifílico, PVP-co-PMMA, Eletrofiação, Modificação de membrana, Microfiltração

ABSTRACT

Due to the growing demand for fresh water worldwide, there is a need to find new sources of water, as well as the reuse of water in industrial processes. The use of membranes is interesting in water purification processes. Some advantages of filtration processes are compact construction and lower cost when compared to conventional purification processes. However, the great challenge for filtration processes is the incrustations that occur on the membranes. One possibility to reduce encrustation is to make the membrane more hydrophilic, as it allows greater interaction between the membrane surface and the water molecules. Several membrane modification techniques can be adopted to reduce fouling and improve membrane flux, such as grafting, chemical treatment, coating, among others. Most polymeric membranes are produced by the phase inversion technique, where a polymeric solution is converted in a controlled manner to a solid phase. An alternative that has been explored is the use of the electrospinning technique to produce membranes. The membranes produced by this technique are composed of ultra-fine fibers superimposed on one another. These membranes have unique characteristics, mainly high surface area, and high porosity. However, the great challenge of electrospinning membranes is to ensure mechanical strength, as the membranes can be separated during the filtration process. In this work, the surface modification of a commercial, hydrophobic polyvinylidene fluoride (PVDF) microfiltration membrane was performed, using a layer of electrospinning fibers of an amphiphilic copolymer, poly(vinylpyrrolidone-co-methyl methacrylate) (PVP-co-PMMA). PVP was chosen because of its anti-fouling characteristic of proteins and because it is a hydrophilic polymer. PMMA, on the other hand, provides a hydrophobic characteristic, preventing the copolymer from being washed during the filtration process. The synthesis of the copolymer took place through a polymerization reaction in solution, using dimethylformamide (DMF) as a solvent at 80 °C. A previous surface modification of the membrane with polydopamine (PDA) was used to confer adhesion of the electrospinning layer on the hydrophobic PVDF membrane. The membrane was modified with PDA by deposition for 12 h. Soon after, a layer of PVP-co-PMMA was electrospinning onto the PDA-modified PVDF membrane. The modified PVDF/Electrospinning membrane had a more hydrophilic surface than the control membrane, as well as the membrane modified with PDA deposition. The PVDF/Electrospinning membrane also presented higher clean water flow and reduced scale during the oil/water emulsion filtration process, when compared to the PVDF control membrane. Demonstrating that the use of a simple modification, compared to the various

conventional techniques for modifying the PVDF, forming a multilayer membrane, achieved excellent hydraulic flow recovery, an increase of up to 4 times the clean water flow, after the membrane cleaning procedure, when compared to the control membrane.

Keywords: Polymerization, Amphiphilic Copolymer, PVP-co-PMMA, Electrospinning, Membrane Modification, Microfiltration.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Etapas da formação do jato da eletrofiação.	23
Figura 2 – Configuração básica da eletrofiação. A – Configuração Vertical; B – Configuração Horizontal.	24
Figura 3 – Variação da concentração da solução polimérica na morfologia das fibras no processo de eletrofiação.	26
Figura 4 – Variação da massa molar de álcool polivinílico (PVA) na morfologia das fibras na eletrofiação (concentração da solução polimérica de 25% em massa).....	27
Figura 5 – Mecanismo de iniciação térmica do AIBN.	37
Figura 6 – Mecanismo etapa de propagação: a – propagação do PVP, b – propagação do PMMA.....	38
Figura 7 – Exemplo de mecanismo de terminação: a – terminação por combinação do PVP, b – terminação por desproporcionamento do PMMA.....	39
Figura 8 – Esquema das etapas de polimerização, modificação da membrana e filtração.	47
Figura 9 – Esquema e fluxograma experimental para copolimerização da NVP e MMA.	50
Figura 10 – Aparato experimental para eletrofiação: (a) fonte de alta tensão, (b) bomba de infusão e (c) coletor.	53
Figura 11 – Aparato experimental para permeância: (a) manômetro digital de pressão do sistema de ar-comprimido, (b) célula de filtração <i>dead-end</i> , (c) tanque pulmão capacidade de 10 litros e (d) coleta do permeado.	57
Figura 12 – Fluxograma da permeação de emulsão água/óleo.....	58
Figura 13 – Conversão da copolimerização PVP-PMMA da reação R3 ($T = 65^{\circ}\text{C}$, $[I] = 0,5 \text{ mol}\%$).	63
Figura 14 – Análise de DSC para PVP, PMMA e PVP-PMMA.....	67
Figura 15 – Análise de DSC para diferentes concentrações e reações de copolimerização de PVP-co-PMMA.	67
Figura 16 – FTIR do copolímero precipitado R1 ($T = 80^{\circ}\text{C}$, $[I] = 0,5 \text{ mol}\%$).	69
Figura 17 – FTIR-ATR copolímero purificado (R1 – lavagem durante 6h a $T = 60^{\circ}\text{C}$)...	69
Figura 18 – Comparação de FTIR-ATR do copolímero R1 precipitado e purificado.....	70

Figura 19 – H1 RMN do (a) copolímero PVP-co-PMMA purificado, (b) PVP e (c) PMMA.....	71
Figura 20 – Viscosidade no estado estacionário η_{∞} para todas as concentrações de polímero (reação R1) e solvente (DMF).	72
Figura 21 - Viscosidade da solução polimérica no estado estacionário η_{∞} em função da concentração de copolímero (reação R1), e morfologia das fibras obtidas após eletrofição.	73
Figura 22 – Imagens de MEV das fibras eletrofiadas obtidas a partir de soluções poliméricas (utilizando R1 e DMF) com diferentes concentrações – 40% (a, b, c), 35% (d, e, f), 30% (g, h, i), 25% (j, k, l) e 20% (m, n). Ampliação de 100x (a, d, g, j), 600x (b, e, h, k) e 5000x (c, f, i, l), 1800x (m) e 6500x (n).....	75
Figura 23 – Imagens de MEV das fibras eletrofiadas obtidas a partir de soluções poliméricas com diferentes massas molares. Histograma das análises de MEV e diâmetro médio das fibras para diferentes massas molares.	77
Figura 24 – Diâmetro médio das fibras de soluções poliméricas de diferentes massas molares.	78
Figura 25 – Potencial zeta da membrana controle e membrana modificada com dopamina.	79
Figura 26 – FTIR-ATR da (a) membrana controle (PVDF), (b) membrana de PVDF modificada com deposição de PDA e (c) pó de dopamina (DA).	80
Figura 27 – Imagens de MEV (15kV e x6000) da superfície das membranas: (a) membrana controle PVDF, (b) membrana de PVDF modificada com deposição de PDA, (c) membrana de PVDF modificada PDA/Eletrofiada – zoom out (15kV e x1000); Imagens de MEV (15kV e x1000) da seção transversal das membranas: (d) membrana controle PVDF, (e) membrana de PVDF modificada com deposição de PDA e (f) membrana de PVDF modificada PDA/Eletrofiada.	81
Figura 28 – Absorção de água da membrana de PVDF (controle), membrana de PVDF modificada com polidopamina (PDA) e membrana de PVDF modificada com camada eletrofiada de PVP-co-PMMA (PDA/Eletrofiada).....	82
Figura 29 – Permeância de água e retenção de óleo da membrana controle, membrana PDA e membrana PDA/Eletrofiada.....	84

Figura 30 – Permeância do fluxo de emulsão óleo/água das membranas controle, membrana PDA e membrana PDA/Eletrofiada.....	85
Figura 31 – Permeância hidráulica após processo de limpeza (limpeza física e limpeza química) das membranas controle, membrana PDA e membrana PDA/Eletrofiada.	86
Figura 32 – Imagens de MEV (15 kV e x6000) da superfície da membrana: (a) membrana controle (PVDF) com incrustação, (b) membrana controle (PVDF) após limpeza, (c) membrana modificada PDA com incrustação, (d) membrana modificada PDA após limpeza, (e) membrana modificada PDA/Eletrofiada com incrustação, (f) membrana modificada PDA/Eletrofiada após limpeza.	88
Figura 33 – Imagens de MEV (15kV x6000) da seção transversal da membrana: (a) membrana controle (PVDF) com incrustação, (b) membrana controle (PVDF) após limpeza, (c) membrana modificada PDA com incrustação, (d) membrana modificada PDA após limpeza, (e) membrana modificada PDA/Eletrofiada com incrustação, (f) membrana modificada PDA/Eletrofiada após limpeza.	89

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Diferenças entre alguns processos de filtração.....	18
Tabela 2 – Principais parâmetros na eletrofiação.....	25
Tabela 3 – Propriedades de alguns solventes utilizados para eletrofiação.....	29
Tabela 4 – Estudos relatados na literatura que apresentam a obtenção de membranas de nanofibras eletrofiadas e algumas das características obtidas.....	35
Tabela 5 – Reações de copolimerização em solução.....	50
Tabela 6 – Efeito do iniciador e temperatura na reação de copolimerização.....	62
Tabela 7 – Efeito da razão NVP/MMA na reação de copolimerização.....	64
Tabela 8 – Efeito da alimentação dos monômeros na reação de copolimerização.....	65
Tabela 9 – Temperaturas de transição vítrea de diferentes reações de copolimerização em batelada e batelada alimentada.....	68

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AIBN	<i>2,2'-Azobis(2-methylpropionitrile)</i> - Iniciador
AN	Acrilonitrila
CA	Corrente elétrica alternada
CC	Corrente elétrica contínua
CDCI3	Clorofórmio deuterado
COVID-19	Coronavírus – doença infecciosa causada pelo vírus SARS-CoV-2
DA	Dopamina
DMAC	Dimetilacetamida
DMF	Dimetilformamida
DSC	Calorimetria diferencial de varredura
ENM	<i>Electrospun nanofibrous membranes</i>
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier
GA	Glutaraldeído
GVHP04700	Membrana hidrofóbica de PVDF comercial - Merck
H ¹ RMN	Ressonância magnética nuclear de hidrogênio
HPLC	Cromatógrafo líquido de alta performance
KCl	Cloreto de potássio
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MF	Membrana de microfiltração
MMA	Metacrilato de metila
NF	Nanofiltração
NVP	N-vinilpirrolidona
ONU	Organização das Nações Unidas
OR	Membrana de osmose reversa
PAN	Poliacrilonitrila
PCL	Policaprolactona
PDA	Polidopamina
PE	Polietileno
PEI	Polietilenoimina
PES	Polietersulfona
PET	Politereftalato de etileno

PMMA	Polimetilmetacrilato
PMMA-PAA-PVP	Polimetilmetacrilato-ácidopoliacrílico-polivinilpirrolidona
PP	Polipropileno
PS	Poliestireno
PSU	Polisulfona
PTFE	Politetrafluoretileno
PU	Poliuretano
PVA	Álcool polivinílico
PVC	Policloreto de vinila
PVDF	Fluoreto de polivinilideno
PVDF/Eletrofiada	Membrana de fluoreto de polivinilideno modificada com camada eletrofiada do copolímero PVP-co-PMMA
PVP	Polivinilpirrolidona
PVP-co-PMMA	Copolímero de polivinilpirrolidona-co-polimetilmetacrilato
RAFT	<i>Addition-fragmentation chain transfer</i>
RMN	Ressonância magnética nuclear
SDS	Dodecil sulfato de sódio
TFA	Ácido trifluoroacético
TFNC	<i>Thin film nanofibrous composite membranes</i>
THF	Tetraidrofurano
Tris	Tris(hidroximetil)aminometano
UF	Membrana de ultrafiltração

LISTA DE SÍMBOLOS

LETRAS LATINAS

A_m	Área de permeação da membrana
d	Diâmetro
d_{gota}	Diâmetro da gota
f	Fração molar do monômero na alimentação
F	Fração molar do monômero no copolímero
G'	Módulo de armazenamento ou elástico
G''	Módulo de perda ou viscoso
$[I]$	Concentração de iniciador
J	Fluxo permeado
k	Constante cinética para reação
M	Monômero
$[M]$	Concentração de monômero
M_a	Ganho de massa em água
M_m	Massa da membrana molhada
m_p	Massa de permeado
M_s	Massa da membrana seca
M_w	Massa molar
P	Pressão
$[P]$	Concentração do permeado
Per_f	Permeância após a limpeza física
Per_i	Permeância de água ultrapura na membrana nova
Per_q	Permeância após a limpeza química
r	Razão de reatividade do monômero
R_{ret}	Coefficiente de Retenção
R	Reação
$[R]$	Concentração do concentrado
Rec_f	Recuperação da permeância após limpeza física
Rec_q	Recuperação da permeância após limpeza química

T	Temperatura
t	Tempo
$t_{1/2 \text{ AIBN}}$	Tempo de meia vida do AIBN
T_g	Temperatura de transição vítrea
$T_{\text{reação}}$	Temperatura da reação

LETRAS GREGAS

δ	Deslocamento químico
ΔP	Varição de pressão
η_{∞}	Viscosidade no estado estacionário

SOBRESCRITO

*	Representa radical
---	--------------------

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
1.1	OBJETIVO.....	16
1.1.1	Objetivo Geral.....	16
1.1.2	Objetivos Específicos.....	16
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
2.1	PROCESSOS DE FILTRAÇÃO	18
2.1.1	Utilização das membranas para o tratamento de resíduos oleosos	20
2.2	ELETROFIAÇÃO	22
2.2.1	Arranjo experimental básico	23
2.2.2	Parâmetros da eletrofiliação	24
2.2.2.1	Concentração da solução polimérica.....	26
2.2.2.2	Massa molar do polímero.....	26
2.2.2.3	Viscosidade	27
2.2.2.4	Tensão superficial da solução	28
2.2.2.5	Condutividade da solução polimérica	28
2.2.2.6	Evaporação do solvente.....	29
2.2.2.7	Tensão aplicada.....	30
2.2.2.8	Fluxo de injeção	30
2.2.2.9	Coletor.....	30
2.2.2.10	Distância de trabalho.....	31
2.2.2.11	Umidade do ar	31
2.2.2.12	Temperatura do ambiente.....	31
2.2.3	Filtração utilizando membranas eletrofiadas	32
2.3	SÍNTESE DE POLÍMEROS.....	36
2.4	MECANISMO DE POLIMERIZAÇÃO RADICALAR.....	36
2.4.1	Influência das razões de reatividade na copolimerização	41

2.4.1.1	Síntese de copolímeros com PVP e PMMA	43
2.5	CONCLUSÕES DA REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	44
3	MATERIAIS E MÉTODOS	47
3.1	REAÇÕES DE COPOLIMERIZAÇÃO EM SOLUÇÃO	48
3.1.1	Reagentes	48
3.1.2	Aparato experimental	48
3.1.3	Síntese do copolímero	49
3.1.4	Caracterização do copolímero.....	51
3.1.4.1	Conversão da reação	51
3.1.4.2	Massa molar	51
3.1.4.3	Composição química por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	51
3.1.4.4	Composição química por ressonância magnética nuclear de hidrogênio (¹ H-RMN).....	52
3.1.4.5	Temperatura de transição vítrea	52
3.2	ELETROFIAÇÃO DOS COPOLÍMEROS E MODIFICAÇÃO DA MEMBRANA	52
3.2.1	Reagentes	52
3.2.2	Aparato para Eletrofiação	53
3.2.3	Determinação dos parâmetros da eletrofiação	53
3.2.3.1	Viscosidade da solução polimérica	54
3.2.4	Modificação das membranas.....	54
3.2.4.1	Modificação da superfície das membranas com polidopamina	54
3.2.4.2	Modificação da superfície das membranas com camada de copolímero eletrofiado	55
3.2.5	Caracterização das membranas e das fibras eletrofiadas	55
3.2.5.1	Morfologia e diâmetro das fibras	55
3.2.5.2	Carga superficial	55

3.2.5.3	Ganho de massa de água (water uptake)	56
3.3	AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DAS MEMBRANAS	56
3.3.1	Preparo da emulsão e caracterização	56
3.3.2	Ensaio de Permeância	56
3.3.3	Fluxo permeado	59
3.3.4	Coefficiente de retenção	59
3.3.5	Recuperação de permeabilidade	59
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	61
4.1	REAÇÃO DE COPOLIMERIZAÇÃO PVP-co-PMMA	61
4.2	CARACTERIZAÇÃO DO COPOLÍMERO	66
4.2.1	Temperatura de transição vítrea	66
4.2.2	Composição do copolímero por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	68
4.2.3	Ressonância magnética nuclear de hidrogênio (1H-RMN)	70
4.3	ELETROFIAÇÃO DO COPOLÍMERO (PVP-co-PMMA)	72
4.3.1	Estudo da viscosidade da solução polimérica	72
4.3.2	Efeito da massa molar do copolímero no diâmetro da fibra	76
4.4	MODIFICAÇÃO DA MEMBRANA CONTROLE (PDVF) COM DEPOSIÇÃO DA POLIDOPAMINA (PDA)	78
4.4.1	Potencial Zeta	78
4.4.2	Caracterização FTIR-ATR da membrana de PVDF modificada por deposição de PDA	79
4.5	ELETROFIAÇÃO DA CAMADA DE COPOLÍMERO PVP-co-PMMA SOBRE MEMBRANA MODIFICADA COM DEPOSIÇÃO DE POLIDOPAMINA (PDA)	80
4.5.1	Absorção de água pelas membranas	82
4.5.2	Desempenho da membrana na filtração	83
5	CONCLUSÃO	91

6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	93
7	REFERÊNCIAS.....	95

1 INTRODUÇÃO

A utilização global de água doce vem aumentando, aproximadamente a uma taxa de 1% ao ano desde 1980. Entretanto, como a água é um recurso limitado ela está se tornando cada vez mais escassa, surgindo áreas de estresse hídrico. A taxa de uso de água doce tende a crescer na maioria das economias emergentes, como também em países de renda média e baixa. Este aumento pode ser atribuído ao crescimento populacional, desenvolvimento econômico e mudanças nos padrões de consumo destas regiões, segundo relatório de desenvolvimento mundial da água da ONU (UNITED NATIONS, 2021).

Águas residuais oleosas são uma das principais causas da poluição da água. Estas águas residuais são provenientes de campos de petróleo, fluidos de limpeza e emulsão residual de fábricas. Normalmente o óleo presente na água residual é encontrado em forma de óleo livre ($d_{gota} > 150 \mu m$), emulsão de óleo ($d_{gota} < 20 \mu m$), dispersão de óleo ($d_{gota} 20 \mu m - 150 \mu m$) e óleo dissolvido, não em formato de gotas, ($d_{gota} < 20 \mu m$) (CHERYAN; RAJAGOPALAN, 1998; ZHU et al., 2014; GEBRESLASE; BOUSQUET; BOUYER, 2018). Destas formas o óleo livre e o óleo disperso são facilmente removidos por processos físicos simples, como separação mecânica e absorção de carvão ativo. Entretanto, emulsão de óleo e óleo dissolvidos necessitam de uma maneira apropriada para remoção (HUANG et al., 2015).

Membranas de purificação de água são capazes de remover uma grande variedade de contaminantes, desde coloides, algas e bactérias, que em termos de dimensão vão na ordem dos micrômetros até angstroms. As membranas de microfiltração – MF possuem poros na faixa de $0,1 - 10 \mu m$, podem ser utilizadas para remover coloides, micróbios, células e vírus. Já as membranas de ultrafiltração – UF têm poros menores e podem ser utilizadas para remoção de coloides menores, proteínas e outras macromoléculas de vários meios. Membranas de osmose reversa – OR são membranas densas, não porosas, que podem remover sais da água, permitindo a realização da dessalinização de água salobra ou água do mar. As membranas de nanofiltração possui poros excepcionalmente pequenos, são tipicamente desenvolvidas para rejeição de íons multivalentes (MILLER et al., 2017).

As vantagens dos processos de filtração, em relação aos processos de separação clássicos, são a construção modular compacta, peças fixas, baixo efluente de lodo químico e plantas pequenas. Um dos maiores desafios dos processos de separação por membranas é a

incrustação que ocorre nas membranas, sujas por moléculas de soluto na alimentação (ZOU et al., 2010; AHMAD et al., 2013).

Normalmente a incrustação das membranas diminui com o aumento da hidrofiliabilidade da membrana. Isso se deve pois com o aumento da atração entre membrana e água é criada uma camada protetora pelas moléculas de água, que impedem com que outras moléculas possam se aderir na superfície da membrana, conseqüentemente diminuindo a incrustação. Durante a separação dos solutos macromoleculares, as incrustações podem ser absorvidas ou depositadas na superfície hidrofóbica da membrana, levando a uma redução na taxa de permeação. Várias técnicas de modificação de superfície, incluindo enxerto, tratamento químico e revestimento, têm sido usadas para melhorar o fluxo, bem como a hidrofiliabilidade das membranas, para evitar as incrustações (AHMAD et al., 2013).

Membranas poliméricas de fluoreto de polivinilideno (PVDF) são amplamente utilizadas em processos de filtração de águas residuais, pois apresentam vantagens como estabilidade térmica e mecânica, resistência microbiológica e baixo custo, quando comparado a outros polímeros. Entretanto, a membrana de PVDF hidrofóbica é suscetível a incrustações, do termo em inglês *fouling*, durante o processo de filtração de soluções aquosas contendo matéria orgânica, como proteínas que são facilmente absorvidas na superfície da membrana ou bloqueiam os poros da superfície (HUANG et al., 2015).

Diferentes métodos de modificação de superfície podem ser utilizados para alcançar maior hidrofiliabilidade e aumentar a molhabilidade das membranas hidrofóbicas poliméricas, como a de PVDF. De modo geral, os principais métodos consistem em introdução de polímeros hidrofílicos, polimerização radicalar por transferência de átomo, tratamento com plasma, revestimento/deposição na superfície, desfluoração, radiação, entre outros (HUANG et al., 2015; CORREIA et al., 2019). Pode-se também adicionar uma camada polimérica as superfícies, para modificar as propriedades de superfícies de vários materiais. Uma das aplicações estudadas é capacidade de formar superfícies não tóxicas e com propriedade anti-incrustação (*antifouling*). Polímeros anfífilicos, que possuem moléculas hidrofílicas e hidrofóbicas, são comumente utilizados como revestimento, camada, de superfícies nos materiais anti-incrustação (XU et al., 2016).

A utilização da técnica de eletrofiação para produzir membranas vem se destacando nas últimas décadas. As membranas obtidas utilizando eletrofiação são compostas por fibras ultrafinas sobrepostas umas nas outras, que podem alcançar a escala nanométrica (abaixo dos 100 nm de diâmetro). A formação de membranas de fibras eletrofiadas (ENMs – *electrospun nanofibrous membranes*) é baseada no alongamento de um jato derivado de uma solução

polimérica ou fundido e exposto a um campo de alta tensão. Estas membranas possuem características únicas como alta área superficial, alta porosidade e podem apresentar alta orientação ou alinhamento das nanofibras (LIAO et al., 2017).

Como as ENMs podem apresentar um alta faixa de tamanho de poro, de micrometros até nanômetros, a aplicação no tratamento de água pode ser limitada. Para aumentar a aplicação das ENMs, uma camada seletiva é formada sobre o substrato de nano fibras eletrofiadas. A fina camada é adicionada através da técnica de recobrimento ou polimerização interfacial, resultando em um fino filme sobre as fibras eletrofiadas da membrana, denominado de *thin film nanofibrous composite membranes* – TFNC. A camada seletiva é a responsável por determinar a permeabilidade da membrana, enquanto o suporte de nanofibras eletrofiadas, é normalmente formado por multicamadas eletrofiadas, com diâmetros de fibras diferentes com o intuito de servir como suporte para as TFNC. Entretanto, a formação de um fino filme sem defeitos de maneira contínua é um dos principais desafios. Outro ponto que merece maior investigação e otimização é quanto a estabilidade destas membranas (TFNC) em ambientes quimicamente agressivos e a pressões elevadas exigindo maior resistência mecânica do suporte (LIAO et al., 2017).

Um dos desafios da utilização de membranas eletrofiadas aplicadas a sistemas de filtração, refere-se a sua baixa estabilidade mecânica nas condições de pressão e fluxo normalmente empregadas. Devido à baixa interconexão das fibras associada à sua dimensão na escala micro-nanométrica, é preciso buscar alternativas que evitem que elas sejam separadas e lavadas durante as condições operacionais. Neste sentido, para realizar a aplicação em larga escala na indústria, é necessário realizar o fortalecimento mecânico das nanofibras individuais e a integração física das nanofibras. Várias técnicas podem ser utilizadas para melhorar a integração entre as nanofibras como: tratamento térmico, ligação inter-nanofibras induzida por solvente e agentes de reticulação. Já para o reforço individual das nanofibras pode-se fazer a modificação da fibra, por exemplo, com a incorporação de zircônia que pode melhorar a robustez mecânica das fibras (LIAO et al., 2017).

Neste contexto, este trabalho visa realizar a modificação da superfície de uma membrana de microfiltração comercial hidrofóbica de PVDF (GVHP04700), com tamanho de poro de $0,22 \mu\text{m}$ com 75% de porosidade. A membrana de PVDF irá funcionar como membrana suporte, garantindo assim resistência mecânica a altos fluxos e pressão operacional. A modificação será feita pela aplicação de uma camada seletiva, preparada por eletrofiação, sobre a membrana suporte. Para tanto, será sintetizado um copolímero anfifílico, PVP-co-PMMA, e avaliado o efeito das propriedades do copolímero e dos parâmetros da

eletrofição na camada eletrofiada produzida. Deseja-se que esta fina camada eletrofiada aumente a hidroflicidade da membrana, diminuindo a incrustação e aumentando a reutilização da membrana. A escolha da PVP (polivinilpirrolidona), hidroflica, se deve pela característica anti-incrustação, fornecendo resistência a adesão de proteínas. A presença do PMMA (polimetilmetacrilato) no copolímero irá dar a característica hidrofóbica, evitando assim que o copolímero seja solubilizado/lixiado durante a etapa de filtração da água.

1.1 OBJETIVO

1.1.1 Objetivo Geral

Tem-se por objetivo principal promover a modificação da superfície da membrana hidrofóbica de microfiltração de PVDF, utilizando uma fina camada de copolímero, PVP-co-PMMA eletrofiado, para aumentar a performance da membrana. Assim, objetiva-se que a membrana apresente maior fluxo hidráulico, melhor separação da emulsão e melhor recuperação de fluxo após processo de limpeza.

1.1.2 Objetivos Específicos

- I. Sintetizar um copolímero, PVP-co-PMMA, e avaliar o efeito dos parâmetros da reação de copolimerização em solução (temperatura, tempo, iniciador, alimentação, razão de monômeros);
- II. Avaliar a utilização do copolímero no processo de eletrofição. Bem como o efeito dos parâmetros da solução polimérica (viscosidade, solvente, massa molar do copolímero, concentração de copolímero) utilizada na eletrofição para produção e morfologia das fibras;
- III. Avaliar a capacidade de modificação da membrana de microfiltração com uma camada de fibras eletrofiadas;
- IV. Avaliar a deposição de polidopamina sobre a membrana de PVDF com o objetivo de aumentar a adesão da camada de fibras eletrofiadas;
- V. Avaliar experimentalmente a recuperação da permeância das membranas após procedimentos de limpeza.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Garantir recursos naturais, como a água, é essencial para a sobrevivência dos humanos. Uma vez que há escassez de água, como também a dificuldade de acessar os reservatórios de água potável no mundo (KARAGIANNIS; SOLDATOS, 2008). Mesmo utilizando de uma gestão da água, transportando ou armazenando, a demanda por água potável é extremamente alta. Portanto deve-se fornecer água potável através de outras fontes como, por exemplo, através do tratamento de águas residuais, dessalinização da água de oceanos, entre outros (LIAO et al., 2017). A utilização do tratamento de águas residuais consiste em reduzir os poluentes, presentes na água, até alcançar níveis em que o efluente não afete o meio ambiente e a saúde (PEIRCE; WEINER; VESILIND, 1998).

Dentre as águas residuais da indústria, pode-se citar a emulsão, óleo em água, como um dos resíduos de maior preocupação ambiental. Este tipo de resíduo pode ser gerado por indústria de petróleo, indústria alimentícia, farmacêutica, entre outras. Além de que a reutilização da água proveniente do tratamento de água residual é importante para que se alcance a redução da utilização de água potável nos processos industriais (ABBASI MONFARED et al., 2018).

Pode-se utilizar membranas em processos de separação, como uma barreira física para remoção de certas partículas, de tamanho específico, de poluente. A utilização de membranas para o tratamento de água é uma das maiores aplicações da tecnologia de membranas sintéticas (FANE; WANG; HU, 2015). A utilização de membranas vem despertando o interesse da indústria e pesquisadores, para o tratamento de água, por apresentar menor consumo de energia, condições de operação amenas, facilidade de combinação com outros processos, possibilidade de modificação das propriedades da membrana, baixo efluente de lodo químico e um layout pequeno, quando comparado aos outros processos de tratamento (AHMAD et al., 2013).

A utilização de membranas com superfícies superhidrofílicas ou superhidrofóbicas que possuem afinidade oposta em relação a água ou óleo, permitindo que um líquido penetre e o outro seja repelido pela membrana, vem se destacando recentemente, ao serem utilizados para separação de emulsão óleo/água, promovendo desta forma uma separação seletiva. Embora o processo de filtração, com estas superfícies, apresente resultados promissores, ainda está longe de ser utilizado em aplicações práticas de grande porte, devido a incrustações, entupimento dos poros, das membranas pelo líquido repelido da superfície (KIM; CHO; HWANG, 2021).

2.1 PROCESSOS DE FILTRAÇÃO

Nos processos de separação por membranas, a membrana é um componente crucial. As propriedades intrínsecas da membrana são inerentes ao processo de fabricação das membranas. Existem diversas técnicas para fabricação de membranas microporosas poliméricas como por exemplo: eletrofiação, sinterização, estiramento, inversão de fases e gravação (*Track-Etching*) (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006; LIAO et al., 2017).

As membranas são uma barreira física, seletiva, entre duas fases. Dependendo da aplicação, podem ser utilizados diferentes tipos de membranas, quanto a sua morfologia. Apesar de a separação física ocorrer pelo tamanho de partícula, na prática a difusão da solução é o mecanismo de maior importância no processo de separação por membranas. Portanto, o material da membrana é definido com base nas propriedades seletivas de sorção e difusão. A força motriz também é essencial nos processos de filtração. Comumente a força motriz se dá pela diferença de pressão, concentração, temperatura ou potencial elétrico. Os processos de filtração utilizando a pressão como força motriz são classificados como: microfiltração (MF), ultrafiltração (UF), nanofiltração (NF) e osmose reversa (OR) (KWANKHAO, 2013; LI; WANG, 2013). Na Tabela 1, estão as principais diferenças entre cada um dos processos.

Tabela 1 – Diferenças entre alguns processos de filtração.

Processo	Força Motriz	Permeabilidade ($L/m^2 * h * bar$)	Material Retido	Material que permeia
Microfiltração (MF)	ΔP (0,5 – 2 atm)	> 50	Material em suspensão, bactérias	Água e sólidos dissolvidos
Ultrafiltração (UF)	ΔP (1 – 7 atm)	10 – 50	Coloides, macromoléculas	Água, sais solúveis de baixa massa molar
Nanofiltração (NF)	ΔP (5 – 25 atm)	1,4 – 12	Moléculas de massa molar média $500 < MM < 2000 Da$	Água, sais e moléculas de baixa massa molar
Osmose Reversa (OR)	ΔP (15 – 80 atm)	0,05 – 1,4	Todo material solúvel ou em suspensão	Água

Adaptado de HABERT; PIACSEK; NOBREGA, (2006); KWANKHAO, (2013).

Normalmente, para a fabricação de membranas poliméricas são utilizadas técnicas que utilizam solventes orgânicos. Para fabricação de membranas porosas de MF e UF, por exemplo, são frequentemente produzidas utilizando a técnica de inversão de fases, onde o

polímero da membrana é dissolvido em um solvente orgânico polar que é miscível em água. Então é feito um fino filme com esta solução polimérica e após o contato com um não-solvente, para o polímero que é normalmente água ou solução aquosa, o solvente orgânico é rapidamente alterado pelo não-solvente, provocando assim a precipitação do polímero e formando assim a membrana porosa. O processo de separação de fases também pode ser obtido promovendo o contato da solução polimérica com ambiente úmido, resfriando uma solução polimérica quente ou pela evaporação do solvente orgânico (MILLER et al., 2017). Segundo Liao et al. (2017), pode-se utilizar uma ampla variedade de polímeros para produzir membranas planas ou tubulares, de alta porosidade, fácil preparo e aumento de escala. Entretanto, a desvantagem desta técnica é que o polímero necessita ser solúvel em um solvente ou em uma mistura de solventes.

As membranas produzidas através da técnica de estiramento possuem como vantagem o preparo de membranas simétricas com tamanho de poro médio entre 0,1 e 3 μm , alta porosidade (entre 60 – 80 %) e pode utilizar materiais quimicamente estáveis (PTFE, PE, PP e cerâmicos). Como desvantagem esta técnica necessita de alta temperatura operacional. A técnica de gravação possui como vantagem a distribuição de tamanho de poro estreita e a capacidade de produzir membranas simétricas com tamanho de poro médio entre 0,02 a 10 μm . Porém, há uma possibilidade limitada de polímeros que podem ser utilizados, alto custo e baixa porosidade. A sinterização tem como vantagem a não utilização de solvente, fabricação de membranas com tamanho de poro médio entre 0,1 – 10 μm . Como desvantagem apresenta baixa porosidade, necessita alta temperatura operacional e difícil obtenção de poros abaixo de 100 nm (LIAO et al., 2017).

Já a técnica de eletrofiação vem se destacando ao longo dos últimos anos. Algumas das vantagens do processo de eletrofiação são a capacidade de controlar o diâmetro das fibras, microestrutura e arranjo; vasta seleção de materiais que podem ser empregados por esta técnica, fácil incorporação de aditivos nas fibras. Esta técnica ocorre em uma única etapa, podendo obter diferentes morfologias das nanoestruturas como casca núcleo e *janus*. O grande potencial desta técnica está na obtenção de membranas com alta porosidade e alta relação superfície/volume. Entretanto, é difícil obter fibras com diâmetro abaixo dos 100 nm, como também a obtenção de membranas com poros menores de 100 nm. Outra desvantagem é a lenta formação das membranas (LIAO et al., 2017).

2.1.1 Utilização das membranas para o tratamento de resíduos oleosos

A utilização de sistemas de membranas para o tratamento de águas residuais contendo óleo é vastamente estudado pela indústria, principalmente a indústria de petróleo, que é um dos maiores contribuintes para a produção de águas residuais contendo óleo. As propriedades do óleo são fundamentais para a separação e remoção de óleo da emulsão (água/óleo). A composição das águas residuais provenientes da indústria é muito complexa, podendo conter óleo livre, disperso, emulsificado, óleo dissolvido e minerais dissolvidos na água. Os óleos e graxas presentes nas águas residuais podem ser classificados de acordo com o tamanho das gotas (d_{gota}): emulsão $d < 20\mu m$, dispersão $20 < d < 150\mu m$ e mistura livre $d > 150\mu m$. Já a quarta classificação é óleo dissolvido, não em formato de gotas (GEBRESLASE; BOUSQUET; BOUYER, 2018).

A tecnologia de membranas apresenta um bom desempenho para o tratamento de águas residuais contendo óleo, emulsões, quando comparado aos processos tradicionais. Neste caso a membrana age como uma camada semipermeável entre as duas fases. O material das membranas pode variar entre polímeros, compostos inorgânicos ou compósitos. Os avanços na tecnologia de membranas vêm acontecendo nas diferentes vias de fabricação das mesmas, podendo alcançar diferentes características desejadas nas membranas (GEBRESLASE; BOUSQUET; BOUYER, 2018).

Os polímeros mais comumente utilizados na fabricação de membranas de MF, NF, UF, para separação de emulsões óleo/água, são a polietersulfona (PES), poliacrilonitrila (PAN), fluoreto de polivinilideno (PVDF), polisulfona (PSU), entre outros. Estes materiais apresentam eficiência em separar misturas e emulsões de óleo/água e baixo custo quando comparados a membranas a base de materiais cerâmicos (GEBRESLASE; BOUSQUET; BOUYER, 2018; CARPINTERO-TEPOLE; BRITO-DE LA FUENTE; TORRESTIANA-SÁNCHEZ, 2017; GE et al., 2017).

A principal limitação para a utilização dos processos de filtração é a alta taxa de incrustação, *fouling*, das membranas (YOON et al., 2006). A incrustação é o acúmulo indesejável de solutos tanto na superfície da membrana quanto nos poros da membrana. Com a formação e acúmulo das incrustações na membrana, a resistência de transferência de massa da membrana ao transporte de água aumenta, conseqüentemente diminuindo assim a produtividade da membrana. Normalmente pode-se observar os efeitos do *fouling* com o declínio de fluxo nos processos de filtração com membranas utilizando pressão constante.

Esta diminuição no fluxo ocorre de forma rápida quando é utilizada uma membrana limpa em um processo com muitos solutos que podem causar incrustações (MILLER et al., 2017).

Uma variedade de técnicas pode ser utilizada para diminuir os efeitos da incrustação nas membranas de purificação de água. Pode-se realizar um pré-tratamento da solução ajustando seu pH, remover compostos que podem piorar a incrustação como coagulantes, dosagem de aditivos que impedem o acúmulo de minerais na superfície da membrana, ajustar os parâmetros da filtração. Processos de limpeza como retro lavagem, limpeza química, alimentação pulsante também podem ser utilizadas para recuperar o fluxo da membrana. A frequência de utilização dessas estratégias de mitigação de *fouling* pode ser reduzido ao realizar modificação na membrana, fazendo com que a membrana seja menos suscetível a incrustações. As modificações alterando as propriedades da superfície de membranas poliméricas são alvo de interesse nos últimos anos, com objetivo de tornar a superfície da membrana mais hidrofílica, lisa e eletricamente neutra e, conseqüentemente, reduzir as incrustações (MILLER et al., 2017).

Dentre as várias técnicas, químicas ou físicas, que podem ser utilizadas para realizar as modificações das membranas, bem como, as modificações superficiais das membranas poliméricas estão: blenda polimérica, onde outro polímero é incorporado a membrana durante o processo de fabricação da membrana. Recobrimento da membrana, onde é alterada as propriedades da superfície, tratamento químico para melhorar a durabilidade do revestimento da membrana ou formando agentes modificadores de superfície (químicos, plasma e radiação). Deposição de polidopamina (PDA), alterando a superfície do material conferindo características adesivas (inspirado na propriedade adesiva dos mexilhões, capaz de se ancorar firmemente em quase qualquer superfície) (MILLER et al., 2017).

Dentre as técnicas de modificação de superfície usadas para minimizar o problema de *fouling* causado pela emulsão nas membranas, pode-se citar a técnica *mussel-inspired*. Esta técnica utiliza a dopamina (DA), que é capaz de se prender em quase todas as superfícies, polimerizando-se em polidopamina (PDA). A polidopamina é o principal componente da cola biológica produzida por mexilhões marinhos, que é cada vez mais estudado devido a sua simplicidade, versatilidade, estabilidade e hidrofílicidade (LI et al., 2018; ZIN et al., 2019). Além do aumento da hidrofílicidade, a polidopamina tem sido usada para aumentar adesão de outros polímeros na superfície de membranas ampliando assim a funcionalidade obtida (MA et al., 2017).

Materiais em escala micrométrica ou inferior possuem características únicas que os tornam promissores para o desenvolvimento de novas aplicações. Além do tamanho,

diferentes geometrias levam a diferentes tipos de propriedades, conseqüentemente, há uma ampliação no leque de aplicações destes materiais. Entre as estruturas mais estudadas estão as fibras eletrofiadas, que podem chegar a escala nanométrica (COSTA et al., 2012a). O uso de materiais nanométricos também tem se mostrado interessante para modificação das fibras de membranas eletrofiadas, como a incorporação de nanopartículas como o dióxido de titânio que proporciona um efeito antimicrobiano. Sendo que as incrustações não são causadas apenas por materiais orgânicos ou inorgânicos, mas também por organismos vivos (bioincrustações), pode-se utilizar agentes funcionais que possuem propriedades fotocatalíticas e antimicrobianos, como por exemplo as nanopartículas de dióxido de titânio, nestes casos (ZONG et al., 2018).

2.2 ELETROFIAÇÃO

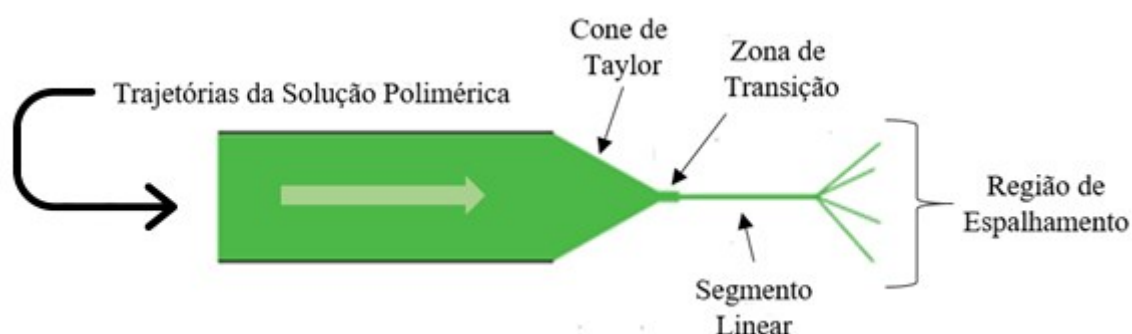
O emprego da técnica de eletrofição, ou fição eletrostática, se destaca nas últimas décadas, principalmente pela capacidade de produção de materiais que vão desde a escala micro até nanométrica. Também é possível obter diferentes geometrias que podem gerar diferentes propriedades e aplicações, aumentando assim a relevância dos trabalhos sobre estas estruturas (COSTA et al., 2012a; LI; WANG, 2013). Nanofibras e nanofios são o tipo de geometria com maior interesse, pelo fato de que se reunidas podem dar origem a mantas e membranas. Outra característica é a alta porosidade e interconectividade. As fibras produzidas a partir do processo de eletrofição, podem possuir diâmetros na escala micrométrica, $10 - 100 \mu\text{m}$, até nanométrica, na faixa de $0,01 - 0,1 \mu\text{m}$. Possuem alta área superficial em relação ao volume, alta porosidade e podem alcançar tamanho de poros em escala nano. As nanofibras podem ser utilizadas para algumas aplicações, tais como: filtração líquida seletiva, membranas com afinidade, engenharia de tecidos – *scaffolds* (COSTA et al., 2012a; KWANKHAO, 2013).

A primeira patente de um sistema de eletrofição foi obtida em 1900 por John Francis Cooley. Em 1938 N. D. Rozenblum e I.V. Petryanov-Sokolov geraram fibras eletrofiadas que foram utilizadas em materiais filtrantes. Mas apenas entre 1964 e 1969 que Sir Geoffrey Ingram Taylor começou a produzir a base teórica do processo de eletrofição, realizando a modelagem matemática do formato do cone, denominado de cone de Taylor, formado pela gota de fluido sob efeito de um campo elétrico. No início da década de 90, o processo de eletrofição foi redescoberto por Reneker, popularizando assim o nome *electrospinning*, onde ele obteve nanofibras utilizando a eletrofição. Desde 1995 o número

de publicações sobre eletrofiação vem crescendo a cada ano, relacionadas a produção de diversos tipos de nanofibras de diferentes polímeros, como por exemplo a poli(vinilpirrolidona), poli(ácido lático), poli(álcool vinílico), entre outros (COSTA et al., 2012b; TUCKER et al., 2012).

Segundo Costa (2012a), durante o processo de eletrofiação a gota de solução polimérica é exposta a um campo elétrico e, à medida que o potencial elétrico é cada vez maior, a gota é submetida a um estiramento até o ponto em que forme o cone de Taylor. Quando as forças eletrostáticas superam a tensão superficial da gota, neste ponto a voltagem é denominada de voltagem crítica, o processo de fiação é iniciado. Pode-se dividir o jato, desde sua formação até o espalhamento, em quatro regiões, que são apresentados na Figura 1. Segundo Li e Wang (2013), pode-se observar a ocorrência de três fenômenos na eletrofiação: carregamento da solução polimérica, devido ao campo elétrico, formação do cone de Taylor e por fim, formação do jato da solução polimérica.

Figura 1 – Etapas da formação do jato da eletrofiação.



Adaptado de COSTA et al., (2012a).

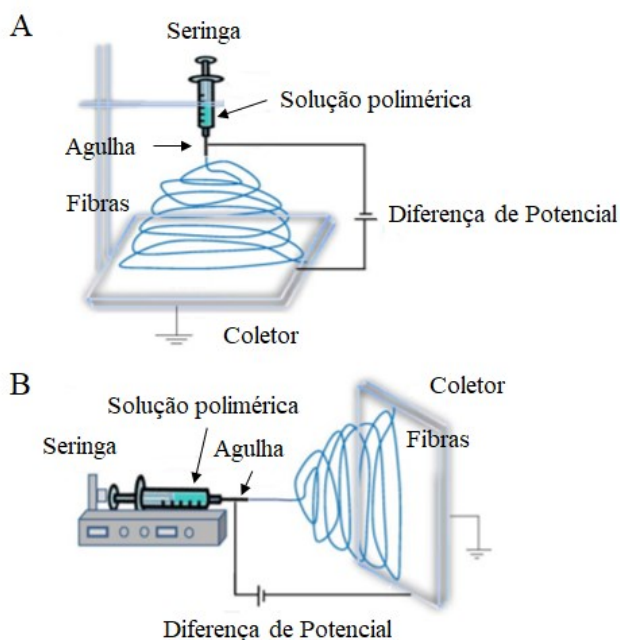
2.2.1 Arranjo experimental básico

A configuração mais básica de um processo de eletrofiação é composta por três componentes principais: uma fonte de alta tensão (podendo esta ser de corrente alternada - CA ou corrente contínua - CC), um injetor da solução polimérica (normalmente é utilizado uma seringa plástica ou de vidro) e por fim um coletor onde também é acoplado, normalmente, o aterramento da fonte (COSTA et al., 2012a; LI; WANG, 2013).

Existem dois tipos de configurações padrões para eletrofiação, uma vertical e outra horizontal (Figura 2). Com o avanço tecnológico, bem como com as pesquisas realizadas pelos diversos grupos de pesquisa, foram desenvolvidos sistemas mais sofisticados que são capazes de produzir nanofibras com estrutura mais complexas, de maneira a controlar melhor

os parâmetros de eletrofiação, como também realizar a eletrofiação de maneira mais eficiente (BHARDWAJ; KUNDU, 2010; LI; WANG, 2013).

Figura 2 – Configuração básica da eletrofiação. A – Configuração Vertical; B – Configuração Horizontal.



Adaptado de BHARDWAJ; KUNDU, (2010).

Um dos maiores desafios nesse processo é o aumento da produtividade, ou seja, deseja-se aumentar a velocidade com que as fibras são criadas. Desta forma a alteração mais comum a ser feita no aparato é a inclusão de múltiplas seringas para eletrofiação conjunta. Outra modificação bastante realizada tem como objetivo produzir nanofibras ou nanotubos possuindo uma estrutura interna e outra externa de propriedades diferentes, *core-shell*, empregando agulhas concêntricas para eletrofiação (COSTA et al., 2012a).

2.2.2 Parâmetros da eletrofiação

Conhecer os parâmetros operacionais de um processo é muito importante. No caso da eletrofiação, conhecer os parâmetros operacionais auxiliam no entendimento da conversão da solução polimérica em fibras ou tubos, podendo alcançar até a escala nanométrica. De uma forma global pode-se dividir em três parâmetros principais; parâmetros da solução polimérica, parâmetros do processo de eletrofiação e por fim parâmetros ambientais. Cada um destes pode influenciar tanto na morfologia como também na performance da eletrofiação. A partir da

manipulação destes parâmetros pode-se criar fibras de diferentes morfologias, tamanho de poro na fibra, diferentes diâmetros (COSTA et al., 2012a; KWANKHAO, 2013; LI; WANG, 2013).

Os parâmetros da solução polimérica são: concentração, massa molar do polímero, viscosidade, tensão superficial, condutividade da solução polimérica, taxa de evaporação do solvente. Já os parâmetros do processo de eletrofiação são: tensão, fluxo de injeção, coletor, distância entre agulha e coletor. Por fim alguns parâmetros ambientais como umidade e temperatura também afetam o processo. Na Tabela 2 são apresentados os principais parâmetros e sua relevância no processo de eletrofiação.

Tabela 2 – Principais parâmetros na eletrofiação.

Parâmetros	Efeitos	Relevância
Concentração de polímero	Diretamente ligado ao diâmetro da fibra, determina a quantidade de polímero depositado	★★★★
Massa molar do polímero	Efeito direto na viscosidade, inversamente proporcional a formação de <i>beads</i> e gotículas	★★☆
Viscosidade	Diretamente relacionado com diâmetro da fibra, inversamente proporcional a formação de <i>beads</i>	★★★★
Tensão superficial	Maior efeito para baixas concentrações de polímero. Diretamente proporcional na formação de <i>beads</i> ou fibras com <i>beads</i>	★☆☆
Condutividade da solução	Inversamente proporcional ao diâmetro da fibra, formação de <i>beads</i>	★★★★
Pressão de vapor do solvente	Relacionado a evaporação do solvente, afeta a formação de fibras cilíndricas, diretamente relacionado ao diâmetro das fibras, porosidade das fibras	★★☆
Tensão aplicada	Diâmetro da fibra (diminui até ultrapassar a valor crítico de voltagem, após este valor o diâmetro aumenta)	★★★★
Distância da agulha ao coletor	Inversamente proporcional ao diâmetro da fibra, relação proporcional a formação de <i>beads</i>	★★☆
Taxa de alimentação	Diretamente proporcional ao diâmetro das fibras e a formação de <i>beads</i> (se for muito alto)	★☆☆
Umidade do ar	Diretamente proporcional ao diâmetro das fibras	★★★★

★★★★ - Muito relevante; ★★★☆ - Relevante; ★☆☆ - Pouco relevante.

Adaptado de BHARDWAJ; KUNDU, (2010); KWANKHAO, (2013); MITCHELL, (2015); LIAO et al., (2017).

2.2.2.1 Concentração da solução polimérica

A concentração de polímero na solução polimérica é um dos parâmetros de maior importância para formação de fibras na eletrofição. É necessário obter um determinado grau de emaranhamento de cadeias na solução polimérica para que as fibras possam ser formadas de maneira uniformes. Este grau de emaranhamento está ligado a concentração e consequentemente a viscosidade da solução (COSTA et al., 2012a; LI; WANG, 2013).

Normalmente, o aumento da concentração de polímero na solução leva ao aumento da viscosidade, levando também ao melhor emaranhamento das cadeias poliméricas o que é essencial para manter um jato contínuo na eletrofição. O aumento do diâmetro das fibras também pode ocorrer com o aumento da concentração de polímero na solução (KWANKHAO, 2013; LI; WANG, 2013).

Pode-se observar ainda três comportamentos devido a concentração da solução polimérica na eletrofição. Quando há uma concentração baixa de polímero, obtém-se micro ou nano partículas, e o processo é denominado de *electrospray* (espalhamento eletrostático) e ocorre devido à baixa viscosidade, alta tensão superficial da solução e a um grau de emaranhamento pequeno das cadeias poliméricas, causando uma instabilidade capilar na extremidade do jato, podendo causar um espalhamento eletrostático ao invés da eletrofição. Para uma concentração um pouco maior, obtém-se a formação de uma mistura de contas (*beads*) e fibras. Por fim, quando se tem uma concentração adequada de polímero obtém-se a formação de nanofibras lisas (COSTA et al., 2012a; LI; WANG, 2013). Na Figura 3 pode-se observar este comportamento com a variação da concentração na solução polimérica.

Figura 3 – Variação da concentração da solução polimérica na morfologia das fibras no processo de eletrofição.



AUMENTO DA CONCENTRAÇÃO

Adaptado de LI; WANG, (2013).

2.2.2.2 Massa molar do polímero

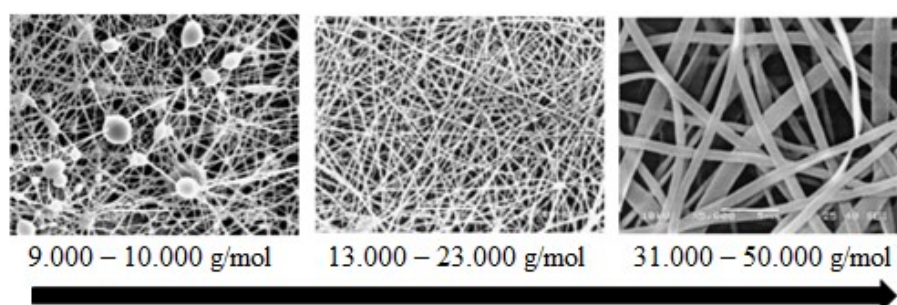
Normalmente a massa molar do polímero também influencia na viscosidade da solução polimérica. Quando se tem a solução polimérica preparada com polímero de massa

molar menor a viscosidade é mais baixa quando comparado a uma solução feita por um polímero de massa molar maior. Necessita-se que a solução polimérica tenha um polímero de massa molar e concentração adequadas para obter a viscosidade suficiente para ocorrer a formação de fibras na eletrofiação. A diminuição da massa molar tende a criar contas ao invés de fibras lisas, e com o aumento da massa molar há a tendência de formar fibras lisas (COSTA et al., 2012a; KWANKHAO, 2013).

Segundo Li e Wang (2013), soluções com polímeros de alta massa molar favorecem a formação de micro-fita, mesmo utilizando uma baixa concentração. Os autores também relatam que se existir interação intermolecular suficiente entre oligômeros é possível realizar a eletrofiação para formação de fibras.

Na Figura 4 é possível observar o efeito da variação da massa molar com a concentração fixa na eletrofiação.

Figura 4 – Variação da massa molar de álcool polivinílico (PVA) na morfologia das fibras na eletrofiação (concentração da solução polimérica de 25% em massa).



Adaptado de KOSKI; YIM; SHIVKUMAR, (2004).

2.2.2.3 Viscosidade

Dentre os parâmetros da solução polimérica a viscosidade é o mais importante. Existe uma faixa de viscosidade adequada para a eletrofiação, para que se obtenha nanofibras. Entretanto, já foi reportado fibras lisas com valores baixos de viscosidade. A viscosidade pode ser ajustada através da variação da concentração de polímero ou variando a massa molar. Desta forma, a viscosidade está diretamente relacionada com a concentração e massa molar. Pode-se destacar que para soluções com baixa viscosidade a tensão superficial é o parâmetro principal, ocasionando a formação de contas ou uma mistura de contas e fibra (LI; WANG, 2013; MITCHELL, 2015).

2.2.2.4 *Tensão superficial da solução*

Tensão superficial da solução é outro parâmetro importante na eletrofiação, e é função da composição do solvente na solução polimérica. A tensão superficial está relacionada com a formação do cone de Taylor, já que a formação do cone só ocorre quando a voltagem aplicada é alta o suficiente para que as forças eletrostáticas superem a tensão superficial da gota formada. Entretanto, normalmente não contribui tanto para morfologia das fibras, apenas quando a viscosidade da solução é baixa (KWANKHAO, 2013; LI; WANG, 2013; MITCHELL, 2015).

Segundo Li e Wang (2013), tanto a tensão superficial como a viscosidade podem ser ajustadas alterando a razão mássica de solventes, em um sistema com cossolvente. Ainda segundo os autores, a tensão superficial determina os limites inferior e superior da faixa ideal de eletrofiação, se todos os outros parâmetros forem constantes.

Uma estratégia para obtenção de nanofibras lisas é a utilização de um cossolvente como o etanol que possui uma baixa tensão superficial. Outra opção é a adição de surfactante na solução polimérica (KWANKHAO, 2013).

2.2.2.5 *Condutividade da solução polimérica*

A condutividade elétrica também pode influenciar na morfologia das nanofibras produzidas por eletrofiação. A condutividade da solução determina a carga do jato, logo, influência nas forças de tração exercidas sob o jato pelo campo elétrico. Ao adicionar um sal na solução polimérica para aumentar a condutividade elétrica há uma maior mobilidade dos íons na solução. Ao expor a solução ao campo elétrico, as cargas se orientam de tal forma que permitem que a gota sofra um maior alongamento, conseqüentemente, há segmentos mais finos resultando em fibras de diâmetro menor. Pode-se adicionar sais, nanopartículas metálicas ou nanotubos de carbono na solução para auxiliar na produção de nanofibras com número reduzido de contas. A condutividade da solução depende praticamente do tipo de polímero, solvente e aditivo (sal, nanopartículas, ácido como cossolvente) (COSTA et al., 2012a; KWANKHAO, 2013; LI; WANG, 2013).

2.2.2.6 Evaporação do solvente

No processo de eletrofição a grande parte do solvente evapora antes de atingir o coletor, onde as fibras são formadas. Entretanto se a evaporação for muito lenta será formado um filme fino no coletor ao invés de fibras. A evaporação de solvente depende de alguns fatores: pressão de vapor, calor específico, tensão superficial, constante dielétrica, momento dipolo, entre outros. Na Tabela 3 pode-se observar algumas características de alguns solventes comumente utilizados em processos de eletrofição.

Tabela 3 – Propriedades de alguns solventes utilizados para eletrofição.

Solvente	Temperatura de ebulição - (°C)	Pressão de Vapor - (kPa) / 25°C	Constante Dielétrica / 20°C	Momento Dipolo (Debye)
Ácido Acético	118	0,05 - (29,9°C)	6,15	2,8
Acetona	56	30,8	20,7 - (25°C)	2,88
Água	100	2,3388	78,54	1,84
Ciclohexano	81	13	2,023	0
Clorofórmio	62	26,2	4,806	1,04
DMF	152 - 154	2,7	36,7 - 37,06	3,82
Etanol	78,3	8 - (26°C)	24,55 - (25°C)	1,69
THF	66	21,6	7,6	1,75
Tolueno	111	3,79	2,379 - (25°C)	0,37

Adaptado de MEGELSKI et al., (2002); WANNATONG; SIRIVAT; SUPAPHOL, (2004); YANG et al., (2004); MITCHELL, (2015).

As propriedades do solvente como concentração, temperatura de ebulição, constante dielétrica, condutividade, tensão superficial e viscosidade podem influenciar na morfologia da fibra eletrofiada. A condutividade e a constante dielétrica possuem efeitos similares no diâmetro da fibra. Solventes que possuem maior constante dielétrica possuem maior densidade de carga na solução polimérica. Já alta temperatura de ebulição e alta pressão de vapor podem causar irregularidades nas fibras eletrofiadas (XU et al., 2017).

2.2.2.7 *Tensão aplicada*

Para que a formação do cone de Taylor ocorra o campo elétrico deve superar a tensão superficial na gota da solução, portanto a tensão aplicada deve ser suficiente para atingir este ponto. Entretanto, a relação da tensão aplicada com a morfologia das fibras formadas ainda não é bem definida. O aumento da tensão aplicada pode afetar o diâmetro das fibras eletrofiadas. A formação de contas também pode estar relacionada a tensões mais altas aplicadas na eletrofiação. Há uma influência da tensão aplicada na morfologia, entretanto depende do sistema (COSTA et al., 2012a; LI; WANG, 2013).

Pode-se alterar a força do campo elétrico aplicado variando a tensão ou alterando os polos conectados na agulha e coletor. A tensão aplicada deve ser suficiente para superar a tensão superficial mas se for muito alta pode provocar jatos instáveis e até mesmo múltiplos jatos podem ser criados durante o processo (MITCHELL, 2015).

2.2.2.8 *Fluxo de injeção*

Normalmente é recomendado o uso de um fluxo de injeção mais baixo e caso o fluxo de injeção seja alto, a formação de contas como também aumento do diâmetro e tamanho de poro são favorecidos ao invés de fibras lisas de diâmetro pequeno, devido ao curto intervalo de tempo necessário para que o solvente evapore até a fibra chegar ao coletor e a baixa força de alongamento. Outro cuidado que se deve ter é quanto a alimentação da solução, uma vez que, deseja-se a presença de uma gota na ponta da agulha, para a formação do cone de Taylor através do campo elétrico. Normalmente utiliza-se uma bomba seringa para alcançar uma alimentação contínua da solução, proporcionando uma taxa de alimentação da solução polimérica suficiente para manter a gota na ponta sem gerar um excesso de fornecimento fazendo com que a mesma se torne instável (KWANKHAO, 2013; LI; WANG, 2013; MITCHELL, 2015).

2.2.2.9 *Coletor*

Dependendo da aplicação das nanofibras, deseja-se um alinhamento, macroscópico, das fibras. Ao utilizar um coletor rotativo, cilindro ou uma placa, dependendo da velocidade de rotação pode-se alcançar um grau variável de alinhamento. Para alcançar fibras perfeitamente alinhadas pode-se reduzir a distância entre agulha e coletor ou ajustar a tensão

de tal forma que haja uma instabilidade no início do jato, mas o jato se torna novamente estável. Normalmente o coletor age como o substrato condutor, onde é feito o aterramento do campo elétrico, para coletar as fibras carregadas. Este é comumente recoberto por uma folha de alumínio, mas devido à dificuldade de transferir as fibras coletadas para um outro substrato, vários tipos de coletores foram desenvolvidos para cada processo em específico (COSTA et al., 2012a; LI; WANG, 2013; MITCHELL, 2015).

2.2.2.10 Distância de trabalho

A distância entre a agulha, bico de injeção, e o coletor, denominada de distância de trabalho, deve possuir um valor mínimo que garanta a evaporação do solvente, como também um valor máximo para que o campo elétrico tenha efeito na estabilização do cone de Taylor e, portanto, ser possível a formação de fibras. De modo geral se a distância for pequena as fibras não terão tempo para solidificar ao atingir o coletor e se for muito grande a formação de fibras com contas é favorecida (COSTA et al., 2012a; LI; WANG, 2013; MITCHELL, 2015).

2.2.2.11 Umidade do ar

Controlar a umidade do ar é a forma mais simples de modificar a superfície das fibras eletrofiadas. Dependendo do sistema o aumento da umidade pode levar a produção de fibras com diâmetro menor. Já com baixa umidade do ar, o solvente irá evaporar rapidamente, podendo afetar na morfologia das fibras. Quando há eletrofiação de um polímero hidrofóbico, a água age como um não solvente formando rapidamente uma película na interface ar – jato polimérico. Já em polímeros hidrofílicos não foi observado esta estrutura na interface (COSTA et al., 2012a; LI; WANG, 2013; MITCHELL, 2015).

2.2.2.12 Temperatura do ambiente

A temperatura do ambiente também pode afetar o diâmetro bem como a morfologia das fibras eletrofiadas, entretanto é difícil separar o efeito da temperatura no processo de eletrofiação. Deve-se manter a temperatura constante durante o processo com a finalidade de garantir a reprodutibilidade das fibras eletrofiadas (KWANKHAO, 2013; MITCHELL, 2015).

2.2.3 Filtração utilizando membranas eletrofiadas

Membranas de nanofibras eletrofiadas de fluoreto de polivinilideno (PVDF) foram desenvolvidas e estudadas por Gopal e colaboradores (2006), com objetivo de verificar a viabilidade destas membranas em remover partículas de líquidos, como também obter uma membrana com autossustentação. O PVDF foi utilizado uma vez que é comumente utilizado para fabricação de membranas comerciais de microfiltração, por possuir boa resistência química e térmica. Para produção da membrana, foi utilizada uma concentração de $0,15 \text{ g.mL}^{-1}$ de PVDF em dimetilacetamida (DMAC)/acetona (1:1 v/v). A vazão utilizada para injeção foi de 2 mL.h^{-1} com o auxílio de uma bomba seringa. Já a voltagem utilizada na eletrofição foi de 15 kV e a distância entre agulha e coletor foi de 150 mm. Para aumentar a integridade estrutural da membrana eletrofiada foi realizado um pós-tratamento térmico de $145 \text{ }^\circ\text{C}$ por 18 h. Já a umidade do ar ambiente variou entre 60-70% durante a eletrofição. A membrana eletrofiada de PVDF foi utilizada para separar partículas de poliestireno de 1, 5 e $10 \text{ }\mu\text{m}$, obtendo uma eficiência acima de 90% de rejeição das partículas. A pressão utilizada variou de aproximadamente 0,55 – 0,65 bar. Os autores demonstraram que as membranas de nanofibras eletrofiadas possuem grande potencial para serem aplicadas como membranas de microfiltração para remover partículas na faixa de 5 – $10 \text{ }\mu\text{m}$.

Gopal e colaboradores (2007) realizaram um estudo sobre a viabilidade de desenvolver uma membrana com nanofibras de polisulfona (PSU), pré-filtro, que possuísse uma alta área superficial, através da técnica de eletrofição. O processo de eletrofição se deu utilizando uma bomba seringa, fornecendo uma vazão constante de injeção de 4 mL.h^{-1} da solução polimérica ($0,20 \text{ g.mL}^{-1}$ de PSU em DMF). A tensão utilizada foi de 20 kV e a distância entre a agulha e o coletor utilizada foi de 15 cm. Para aumentar a integridade estrutural da membrana eletrofiada um pós-tratamento térmico foi realizado a $188 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 3 h. Por fim a umidade foi mantida abaixo dos 50%. O diâmetro da fibra formada foi de $470 \pm 150 \text{ nm}$ e a espessura da membrana após o tratamento térmico foi de $135 \text{ }\mu\text{m}$. A pressão máxima utilizada para os ensaios de filtração foi 8 psi, aproximadamente 0,55 atm, trabalhando no início da faixa de operação das membranas de microfiltração. Foram utilizadas micropartículas de poliestireno (PS) com tamanho de entre 0,1 – $10 \text{ }\mu\text{m}$ para avaliar a capacidade da membrana de remover micropartículas. A membrana foi capaz de remover acima de 99% das micropartículas de tamanho entre 10 e $7 \text{ }\mu\text{m}$ sem nenhuma incrustação.

Entretanto, para as partículas de 2 e 1 μm a membrana apresentou uma incrustação irreversível, formando uma camada de torta na superfície da membrana.

Veleirinho e Lopes da Silva (2009) utilizaram a técnica de eletrofiação para fabricar membrana de politereftalato de etileno (PET) com boa resistência mecânica e manuseio, com objetivo de investigar a utilização desta membrana no processo de clarificação de suco de maçã. Na eletrofiação foi utilizada uma solução polimérica de PET 30% (m/v) em uma mistura de ácido trifluoroacético (TFA) e diclorometano (80:20 v/v), respectivamente. O fluxo de injeção foi de 0,2 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$, utilizando uma bomba seringa, e a tensão aplicada foi de 26 kV. A distância entre o coletor e a ponta da agulha utilizada foi de 12 cm. Todos os experimentos foram realizados a temperatura ambiente, 20 ± 2 °C e com umidade relativa variando de 40 – 45%. Após a eletrofiação, as fibras da membrana foram lavadas com acetona e secas a 35 °C por 16 h. O método convencional de clarificação utiliza agentes clarificantes ou membranas de ultrafiltração, estes métodos foram utilizados como padrão para comparação com a membrana de PET eletrofiada. Ao utilizar a membrana eletrofiada os autores obtiveram um maior fluxo de produção e o processo de clarificação demonstrou ser mais rápido, simples e econômico quando comparado aos processos tradicionais.

Homaeigozar e colaboradores (2010) fabricaram membranas eletrofiadas com nanofibras de polietersulfona (PES) para filtração de líquidos. Para melhorar o manuseio e obter maior resistência mecânica foi utilizada um suporte, não-tecido, de PET. Na etapa de eletrofiação foi utilizada solução polimérica contendo 20% em massa de PES e como solvente DMF. O fluxo de injeção utilizado foi 0,5 $\text{mL} \cdot \text{h}^{-1}$ por meio de uma bomba seringa. A tensão utilizada foi 20 kV, e o coletor estava localizado a 25 cm da ponta da agulha. O processo de eletrofiação teve duração de 8 h para produzir as membranas de PES/PET. A membrana apresentou alta permeância de água pura. Entretanto, quando foi utilizado uma maior pressão de alimentação de água, a membrana foi danificada, resultando em uma diminuição da permeação. Para contornar este problema, utilizou-se um tratamento térmico a 190 °C durante 6 h evitando a delaminação e deformação da camada de nanofibras. Após tratamento térmico, a membrana apresentou uma alta permeabilidade enquanto rejeitava micropartículas de maneira eficiente, entretanto ao utilizar partículas menores que o tamanho médio do poro da membrana houve um drástico declínio da permeância indicando a ocorrência de incrustação.

Membrana de nanofibra eletrofiada de PAN, poliácridonitrila, foi desenvolvida por Bazargan e colaboradores (2011), para realizar estudos na aplicação de separação de partículas em meio aquoso. O diâmetro das fibras obtidas foi de 165 ± 16 nm. Para a eletrofiação foi utilizada uma solução polimérica com concentração de 12% em massa de

PAN e como solvente DMF. O fluxo de injeção da solução polimérica foi de $0,5 \text{ cm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$, com auxílio de uma bomba seringa. A tensão utilizada foi de 8,5 kV durante 2 h, 10,5 kV por 1 h e 12,5 kV durante 1 h. A eletrofição ocorreu a uma temperatura de 23 °C e umidade relativa variando entre 35 – 37%. Foi realizado ainda, pós-tratamento térmico, onde a membrana foi exposta a uma temperatura de 120 °C durante 30 min, removendo solvente residual e aumentando a integridade estrutural da membrana eletrofiada. A membrana apresentou porosidade de 91%. A membrana conseguiu remover da água mais de 90% das micropartículas, com tamanhos entre 1- 20 μm .

Na Tabela 4 são apresentados alguns estudos em que foram produzidas membranas utilizando a técnica de eletrofição, algumas características das membranas obtidas e dos processos de obtenção delas. Estas membranas eletrofiadas podem ser utilizadas em processos de microfiltração, para tratamento de água. Alguns dos estudos relatados utilizaram de suporte ou pós-tratamento para melhorar propriedades mecânicas das membranas eletrofiadas. Outros utilizaram blendas entre polímeros eletrofiados para obter membranas com melhor permeação de água ou evitar/dificultar a formação de incrustações, obtendo assim propriedades específicas dependendo da aplicação desejada.

Tabela 4 – Estudos relatados na literatura que apresentam a obtenção de membranas de nanofibras eletrofiadas e algumas das características obtidas.

Polímero	Solvente	Diâmetro da fibra (nm)	Suporte	Tratamento	Fluxo de Injeção	Tensão	Referência
PVDF	DMAC/Acetona (1:1 v/v)	380 ± 106	–	Tratamento térmico	2 mL/h	15 kV	(GOPAL et al., 2006)
PSU	DMF	470 ± 150	–	Tratamento térmico	4 mL/h	12 kV	(GOPAL et al., 2007)
PVDF	DMAC/Acetona (2:3 v/v)	200 – 600	–	Tratamento térmico	4 mL/h	15 kV	(KAUR et al., 2007)
Nylon-6	Ácido fórmico	30 – 110	–	–	3 – 10 mL solução polimérica	30 kV	(AUSSAWASATHIEN; TEERAWATTANANON; VONGACHARIYA, 2008)
PET	TFA/DCM	420	–	Lavagem com acetona e secagem	0,2 mL/min	26 kV	(VELEIRINHO; LOPES-DA-SILVA, 2009)
PES	DMF	260 ± 110	Não-tecido de PET	Tratamento térmico	0,5 mL/h	20 kV	(HOMAEIGO HAR; BUHR; EBERT, 2010)
PAN	DMF	165 ± 16	–	Tratamento térmico	0,5 cm ³ /h	8,5 kV / 10,5 kV / 12,5 kV	(BAZARGAN et al., 2011)
PAN	DMF	100 ± 20	Não-tecido de PET	–	20 – 25 µL/min	14 – 30 kV	(WANG et al., 2012)
Quitosana - PCL	Quitosana – TFA PCL - TFE	200 – 400	–	Neutralizadas com hidróxido de	2 mL solução polimérica	22 kV	(COOPER et al., 2013)
PVA	Água destilada	100 ± 19	PET	Crosslinking	10 µL/min	24 – 32 kV	(LIU et al., 2013)
PVC-PVP (blenda)	DMAC	200 – 600	–	–	1 mL/h	20 kV	(ASMATULU et al., 2013)
PVDF-PVP (blenda)	DMF	20 – 180	–	–	1,5 mL/h	18 kV	(ZAHARI et al., 2015)
PU – PVP (blenda)	THF/DMF (60:40)	331 ± 23	–	Seca a vácuo	1 mL/h	15 kV	(SUNDARAN; RESHMI; SUJITH, 2018)

Fonte: O autor (2021).

2.3 SÍNTESE DE POLÍMEROS

As principais técnicas de polimerização podem ser divididas em homogêneas e heterogêneas. Esses ainda são subdivididos. As técnicas homogêneas são divididas em polimerização em massa, onde é necessário obter monômeros de boa reatividade, alta viscosidade e alta viscosidade, entretanto é um sistema reacional simples. A polimerização em solução, também é uma polimerização homogênea, possui menor viscosidade que o sistema em massa e há uma troca de calor mais eficiente, entretanto é utilizado grandes quantidades de solvente, necessidade de uma etapa para separar solvente do produto (polímero). Entre as principais técnicas de polimerização heterogêneas pode-se destacar a em suspensão, emulsão e miniemulsão. Normalmente neste tipo de polimerização o meio dispersante é a água e possuem maior controle da temperatura da reação (BILLMEYER, 1984; FERNANDES; LONA, 2004; MANO; MENDES, 2004; ODIAN, 2004).

Na polimerização em solução muitas das desvantagens da polimerização em massa podem ser superadas. A principal vantagem é a transferência de calor auxiliada pela presença do solvente, que atua como um diluente. Devido a este efeito há um retardamento da reação, quando comparada a reação em massa. A presença de um solvente também auxilia na agitação do sistema, pois a viscosidade do meio reacional diminuiu. Entretanto, a presença do solvente pode causar novas dificuldades, até mesmo desvantagens, para o processo de polimerização. Se o solvente não for escolhido apropriadamente, pode ocorrer a transferência de cadeia para o solvente, acarretando a formação de polímeros com massa molar inferior a 10^5 Da. Outro fator negativo é a pureza do produto polimérico, se houver dificuldade para realizar a separação do solvente e o polímero formado, além da toxicidade e manuseio do solvente. Normalmente etapas adicionais são necessárias no processo para a separação do polímero e recuperação do solvente. É conveniente empregar a polimerização em solução quando o polímero será utilizado na forma de solução, como é o caso de tintas, vernizes, entre outros. A reação de polimerização em solução pode ser conduzida em reatores batelada, semi-batelada, tanque agitado e tubular (ODIAN, 2004).

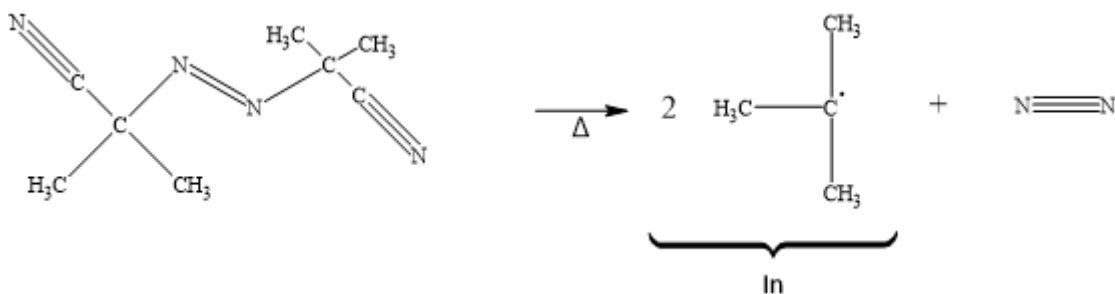
2.4 MECANISMO DE POLIMERIZAÇÃO RADICALAR

Reações de monômeros insaturados são geralmente reações em cadeia. O processo de polimerização passa pelo estágio da iniciação, propagação e terminação. A iniciação é a etapa onde é gerado o centro ativo. Para o surgimento de um centro ativo, os monômeros

necessitam de um agente iniciador, espécie reativa, que pode ser um radical livre, cátion ou ânion. Estas espécies reativas se ligam com a molécula de monômero através da abertura da ligação π , formando um novo centro radical, cátion ou centro aniônico (MANO; MENDES, 2004; ODIAN, 2004). Na propagação a cadeia cresce com a transferência do centro ativo de monômero para monômero. Já a terminação se dá pelo desaparecimento do centro ativo (FERNANDES; LONA, 2004; CANEVAROLO JR., 2006).

Normalmente a iniciação de uma reação radicalar ocorre pelo uso de iniciadores termicamente instáveis, porém existem três tipos de iniciação: química, térmica e por radiação. Na iniciação térmica o iniciador se decompõe, através da cisão homolítica de uma ligação covalente fraca na molécula do iniciador, formando dois ou mais radicais livres que iniciam a polimerização (FERNANDES; LONA, 2004; MANO; MENDES, 2004; CANEVAROLO JR., 2006). No esquema abaixo, Figura 5, é apresentado o mecanismo de iniciação térmica para o *2,2'-Azobis(2-methylpropionitrile)* (AIBN).

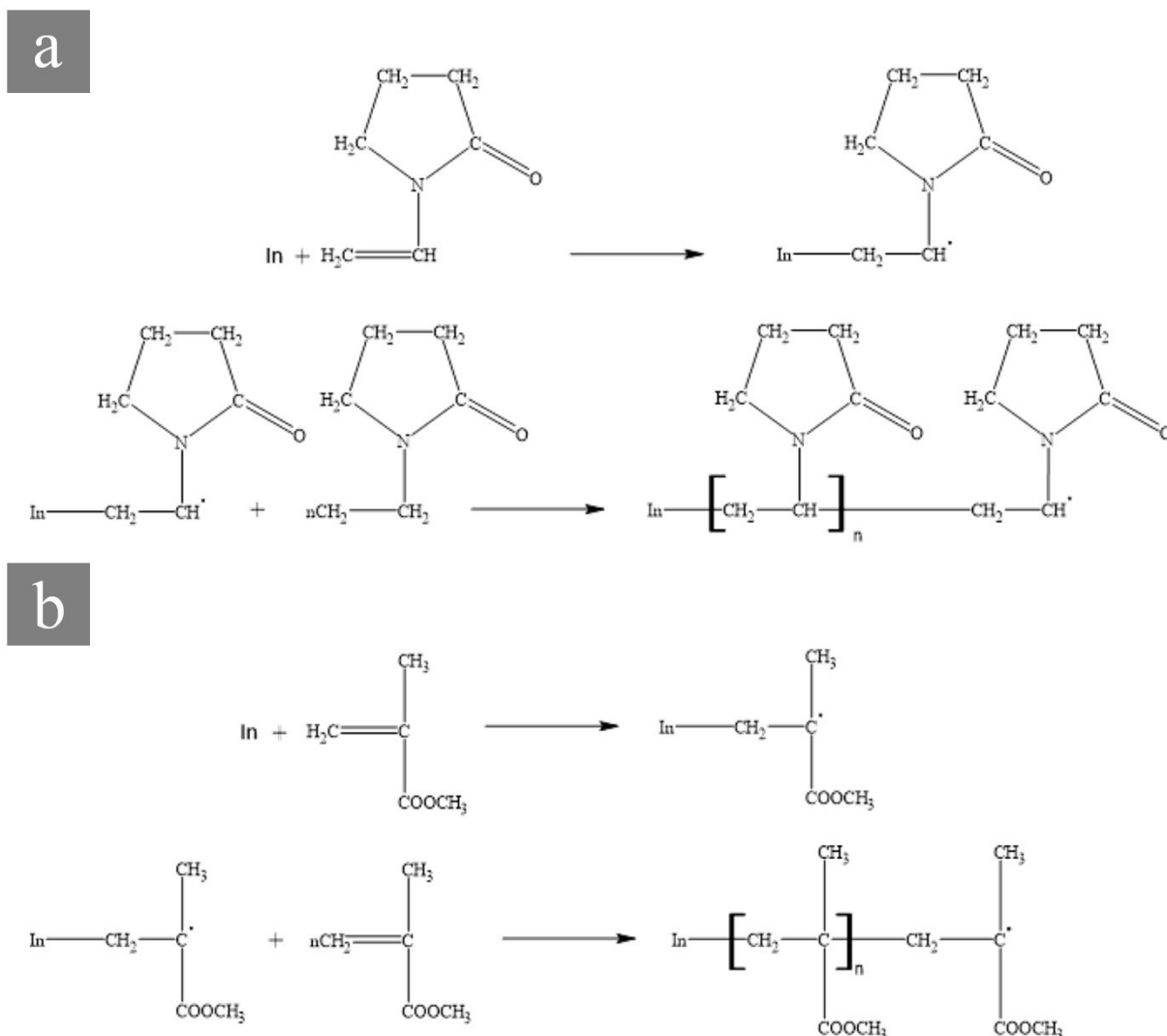
Figura 5 – Mecanismo de iniciação térmica do AIBN.



Fonte: O autor (2021).

Os radicais formados a partir da quebra do iniciador irão reagir com moléculas de monômeros presentes no sistema. Estes radicais contendo moléculas de monômeros continuam a reagir com outras moléculas de monômeros, ocasionando no crescimento da cadeia de radicais livre, propagando o centro ativo. A etapa de propagação é considerada a fase mais importante na polimerização. Esta etapa é muito rápida, pois o crescimento da cadeia se dá a uma velocidade alta e baixa energia de ativação. A taxa de propagação será proporcional a taxa de consumo de monômero e proporcional a taxa de produção do polímero. Este processo ocorre sucessivamente propagando o centro ativo até que ocorra a terminação (FERNANDES; LONA, 2004; MANO; MENDES, 2004; CANEVAROLO JR., 2006). Na Figura 6 são apresentados os mecanismos de propagação, a – propagação do PVP e b – propagação do PMMA.

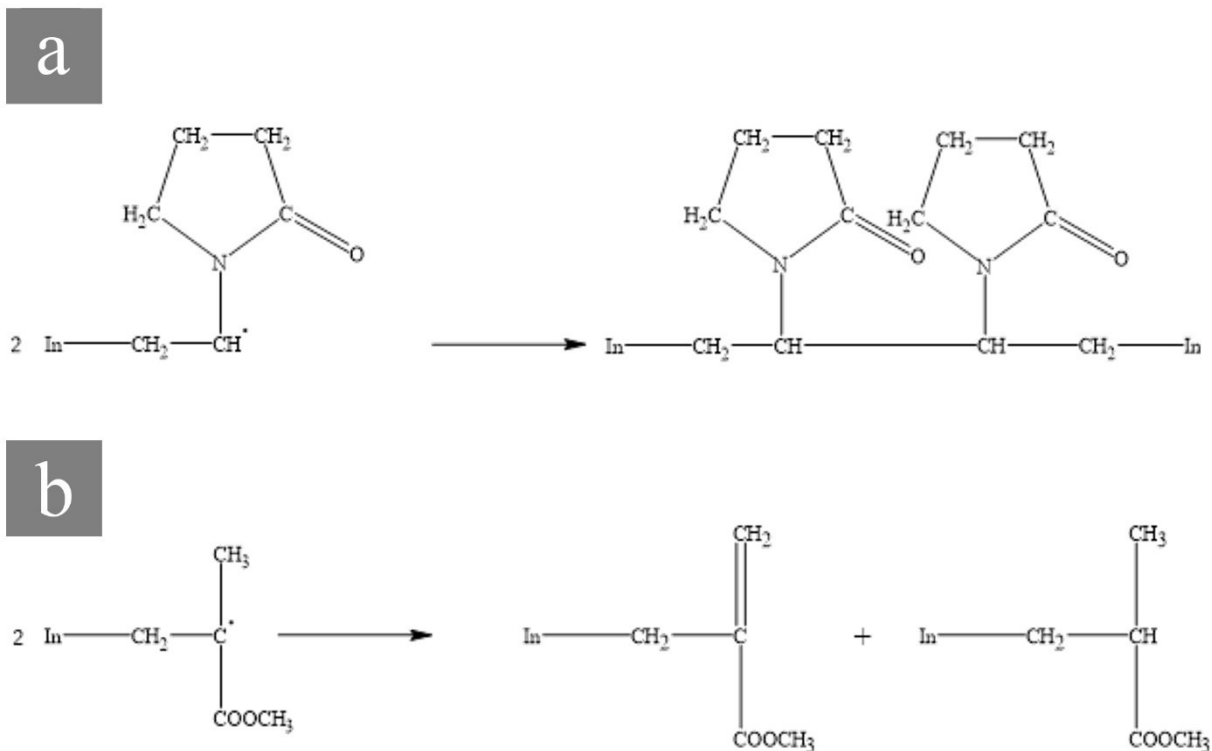
Figura 6 – Mecanismo etapa de propagação: a – propagação do PVP, b – propagação do PMMA.



Fonte: O autor (2021).

A etapa final é a terminação da cadeia em crescimento, ocorrendo através do desaparecimento do centro ativo. A propagação da cadeia do radical livre continua até que dois radicais se encontrem e reajam entre si, terminando assim o crescimento das cadeias de radicais livres e formando uma ou duas moléculas de polímero. Quando a interrupção do crescimento se dá pela reação de dois centros ativos, radicais, formando uma ligação simples nas posições onde se encontravam os radicais é denominado de terminação por combinação. Já para o caso da terminação por desproporcionamento, o crescimento é cessado pela transferência de um átomo de hidrogênio de uma cadeia para a outra, formando uma ligação simples na cadeia receptora, enquanto o outro radical livre ficará temporariamente com dois radicais na molécula se transformando em uma ligação dupla terminal (FERNANDES; LONA, 2004; MANO; MENDES, 2004). Na Figura 7 podem-se observar os dois esquemas de mecanismos de terminação na forma genérica.

Figura 7 – Exemplo de mecanismo de terminação: a – terminação por combinação do PVP, b – terminação por desproporcionamento do PMMA.



Fonte: O autor (2021).

Entretanto, estas são as etapas básicas em que ocorre o processo de polimerização, podendo outras reações ocorrer entre os radicais livres e outros componentes presentes no sistema reacional, tais como monômeros, solvente, agentes de transferência de cadeia, polímero e impurezas. A transferência de cadeia ocorre quando uma cadeia polimérica em crescimento reage com um hidrogênio de outra cadeia polimérica inativa, interrompendo assim o seu crescimento. Já o centro ativo é transferido para a cadeia polimérica que estava inativa. O centro ativo pode ser gerado em qualquer ponto da cadeia, entretanto, estatisticamente ocorre ao longo da cadeia, permitindo desta forma a formação de ramificações longas devido a adição de monômeros presentes no meio reacional. Quando ocorre a interrupção do crescimento devido a transferência do centro ativo para uma molécula inativa de monômero, solvente ou impureza, este processo também é denominado de transferência de cadeia (CANEVAROLO JR., 2006; FERNANDES; LONA, 2004; MANO; MENDES, 2004).

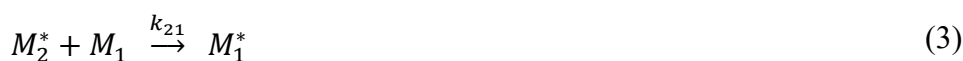
Segundo Canevarolo (2006), a transferência de cadeia para solvente pode ocorrer devido a transferência de átomos do solvente para a cadeia polimérica em crescimento gerando a interrupção deste crescimento. Já a porção do solvente que não se ligou a cadeia polimérica pode ocorrer dois casos; no primeiro o radical formado pela porção do solvente

que não se ligou pode ser ativo e continuar reagindo. No segundo caso, a porção do solvente que não se ligou a cadeia polimérica ser inativo, mantendo-se estável.

No caso de reações de copolimerização a composição dos copolímeros foi estudada por vários trabalhos que assumiram que a reatividade química da cadeia de propagação é dependente da unidade monomérica no fim da cadeia reativa e independente da composição do restante da cadeia antes da última unidade monomérica, sendo este modelo denominado de primeira ordem de Markov ou modelo terminal (ODIAN, 2004). Para a maioria das reações de copolimerização o modelo terminal representa adequadamente o sistema. Entretanto, existem outros modelos mais complexos como: modelo do penúltimo monômero, modelo da participação de complexos e o modelo da depolimerização ou despolimerização (HARWOOD, 1987).

De acordo com Harwood (1987), em 1963 Dostal estudou o mecanismo de copolimerização assumindo que a taxa de adição de monômero na cadeia em crescimento com radical dependia apenas do grupo final da cadeia. Após Dostal, mais estudos cinéticos foram realizados e elucidados em 1944 por Alfrey, Mayo, Simha e Wall, os autores assumiram estado estacionário para cada tipo de radical livre separadamente, isto é, as concentrações de ambos os radicais permanecem constantes.

Para a copolimerização de dois monômeros M_1 e M_2 existem duas formas de ocorrer a propagação das espécies, a primeira onde M_1 encontra-se na extremidade da cadeia reativa e a segunda onde M_2 encontra-se como a última unidade monomérica da cadeia, que pode ser representado por M_1^* e M_2^* , em que * representa o radical. Assumindo que a reatividade das espécies de propagação dependem da unidade monomérica no final da cadeia, tem-se então quatro reações de propagação possíveis (Equações (1) a (4)) os monômeros M_1 e M_2 podem se ligar a uma cadeia de propagação que termina com M_1^* ou terminada com M_2^* (HARWOOD, 1987; ODIAN, 2004).



Todas as reações de propagação apresentadas, equações (1) a (4), são consideradas irreversíveis. As equações da taxa de consumo dos monômeros M_1 e M_2 , são então apresentadas a seguir:

$$-\frac{d[M_1]}{dt} = k_{11}[M_1^*][M_1] + k_{21}[M_2^*][M_1] \quad (5)$$

$$-\frac{d[M_2]}{dt} = k_{12}[M_1^*][M_2] + k_{22}[M_2^*][M_2] \quad (6)$$

Rearranjando e relacionando as equações (5) e (6), pode-se obter as razões de reatividade dos monômeros (r_1 e r_2) como:

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} \quad (7)$$

$$r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}} \quad (8)$$

Pela definição, cada r_j é a razão entre a constante cinética de propagação adicionada ao mesmo tipo de monômero pela constante cinética de propagação ao se adicionar a outro tipo de monômero (ODIAN, 2004). Descreve, portanto, o quanto a reação de homopolimerização é favorecida em relação a reação de copolimerização (FERNANDES; LONA, 2004).

A tendência entre dois monômeros copolimerizarem está entre zero e um. Se um valor de r_1 é maior que um, ($r_1 > 1$), quer dizer que preferencialmente o radical M_1^* se adiciona a M_1 , monômero do mesmo tipo, ao invés de M_2 ; quando o valor de r_1 é menor que um, ($r_1 < 1$), tem-se o contrário, o radical M_1^* preferencialmente se adiciona ao monômero M_2 ao invés de M_1 . Para valores de ($r_1 = 0$), significa que não é possível de ocorrer homopolimerização de M_1 (ODIAN, 2004).

2.4.1 Influência das razões de reatividade na copolimerização

Dependendo dos valores das razões de reatividade, diferentes copolímeros podem ser obtidos, levando em conta o produto das duas razões de reatividade, ou seja, $r_1 r_2$, resultando em um valor igual a 1, menor que 1 ou maior que 1 (BILLMEYER, 1984; ODIAN, 2004).

Denomina-se como copolimerização ideal quando o produto das razões de reatividade dos dois monômeros é igual a 1. Portanto, ela ocorre quando os tipos de radicais M_1^* e M_2^* apresentam a mesma preferência em se adicionar com qualquer um dos dois monômeros M_1 ou M_2 . Quando os dois monômeros apresentam a mesma reatividade para as espécies de propagação, ou seja $r_1 = r_2 = 1$, a composição do copolímero é a mesma que a alimentação dos monômeros, onde eles se arranjam de forma aleatória ao longo da cadeia do copolímero. Já para caso em que $r_1 > 1$ e $r_2 < 1$ ou $r_1 < 1$ e $r_2 > 1$, significa que um dos monômeros é mais reativo que o outro na propagação. Conseqüentemente, o copolímero irá conter uma proporção maior do monômero mais reativo distribuído de forma aleatória na cadeia do copolímero (ODIAN, 2004).

Quando o produto da razão de reatividade dos dois monômeros é igual a zero, $r_1 r_2 = 0$, a reação de copolimerização é denominada de copolimerização alternada. Pode ocorrer quando tanto r_1 como r_2 são zero, conseqüentemente, os dois monômeros se arranjam de forma alternada e equimolar ao longo da cadeia polimérica do copolímero. No caso onde r_1 e r_2 são valores muito pequenos, portanto $r_1 r_2 \cong 0$. Por fim, quando um valor de razão de reatividade é baixo e o outro é zero, onde $r_1 r_2 = 0$. Nestes dois últimos casos a estrutura do copolímero tende ser alternada, mas não perfeitamente alternada como no caso do comportamento extremo (ODIAN, 2004).

Existe ainda a situação de copolimerização em bloco, onde tanto r_1 como r_2 são maiores que um, $r_1 r_2 > 1$. Quando isto ocorre há tendência de formação de blocos dos dois monômeros na cadeia polimérica (ODIAN, 2004).

A maioria dos casos de reações de copolimerização ocorre entre sistemas de copolimerização ideal e alternada, $0 < r_1 r_2 < 1$. À medida que o produto das razões de reatividade diminuiu de um para zero, há um aumento na possibilidade de ocorrer copolimerização alternada. Outra situação que pode ocorrer é quando uma das razões de reatividade é muito maior que a outra, por exemplo $r_1 \gg r_2$ onde $r_1 \gg 1$ e $r_2 \ll 1$. Neste caso as duas espécies de propagação preferem se juntar ao monômero M_1 . Existe a tendência de ocorrer a homopolimerização dos dois monômeros, sendo que o monômero M_1 tende a se homopolimerizar até ser totalmente consumido e M_2 se homopolimeriza na sequência (BILLMEYER, 1984; ODIAN, 2004).

2.4.1.1 Síntese de copolímeros com PVP e PMMA

Vários autores estudaram a cinética, bem como as razões de reatividade dos monômeros de MMA e NVP, na copolimerização de PVP-co-PMMA. As razões de reatividade obtidas foram no intervalo de aproximadamente 2 a 6 para o MMA (r_{MMA}) e de 0,001 a 0,15 para NVP (r_{NVP}), indicando a probabilidade de ocorrer a homopolimerização dos dois monômeros em reações conduzidas no modo batelada. Braun e colaboradores (1978), calcularam as razões de reatividade para cada monômero: $r_{MMA} = 4,39$ e $r_{NVP} = 0,15$. Hagiopol (1999), recalculou os valores para as razões utilizando o programa PROCOP, para baixa conversão, método de estimação BBM, obtendo: $r_{MMA} = 3,3774$ e $r_{NVP} = 0,0781$. Bork e Coleman (1960), investigaram a razão de reatividade para copolimerização em massa, utilizando AIBN como iniciador e $T_{reação} = 50^{\circ}\text{C}$, os autores obtiveram: $r_{MMA} = 4,7$ e $r_{NVP} = 0,005$. Hagiopol (1999), recalculou, utilizando o programa PROCOP, para baixa conversão utilizando o método de estimação FR, obtendo: $r_{MMA} = 4,6$ e $r_{NVP} = 0,001$. Narita e colaboradores (1976) apud Braun e colaboradores (1978), utilizando AIBN como iniciador e $T_{reação} = 60^{\circ}\text{C}$ obtiveram: $r_{MMA} = 4,0$ e $r_{NVP} = 0,31$. No trabalho de Czerwinski (1995), utilizando como solvente isobutirato de metila, AIBN a uma $T_{reação} = 60^{\circ}\text{C}$, obteve: $r_{MMA} = 4,781 \pm 0,236$ e $r_{NVP} = 0,006 \pm 2,286$. Utilizando metilpirrolidona como solvente, AIBN e $T_{reação} = 60^{\circ}\text{C}$, obteve: $r_{MMA} = 5,932 \pm 0,198$ e $r_{NVP} = 0,014 \pm 0,899$. Para o solvente ciclohexano, AIBN e $T_{reação} = 60^{\circ}\text{C}$, obteve: $r_{MMA} = 2,073 \pm 0,247$ e $r_{NVP} = 0,027 \pm 0,0624$. Por fim, reação em massa utilizando AIBN e $T_{reação} = 60^{\circ}\text{C}$, obteve: $r_{MMA} = 4,041 \pm 0,956$ e $r_{NVP} = 0,066 \pm 3,965$.

A utilização de polímeros hidrofílicos, como a PVP, na utilização de alguns processos pode ocasionar a lavagem do polímero. Para evitar que tal efeito ocorra pode-se utilizar outro polímero com propriedades hidrofóbicas, como o PMMA, formando um polímero anfifílico.

Zou e colaboradores (2010) sintetizaram um copolímero de PMMA-PAA-PVP (polimetilmetacrilato-ácidopoliacrílico-polivinilpirrolidona) via polimerização em solução de radicais livres, utilizando como solvente dimetilacetamida (DMAc). O copolímero foi misturado, formando uma blenda com polietersulfona (PES), para o preparo de membranas de fibras ocas da blenda. A técnica utilizada foi por *dry-wet spinning*. O objetivo dos autores foi a funcionalização de membranas de fibra oca, que tem propriedades de anti-incrustação, de forma a conferir sensibilidade a pH. Segundo os autores, o monômero de ácido acrílico é

conhecido por adicionar característica de sensibilidade ao pH. Enquanto a PVP, que possui boa compatibilidade com sangue, hidrofiliçidade e resistência a proteínas (*antifouling*), é muito utilizado para modificação membranas poliméricas. O PMMA, por ser um polímero hidrofóbico, dá a característica anfifílica ao copolímero e evita que ele seja lavado da membrana de PES.

Ran e colaboradores (2011) realizaram a síntese de um copolímero tribloco anfifílico de PVP-b-PMMA-b-PVP. O copolímero foi utilizado para blenda com PES utilizando DMAc como solvente para a formação de membranas planas de fibra oca usando a técnica de separação de fases líquido-líquido. Segundo os autores, polímeros hidrofílicos como PVP e PAA-co-PVP são solúveis em água e sofrem eluição da membrana de PES. Para evitar que isto ocorra são utilizados monômeros de metacrilato de metila (MMA) e acrilonitrila (AN), que são hidrofóbicos, para síntese de copolímeros contendo N-vinilpirrolidona (NVP) por polimerização em solução via radicais livres. Normalmente, copolímeros com PVP são sintetizados por técnicas convencionais de polimerização por radicais livres, mas há necessidade de maior controle sobre a constituição e funcionalidade dos materiais poliméricos, que é um desafio para preparar um copolímero de bloco de estrutura regular. Por isso, os autores utilizaram a técnica de polimerização da N-vinilpirrolidona controlada via RAFT (*addition-fragmentation chain transfer*). E o PMMA, muito utilizado como biomaterial e material médico, foi introduzido como bloco hidrofóbico para o copolímero anfifílico. As membranas de PES modificadas apresentaram boa citocompatibilidade, ultrafiltração e propriedades anti-incrustação de proteínas.

2.5 CONCLUSÕES DA REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Garantir o fornecimento de água é crucial para a humanidade e com a crescente demanda de água há a necessidade de melhor aproveitamento/reaproveitamento da água utilizada, em especial nos processos industriais. Para tanto, o tratamento de águas residuais de processos industriais é extremamente importante, principalmente águas residuais que contém óleo, como por exemplo emulsões de óleo em água, que podem ser geradas por algumas indústrias como: petroquímica, farmacêutica e alimentícia. A utilização de membranas para o tratamento/purificação de água vem se destacando devido as vantagens do processo, em relação aos métodos clássicos. Entretanto, a incrustação durante o processo de filtração ainda é uma das maiores dificuldades deste processo, causando rápida diminuição do fluxo permeado.

Desta forma este trabalho propõe a modificação superficial de uma membrana de microfiltração hidrofóbica comercial de PVDF. Dentre a vasta variedade de membranas poliméricas, as membranas de PVDF são amplamente utilizadas principalmente por apresentarem estabilidade térmica e mecânica, resistência microbiológica e baixo custo quando comparado a outros polímeros utilizados na confecção de membranas. Entretanto, o PVDF apresenta características hidrofóbicas; uma das alternativas para diminuir a incrustação de membranas é aumentar a hidrofiliabilidade da membrana, pois uma membrana, com superfície, hidrofílica possui maior interação com a água formando uma camada protetora gerada pelas moléculas de água que impede que outras moléculas possam se aderir a superfície da membrana.

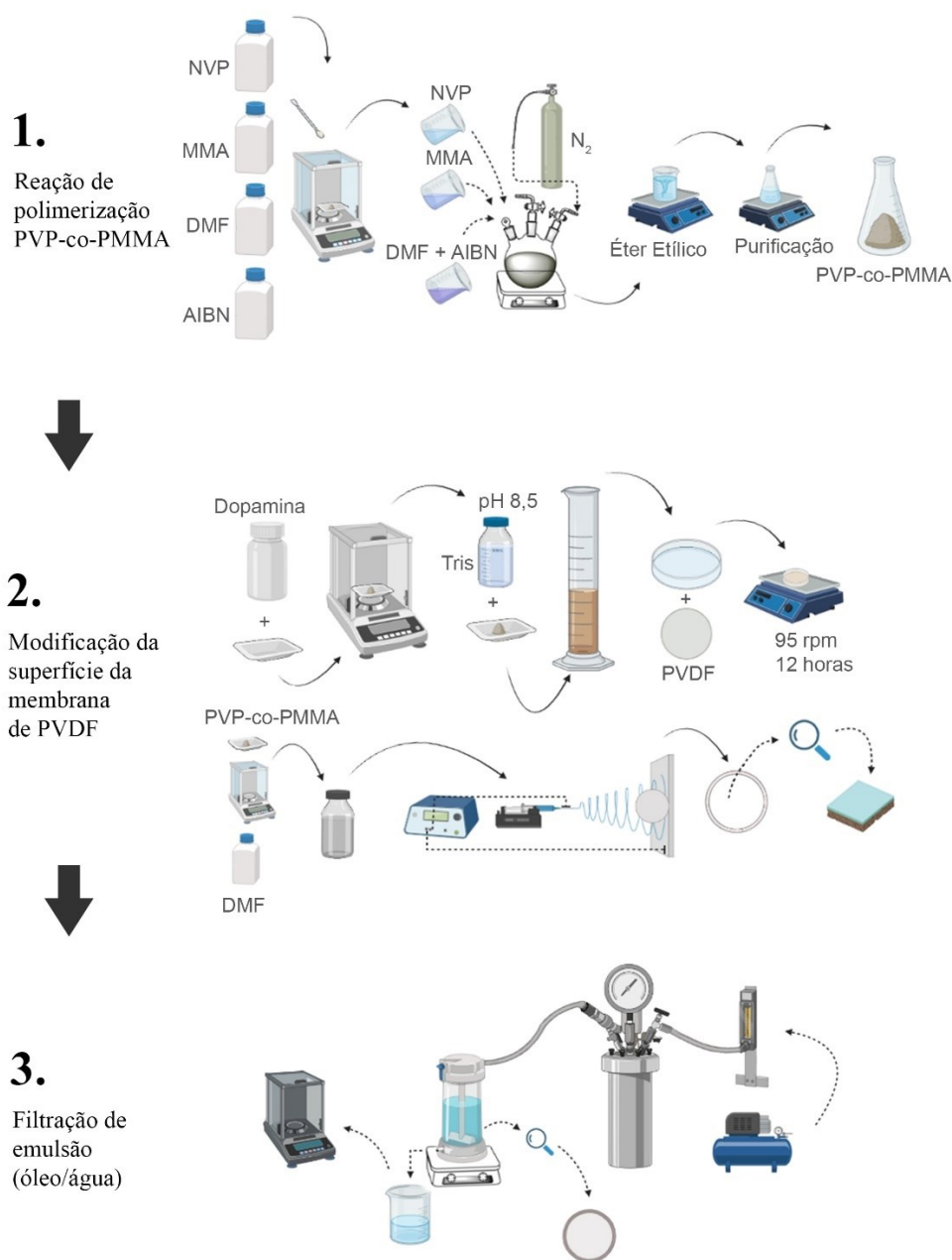
Como o PVDF é um polímero estável as técnicas para modificação da sua superfície são processos complexos, como por exemplo a remoção de flúor para realizar a modificação do PVDF. Sendo assim, optou-se por realizar a adição de uma camada de fibras, de copolímero anfifílico de PVP-co-PMMA, eletrofiada sobre a superfície da membrana, com objetivo de aumentar a hidrofiliabilidade da superfície da membrana de PVDF e reduzir as incrustações. A confecção de membranas, multicamadas, eletrofiadas já vem sendo explorado na literatura, entretanto estas membranas nem sempre apresentam estabilidade e, principalmente, resistência física para o processo de filtração. Sendo assim, neste trabalho utilizou-se a membrana de PVDF como suporte para as fibras eletrofiadas do copolímero anfifílico.

A utilização da modificação com a deposição de polidopamina (PDA) sobre a superfície da membrana de PVDF normalmente é utilizada na literatura para realizar a modificação da hidrofiliabilidade da membrana. Neste trabalho utilizou-se esta modificação com polidopamina como agente de adesão, devido suas propriedades de cola, entre a camada eletrofiada e a membrana de PVDF. Realizou-se assim uma modificação menos complexa quando comparado aos outros processos de modificação do PVDF, para alcançar maior hidrofiliabilidade da membrana e reduzir a incrustação ao longo do processo de filtração.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentadas as metodologias empregadas neste trabalho, estando divididas em: (I) síntese e caracterização do copolímero anfifílico PVP-co-PMMA; (II) produção de fibras eletrofidas; (III) modificação da membrana de MF de PVDF. A Figura 8 apresenta o esquema resumido destas etapas.

Figura 8 – Esquema das etapas de polimerização, modificação da membrana e filtração.



3.1 REAÇÕES DE COPOLIMERIZAÇÃO EM SOLUÇÃO

Os experimentos de copolimerização da NVP e MMA foram conduzidos no Laboratório de Controle e Processos de Polimerização (LCP), do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, na Universidade Federal de Santa Catarina.

3.1.1 Reagentes

Para realização dos experimentos de copolimerização foram utilizados os monômeros metacrilato de metila (MMA), fornecido pela Rohm & Hass Ltda (grau técnico e concentração do inibidor topanol-A de 12 ppm) e N-vinilpirrolidona (NVP), fornecido pela empresa Termotécnica Ltda. (grau de pureza de 99% e concentração do inibidor hidróxido de sódio de 20 ppm); ambos foram utilizados da forma em que foram fornecidos. Como iniciador foi utilizado o Azobisisobutironitrila – AIBN (*2,2'-Azobis(2-methylpropionitrile)*), que foi previamente recristalizado. Como solvente da reação, utilizou-se dimetilformamida (DMF, NEON, P.A.). Para realizar a separação do produto final do solvente, no fim da reação, utilizou-se éter dietílico (Qhemis, P.A.). Para a realização das análises de massa molar por cromatografia de permeação em gel, foi utilizado como solvente o tetrahidrofurano (THF, NEON, P.A.). Utilizou-se ainda solução de *p*-benzoquinona (Sigma-Aldrich) 1% em massa em tolueno para parar a reação de copolimerização nas amostras coletadas. Para a análise de H^1 RMN, ressonância magnética nuclear de hidrogênio, foi utilizado como solvente o clorofórmio deuterado ($CDCl_3$, Sigma-Aldrich).

3.1.2 Aparato experimental

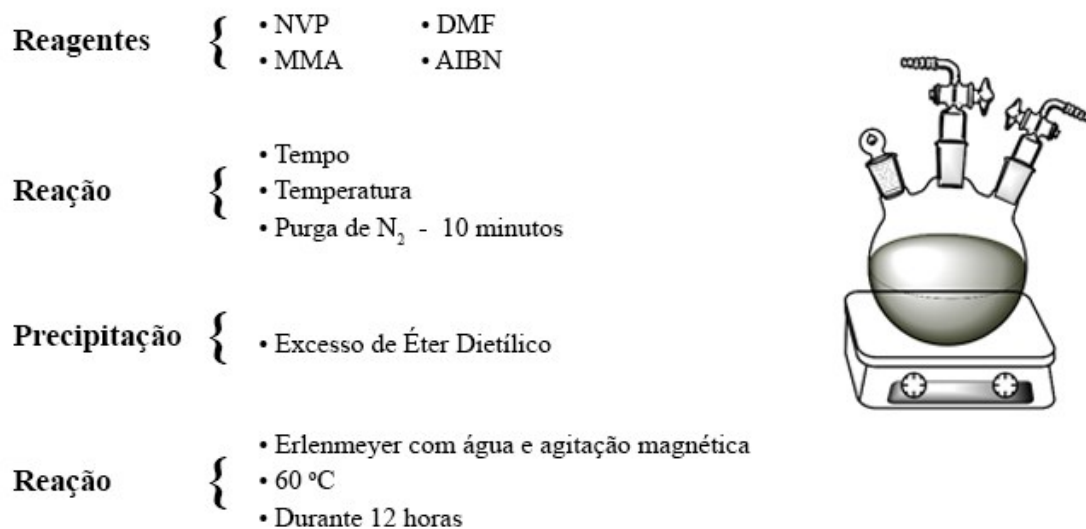
Para a realização da copolimerização da NVP com o MMA, utilizou-se o aparato representado esquematicamente na Figura 9. O sistema reacional é baseado no descrito por Chiu *et al.* (2007). O sistema possui entrada e saída para gás inerte, nitrogênio, entrada para a alimentação dos monômeros, solvente e iniciador. O sistema também consta de uma chapa de aquecimento e agitação magnética (IKA HS7) com controlador de temperatura (ETS-D5). O aquecimento da reação é feito por banho maria, utilizando areia.

3.1.3 Síntese do copolímero

Com o sistema previamente montado, deixou-se o banho de areia aquecer até a temperatura de 80 ± 2 °C. Em seguida os monômeros (MMA e NVP), solvente da reação (DMF) e o iniciador (AIBN) foram pesados. Após as massas dos reagentes pesadas, o balão de fundo redondo foi submetido ao fluxo de nitrogênio, durante 10 min, para purga do sistema. Para a etapa de alimentação, a válvula de saída de nitrogênio foi fechada e em seguida foi aberta a boca de alimentação. Para as reações conduzidas em modo batelada, foi realizada a alimentação dos monômeros, NVP e MMA, em seguida foi alimentado a mistura de DMF e AIBN. Após a alimentação, a boca de alimentação e a válvula de entrada de nitrogênio foram fechadas. Levou-se o balão ao sistema de aquecimento em banho de areia, iniciando a reação de copolimerização. Para as reações conduzidas em modo batelada alimentada, foi realizada a alimentação do monômero MMA seguido da mistura DMF e AIBN. Após a alimentação, a boca de alimentação e a válvula de entrada de nitrogênio foram fechadas. A alimentação da NVP ocorreu nas 2h iniciais da reação, em intervalos de 15 min, através de um septo de silicone e uma seringa. Todas as etapas de alimentação dos reagentes, antes de iniciar a reação, ocorreram em contra fluxo de nitrogênio. Nas reações realizadas, a relação entre os monômeros e o solvente foi de 30% e 70%, respectivamente. Na Tabela 5 apresentadas as formulações das reações conduzidas.

O produto obtido da reação de copolimerização em solução foi precipitado utilizando éter dietílico em excesso em banho de gelo, sob agitação magnética de aproximadamente 400 rpm, separando desta forma o copolímero do solvente DMF, precipitando o produto da reação. Em seguida o produto foi seco, em estufa de convecção forçada em uma cápsula de alumínio, a 60 °C permanecendo por 6 horas (não obtendo mais variação da massa do copolímero), para remover solvente e monômeros residuais. A massa de produto seco foi pesada, para determinar a massa de copolímero ao final do processo de purificação. O produto seco foi então purificado, utilizando um Erlenmeyer de 1 L, onde o produto seco foi lavado em aproximadamente 800 ml de água destilada a uma temperatura de 60 °C durante 12 horas, com o objetivo de remover a polivinilpirrolidona - PVP, que é hidrossolúvel. Após a lavagem foi realizada a filtração do copolímero e posteriormente seco, em estufa de convecção forçada até que não obtivesse mais variação da massa. A massa do copolímero purificado seco foi novamente pesada. Na Figura 9 é apresentado um fluxograma para melhor entendimento dos procedimentos.

Figura 9 – Esquema e fluxograma experimental para copolimerização da NVP e MMA.



Fonte: O autor (2021).

Tabela 5 – Reações de copolimerização em solução.

Reação	Iniciador (mol%)*	Temperatura de reação (°C)	Proporção (NVP/MMA)	Tempo de reação (h)
R1 – batelada	0,5	80	50/50	5
R2 – batelada	0,25	80	50/50	6
R3 – batelada	0,5	65	50/50	24
R4 - batelada	0,25	65	50/50	24
R5 – batelada	0,5	80	25/75	5
R6 – batelada	0,5	80	75/25	5
R7 – batelada	0,5	80	0/100	5
R8 – batelada	0,5	80	100/0	5
R9 – batelada alimentada	0,5	80	50/50	5
R10 – batelada alimentada	0,5	80	75/25	5
R11 – batelada alimentada	0,5	80	25/75	5

*porcentagem calculada com base na quantidade total de monômero.

Fonte: O autor (2021).

3.1.4 Caracterização do copolímero

3.1.4.1 Conversão da reação

Foi utilizada a técnica de gravimetria para o cálculo da conversão da reação. A análise consiste em determinar a massa de polímero presente em uma amostra. Para isto, ao final de cada reação, uma alíquota da solução foi retirada e acondicionado em uma placa de Petri. Utilizou-se uma solução de *p*-benzoquinona (Sigma-Aldrich) 1% em massa em tolueno para parar/minimizar a reação. Esta alíquota foi então pesada e colocada em estufa de convecção forçada a 60 °C por 24 horas ou até que não houvesse variação da massa, para garantir a total evaporação de solvente e do monômero residual. A placa de Petri contendo o copolímero seco foi então pesada e o valor de conversão calculado.

3.1.4.2 Massa molar

Foi utilizada a técnica de cromatografia por permeação em gel (GPC – *gel permeation chromatography*) para determinar as massas molares dos copolímeros obtidos. Foi utilizado um cromatógrafo líquido de alta performance (HPLC – *high performance liquid chromatograph*) da Shimadzu, modelo LC-20A, equipado com uma pré-coluna PL gel MiniMIX (5 µm, 50 × 4 mm), duas colunas PL gel MiniMIX (5 µm, 250 × 4,6 mm) em série, detector de índice de refração RID-10A. Como eluente foi utilizado o tetrahydrofurano (THF) sob uma taxa de 0,3 $ml\ min^{-1}$ a 40 °C. Na calibração utilizou-se padrões de poliestireno com massas molares variando de 580 a $9,226 \times 10^6\ g\ mol^{-1}$. As amostras foram preparadas solubilizando 0,02 g do copolímero purificado em 4 ml de THF.

3.1.4.3 Composição química por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Análise de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier – FTIR foi realizada no equipamento Shimadzu IR-Prestige 21 no módulo ATR de seleneto de zinco. Foram analisadas amostras formando um filme do copolímero. A região de transmitância foi de 4000 a 600 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} e 32 varreduras. Os dados foram tratados pelo software do equipamento.

Esta análise teve como objetivo a avaliação da composição química do copolímero. Foram realizadas análises com o copolímero antes e após a purificação.

3.1.4.4 *Composição química por ressonância magnética nuclear de hidrogênio (¹H-RMN)*

Análises de espectrometria de ressonância magnética nuclear foram realizadas para determinar a composição do copolímero. As amostras foram preparadas ao solubilizar aproximadamente 10 mg de copolímero purificado em 0,5 mL de clorofórmio deuterado. As análises foram realizadas utilizando um espectrômetro da Bruker, modelo AC 200 operando a 200 MHz, avaliando ¹H-RMN. O deslocamento químico (δ) foi apresentado em partes por milhão – ppm relacionado ao padrão interno tetrametilsilano (TMS) ($\delta = 0,00$).

3.1.4.5 *Temperatura de transição vítrea*

Análises de calorimetria diferencial de varredura (DSC) foram realizadas para obtenção da temperatura de transição vítrea (T_g) dos homopolímeros de MMA e PVP e do copolímero PVP-co-PMMA. Utilizou-se aproximadamente 10 mg de polímero/copolímero purificado para as análises. Utilizou-se o modelo Jade – DSC, da marca Perkin Elmer, equipado com sistema intracooler 2P.

As análises foram realizadas sob atmosfera inerte de nitrogênio. Inicialmente foi realizado um aquecimento até 220 °C, esperando 2 min na temperatura de 220 °C e resfriado até 0 °C, com tempo de espera na temperatura de 0 °C por 2 min, com objetivo de retirar o histórico térmico da amostra. Por fim foi realizado novo aquecimento até 220 °C. A taxa de aquecimento utilizada foi de 10 °C/min.

3.2 ELETROFIAÇÃO DOS COPOLÍMEROS E MODIFICAÇÃO DA MEMBRANA

3.2.1 Reagentes

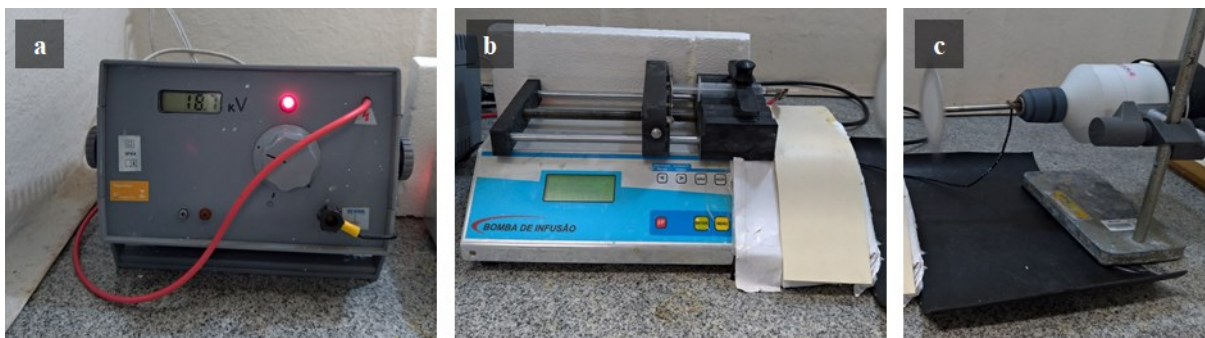
Dimetilformamida (DMF, NEON, P.A.) foi utilizado como solvente, das soluções poliméricas, para realização da eletrofiação do copolímero. Foram modificadas membranas de microfiltração PVDF (fluoreto de polivinilideno) hidrofóbicas – GVHP04700 Durapore, com tamanho de poro de 0,22 μm , comprada da Merck (Brasil).

Para o pré-tratamento da membrana de microfiltração foi utilizado álcool etílico P.A. Na etapa de recobrimento das membranas com dopamina foi utilizado cloridrato de dopamina e tris(hidroximetil)aminometano (Tris).

3.2.2 Aparato para Eletrofiação

Para a realização dos experimentos de eletrofiação e modificação das membranas de microfiltração, utilizou-se a configuração horizontal de eletrofiação, uma fonte de alta tensão, uma bomba seringa e um coletor (uma chapa metálica acoplada a um agitador mecânico), como demonstrando na Figura 10. Os experimentos e modificação foram conduzidos no Laboratório LabMassa 2 do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos – EQA/UFSC.

Figura 10 – Aparato experimental para eletrofiação: (a) fonte de alta tensão, (b) bomba de infusão e (c) coletor.



Fonte: O autor (2021).

3.2.3 Determinação dos parâmetros da eletrofiação

Inicialmente, foram realizados experimentos de reologia para determinar a viscosidade das soluções poliméricas que foram utilizadas na eletrofiação. Foi utilizado um reômetro da Thermo Scientific Haake Mars II, as análises foram realizadas em temperatura controlada a 24 °C.

Em seguida foram ajustados os parâmetros experimentais: tensão utilizada na faixa de 18-20 kV, taxa de infusão de 1 mL.h⁻¹, distância entre a ponta da agulha e coletor variando de 8-10 cm, rotação do coletor de 400 rpm. A eletrofiação foi conduzida a temperatura controlada de 22 °C, no ambiente.

3.2.3.1 Viscosidade da solução polimérica

Foram realizados ensaios de reologia para determinar a viscosidade das soluções poliméricas. Os ensaios foram realizados em um reômetro da Thermo Scientific Haake Mars II. Foi avaliada a viscosidade para cada solução polimérica preparada, variando a concentração do copolímero de 20%, 25%, 30%, 35% e 40% (massa/massa). O solvente utilizado para preparo das soluções poliméricas foi DMF. Foram medidos 100 pontos, durante 120 segundos. Foi utilizado o modo *controlled shear rate*, onde foi controlado a taxa de cisalhamento, medido a tensão de cisalhamento e calculada a viscosidade pelo equipamento. A taxa de cisalhamento utilizada foi de $0,1 \text{ s}^{-1}$ até 500 s^{-1} a uma temperatura de 24 ± 1 . A geometria de medição utilizada foi a de placas paralelas PP60, utilizando um *spindle* (haste com disco) de 60 mm de diâmetro polido. Um *gap*, espaço entre o disco e base, de 0,15 mm.

3.2.4 Modificação das membranas

Todas as membranas foram pré-tratadas antes dos procedimentos para modificações na superfície. As membranas de microfiltração foram submersas em álcool etílico por 2 horas em um béquer fechado. Após este período, foi realizada a lavagem das membranas com água destilada. Em seguida, a membrana permaneceu submersa em água destilada em um béquer, pelo período mínimo de 12 horas.

3.2.4.1 Modificação da superfície das membranas com polidopamina

A modificação da membrana com polidopamina (PDA) foi realizada em uma etapa, promovendo-se simultaneamente a polimerização da dopamina (DA) e a sua deposição sobre a membrana. Inicialmente a membrana foi colocada em uma placa de Petri (diâmetro de 6 cm) e fixada com um anel plástico. Foi utilizada uma concentração de 2 mg L^{-1} de dopamina em solução de tris(hidroximetil)aminometano (Tris) com $pH = 8,5$ a temperatura ambiente, aproximadamente $25 \text{ }^\circ\text{C}$. A membrana pré-tratada foi submersa na solução de dopamina e a placa de Petri permaneceu sob agitação a 100 rpm durante 12 horas. Após as 12 horas a membrana foi retirada e enxaguada com água destilada para remover o excesso de DA que não aderiu a superfície da membrana.

3.2.4.2 *Modificação da superfície das membranas com camada de copolímero eletrofiado*

Foi utilizada a concentração de 40% massa/massa de copolímero e 60% em massa/massa de DMF para a formação da camada de copolímero eletrofiado sobre a membrana PVDF modificada com deposição de PDA. A escolha da concentração da solução polimérica foi baseada nos resultados observados para os testes iniciais (item 3.2.3, determinação dos parâmetros da eletrofição).

Os parâmetros experimentais usados na eletrofição sobre as membranas foram os mesmos utilizados nos testes iniciais: tensão na faixa de 18-20 kV, taxa de infusão de 1 mL h^{-1} , distância entre a ponta da agulha e coletor variando de 8-10 cm, rotação do coletor de 400 rpm. A eletrofição foi conduzida a temperatura controlada de 22 °C, no ambiente.

3.2.5 **Caracterização das membranas e das fibras eletrofiadas**

3.2.5.1 *Morfologia e diâmetro das fibras*

Utilizou-se a técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) para a caracterização da morfologia e diâmetro das fibras obtidas na eletrofição, utilizando o *software* ImageJ onde foram medidas no mínimo 230 diâmetros de fibras. Nos testes iniciais, experimentos com as variadas concentrações de copolímeros, foi utilizado o equipamento TM3030 (Hitachi), microscópio eletrônico de varredura modelo de bancada e operação, instalado no laboratório CERMAT, no departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). As caracterizações das membranas com camada eletrofiada foram realizadas nos equipamentos JEOL – JSM-6390LV e TESCAN – VEGA3, instalados no Laboratório central de microscopia eletrônica (LCME) da UFSC e no Laboratório de materiais (LabMat) da UFSC, respectivamente.

3.2.5.2 *Carga superficial*

Foram realizadas análises do potencial zeta das membranas, controle e da membrana modificada com polidopamina. A análise foi realizada no analisador eletrocinético Anton-Paar SurPASS, utilizando uma solução de KCl 1mM. Ao longo da análise foram coletados vários pontos na faixa de pH de 3 a 10; para cada pH foi medido o potencial zeta quatro vezes. As medições foram realizadas a 400 mbar e em temperatura ambiente.

3.2.5.3 Ganho de massa de água (water uptake)

Foram utilizadas amostras das membranas: padrão, modificada com deposição de polidopamina e modificada com camada eletrofiada, com tamanho de 1 cm x 2 cm. Todas as membranas foram secas em estufa por 2 horas, a 40 °C. A realização desta análise se deu em duas etapas. Na primeira fase as amostras de membranas foram pesadas, após processo de secagem, na segunda etapa as amostras foram imersas em água destilada por 24 horas, em seguida as amostras foram pesadas encharcadas. Este experimento foi realizado em triplicata e o ganho de massa em água M_a foi calculado utilizando a equação (9)

$$M_a(\%) = \frac{(M_m - M_s)}{M_s} \times 100\% \quad (9)$$

onde, M_a é dado em percentual, M_m (g) e M_s (g) são massa da membrana molhada e seca, respectivamente.

3.3 AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DAS MEMBRANAS

3.3.1 Preparo da emulsão e caracterização

A emulsão de óleo/água foi preparada utilizando 0,1% em massa de óleo de canola, comercial, disperso em água deionizada. Foi utilizado dodecil sulfato de sódio (SDS) como emulsificante, 20% em massa, em relação ao óleo. Utilizou-se um dispersor ultra turrax, IKA T25 digital, por 20 min a 5000 rpm.

Para determinar o tamanho das gotas de óleo da emulsão foi utilizado um Lumisizer (LUM GmbH). As medidas foram realizadas a 25 °C, com frequência de rotação de 4000 rpm por 43 minutos, com intervalos de medição de 10 segundos. O tamanho médio das gotas foi de $1,48 \pm 0,87 \mu m$.

3.3.2 Ensaios de Permeância

Os experimentos de filtração foram realizados em um sistema de filtração *dead-end*. Um tanque pulmão de capacidade volumétrica de 10 L foi acoplado ao sistema. Foi utilizado ar comprimido com uma válvula reguladora de pressão manual, com filtro e manômetro.

Também foi utilizado um manômetro digital para aumentar a precisão. A área de filtração da membrana é de aproximadamente $0,001134 \text{ m}^2$. Na Figura 11 é apresentado o aparato experimental, em que a) é o sistema de ar-comprimado, válvula reguladora de pressão e manômetro digital; b) célula de filtração; c) tanque pulmão e d) coleta do permeado. Os experimentos de filtração foram realizados no Laboratório de Processos com Membranas (Labsem) do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos – EQA/UFSC.

Figura 11 – Aparato experimental para permeância: (a) manômetro digital de pressão do sistema de ar-comprimado, (b) célula de filtração *dead-end*, (c) tanque pulmão capacidade de 10 litros e (d) coleta do permeado.



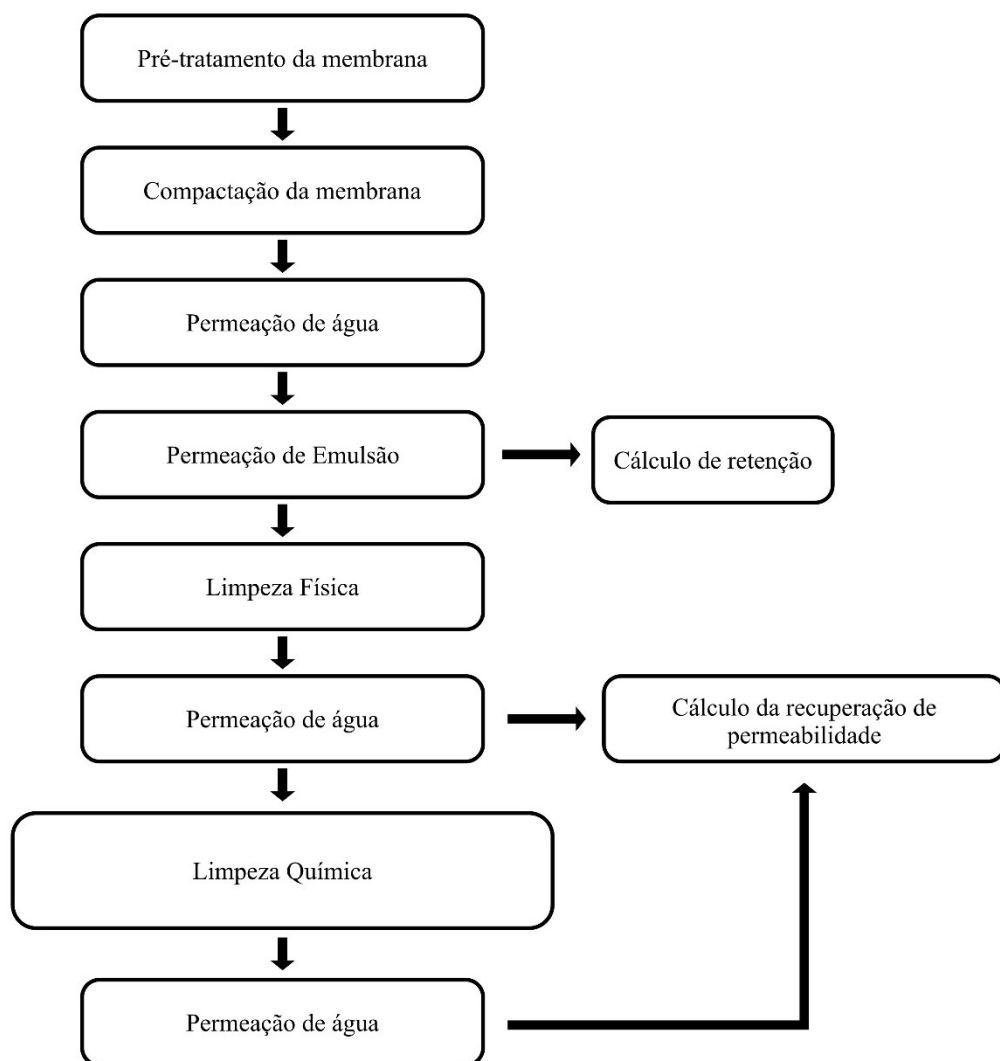
Fonte: O autor (2021).

Os ensaios de permeância foram realizados a temperatura ambiente. Na Figura 12 é apresentado o fluxograma do método de permeação realizado para filtração da emulsão óleo/água e avaliação da incrustação (*fouling*). A pressão utilizada para a compactação da membrana foi de 2 bar. Já para etapa de permeação de água, hidráulica, inicial foi variada a pressão de 2 – 0,5 bar. Para a permeação da emulsão óleo/água foi utilizada a pressão de 0,5 bar durante 2 horas. A determinação da concentração de óleo retido foi mensurada utilizando um espectrofotômetro UV-vis, da marca Quimis, utilizando o comprimento de onda de 325 nm. Todos os ensaios utilizaram como critério de parada erro de 5% em massa do permeado coletado.

Após a permeação da emulsão, óleo/água, a membrana foi submetida ao processo de limpeza física e limpeza química. O processo de limpeza física consiste em utilizar 100 mL de

água deionizada sob agitação magnética, para realizar a limpeza da célula de filtração e membrana, durante 10 min, repetindo o processo duas vezes. Já no processo de limpeza química é utilizado 100 mL de solução de hidróxido de sódio (0,02%, pH 10) sob agitação magnética durante 10 min, repetindo este procedimento três vezes. Em seguida utiliza-se água deionizada, 100 mL, sob agitação magnética durante 5 min. Ao término de cada processo de limpeza, físico e químico, foi realizada a medida de permeância hidráulica, em duplicata, com a finalidade de avaliar a capacidade de recuperação de fluxo permeado da membrana.

Figura 12 – Fluxograma da permeação de emulsão água/óleo.



Fonte: O autor (2021).

3.3.3 Fluxo permeado

O fluxo permeado (J) representa a vazão do permeado por unidade de área ($kg\ h^{-1}\ m^{-2}$). Foram calculados os fluxos através da coleta de permeado em um béquer ao longo de 20 segundos. Utilizou-se a equação (10) para calcular o fluxo de permeado

$$J = \frac{m_p}{t * A_m} \quad (10)$$

Onde, m_p é a massa de permeado (kg) obtida ao longo do tempo t (h) e A_m é a área de permeação da membrana (m^2).

3.3.4 Coeficiente de retenção

O coeficiente de retenção R_{et} representa a seletividade da membrana em função da retenção dos componentes das soluções. O coeficiente de retenção será calculado pela equação (11)

$$R_{et}(\%) = \left(1 - \frac{[P]}{[R]}\right) * 100 \quad (11)$$

onde, $[P]$ é a concentração do permeado e $[R]$ a concentração do concentrado ou retido.

3.3.5 Recuperação de permeabilidade

Os valores de recuperação de permeabilidade foram calculados a partir da equação (20) e equação (21), após filtração da emulsão, seguida de procedimentos de limpeza física e química. Os coeficientes de recuperação da permeabilidade foram calculados para membrana controle, modificada com deposição de polidomina (PDA) e com camada eletrofiada.

O cálculo da recuperação da permeância após a limpeza física, Rec_f , equação (12)

$$Rec_f(\%) = \frac{Per_f}{Per_i} \quad (12)$$

Já o cálculo da recuperação da permeância após a limpeza química, Rec_q , será realizado utilizando a equação (13)

$$Rec_q(\%) = \frac{Per_q}{Per_i} \quad (13)$$

onde, Per_f representa a permeância após a limpeza física, Per_q representa a permeância após a limpeza química e Per_i representa a permeância de água ultrapura na membrana nova.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos nas reações de copolimerização PVP-co-PMMA, os resultados obtidos com a modificação e caracterização da membrana hidrofóbica de PVDF, bem como o desempenho da membrana controle, membrana de PVDF modificada com polidopamina e modificada com polidopamina e eletrofição (PDA/Eletrofiada) no processo de filtração de uma emulsão óleo/água.

4.1 REAÇÃO DE COPOLIMERIZAÇÃO PVP-co-PMMA

Foram realizadas reações, de copolimerização, para avaliar alguns parâmetros que podem influenciar na síntese do copolímero PVP-co-PMMA. Avaliou-se a variação da temperatura de reação, 80 °C ($t_{1/2 AIBN} = 1 - 2 \text{ horas}$) e 65 °C ($t_{1/2 AIBN} = 7 - 8 \text{ horas}$), e conseqüentemente o tempo de reação para que seja possível alcançar alta conversão da reação de copolimerização, bem como a variação da concentração do iniciador, AIBN, na reação.

Na Tabela 6 são apresentados os resultados de conversão e massa molar em função da variação da temperatura de reação e a quantidade de iniciador utilizado. Desejava-se alcançar alta conversão e massa molar. A massa molar do copolímero deveria ser no mínimo de 30.000 g/mol (KOSKI; YIM; SHIVKUMAR, 2004), possibilitando desta forma a realização da técnica de eletrofição.

Inicialmente a temperatura de reação, de 80 °C, foi escolhida baseada em alguns trabalhos da literatura como de Zhang e colaboradores (2014) e Chiu e colaboradores (2007), que utilizaram 75 °C e 80°C, respectivamente, para reação de copolimerização de PVP-co-PMMA. O tempo de reação, de 5 horas, foi estipulado com base no tempo de meia vida do AIBN, a uma temperatura de 80 °C, como também em alguns trabalhos da literatura. A conversão das reações foi calculada a partir da técnica de gravimetria.

Tabela 6 – Efeito do iniciador e temperatura na reação de copolimerização.

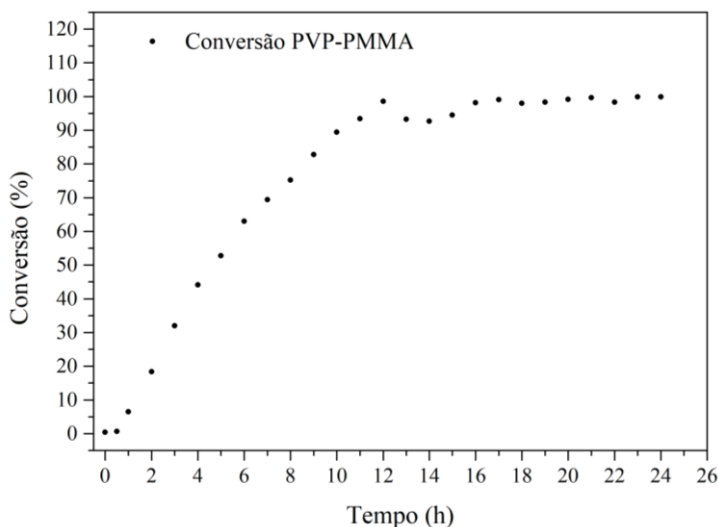
Reação	Iniciador (mol%)	Temperatura de reação (°C)	Proporção (NVP/MMA)	Mw (g/mol)	Conversão (%)	Tempo de reação (h)
R1 – Batelada	0,5	80	50/50	41.789	99	5
R2– Batelada	0,25	80	50/50	63.736	75	6
R3- Batelada	0,5	65	50/50	73.802	98	24
R4 – Batelada	0,25	65	50/50	90.900	95	24

Fonte: O autor (2021).

Todos os copolímeros sintetizados obtiveram massa molar acima de 30.000 g/mol, apresentando potencial para uso na eletrofição. As reações com menor quantidade de iniciador obtiveram copolímeros de massa molar maior, quando comparados com copolímero da R1, bem como os copolímeros obtidos nas reações com menor temperatura de reação.

Ao diminuir a quantidade de iniciador (reações R2 e R4) foi necessário aumentar o tempo de reação, para alcançar valores maiores de conversão. Para o caso em que a temperatura de reação foi menor, R3 e R4, foi alcançada uma conversão próxima à da R1, porém com um tempo de reação maior. Pode ser observado na Figura 13, em que é apresentada a curva cinética da reação R3, a conversão máxima é alcançada, aproximadamente, com 16 horas de reação. Como o gráfico da cinética apresentado na Figura 13 foi realizado em dois experimentos de 12 horas, há uma pequena variação entre 12 – 16 horas que são os primeiros pontos retirados do segundo experimento.

Figura 13 – Conversão da copolimerização PVP-PMMA da reação R3 (T = 65°C, [I] = 0,5 mol%).



Fonte: O autor (2021).

Como todas as reações alcançaram o parâmetro mínimo, de 30.000 g/mol, bem como obtiveram boa conversão, optou-se por utilizar a reação R1 como padrão para continuar a investigação dos demais parâmetros na síntese do copolímero de PVP-co-PMMA, como a influência no copolímero ao variar a razão de alimentação dos monômeros.

Ao comparar os efeitos da razão de NVP e MMA, apresentados na Tabela 7, pode-se observar que para todas as reações foram obtidas conversões acima de 90%. Em todas as reações onde foi possível avaliar a massa molar, obteve-se copolímero ou polímero com massa molar superior a 30.000 g/mol, indicando que todos os produtos de reação podem ser utilizados para eletrofiliação.

Em sistemas de polimerização em solução há a necessidade de se separar o produto final da reação do solvente da presente na reação. Desta forma, realizou-se a separação do produto da reação do solvente, bem como a purificação, do mesmo, com a intenção de se obter o produto desejado da reação, copolímero de PVP-co-PMMA.

Desta forma, o produto final das reações foi precipitado em éter dietílico, seguido por secagem em estufa de convecção forçada, durante 6 horas, e lavagem com água a 60 °C durante 12 horas. Ao término da lavagem, foi obtido o produto purificado. Esta etapa de purificação foi realizada com o intuito de remover do material obtido a fração mais hidrofílica, que provavelmente seria lixiviado. Na Tabela 7 é apresentada a porcentagem, em massa, do produto purificado. Pode-se observar que para reação com maior quantidade do monômero MMA, hidrofóbico (R5), existe uma maior quantidade de produto purificado recuperada, o que já era esperado. Para a proporção de 75% de NVP (R6) ao término da

lavagem, não foi possível recuperar copolímero, utilizando a técnica de filtração a vácuo. Observou-se também que a água da lavagem apresentava coloração branca. Entretanto, para as demais condições esta situação não foi observada. Por apresentar uma maior quantidade de cadeias de PVP, hidrofílica, provavelmente a solubilidade do produto em água foi maior.

Tabela 7 – Efeito da razão NVP/MMA na reação de copolimerização.

Reação	Iniciador (mol%)	Temperatura de reação (°C)	Proporção (NVP/MMA)	Mw (g/mol)	Conversão	Tempo de reação (h)	Purificação (% final)
R1 – Batelada	0,5	80	50/50	41.789	99	5	52
R5 – Batelada	0,5	80	25/75	42.022	94	5	88
R6 – Batelada	0,5	80	75/25	47.384	99	5	<1
R7 - Batelada	0,5	80	0/100	46.711	97	5	-
R8 - Batelada	0,5	80	100/0	*	99	5	-

*Não foi possível realizar análise devido ao tipo de coluna no GPC ser incompatível com polímero hidrofílico.

Fonte: O autor (2021).

Tem-se como objetivo sintetizar um copolímero anfifílico, deseja-se que ele possua boa hidrofílicidade suficiente para tornar a superfície da membrana mais hidrofílica, ao mesmo tempo não ser lixiviado durante um processo de microfiltração aquoso. Portanto, deseja-se aumentar a porção hidrofílica no copolímero, PVP. Desta forma, pode-se realizar a polimerização em batelada alimentada, onde define-se um monômero, com menor razão de reatividade normalmente, para ser introduzido na reação de polimerização, com o intuito de aumentar a parcela deste polímero no copolímero final.

Pode-se observar na Tabela 8 o efeito do modo de operação da reação de copolimerização, comparando reações em batelada e batelada alimentada. Neste caso as reações do tipo batelada alimentada, o monômero alimentado foi a NVP, devido as razões de reatividade dos monômeros ($r_{MMA} > r_{NVP}$). Ao comparar as reações R1(batelada) e R9 (batelada alimentada), observa-se que a reação em batelada resultou em uma massa molar

maior, porém na reação em batelada alimentada obteve-se maior quantidade de material após purificação. A alimentação gradual da NVP pode ter favorecido a reação da NVP com MMA na cadeia polimérica, diminuindo a fração de homopolímero que é hidrossolúvel. Quando comparadas as reações em batelada alimentada R9 e R10, com diferentes razões NVP/MMA, observou-se que o aumento da proporção de NVP resultou em uma massa molar menor, e menor fração de material purificado. Entretanto, foi possível recuperar o produto após purificação na reação contendo 75% de NVP, para reação em batelada alimentada. Ao aumentar a proporção de MMA na reação batelada alimentada (reação R11), obteve-se maior porcentagem de material após purificação que nas outras reações de batelada alimentada, porém idêntico ao resultado obtido na reação em batelada R5, que possui as mesmas proporções de NVP/MMA.

Tabela 8 – Efeito da alimentação dos monômeros na reação de copolimerização.

Reação	Iniciador (mol%)	Temperatura de reação (°C)	Proporção (NVP/MMA)	Mw (g/mol)	Conversão	Tempo de reação (h)	Purificação (% final)
R1 – Batelada	0,5	80	50/50	41.789	99	5	52
R9 – Batelada alimentada (NVP)	0,5	80	50/50	33.261	90	5	65
R10 – Batelada alimentada (NVP)	0,5	80	75/25	24.779	95	5	27
R11 – Batelada alimentada (NVP)	0,5	80	25/75	41.976	99	5	88

Fonte: O autor (2021).

Observou-se nos resultados obtidos que a porcentagem de produto obtido após a purificação foi proporcional a quantidade de MMA utilizada na reação, independente da

reação ser em batelada ou batelada alimentada, e consequentemente proporcional a quantidade de cadeia de PMMA no copolímero PVP-co-PMMA. Os resultados apresentados na Figura 15 e Tabela 9 corroboram com a análise apresentada das Tabela 7 e Tabela 8. Desta forma optou-se por utilizar a reação em batelada R1, pois não houve uma diferença significativa que justifique utilizar uma reação de batelada alimentada, mais complexa. Bem como deseja-se obter um copolímero com maior quantidade de cadeias de PVP no copolímero, conferindo maior propriedade hidrofílica ao mesmo.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DO COPOLÍMERO

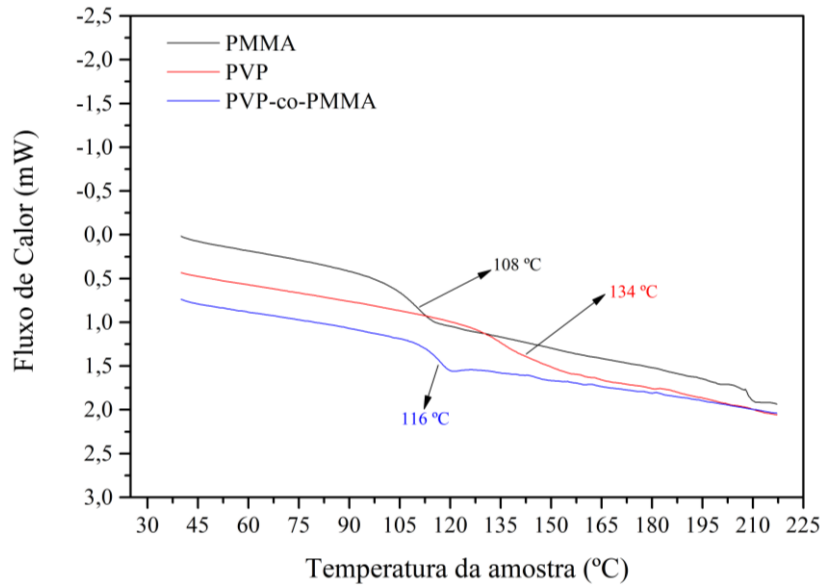
4.2.1 Temperatura de transição vítrea

Na Figura 14 é apresentado a análise de calorimetria diferencial de varredura (DSC) para a PVP pura (R8), PMMA puro (R7) e para o copolímero PVP-co-PMMA (R1). Para análise de DSC foram utilizadas amostras do copolímero purificado. Pode-se observar que a temperatura de transição vítrea – T_g do PMMA foi de 108 °C, para a PVP de 134 °C e do copolímero (PVP-PMMA) de 116 °C. A presença de apenas uma T_g com valor intermediário aos polímeros puros indica a formação de um copolímero contendo as unidades de MMA e NVP. O valor da T_g do copolímero próxima ao valor da T_g do PMMA puro demonstra maior presença de unidades de PMMA quando comparado as unidades de PVP. Pode-se utilizar a equação de Fox (equação 22) (FOX, 1956), que relaciona a T_g de um copolímero com a T_g dos seus componentes puros (PVP e PMMA) e a fração mássica destes componentes no copolímero:

$$\frac{1}{T_g} = \frac{w_{PVP}}{T_{g_{PVP}}} + \frac{w_{PMMA}}{T_{g_{PMMA}}} \quad (14)$$

Uma estimativa simplificada da composição do copolímero, da reação R1, mostra que a proporção de cadeias de PMMA no copolímero é de aproximadamente 64% e de PVP de 36% aproximadamente.

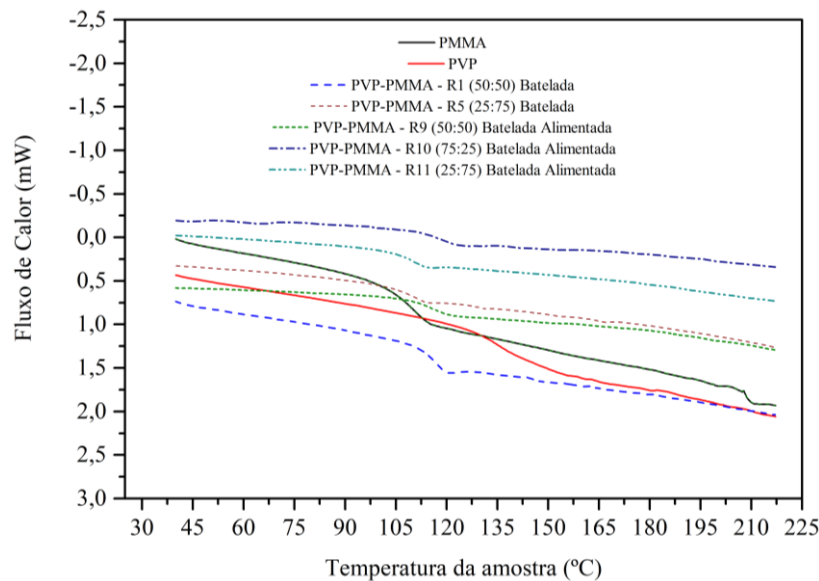
Figura 14 – Análise de DSC para PVP, PMMA e PVP-PMMA.



Fonte: O autor (2021).

Na Figura 15 é apresentado a análise de DSC para os polímeros puros PVP e PMMA, R8 e R7, respectivamente. As reações de copolimerização em batelada R1 e R5, reações em batelada alimentada R9, R10 e R11. Na Tabela 9 são apresentados os valores das temperaturas de transição, T_g , vítrea para cada uma das reações e a composição do copolímero de acordo com a equação (14).

Figura 15 – Análise de DSC para diferentes concentrações e reações de copolimerização de PVP-co-PMMA.



Fonte: O autor (2021).

Tabela 9 – Temperaturas de transição vítrea de diferentes reações de copolimerização em batelada e batelada alimentada.

Reação	Temperatura de transição vítrea - T_g (°C)	Composição do Copolímero PVP-co-PMMA	
		PVP	PMMA
R1	116	36%	64%
R5	109	5%	95%
R7	108	-	100%
R8	134	100%	-
R9	115	32%	68%
R10	117	40%	60%
R11	109	5%	95%

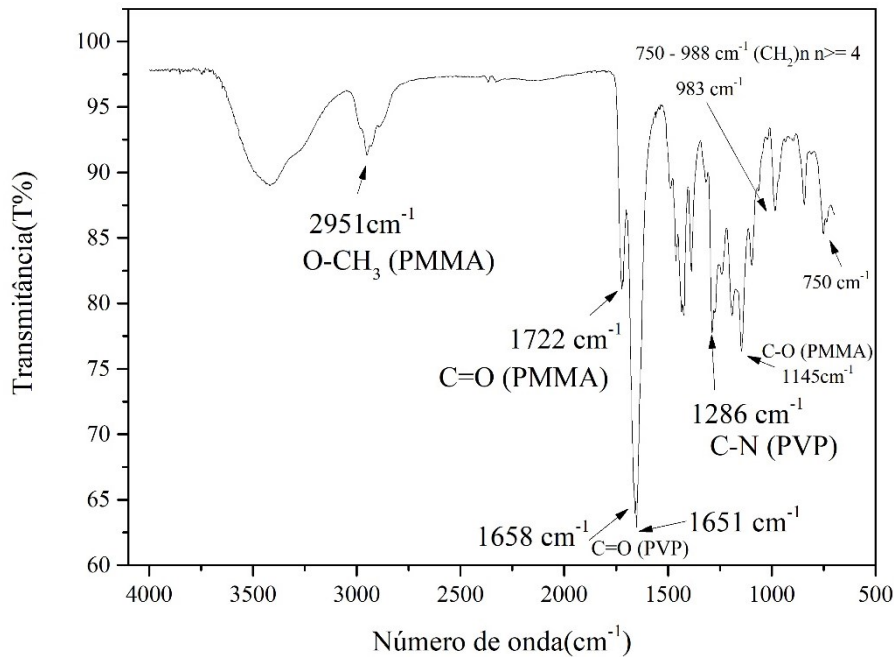
Fonte: O autor (2021).

Quando comparamos a estimativa da composição, utilizando a equação (14), do copolímero da reação R1, batelada, com a reação R9, batelada alimentada, pode-se constatar que há uma pequena diferença, onde a batelada alimentada apresentou menor quantidade da porção de PVP. Já quando comparamos a reação R1 com a reação R10, batelada alimentada com 75% de NVP alimentada, pode-se observar um aumento da quantidade de PVP no copolímero final, entretanto ainda é uma diferença muito pequena. Estes resultados corroboram com a escolha da utilização da reação R1 para síntese do copolímero de PVP-co-PMMA.

4.2.2 Composição do copolímero por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Foram realizadas análises de FTIR para o copolímero obtido na reação R1, antes e após a purificação do produto da reação. Ambas as análises foram realizadas utilizando o módulo de ATR. Na Figura 16 é apresentada a análise de FTIR-ATR para o produto precipitado seco, produto da reação de copolimerização. Pode-se observar facilmente as ligações $C = O$ tanto para o PMMA como PVP, com um pico maior para a ligação da PVP.

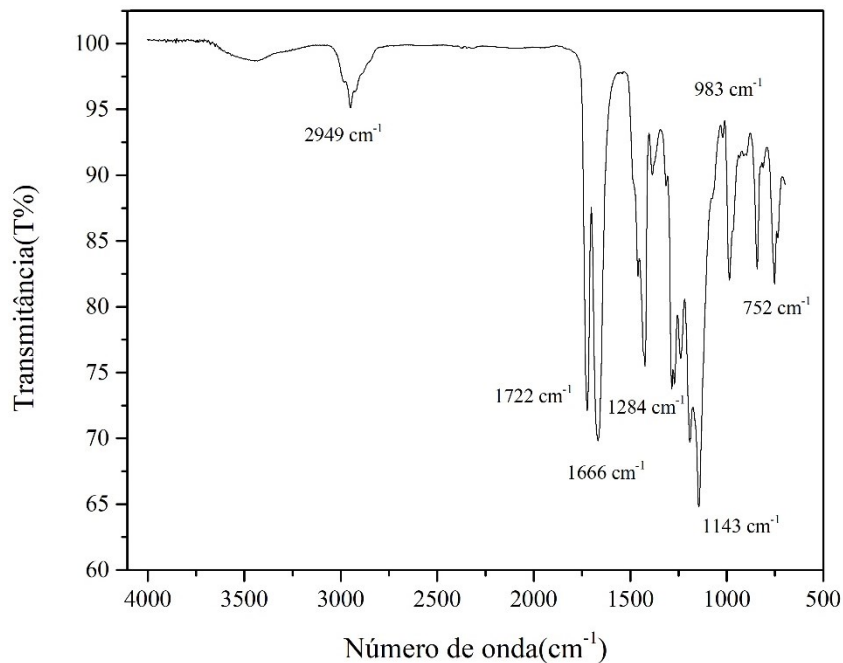
Figura 16 – FTIR do copolímero precipitado R1 ($T = 80^{\circ}\text{C}$, $[I] = 0,5 \text{ mol}\%$).



Fonte: O autor (2021).

O espectro FTIR-ATR do copolímero após a realização da purificação do produto é apresentado na Figura 17. Pode-se observar que após a purificação do copolímero há um leve deslocamento em alguns picos. Há também uma aproximação dos picos da ligação $C = O$ para o PMMA (1722 cm^{-1}) e da PVP (1666 cm^{-1}).

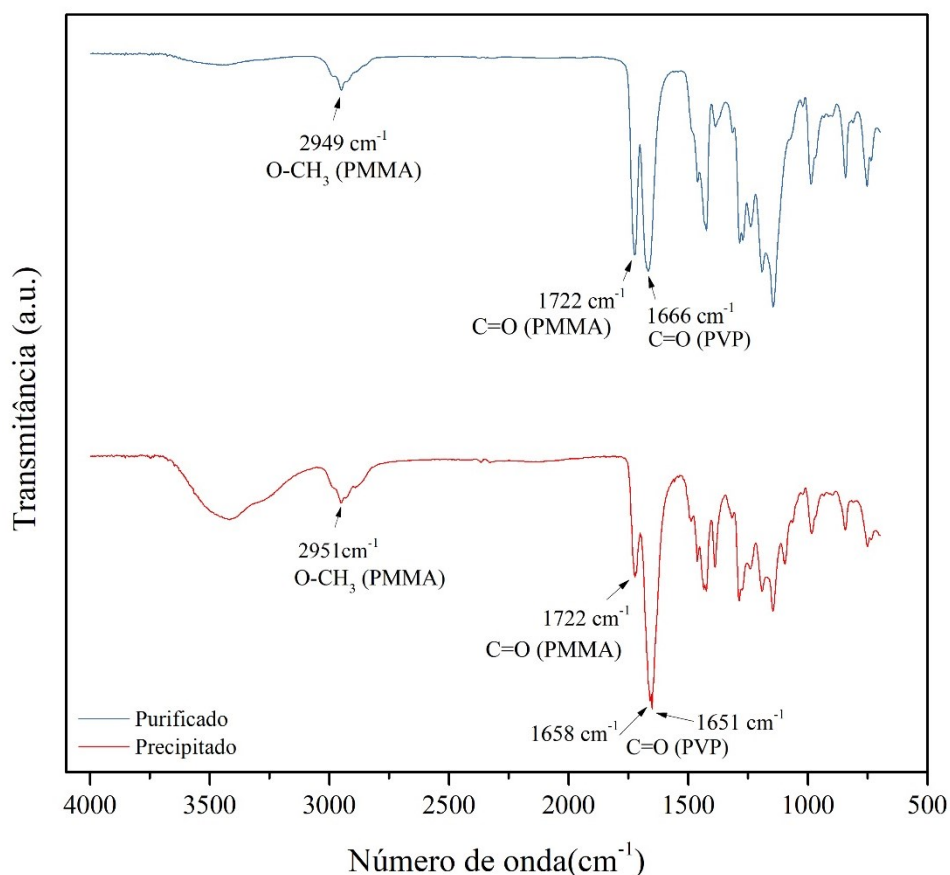
Figura 17 – FTIR-ATR copolímero purificado (R1 – lavagem durante 6h a $T = 60^{\circ}\text{C}$).



Fonte: O autor (2021).

A comparação entre os picos pode ser observada na Figura 18 de forma mais clara, onde são apresentadas as duas análises de FTIR-ATR, do copolímero precipitado e copolímero purificado. Observa-se que apesar de um pequeno deslocamento de alguns picos após a purificação, os picos estão presentes nas duas análises. Embora, a análise de FTIR-ATR apresente uma análise mais qualitativa é possível constatar que após a purificação permanecem ligações, picos, característicos a cadeia de PVP, confirmando a presença de um copolímero, como também apresentada pela análise de DSC. Também se observa claramente a diminuição da fração de NVP no copolímero purificado, demonstrando que o processo de purificação remove as cadeias ricas em PVP, que seriam provavelmente solubilizadas durante o processo de microfiltração.

Figura 18 – Comparação de FTIR-ATR do copolímero R1 precipitado e purificado.



Fonte: O autor (2021).

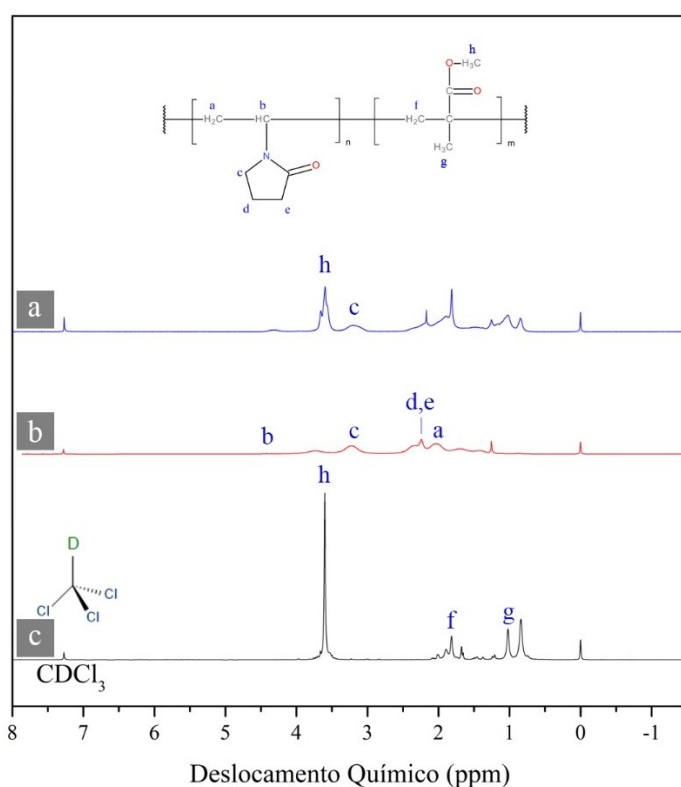
4.2.3 Ressonância magnética nuclear de hidrogênio (^1H -RMN)

A caracterização do copolímero (PVP-co-PMMA), reação R1, apresentado na Figura 19 apresenta o deslocamento químico para PVP da cadeia principal grupo metino (^bCH)

δ 4,31 ppm e o grupo metileno ($^a\text{CH}_2$) δ 1,89 ppm. Da cadeia lateral da PVP grupos metileno ($^c\text{CH}_2$) δ 3,20 ppm, ($^e\text{CH}_2$) δ 2,17 – 2,38 ppm e ($^d\text{CH}_2$) δ 2,17 ppm. Já o deslocamento químico devido ao PMMA, grupo metileno ($^f\text{CH}_2$) δ 1,81 ppm. Para a cadeia lateral do PMMA o grupo metóxi ($^h\text{OCH}_3$) δ 3,60 – 3,66 ppm e grupo metil ($^g\text{CH}_3$) δ 1,02 ppm. De acordo com Loría-Bastarrachea e colaboradores (2011), podem ser observados sinais δ 0,85 ppm e δ 1,25 ppm que são de grupos metil (CH_3) no fim da cadeia da PVP. Os valores observados estão coerentes quando comparados aos resultados observados por Benadda e colaboradores (2014), Loría-Bastarrachea e colaboradores (2011), Lee e colaboradores (2006), Parambil e colaboradores (2012), McCord e colaboradores (1994) e Haaf e colaboradores (1985).

Após o processo de purificação, integrando o deslocamento químico do grupo metileno ($^c\text{CH}_2$) δ 3,20 ppm e do grupo metóxi ($^h\text{OCH}_3$) δ 3,60 – 3,66 ppm tem-se uma proporção de aproximadamente 65% mols de PMMA e 35% mols de PVP no copolímero formado. Ou ainda, aproximadamente 62% em massa de PMMA e 38% em massa de PVP no copolímero. Este resultado apresenta a mesma tendência observada pela técnica de DSC onde a T_g do copolímero está mais próxima a T_g do PMMA, indicando maior quantidade de PMMA na cadeia do copolímero.

Figura 19 – H1 RMN do (a) copolímero PVP-co-PMMA purificado, (b) PVP e (c) PMMA.



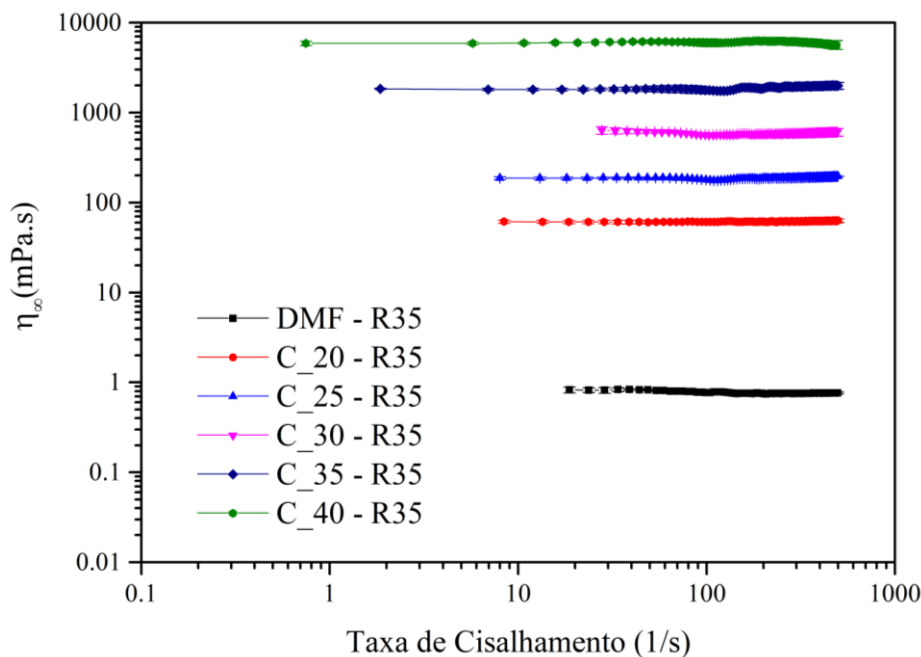
Fonte: O autor (2021).

4.3 ELETROFIAÇÃO DO COPOLÍMERO (PVP-co-PMMA)

4.3.1 Estudo da viscosidade da solução polimérica

Foram realizados experimentos reológicos para determinar a viscosidade das soluções poliméricas de PVP-co-PMMA, reação de copolimerização R1, para obter informações que podem ajudar a compreender a morfologia das fibras eletrofiadas e seus defeitos (MCKEE et al., 2004; ROŠIC et al., 2012). Para isso, foi avaliada a viscosidade para cada solução polimérica preparada, variando a concentração de polímero de 20%, 25%, 30%, 35% e 40% (massa/massa), em DMF, conforme apresentado na Figura 20.

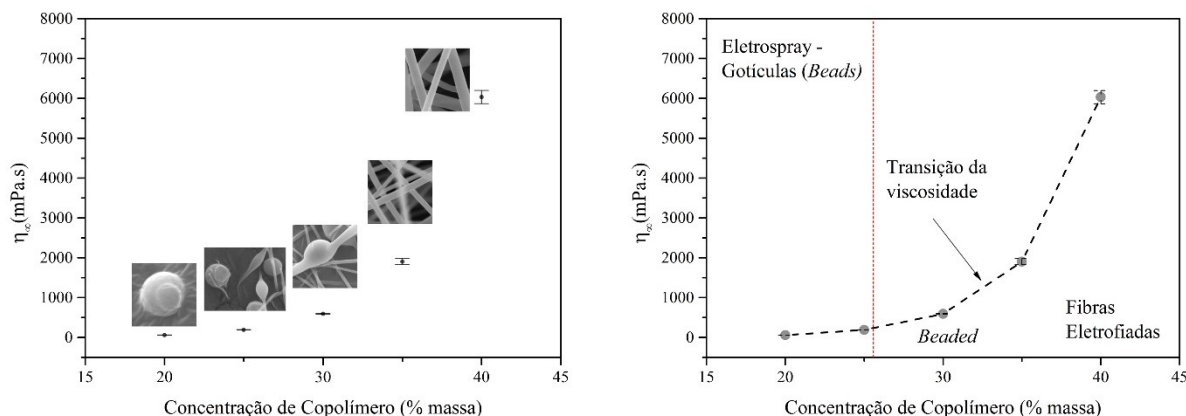
Figura 20 – Viscosidade no estado estacionário (η_{∞}) para todas as concentrações de polímero (reação R1) e solvente (DMF).



Fonte: O autor (2021).

Para uma melhor visualização do efeito da concentração na viscosidade da solução polimérica é apresentado na Figura 21, gráfico da viscosidade média no estado estacionário (η_{∞}) em função da concentração (% massa) da solução polimérica.

Figura 21 - Viscosidade da solução polimérica no estado estacionário (η_{∞}) em função da concentração de copolímero (reação R1), e morfologia das fibras obtidas após eletrofição.



Fonte: O autor (2021).

Pode-se observar que à medida que a concentração da solução polimérica aumenta, consequentemente a viscosidade aumenta, não obedecendo uma relação linear do aumento da viscosidade. Além disso, nota-se na Figura 21 e Figura 22 que há uma mudança de estado da solução de diluído, na faixa de 20% - 25% em massa de copolímero, para semi-diluído na faixa de 30% - 40% em massa de copolímero. Indicando que as cadeias poliméricas vão interagindo com emaranhados, aumentando a concentração de copolímero. Esta alteração de estado indica a formação de fibras ao invés de fibras com gotículas (do termo em inglês *beads*) ou gotículas eletrofiadas.

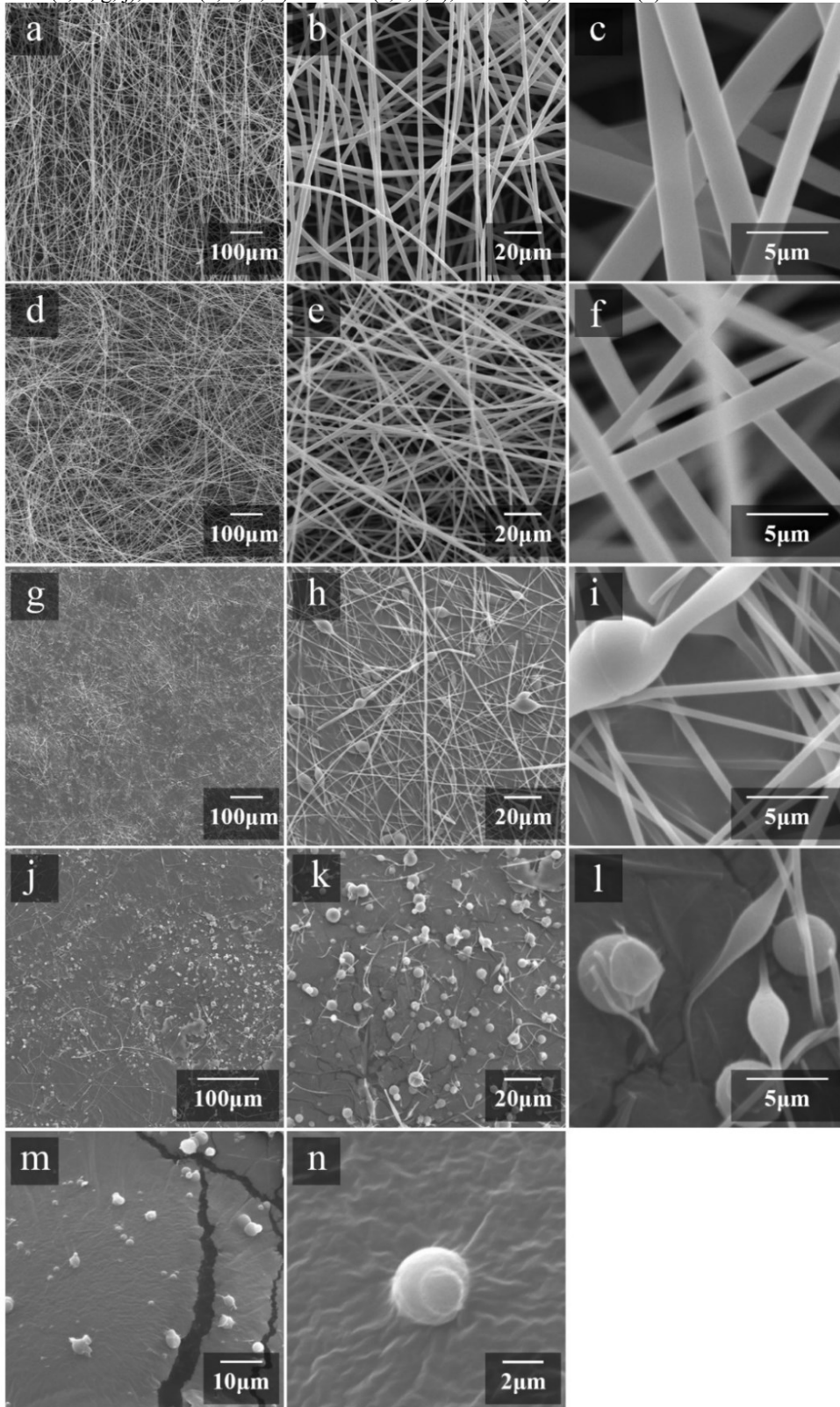
Na Figura 22 são apresentadas imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) para cada uma das concentrações preparadas e avaliadas nos ensaios de reologia. Para a concentração de 20%, não foi possível obter imagens com as mesmas magnificações do que as demais condições de concentração, devido ao spray criado pelas condições da solução polimérica e condições de eletrofição.

Pode-se observar na Figura 22 a formação de fibras ultrafinas, com diâmetro médio de $1,06 \pm 0,89 \mu m$. A formação de fibras ultrafinas foi observada para as concentrações de 30% a 40% de copolímero. A formação de gotas, *beads*, é observado para as concentrações de 30% e 25% de copolímero. O diâmetro médio das fibras para concentração de 40% foi de $2,12 \pm 0,43 \mu m$. Para concentração de 35% o diâmetro médio foi de $1,46 \pm 0,54 \mu m$. Na concentração de 30% o diâmetro médio foi de $0,43 \pm 0,14 \mu m$. E na concentração de 25% o diâmetro médio foi de $0,37 \pm 0,08 \mu m$.

Nota-se na Figura 21 e na Figura 22 para as maiores concentrações (40% e 35%) a formação de fibras ultrafinas. Já para concentrações menores (20%, 25% e 30%) verifica-se a

formação de gotas (*beads*). Nas imagens com magnificação maior se observa a sobreposição das fibras, causando a falsa impressão de formação de gotas. Para a concentração de 30% observa-se a formação de algumas fibras, com diâmetro médio, aproximado, de $0,40 \mu m$ e formação de algumas gotas. Para a concentração de 25% pode-se observar a formação de mais gotas, com uma forma mais esférica, demonstrando uma característica intermediária, de formação de fibras com partículas. As gotas obtidas para as concentrações de 20% e 25% possuem aproximadamente 4 micrômetros de diâmetros. De acordo com Mitchell (2015), a concentração da solução polimérica afeta na viscosidade da solução, e desta forma também pode ocasionar a formação de *beads* para concentrações mais baixas, conseqüentemente para viscosidades mais baixas onde as forças de tensão superficial são predominantes.

Figura 22 – Imagens de MEV das fibras eletrofiadas obtidas a partir de soluções poliméricas (utilizando R1 e DMF) com diferentes concentrações – 40% (a, b, c), 35% (d, e, f), 30% (g, h, i), 25% (j, k, l) e 20% (m, n). Ampliação de 100x (a, d, g, j), 600x (b, e, h, k) e 5000x (c, f, i, l), 1800x (m) e 6500x (n).



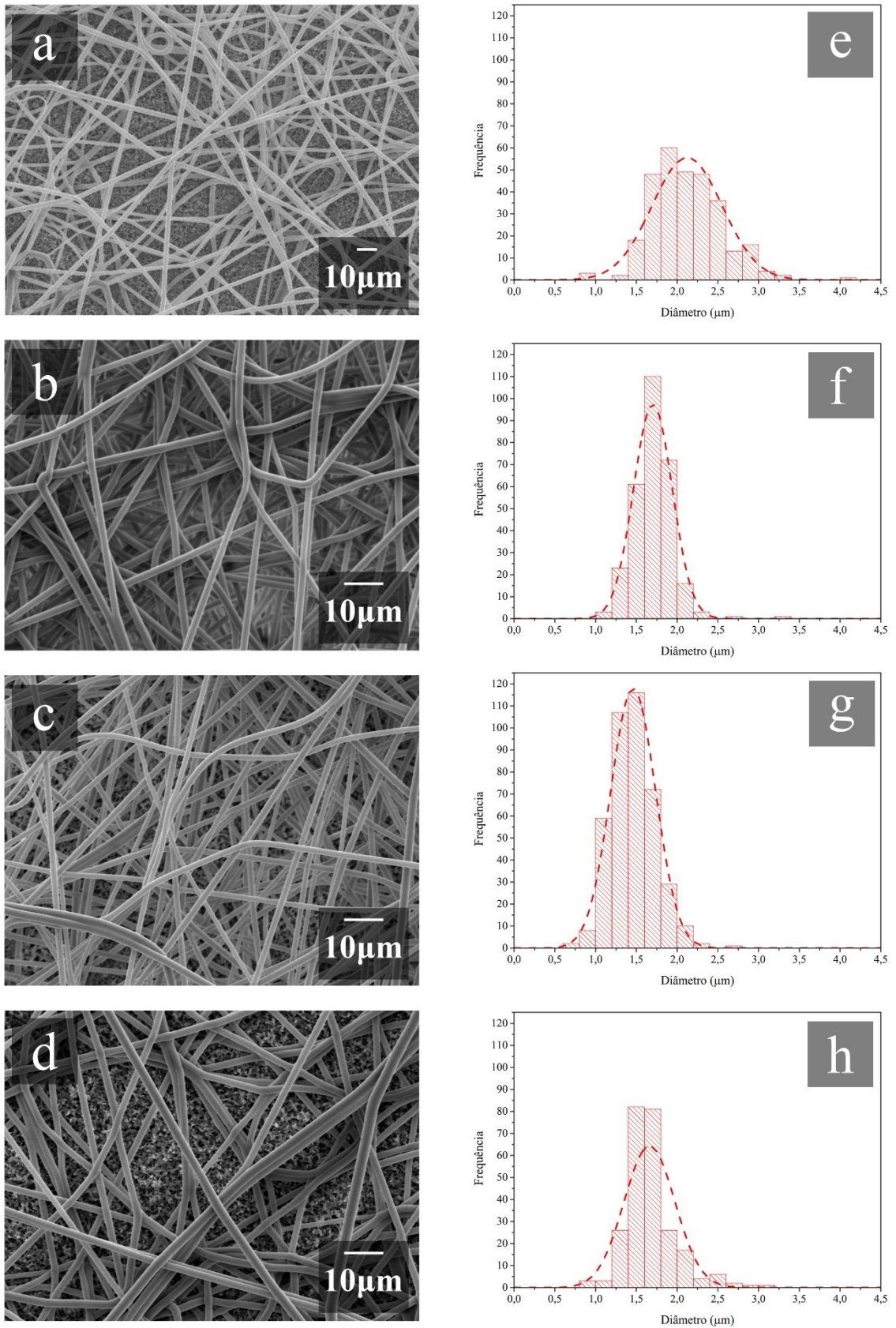
Fonte: O autor (2021).

4.3.2 Efeito da massa molar do copolímero no diâmetro da fibra

Pode-se observar na Figura 23 a formação de fibras ultrafinas eletrofiadas utilizando diferentes soluções poliméricas, PVP-co-PMMA, com diferentes massas molares. Na Figura 23 – a é apresentado a imagem de MEV com as fibras obtidas para solução com massa molar de aproximadamente 41.000 g/mol, reação R1. Já na Figura 23 – b com massa molar aproximada da solução utilizada é de 63.000 g/mol, reação R2, na Figura 23 – c de massa molar é de aproximadamente 73.000 g/mol, reação R3, e na Figura 23 – d a massa molar aproximada é de 90.000 g/mol, reação R4. Pode-se observar que de acordo com o histograma para cada análise de MEV o diâmetro médio das fibras eletrofiadas na Figura 23 – e é de $2,12 \pm 0,43 \mu m$, Figura 23 – f é de $1,70 \pm 0,24 \mu m$, na Figura 23 – g é $1,46 \pm 0,28 \mu m$ e por fim na Figura 23 – h é de $1,66 \pm 0,31 \mu m$. Todos os histogramas apresentam uma curva monomodal com distribuição predominantemente normal, utilizando o *software* ImageJ onde foram medidas no mínimo 230 diâmetros de fibras.

De acordo com a literatura, (KOSKI; YIM; SHIVKUMAR, 2004; LI; WANG, 2013), é esperado observar o aumento no diâmetro das fibras conforme há o aumento da massa molar do polímero da solução polimérica. Entretanto, pode-se observar que esta variação de massa molar não foi suficiente para alcançar a variação considerável no diâmetro da fibra eletrofiada, para uma mesma concentração, 40% em massa, de solvente na solução polimérica. Ou por se tratar de um copolímero, provavelmente aleatório, há variação entre os polímeros de diferentes massas molares. Podendo, portanto, contribuir para a não observação deste fenômeno, de aumento no diâmetro das fibras conforme há o aumento da massa molar do polímero na solução polimérica.

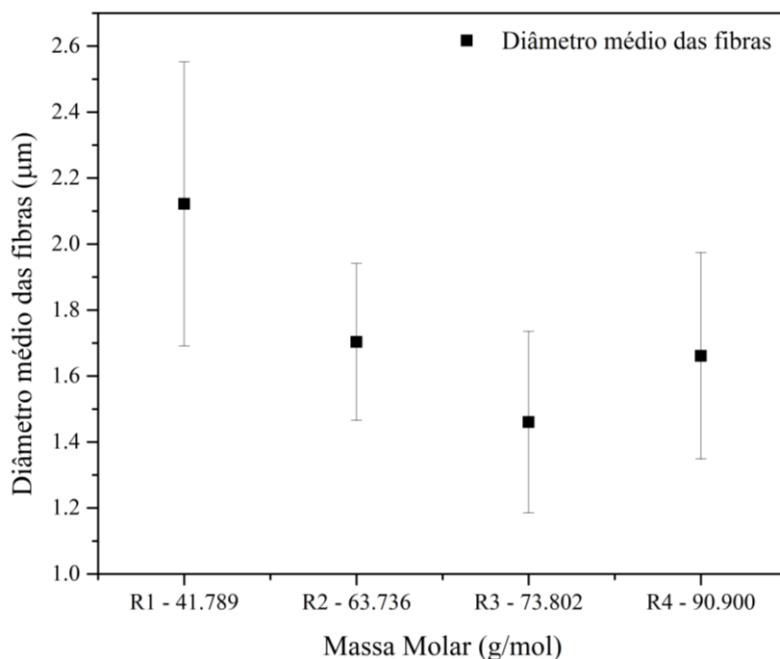
Figura 23 – Imagens de MEV das fibras eletrofiadas obtidas a partir de soluções poliméricas com diferentes massas molares. Histograma das análises de MEV e diâmetro médio das fibras para diferentes massas molares.



Fonte: O autor (2021).

Na Figura 24 é apresentando o gráfico dos diâmetros médios, com desvio padrão, para as soluções poliméricas para as diferentes massas molares. Observando as imagens de MEV da Figura 23, nota-se que as fibras da reação R1, Figura 23 – a, e, apresentaram morfologia uniforme e boa disposição das fibras sobre a membrana. Ainda na Figura 24 pode-se observar que, se for considerando, o erro com desvio padrão não há diferença considerável nos diâmetros médios entre as fibras. Esse resultado sugere que se pode utilizar a reação R1 como padrão, pois nesta reação há uma demanda de menor de tempo de reação, obtendo alta conversão, boa recuperação de produto purificado e massa molar adequada para eletrofiação, sem a presença de gotas, defeitos, ao longo das fibras, formando assim uma camada de fibras uniforme sobre a membrana de PVDF.

Figura 24 – Diâmetro médio das fibras de soluções poliméricas de diferentes massas molares.



Fonte: O autor (2021).

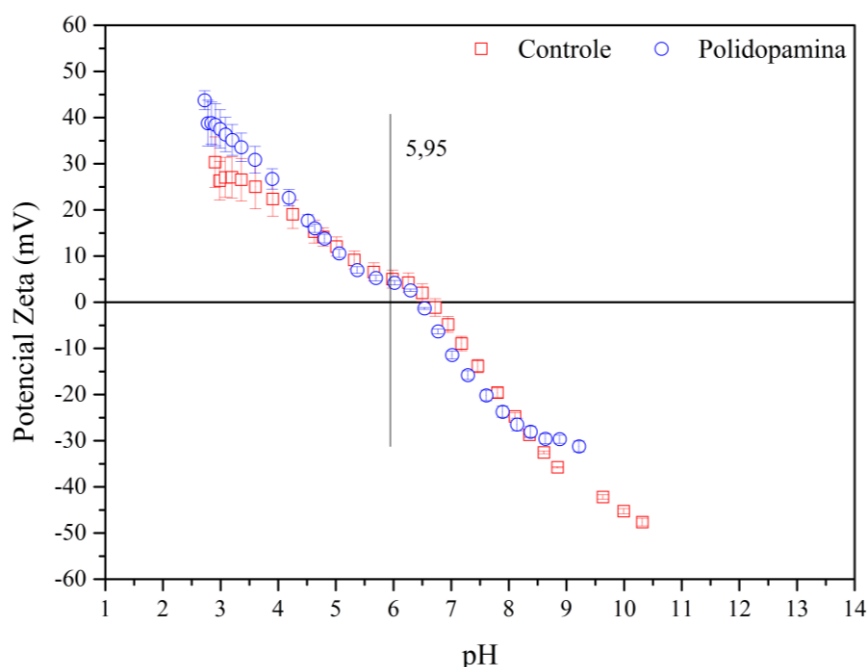
4.4 MODIFICAÇÃO DA MEMBRANA CONTROLE (PDVF) COM DEPOSIÇÃO DA POLIDOPAMINA (PDA)

4.4.1 Potencial Zeta

Foram realizados ensaios do potencial zeta da membrana de microfiltração PVDF hidrofóbica, controle, da membrana modificada com polidopamina, PDA, e da emulsão óleo/água utilizada no processo de microfiltração. A modificação das membranas de PVDF

com PDA não apresentou grandes alterações no potencial zeta da membrana, Figura 25. No pH da emulsão óleo/água, pH = 5,9, o potencial zeta da membrana controle é de +4,9 mV e a membrana modificada, por PDA, é de +4,2 mV. O potencial zeta da emulsão é carregado negativamente -80,3 mV, sugerindo uma forte atração entre a emulsão de óleo carregada negativamente e a superfície das membranas carregadas positivamente, o que pode resultar no acúmulo de óleo nas membranas durante o processo de filtração. Esta atração pode apresentar um efeito substancial no processo de incrustação, do termo em inglês *fouling*, das membranas durante o processo de microfiltração da emulsão óleo/água (LAWRENCE et al., 2006).

Figura 25 – Potencial zeta da membrana controle e membrana modificada com dopamina.



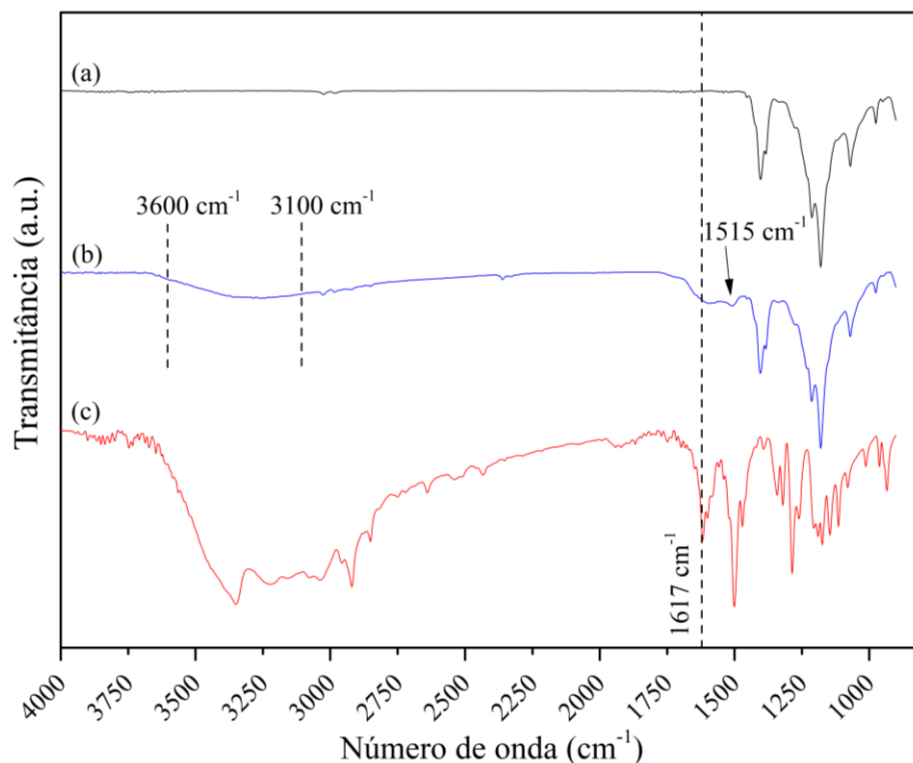
Fonte: O autor (2021).

4.4.2 Caracterização FTIR-ATR da membrana de PVDF modificada por deposição de PDA

Pode-se verificar na Figura 26 a modificação, por deposição de PDA, da membrana de PVDF hidrofóbica, comercial, onde a polidopamina foi confirmado por análises de FTIR-ATR. A absorvância entre 3600 cm^{-1} e 3100 cm^{-1} corresponde aos grupos NH e OH (JIANG et al., 2011; THAKUR et al., 2012). Os espectros de FTIR-ATR da membrana modificada por dopamina apresentam dois picos acentuados em 1617 cm^{-1} e 1515 cm^{-1} , que correspondem a sobreposição C=C no anel aromático e do grupo NH, respectivamente. Esses picos não estão

presentes nos espectros da membrana PVDF, controle, e são característicos à estrutura DA, dopamina, (picos presentes na Figura 26 (c), indicando que o PDA foi depositado sobre a membrana controle de PVDF (GUNASEKARAN; KUMAR; PONNUSAMY, 2007; JIANG et al., 2011; THAKUR et al., 2012; YANG et al., 2014).

Figura 26 – FTIR-ATR da (a) membrana controle (PVDF), (b) membrana de PVDF modificada com deposição de PDA e (c) pó de dopamina (DA).



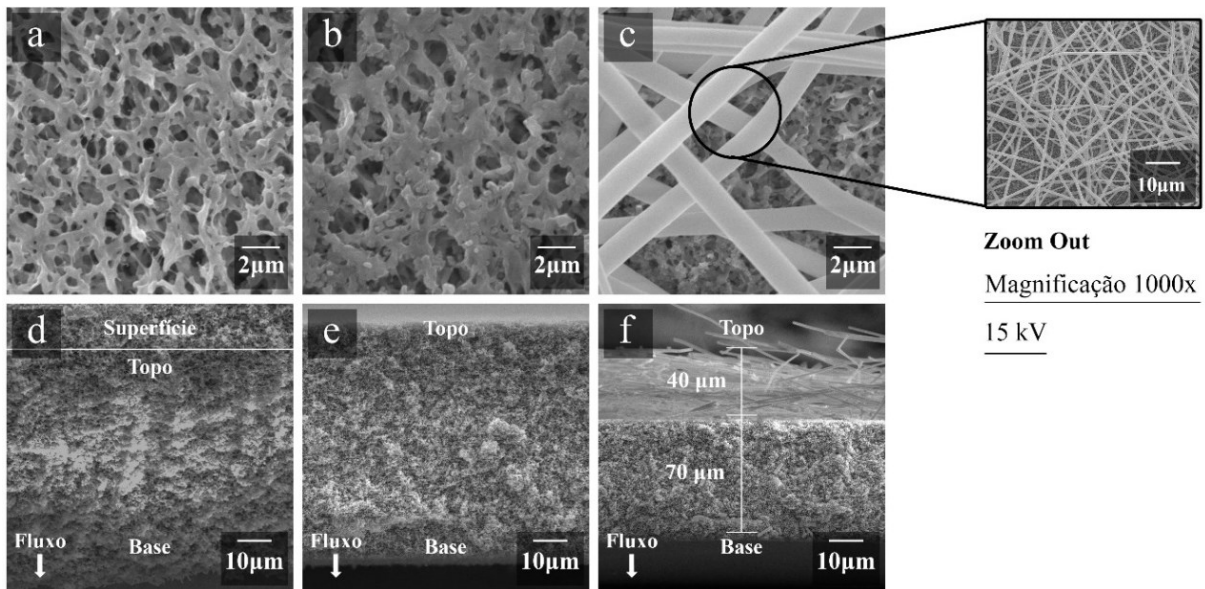
Fonte: O autor (2021).

4.5 ELETROFIAÇÃO DA CAMADA DE COPOLÍMERO PVP-co-PMMA SOBRE MEMBRANA MODIFICADA COM DEPOSIÇÃO DE POLIDOPAMINA (PDA)

As membranas foram modificadas com PDA seguido por eletrofiação do copolímero PVP-co-PMMA na superfície. As modificações na superfície das membranas podem ser claramente vistas nas imagens de MEV (Figura 27 (a) a (c)). A polimerização DA levou à formação de aglomerados de PDA que cobriram alguns poros na superfície da membrana (Figura 27 (b)), enquanto nenhuma alteração foi observada na região interna da membrana, em comparação com a membrana controle (Figura 27 (d), (e)). Segundo Yang (2014) e colaboradores, devido ao longo tempo de deposição, os aglomerados e agregados de PDA foram formados por interações não covalentes, o que pode causar o bloqueio dos poros da

membrana e conseqüentemente a diminuição do fluxo na membrana. Em outro estudo realizado por MA (2017) e colaboradores, a superfície de uma membrana eletrofiada PVDF foi coberta por uma fina camada de PDA, enquanto a parte interna da membrana eletrofiada permaneceu inalterada, sugerindo que a polimerização do DA ocorre principalmente na superfície da membrana, do que na parte interna. Zin (2019) e colaboradores também notaram o bloqueio ou constrição dos poros na membrana modificada com dopamina, apresentando um tamanho médio de poro de 0,28 μm , enquanto a membrana de PVDF de controle apresentou um tamanho médio de poro de 0,30 μm .

Figura 27 – Imagens de MEV (15kV e x6000) da superfície das membranas: (a) membrana controle PVDF, (b) membrana de PVDF modificada com deposição de PDA, (c) membrana de PVDF modificada PDA/Eletrofiada – zoom out (15kV e x1000); Imagens de MEV (15kV e x1000) da seção transversal das membranas: (d) membrana controle PVDF, (e) membrana de PVDF modificada com deposição de PDA e (f) membrana de PVDF modificada PDA/Eletrofiada.



Fonte: O autor (2021).

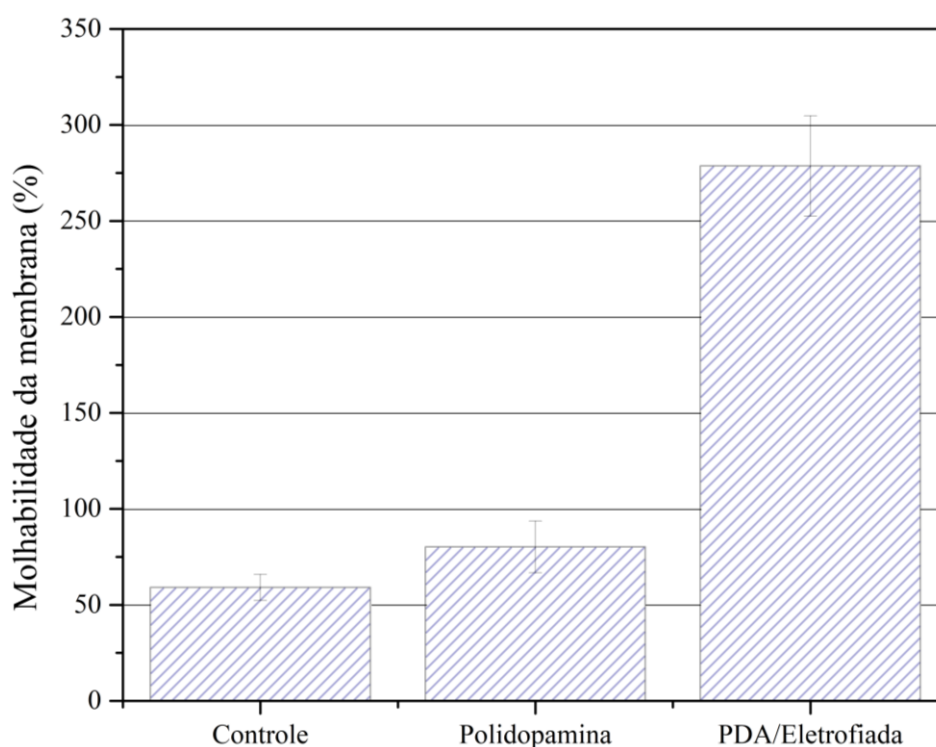
Na Figura 27 (c), as fibras eletrofiadas de PVP-co-PMMA podem ser observadas sobre a membrana modificada por PDA, formando a camada de sobreposição da membrana. A espessura dessa camada eletrofiada é cerca de metade da espessura da membrana PVDF como pode ser observado na Figura 27 (f).

Embora a adesão das fibras eletrofiadas sobre a membrana de PVDF foi alcançada utilizando a propriedade de cola da polidopamina (PDA), observou-se que esta adesão possui baixa aderência. Acredita-se que esta baixa aderência se deve ao fato de que apenas a primeira camada de fibras eletrofiadas de fato se encontram coladas sobre a superfície da membrana.

4.5.1 Absorção de água pelas membranas

O efeito da modificação com polidopamina (PDA) e PDA/Eletrofiada na molhabilidade da membrana foi avaliado medindo a absorção de água das membranas, (Figura 28). Um ligeiro aumento da molhabilidade foi obtido com a modificação PDA. Já a membrana PDA/Eletrofiada exibiu até 278% de captação de água após 24 horas de imersão, um valor 4 vezes maior do que a membrana PVDF controle.

Figura 28 – Absorção de água da membrana de PVDF (controle), membrana de PVDF modificada com polidopamina (PDA) e membrana de PVDF modificada com camada eletrofiada de PVP-co-PMMA (PDA/Eletrofiada).



Fonte: O autor (2021).

Zin (2019) e colaboradores também determinaram a absorção de água das membranas de PVDF modificadas com PDA, PDA e polietilenoimina, utilizando diferentes concentrações e tempos de reação da autopolimerização da dopamina, com 12 ou 24 horas de deposição. Esses resultados mostraram um discreto aumento da absorção de água quando comparada à membrana controle PVDF hidrofóbica, sugerindo que a modificação química diminui o tamanho dos poros da membrana, conseqüentemente diminuindo a absorção de água pela membrana modificada com PDA. O mesmo efeito foi notado pelas membranas modificadas com PDA, neste trabalho, conforme apresentado nas imagens MEV na Figura 27.

Esta diferença, de aproximadamente 4 vezes maior, na absorção de água entre a membrana de PDA/Eletrofiada e a membrana controle de PVDF se dá, principalmente, pela presença da camada adicional de fibras eletrofiadas do copolímero anfifílico de PVP-co-PMMA, sobre a superfície da membrana, e às características das fibras eletrofiadas, como área de superfície e porosidade elevadas (LIAO et al., 2017). Pode-se também observar que apesar da modificação com a deposição da PDA tornar a membrana mais hidrofílica, a introdução da camada de fibras eletrofiada apresenta contribuição mais relevante para o aumento da hidrofílicidade da superfície da membrana, onde a modificação pela deposição de PDA neste trabalho é utilizada apenas como um agente de adesão, entre a superfície da membrana de PVDF e as fibras eletrofiadas de PVP-co-PMMA, e não para alteração da hidrofílicidade da membrana.

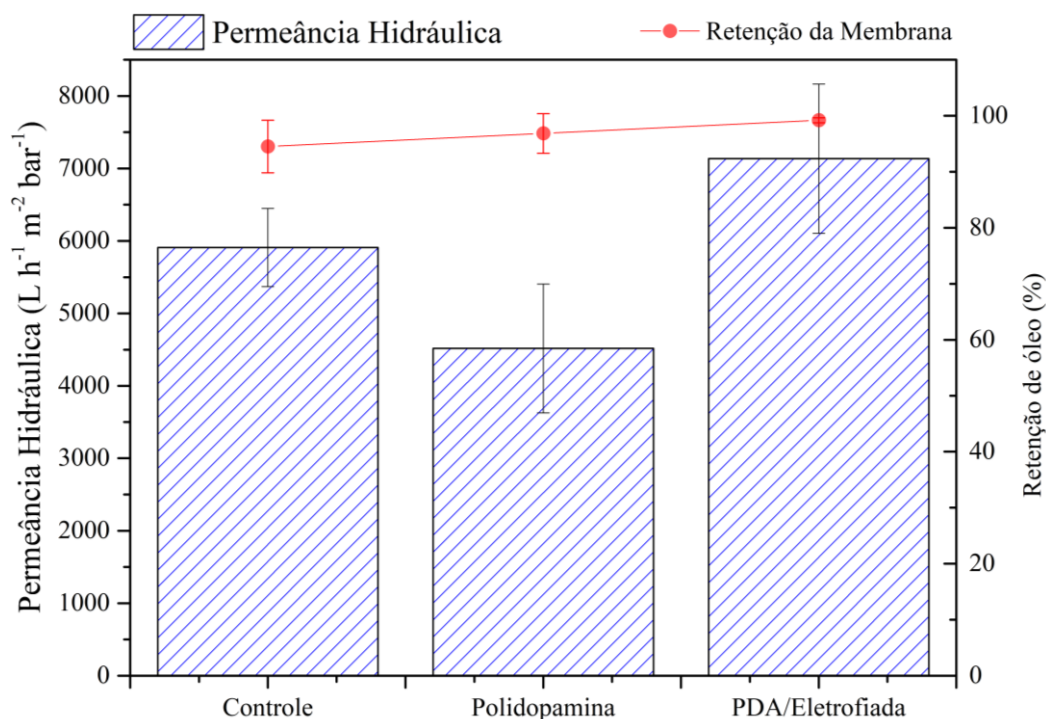
4.5.2 Desempenho da membrana na filtração

Foram realizados experimentos de microfiltração de emulsão óleo/água para a membrana controle (membrana comercial hidrofóbica de PVDF), membrana de PVDF modificada com polidopamina (PDA) e a membrana modificada com camada eletrofiada de PVP-co-PMMA (PDA/Eletrofiada). Foi realizada a compactação hidráulica para todas as membranas, partindo de 2 bar até 0,5 bar. Foi utilizado como critério para troca da pressão um erro máximo de 5% (em massa), para três medidas de fluxo permeado. Após a compactação hidráulica, foram realizados os experimentos de microfiltração da emulsão óleo/água e por fim o processo de limpeza (limpeza física e limpeza química), para todas as membranas.

O desempenho das membranas durante o processo de filtração é apresentado na Figura 29. A permeabilidade de água na membrana modificada PDA/Eletrofiada foi de aproximadamente 20% maior do que a membrana controle. Este resultado corrobora com a maior absorção de água obtida pela membrana PDA/Eletrofiada, apresentado na Figura 28. Entretanto, a membrana modificada com PDA apresentou uma diminuição no fluxo de água, em comparação com a membrana controle. Conforme apresentado na Figura 27 (b), houve uma obstrução dos poros da membrana devido à formação de aglomerados de PDA ao longo do tempo de deposição, resultando em uma diminuição da permeabilidade à água limpa. Já para a membrana modificada PDA/Eletrofiada a camada de fibras de PVP-co-PMMA por ser mais hidrofílica aumenta a absorção de água, conforme apresentado na Figura 28, contribuindo para aumentar a permeabilidade da membrana mesmo com a obstrução dos poros causada pela modificação de deposição da polidopamina. Todas as membranas

estudadas exibiram mais de 90% de retenção de óleo, com destaque para a membrana modificada PDA/Electrofiada, que atingiu próximo de 99% de retenção de óleo Figura 29.

Figura 29 – Permeância de água e retenção de óleo da membrana controle, membrana PDA e membrana PDA/Electrofiada.



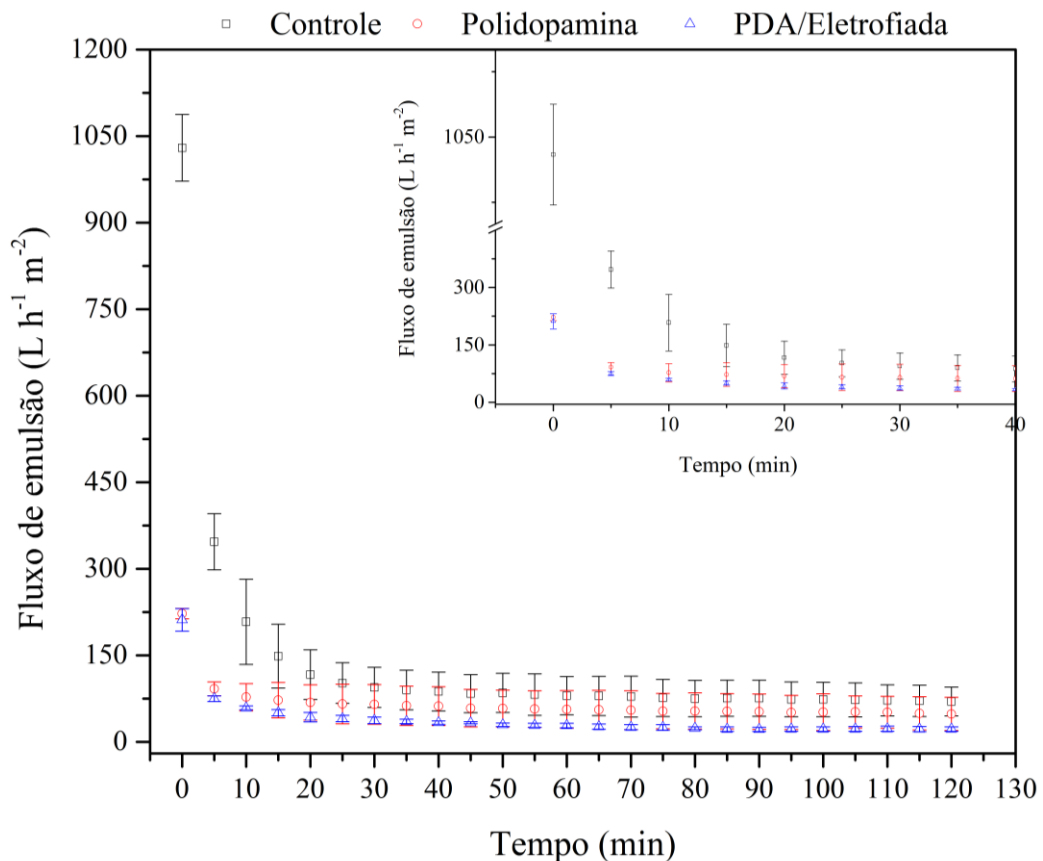
Fonte: O autor (2021).

O alto fluxo de água observado para a membrana PDA/Electrofiada pode ser atribuído à camada eletrofiada do copolímero PVP-co-PMMA. O mesmo comportamento foi relatado na literatura para membranas eletrofiadas. Yoon (2006) e colaboradores apresentaram que a membrana multicamada de ultrafiltração obtida por eletrofiliação, com uma camada revestida de quitosana, obtiveram um fluxo de água maior quando comparada com o filtro de nanofiltração comercial, NF 270 da Dow por exemplo, após 24 horas de operação. Os autores sugeriram que a camada hidrofílica, de quitosana, contribuiu para o aumento do fluxo da membrana. Segundo os autores, o revestimento com espessura mais fina resultou em aumento do fluxo através da membrana. No estudo de Park (2018) e colaboradores, foi sintetizada uma membrana composta, utilizando como suporte PVDF eletrofiado, modificado com álcool polivinílico (PVA) pela técnica de *dip coating* e reticulada com glutaraldeído (GA), com objetivo de aumentar a hidroflicidade das fibras. Sobre o suporte, constituído de fibras eletrofiadas de PVDF modificado, foi depositada uma camada seletiva de poliamida (PA), através da técnica de polimerização interfacial. A membrana composta apresentou alto fluxo

de água quando comparada com uma membrana comercial (Hydration Technology Innovation - HTI, Albany, EUA - membrana CTA-HTI). Os autores atribuíram a melhora do fluxo de água à propriedade altamente hidrofílica da camada de revestimento de PVA no suporte de eletrofição de PVDF.

Os fluxos da emulsão óleo/água ao longo de 120 minutos de filtração são apresentados na Figura 30. A filtração utilizando a membrana controle resultou num declínio acentuado do fluxo de emulsão no início da permeação, 15 minutos iniciais, indicando rápida incrustação da membrana pelo óleo. As membranas modificadas com PDA ou PDA/Eletrofiada também apresentaram um declínio inicial do fluxo, entretanto o declínio apresentado foi menor quando comparado com a membrana controle, e após 20 min o fluxo de óleo permaneceu quase constante ao longo do tempo de operação. Zin (2019) e colaboradores apresentaram resultados semelhantes para o fluxo de emulsão óleo/água utilizando membranas de microfiltração de PVDF modificadas com polidopamina (PDA) e polidopamina e polietilenoimina (PEI).

Figura 30 – Permeância do fluxo de emulsão óleo/água das membranas controle, membrana PDA e membrana PDA/Eletrofiada.

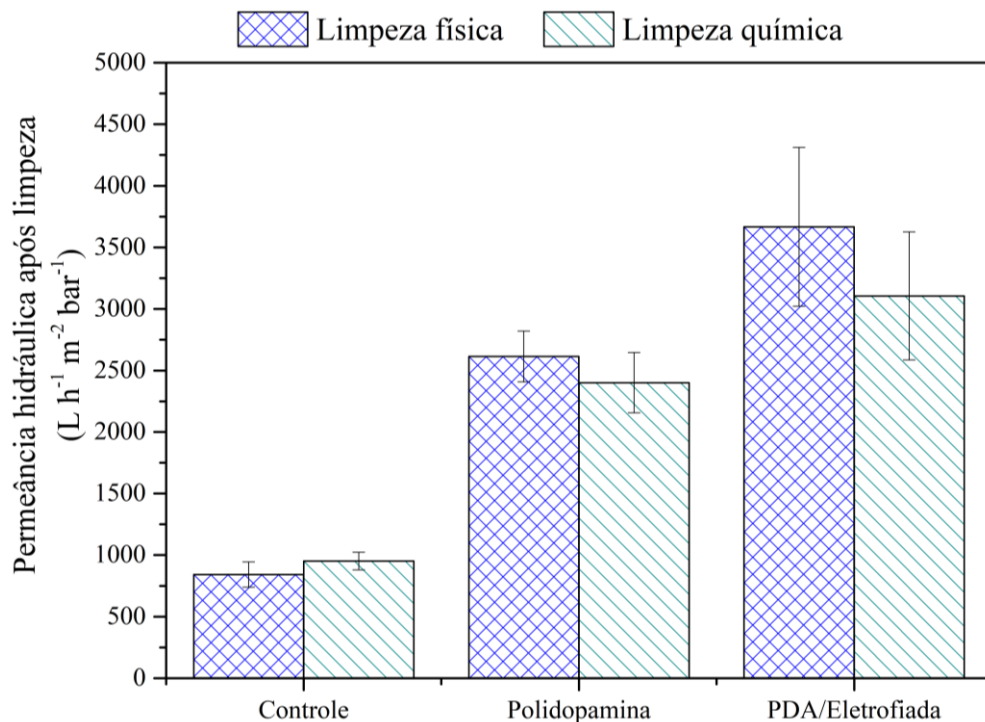


Fonte: O autor (2021).

A recuperação da permeabilidade hidráulica das membranas foi avaliada após os processos de limpeza física e limpeza química (Figura 31). As membranas modificadas apresentaram maior fluxo de água após o processo de limpeza quando comparadas à membrana controle. Esta recuperação de fluxo pode ser atribuída à rápida incrustação observada na membrana controle, observado pela rápida diminuição do fluxo de emulsão apresentado na Figura 30.

Ao comparar os dois processos de limpeza (Figura 31), observou-se que a limpeza física foi suficiente para a recuperação do fluxo de água, uma vez que não foi observada diferença considerável (considerado o erro com desvio padrão) no fluxo de água na aplicação tanto da limpeza física, quanto da limpeza química. Esse resultado sugere que o uso de limpeza química nas membranas modificadas não é necessário, evitando assim o uso de substâncias químicas no processo. Além disso, é importante observar que as membranas modificadas com polidopamina e PDA/Eletrofiada apresentaram fluxo de água de 3 e 4 vezes maior, respectivamente, que a membrana controle de PVDF ao aplicar apenas limpeza física, mostrando a eficiência da modificação na diminuição da incrustação.

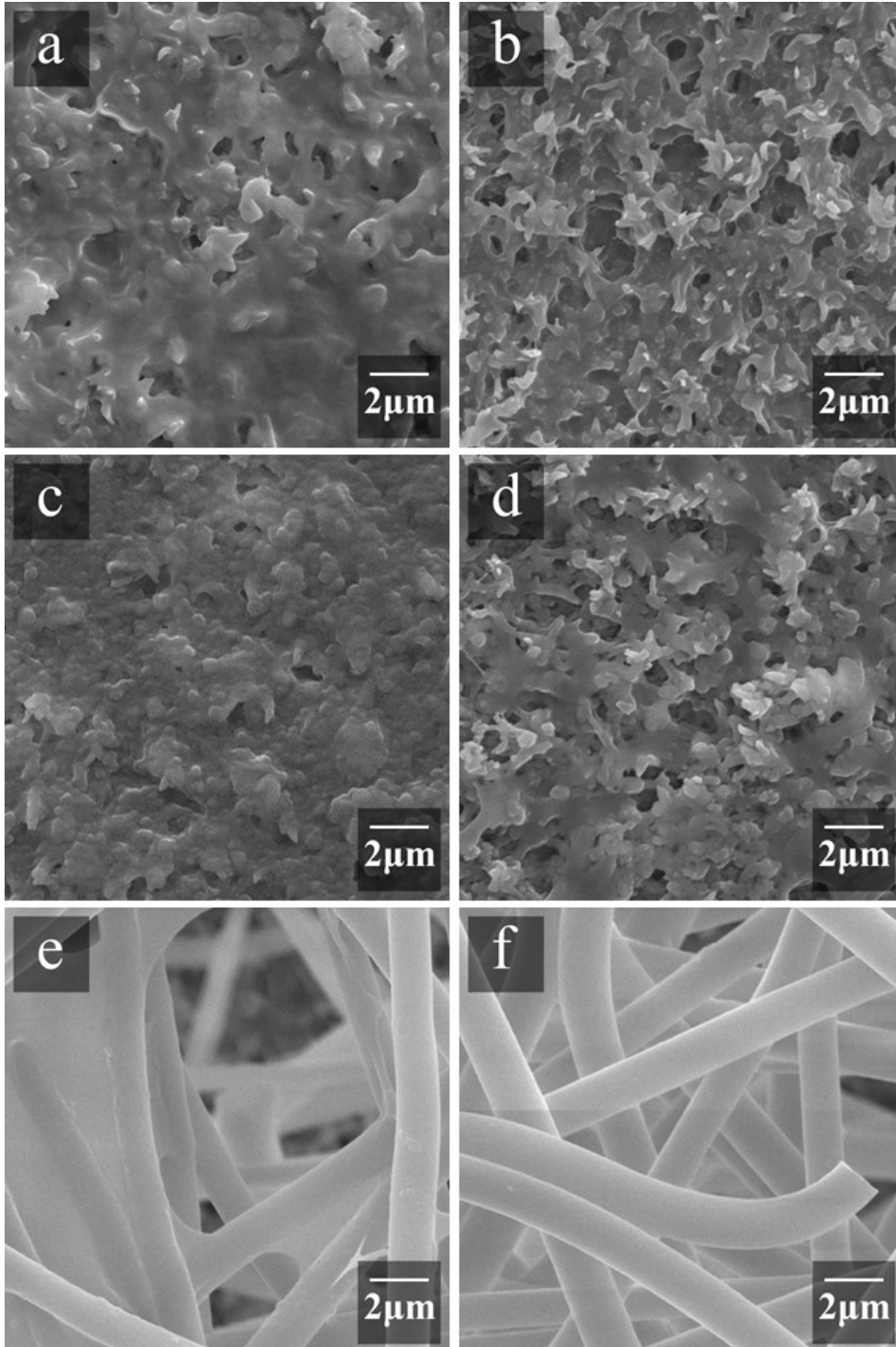
Figura 31 – Permeância hidráulica após processo de limpeza (limpeza física e limpeza química) das membranas controle, membrana PDA e membrana PDA/Eletrofiada.



Fonte: O autor (2021).

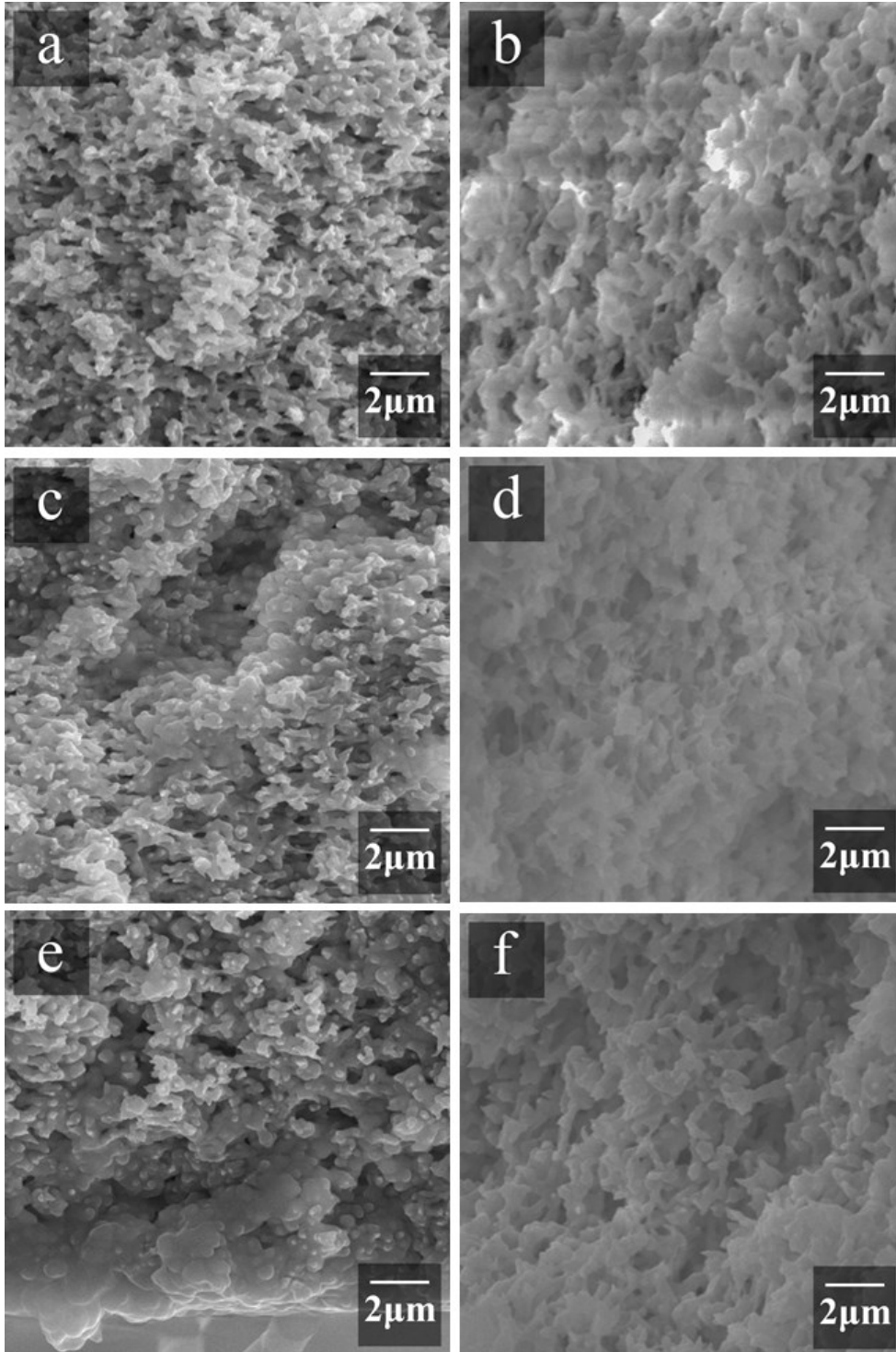
Este resultado é suportado pelas imagens de MEV das membranas incrustadas antes e depois dos procedimentos de limpeza. A incrustação pode ser observada na superfície (Figura 32 a, c, e) e na seção transversal (Figura 33 a, c, e) das membranas controle e modificadas (PDA e PDA/Eletrofiada). É perceptível que o procedimento de limpeza foi mais eficiente para as membranas modificadas, conforme mostrado nas imagens de MEV (Figura 32 b, d, f).

Figura 32 – Imagens de MEV (15 kV e x6000) da superfície da membrana: (a) membrana controle (PVDF) com incrustação, (b) membrana controle (PVDF) após limpeza, (c) membrana modificada PDA com incrustação, (d) membrana modificada PDA após limpeza, (e) membrana modificada PDA/Eletrofiada com incrustação, (f) membrana modificada PDA/Eletrofiada após limpeza.



Fonte: O autor (2021).

Figura 33 – Imagens de MEV (15kV x6000) da seção transversal da membrana: (a) membrana controle (PVDF) com incrustação, (b) membrana controle (PVDF) após limpeza, (c) membrana modificada PDA com incrustação, (d) membrana modificada PDA após limpeza, (e) membrana modificada PDA/Eletrofiada com incrustação, (f) membrana modificada PDA/Eletrofiada após limpeza.



Fonte: O autor (2021).

Os resultados apresentados sugerem que a camada eletrofiada atua como uma camada hidrofílica, juntamente com a deposição de dopamina sobre a membrana hidrofóbica de PVDF. A rejeição de óleo quase completa, de aproximadamente até 99%, indicou que a camada de eletrofição pode levar à retenção das gotas de óleo, mas não a fixação direta na camada de eletrofição de PVP-co-PMMA, facilitando a remoção desta camada de incrustação no procedimento de limpeza física.

5 CONCLUSÃO

Foi realizada a modificação superficial da membrana de PVDF comercial hidrofóbica com a deposição de polidopamina, seguida pela deposição da camada de fibras eletrofiadas de PVP-co-PMMA. A modificação das membranas com PDA/Eletrofição apresentou-se como um método de modificação menos complexo para alcançar propriedades hidrofílicas para a membrana polimérica comercial de PVDF hidrofóbica, quando comparada a outros processos de modificação, como por exemplo o complexo processo de remoção do flúor do PVDF.

Um copolímero PVP-co-PMMA foi sintetizado para posterior eletrofição. Após a purificação o produto remanescente foi de copolímero conforme apresentado nas análises de FTIR, RMN e TGA, onde foi possível estimar a composição do copolímero, com aproximadamente 64,5% de cadeias de PMMA e 35,5% de cadeias de PVP. A partir das análises de GPC foi possível determinar a massa molar dos copolímeros, onde praticamente todos os copolímeros sintetizados alcançaram massa molar adequada, para a realização da eletrofição, formando fibras sem a presença de gotas/defeitos.

Após avaliação dos parâmetros de copolimerização a reação R1 foi escolhida para a síntese do copolímero PVP-co-PMMA para as demais etapas deste trabalho, uma vez que não houve melhora significativa quando comparada as outras reações que justificassem a escolha de reações mais complexas e/ou que demandassem maior tempo reacional para a síntese do copolímero.

A adição da camada eletrofiada de PVP-co-PMMA, com características hidrofílicas, resultou no aumento de 4 (quatro) vezes o fluxo de água limpa após a limpeza física, em comparação com a membrana de controle – PVDF hidrofóbica comercial. A membrana PDA/Eletrofiada aumentou a oleofobicidade, resultando em excelente remoção de óleo da emulsão utilizada. Quando comparada a membrana apenas com a modificação com polidopamina e a membrana controle, obteve-se uma diminuição do fluxo hidráulico da membrana modificada com PDA, devido ao fechamento de alguns poros durante a polimerização da dopamina. Observou-se também o aumento da hidrofílicidade da membrana PDA/Eletrofiada, corroborando com o aumento do fluxo de água limpa e aumento da rejeição do óleo pela membrana modificada de PDA/Eletrofiada.

Ainda que tenha sido constatado a limitação da aderência da camada eletrofiada, de PVP-co-PMMA, sobre a membrana de PVDF hidrofóbica, a utilização da polidopamina (PDA) como agente de adesão entre a camada eletrofiada e a membrana foi suficiente para realização

da permeância da emulsão, processo de limpeza, físico e químico. Melhorando assim a hidroflicidade da membrana modificada final e reduzindo o nível de incrustação na membrana, facilitando a limpeza da membrana para a recuperação do fluxo hidráulico.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Realizar avaliação de diferentes composições dos monômeros de N-vinilpirrolidona (NVP) e metacrilato de metila (MMA) nas reações de copolimerização, para alcançar proporções diferentes de PVP e PMMA no copolímero final, onde o copolímero apresenta uma proporção de 50% para cada espécie. Realizar uma investigação mais profunda sobre a solução polimérica utilizada para eletrofição. Avaliando os novos copolímeros, com maior massa molar sugeridos. Verificando diferentes proporções de copolímero e solvente, podendo identificar de forma mais clara a transição do regime diluído para o regime semi-diluído. Avaliar os parâmetros módulo de armazenamento ou elástico G' , é uma medida da elasticidade de um material e representa a capacidade do material de armazenar energia. Já o módulo de armazenamento ou viscoso G'' está relacionado a capacidade do material de dissipar energia, que é usada para mudar a estrutura do material e é perdida na forma de calor. E como estes parâmetros estão relacionados com a morfologia de fibras ou spray.

Avaliar a utilização de membrana formada apenas de fibras eletrofiadas, sem suporte, comparando com as membranas utilizadas neste trabalho. Avaliando o desempenho das membranas e propriedades anti-incrustante, recuperação de fluxo, hidroflicidade da membrana.

Utilizar o glutaraldeído (GA), como agente reticulante tanto para melhor a adesão das fibras, camada eletrofiada, sobre a membrana modificada com a deposição da polidopamina (PDA). Como também na membrana composta somente pelas fibras eletrofiadas do copolímero, conferindo maior resistência mecânica a membrana.

7 REFERÊNCIAS

ABBASI MONFARED, M. et al. Experimental investigation of oil-in-water microfiltration assisted by Dielectrophoresis: Operational condition optimization. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 137, p. 421–433, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.cherd.2018.08.002>>.

AHMAD, A. L. et al. Recent development in additives modifications of polyethersulfone membrane for flux enhancement. **Chemical Engineering Journal**, v. 223, p. 246–267, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2013.02.130>>.

ASMATULU, R. et al. Study of hydrophilic electrospun nanofiber membranes for filtration of micro and nanosize suspended particles. **Membranes**, v. 3, n. 4, p. 375–388, 2013.

AUSSAWASATHIEN, D.; TEERAWATTANANON, C.; VONGACHARIYA, A. Separation of micron to sub-micron particles from water: Electrospun nylon-6 nanofibrous membranes as pre-filters. **Journal of Membrane Science**, v. 315, n. 1–2, p. 11–19, 2008.

BAZARGAN, A. M. et al. A study on the microfiltration behavior of self-supporting electrospun nanofibrous membrane in water using an optical particle counter. **Desalination**, v. 265, n. 1–3, p. 148–152, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2010.07.045>>.

BENADDA, M.; FERRAHI, M. I.; BELBACHIR, M. Synthesis of poly(N-vinyl-2-pyrrolidone-co-methyl methacrylate) by Maghnite-H⁺ a non-toxic catalyst. **Bulletin of Chemical Reaction Engineering and Catalysis**, v. 9, n. 3, p. 201–206, 2014.

BHARDWAJ, N.; KUNDU, S. C. Electrospinning: A fascinating fiber fabrication technique. **Biotechnology Advances**, v. 28, p. 325–347, 2010.

BILLMEYER, F. W. **Textbook of Polymer Science**. [s.l.] John Wiley & Sons, 1984.

BORK, J. F.; COLEMAN, L. E. Nitrogen-Containing Monomers. II. Reactivity Ratios of N-Vinylazolidone and N-Vinylpyrrolidone with Vinyl Monomers. **Journal of Polymer Science**, v. 43, n. 142, p. 413–421, 1960. Disponível em: <<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/pol.1960.1204314211/abstract>>.

BRAUN, D.; DISSELHOFF, G.; QUELLA, F. Kinetik von Copolymerisationen, 2. Dilatometrische untersuchungen der Copolymerisationen von N-vinyl-2-pyrrolidon, Styrol und Methylmethacrylat. **Die Makromolekulare Chemie**, v. 179, n. 5, p. 1239–1248, 1978. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/macp.1978.021790512>>.

CANEVAROLO JR., S. V. **Técnicas de Caracterização de Polímeros**. Artiber Ed ed. [s.l.: s.n.]

CANEVAROLO JR., S. V. **Ciência dos Polímeros - Um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. [s.l.: s.n.]

CARPINTERO-TEPOLE, V.; BRITO-DE LA FUENTE, E.; TORRESTIANA-SÁNCHEZ, B. Microfiltration of oil in water (O/W) emulsions: Effect of membrane microstructure and surface properties. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 126, p. 286–296, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cherd.2017.08.023>>.

CHERYAN, M.; RAJAGOPALAN, N. Membrane processing of oily streams . Wastewater treatment and waste reduction. **Journal of Membrane Science**, v. 151, p. 13–28, 1998.

CHIU, C. Y. et al. Complicated phase behavior and ionic conductivities of PVP-co-PMMA-based polymer electrolytes. **Polymer**, v. 48, n. 5, p. 1329–1342, 2007.

COOPER, A. et al. Chitosan-based nanofibrous membranes for antibacterial filter applications. **Carbohydrate Polymers**, v. 92, n. 1, p. 254–259, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.08.114>>.

CORREIA, D. M. et al. Surface wettability modification of poly(vinylidene fluoride) and copolymer films and membranes by plasma treatment. **Polymer**, v. 169, n. December 2018, p. 138–147, 2019.

COSTA, R. G. F. et al. Eletrofiação de Polímeros em Solução. Parte I: Fundamentação Teórica. **Polímeros**, v. 22, p. 170–177, 2012a.

COSTA, R. G. F. et al. Eletrofiação de Polímeros em Solução. Parte II: Aplicações e Perspectivas. **Polímeros**, v. 22, n. 2, p. 178–185, 2012b.

CZERWINSKI, W. K. Solvent Effect on Free-Radical Chain Polymerization. 7. Kinetic Analysis of the Binary System Methyl Methacrylate/N-Vinylpyrrolidone in Bulk and in Model Solvents in Terms of the Reactant-Solvent Complex Model. **Macromolecules**, v. 28, n. 16, p. 5411–5418, 1995.

FANE, A. G.; WANG, R.; HU, M. X. Synthetic membranes for water purification: Status and future. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 54, n. 11, p. 3368–3386, 2015.

FERNANDES, F. A. N.; LONA, L. M. F. **Introdução à Modelagem de Sistemas de Polimerização**. [s.l.: s.n.]

FOX, T. G. Influence of diluent and of copolymer composition on the glass temperature of a polymer system. **Bull. Am. Phys. Soc**, v. 1, p. 123–125, 1956.

GE, J. et al. Superhydrophilic and underwater superoleophobic nanofibrous membrane with hierarchical structured skin for effective oil-in-water emulsion separation. **J. Mater. Chem. A**, v. 5, n. 2, p. 497–502, 2017. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=C6TA07652A>>.

GEBRESLASE, G. A.; BOUSQUET, G.; BOUYER, D. Review on Membranes for the Filtration of Aqueous Based Solution : Oil in Water Emulsion. **Journal of Membrane Science & Technology**, v. 8, n. 2, p. 1–16, 2018.

GOPAL, R. et al. Electrospun nanofibrous filtration membrane. **Journal of Membrane Science**, v. 281, n. 1–2, p. 581–586, 2006.

GOPAL, R. et al. Electrospun nanofibrous polysulfone membranes as pre-filters: Particulate removal. **Journal of Membrane Science**, v. 289, n. 1–2, p. 210–219, 2007.

GUNASEKARAN, S.; KUMAR, T.; PONNUSAMY, S. Vibrational spectra and normal coordinate analysis of adrenaline and dopamine. **Indian Journal of Pure & Applied Physics**, v. 45, p. 884–892, 2007.

HAAF, F.; SANNER, a.; STRAUB, F. **Polymers of N-vinylpyrrolidone: Synthesis, characterization and uses**. **Polymer Journal**, 1985. .

HABERT, A. C.; BORGES, C. P.; NOBREGA, R. **Processos de Separação por Membranas**. Rio de Janeiro: E-papers Serviços Editoriais, 2006.

HAGIOPOL, C. **Copolymerization: Toward a Systematic Approach**. [s.l.: s.n.]

HARWOOD, H. J. Makromol. Chem., Macromol. Symp. **Makromolekulare Chemie, Macromolecular Symposia**, p. 331–354, 1987.

HOMAEIGO HAR, S. S.; BUHR, K.; EBERT, K. Polyethersulfone electrospun nanofibrous composite membrane for liquid filtration. **Journal of Membrane Science**, v. 365, n. 1–2, p. 68–77, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2010.08.041>>.

HUANG, X. et al. Treatment of oily waste water by PVP grafted PVDF ultrafiltration membranes. **Chemical Engineering Journal**, v. 273, p. 421–429, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2015.03.086>>.

JIANG, J. et al. Surface Characteristics of a Self-Polymerized Dopamine Coating Deposited on Hydrophobic Polymer Films. **Langmuir**, v. 27, p. 14180–14187, 2011.

KARAGIANNIS, I. C.; SOLDATOS, P. G. Water desalination cost literature: review and assessment. **Desalination**, v. 223, n. 1–3, p. 448–456, 2008.

KAUR, S. et al. Plasma-induced graft copolymerization of poly(methacrylic acid) on electrospun poly(vinylidene fluoride) nanofiber membrane. **Langmuir**, v. 23, n. 26, p. 13085–13092, 2007.

KIM, S.; CHO, H.; HWANG, W. Robust superhydrophilic depth filter and oil/water separation device with pressure control system for continuous oily water treatment on a large scale. **Separation and Purification Technology**, v. 256, n. September 2020, p. 117779, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117779>>.

KOSKI, A.; YIM, K.; SHIVKUMAR, S. Effect of molecular weight on fibrous PVA produced by electrospinning. **Materials Letters**, v. 58, n. 3–4, p. 493–497, 2004.

KWANKHAO, B. **Microfiltration Membranes via Electrospinning of Polyethersulfone Solutions**. 2013. University of Duisburg-Essen, 2013. Disponível em: <https://duepublico2.uni-due.de/servlets/MCRFileNodeServlet/duepublico_derivate_00034330/B_Kwankhao_Dissertation.pdf>.

LAWRENCE, N. D. et al. The use of streaming potential measurements to study the fouling and cleaning of ultrafiltration membranes. **Separation and Purification Technology**, v. 48, p. 106–112, 2006.

LEE, H. F. et al. Hydrogen-bonding interactions mediate the phase behavior of an A-B/C block copolymer/homopolymer blend comprising poly(methyl methacrylate-*b*-vinylpyrrolidone) and poly(vinylphenol). **Macromolecules**, v. 39, n. 16, p. 5458–5465, 2006.

LI, X. et al. Mussel-inspired modification of PTFE membranes in a miscible THF-Tris buffer mixture for oil-in-water emulsions separation. **Journal of Membrane Science**, v. 555, n. December 2017, p. 237–249, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.03.010>>.

LI, Z.; WANG, C. **One-Dimensional nanostructures Electrospinning Technique and Unique Nanofibers-Springer-Verlag Berlin Heidelberg**. [s.l.] Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2013.

LIAO, Y. et al. Progress in electrospun polymeric nanofibrous membranes for water treatment: Fabrication, modification and applications. **Progress in Polymer Science**, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2017.10.003>>.

LIU, Y. et al. High-flux microfiltration filters based on electrospun polyvinylalcohol nanofibrous membranes. **Polymer**, v. 54, n. 2, p. 548–556, 2013.

LORÍA-BASTARRACHEA, M. I. et al. A TG/FTIR study on the thermal degradation of poly(vinyl pyrrolidone). **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 104, n. 2, p. 737–742, 2011.

MA, F. F. et al. Blend-electrospun poly(vinylidene fluoride)/polydopamine membranes: Self-polymerization of dopamine and the excellent adsorption/separation abilities. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 5, n. 27, p. 14430–14443, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/C7TA02845H>>.

MANO, E. B.; MENDES, L. C. **Introdução a Polímeros**. [s.l.: s.n.]

MCCORD, E. F. et al. ¹H and ¹³C NMR of PMMA macromonomers and oligomers-end groups and

tacticity. **Macromol. Symp.**, v. 86, n. 1, p. 47–64, 1994.

MCKEE, M. G. et al. Correlations of Solution Rheology with Electrospun Fiber Formation of Linear and Branched Polyesters. **Macromolecules**, v. 37, n. 5, p. 1760–1767, 2004.

MEGELSKI, S. et al. Micro- and Nanostructured Surface Morphology on Electrospun Polymer Fibers. **Macromolecules**, v. 35, p. 8456–8466, 2002.

MILLER, D. J. et al. Surface Modification of Water Purification Membranes. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 56, n. 17, p. 4662–4711, 2017.

MITCHELL, G. R. **Electrospinning: Principles, Practice and Possibilities**. RSC Polyme ed. [s.l.] Royal Society of Chemistry, 2015.

NATIONS, U. **e United Nations World Water Development Report 2021: Valuing Water**. [s.l.: s.n.]

ODIAN, G. **Principles of polymerization**. [s.l.: s.n.]v. 22

PARAMBIL, A. M.; PUTTAIAHGOWDA, Y. M.; SHANKARAPPA, P. Copolymerization of N-Vinyl pyrrolidone with methyl methacrylate by Ti(III)-DMG redox initiator. **Turkish Journal of Chemistry**, v. 36, n. 3, p. 397–409, 2012.

PARK, M. J. et al. Hydrophilic polyvinyl alcohol coating on hydrophobic electrospun nano fiber membrane for high performance thin film composite forward osmosis membrane. **Desalination**, v. 426, n. October 2017, p. 50–59, 2018. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2017.10.042>>.

PEIRCE, J. J.; WEINER, R. F.; VESILIND, P. A. **Wastewater Treatment Environmental Pollution and Control**. 4. ed. [s.l.] Butterworth-Heinemann, 1998.

RAN, F. et al. Biocompatibility of modified polyethersulfone membranes by blending an amphiphilic triblock co-polymer of poly(vinyl pyrrolidone)-b-poly(methyl methacrylate)-b-poly(vinyl pyrrolidone). **Acta Biomaterialia**, v. 7, n. 9, p. 3370–3381, 2011.

ROŠIĆ, R. et al. The role of rheology of polymer solutions in predicting nanofiber formation by electrospinning. **European Polymer Journal**, v. 48, n. 8, p. 1374–1384, 2012.

SUNDARAN, S. P.; RESHMI, C. R.; SUJITH, A. Tailored design of polyurethane based fouling-tolerant nanofibrous membrane for water treatment. **New Journal of Chemistry**, v. 42, n. 3, p. 1958–1972, 2018.

THAKUR, V. K. et al. Green aqueous modification of fluoropolymers for energy storage applications. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, p. 5951–5959, 2012.

TUCKER, N. et al. The History of the Science and Technology of Electrospinning from 1600 to 1995. **Journal of Engineered Fibers and Fabrics**, n. especial issue, p. 63–73, 2012. Disponível em: <<http://eprints.lincoln.ac.uk/19254/1/7.2b.10N.Tucker-history.pdf>>.

VELEIRINHO, B.; LOPES-DA-SILVA, J. A. Application of electrospun poly(ethylene terephthalate) nanofiber mat to apple juice clarification. **Process Biochemistry**, v. 44, n. 3, p. 353–356, 2009.

WANG, R. et al. Electrospun nanofibrous membranes for high flux microfiltration. **Journal of Membrane Science**, v. 392–393, p. 167–174, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2011.12.019>>.

WANNATONG, L.; SIRIVAT, A.; SUPAPHOL, P. Effects of solvents on electrospun polymeric fibers : preliminary study on polystyrene. **Polymer International**, v. 1859, p. 1851–1859, 2004.

XU, B. et al. Spin-Casting Polymer Brush Films for Stimuli-Responsive and Anti-Fouling Surfaces. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 8, n. 10, p. 6685–6692, 2016.

XU, Y. et al. Effect of different solvent systems on PHBV/PEO electrospun fibers. **RSC Advances**, v. 7, n. 7, p. 4000–4010, 2017.

YANG, H. et al. Mussel-inspired modification of a polymer membrane for ultra-high water permeability and oil-in-water emulsion separation. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 2, p. 10225–10230, 2014.

YANG, Q. et al. Influence of Solvents on the Formation of Ultrathin Uniform Poly (vinyl pyrrolidone) Nanofibers with. **Journal of Polymer Science**, v. 42, p. 3721–3726, 2004. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/polb.20222>>.

YOON, K. et al. High flux ultrafiltration membranes based on electrospun nanofibrous PAN scaffolds and chitosan coating. **Polymer**, v. 47, n. 7, p. 2434–2441, 2006.

ZAHARI, A. M. et al. Fabrication and characterization of polyvinylidene fluoride composite nanofiber membrane for water flux property. **Jurnal Teknologi**, v. 74, n. 11, p. 9–14, 2015.

ZHANG, C. et al. Poly(methyl methacrylate)-block-poly(N-vinyl pyrrolidone) diblock copolymer: A facile synthesis via sequential radical polymerization mediated by isopropylxanthic disulfide and its nanostructuring polybenzoxazine thermosets. **Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry**, v. 52, n. 7, p. 952–962, 2014.

ZHU, X. et al. Effective and low fouling oil/water separation by a novel hollow fiber membrane with both hydrophilic and oleophobic surface properties. **Journal of Membrane Science**, v. 466, p. 36–44, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2014.04.038>>.

ZIN, G. et al. Modification of hydrophobic commercial PVDF microfiltration membranes into superhydrophilic membranes by the mussel-inspired method with dopamine and polyethyleneimine. **Separation and Purification Technology**, v. 212, n. August 2018, p. 641–649, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.10.014>>.

ZONG, H. et al. Designing function-oriented artificial nanomaterials and membranes via electrospinning and electrospraying techniques. **Materials Science and Engineering C**, v. 92, n. October 2017, p. 1075–1091, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.msec.2017.11.007>>.

ZOU, W. et al. Poly (methyl methacrylate-acrylic acid-vinyl pyrrolidone) terpolymer modified polyethersulfone hollow fiber membrane with pH sensitivity and protein antifouling property. **Journal of Membrane Science**, v. 358, n. 1–2, p. 76–84, 2010.