

MODIFICAÇÃO SUPERFICIAL POR PLASMA DE RÁDIO-FREQUÊNCIA DE
MEMBRANAS DE POLIURETANO PARA PERVAPORAÇÃO DE MISTURAS
METANOL/MTBE

Cecília Vilani

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DA COORDENAÇÃO DOS
PROGRAMAS DE PÓS-GRADUAÇÃO DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE
FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS
PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA
QUÍMICA.

Aprovada por:

Prof. Alberto Cláudio Habert, Ph.D

Prof. Carlos Alberto Achete, D.Sc.

Prof. Rodrigo Lambert Oréfice, D.Sc.

Prof^a. Elidiane Cipriano Rangel, D.Sc.

Prof^a. Elza Fani Castro Vidaurre, D.Sc.

Dra. Maria Elizabeth Ferreira Garcia, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL
JUNHO DE 2006

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

VILANI, CECÍLIA

Modificação superficial por plasma de rádio-frequência de membranas de poliuretano para pervaporação de misturas METANOL/MTBE [Rio de Janeiro] 2006

XIII, 160 p. 29,7 cm (COPPE/UFRJ, D.Sc., Engenharia Química, 2006)

Tese - Universidade Federal de Rio de Janeiro, COPPE

1. Membranas de Poliuretano
2. Plasma de Ácido Acrílico
3. Modificação Superficial de Silício
4. Pervaporação de Metanol/MTBE
5. AFM, XPS, Ângulo de contato

I. COPPE/UFRJ II. Título (série)

“Se eu tivesse mais alma para dar eu daria, isso para mim é viver”

Dedico este trabalho:

***Aos meus pais, Rui e Laíza, pelo incomensurável amor, o que
vocês me ensinaram vai além de qualquer ciência***

Aos meus irmãos Humberto e André, meus verdadeiros amigos

As minhas irmãs, Jane e Eliana, pela amizade e carinho

Aos meus sobrinhos, Gabriel, Danilo e Isabela, amo vocês

AGRADECIMENTOS

Acima de tudo, infinitas graças a Deus, o Deus da vida, da paz, o Deus de milagres!

Aos meus orientadores, Alberto Cláudio Habert e Carlos Alberto Achete, agradeço a dedicação, a confiança, a amizade, as idéias e a oportunidade de realizar mais este desafio. “O professor se liga à eternidade, ele nunca sabe onde cessa a sua influência” (Henry Adams).

Aos demais professores do Programa de Engenharia Química/COPPE/UFRJ.

À Prof^a Elza Vidaurre, seus conselhos, desde o primeiro até o último dia, me fizeram acreditar neste trabalho.

À pesquisadora Maria Elizabeth Garcia, por seu conhecimento e sua dedicação no PAM.

À Prof^a Renata Simão, agradeço a oportunidade, as orientações e força nos momentos essenciais de *concentração*.

Aos doutores Daniel Weibel e Robert Zamora que dedicaram tempo e atenção para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Super, Mega, Hiper Roberto Barros, Bob Magaiver, “Ele é o bom, é o bom, meu carro é vermelho e não uso espelho para me pentear...”.

Ao hialotécnico Valdeni e ao técnico mecânico Flávio da Silva Martins.

À minha família: aos meus queridos pais, Rui Vilani Pires e Laíza Maria de Oliveira Vilani, aos meus irmãos, Humberto e Jane, André e Eliana, aos meus sobrinhos e afilhada, Gabriel, Danilo e Isabela, aos meus avós Álvaro e Amélia, Zé Roque e Nequita. A todos vocês: “Que a luz de vocês brilhe diante dos homens para que eles vejam as boas obras que vocês fazem e louvem a Deus que está nos céus”.

Aos meus amigos, “a meta não é transformarmo-nos, é conhecermo-nos um ao outro e aprender a ver e respeitar no outro o que somos: o oposto de nós e nosso complemento” (Hermann Hesse):

✓ ao GRANDE Marcelo K. Lenzi, meu eterno e fiel amigo (12/05/2036 – A FORÇA DE UMA AMIZADE, ‘a grande prova de amizade é: você pode ficar com outra pessoa sem fazer nada? Podem aproveitar juntos os momentos da vida que são completamente simples? Esses são os instantes que se recordam no final do caminho e que se contam como as experiências mais sagradas’);

- ✓ aos “tri-cariocas”: Liliane (DesGrace, ‘não precisamos tanto da ajuda dos nossos amigos como da certeza da sua ajuda, quando necessário’), Fernanda (Beiríssima, ‘as coisas simples se tornam especiais porque as compartilhamos’), Karina (Karix, ‘a força da nossa amizade baseia-se em sermos sempre sinceras’), Cíntia (Falkatrua), Giovana (Selvagem), Liana, Leandro (Lelê, Tranquinha, meu irmão gaúcho, você me ensinou muito), Darlan (Galã);
 - ✓ ao homem da casa e quinto elemento: André Alberton;
 - ✓ aos cariocas da gema: Gabriela (Loira/Carente), Carol e Luiz Cláudio, Márcia (Fofotele, e o cafezinho?), Rodrigo (Vando, agradeço por lançar me aos desafios, as conversas e os inesquecíveis almoços), Joana, Frederico, Vinicius, Fernando, Pedro Ivo (Zé Ruela), Pedro Borges, Jane e Ana Glória;
 - ✓ aos “mineirinhos”: Larissa (Lalazinha, ‘sempre que necessito falar, tu me escutas. Sempre que preciso permanecer em silêncio, tu me entendes. Sempre que necessito de ti, você me encontra’, te admiro muito!), Luciana (LadyLu), Kátia (Katita), Alysson, Bruna e Gabriela;
 - ✓ à super companheira “SALVE O TRI-COLOR PAULISTA”: Daniela Romão (Bananinha), agradeço muito o que fez por mim, foi essencial nos últimos momentos deste jogo;
 - ✓ aos trogloditas do LMSCP ^{XYZ*&#?} e agregados: Jackson (DomJota), Fabiano (DomFabi), Fabrício e Sílvia, Príamo (Mínimus) e Márcio (Máximus), Antônio Martins (Tonhão e sua jaqueta), Amaro, Ana Karla, Alexandre e Montse, José Carlos (Azedo), Temison (TJ);
 - ✓ ao internacional: Papa Matar, sua filosofia e ‘tem que render’.
 - ✓ às duplas dinâmicas: Bentes e Helen (a culpa é do Bentes, Maurício Benício. Helen você é muito especial), Leonardo e Alessandra, Luzia e Tiago, Carol e Zezé, Tatiana e Áquila;
 - ✓ aos que mostraram que a distância nunca foi impedimento para manter viva a nossa amizade: Fernanda e Carlos Eduardo, Djovana, Michele, Gustavo Taitson, Gustavo Gebara, Vannessa Rezende, Guilherme Barcelos, Artur Felice, Tia Vânia e Fernando.
- À CAPES pela concessão da bolsa de estudos.

Resumo da Tese apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências (D. Sc.).

MODIFICAÇÃO SUPERFICIAL POR PLASMA DE RÁDIO-FREQUÊNCIA DE
MEMBRANAS DE POLIURETANO PARA PERVAPORAÇÃO DE MISTURAS
MTBE/METANOL

Cecília Vilani

Junho/2006

Orientadores: Alberto Cláudio Habert
Carlos Alberto Achete

Programa: Engenharia Química

A pervaporação tem sido proposta para o fracionamento de misturas orgânicas líquidas de componentes com pontos de ebulição próximos ou de misturas azeotrópicas. Este trabalho teve como objetivos sintetizar membranas densas de poliuretano a base de poliéter para pervaporação de misturas de metanol(MeOH)/MTBE (éter metil terc-butílico). O tratamento da superfície das membranas usando plasma de radio-frequência (RF) foi realizado visando aumentar a seletividade e a permeabilidade. A atmosfera de plasma foi gerada por Oxigênio (O₂) e Nitrogênio (N₂) e, a de vapor, por ácido acrílico (AA), em reator especialmente adaptado para este fim. As melhores condições de plasma de AA foram investigadas, variando a potência de 5 a 100 W e o tempo de exposição de 1 a 40 min. Foi realizado o estudo da modificação da superfície do Si com o vapor de AA por plasma de RF com o objetivo de interpretar os resultados obtidos com as membranas poliméricas. As superfícies foram caracterizadas por AFM, XPS e pelo ângulo de contato. A influência da espessura da membrana no transporte do metanol e do MTBE em pervaporação foi também avaliada. Membranas tratadas por plasma de AA a 100 W e 1 min promoveram um aumento de 10 vezes na seletividade de membranas não tratadas (seletividade de 30) quando a mistura de 20% m/m em metanol na carga produziu um permeado com 88% em MeOH. Testes de esgotamento do metanol numa carga a 22% mostraram a viabilidade de sua redução até 6%, demonstrando o potencial do processo e da tecnologia do plasma na síntese de membranas seletivas.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D. Sc.)

SURFACE MODIFICATION BY RADIO FREQUENCY PLASMA TREATMENT OF
POLYURETHANE MEMBRANES FOR THE PERVAPORATION OF
METHANOL / MTBE MIXTURES

Cecília Vilani

Junho /2006

Advisors: Alberto Cláudio Habert
Carlos Alberto Achete

Department: Chemical Engineering

Pervaporation has been proposed for the fractionation of organic liquid mixtures of components with close boiling points or for azeotropic mixtures. This work deal with the synthesis of dense membranes prepared from polyurethanes based on polyether aiming at the pervaporation of methanol(MeOH) / MTBE (methyl tert-butyl ether) mixtures. Surface treatment of those materials using radio-frequency plasma (RF) were undertaken to enhance selectivity and permeability. The plasma atmosphere was generated with oxygen (O₂), nitrogen (N₂) and with vapor of acrylic acid (AA) in a modified RF reactor. The best plasma experimental conditions were investigated, within the ranges of 5 to 100 W for power, and 1 to 40 min for exposure times.

A study of the treatment of AA plasma effect on a standard Si surface sample was undertaken to interpret results obtained with the polymer membranes. Surface characterization was performed with AFM, XPS and contact angles. The influence of membrane thickness on methanol and MTBE transport in pervaporation was also evaluated. Plasma treated membranes (AA at 100W and 1 min exposure) led to a 10 times selectivity enhancement of the original polyurethane (i.e. $\alpha = 30$) when a 20% w/w methanol feed produced a permeate with 88% MeOH. Recovery of methanol from a 22% feed allowed reductions up to 6% , indicating a promising separation process as well as the potential of plasma technology for selective membranes synthesis.

ICMCTF The International Conference On
Metallurgical Coatings And Thin Films 1-5 Maio 1-5, 2006,
San Diego, California, USA

“SURFACE MODIFICATION OF POLYURETHANE MEMBRANES USING RF-
PLASMA TREATMENT WITH POLYMERIZABLE AND NON-POLYMERIZABLE
GASES”

D. E. Weibel, C. Vilani, A. C. Habert and C.A. Achete

Publicado : Surface and Coatings Technology

XXIX ENCONTRO NACIONAL DE FÍSICA DA MATÉRIA CONDENSADA - 09 a
13 de Maio de 2006, São Lourenço, MG

“TRATAMENTO COM PLASMA DE O₂, N₂ E VAPOR DE ÁCIDO ACRÍLICO EM
MEMBRANAS DE POLIURETANO”

C. Vilani, D. E. Weibel, A. C. Habert and C.A. Achete

XVI - Congresso Brasileiro de Engenharia Química-COBEQ - 24-27 setembro de 2006
MEMBRANAS DE POLIURETANO MODIFICADAS POR PLASMA DE ÁCIDO
ACRÍLICO APLICADAS EM SEPARAÇÃO DE MISTURAS ORGÂNICAS POR
PERVAPORAÇÃO

C. Vilani; A. C. Habert; D. E. Weibel, C. A. Achete

ÍNDICE

CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO	1
1.1 Relevância da pervaporação para separação de misturas orgânicas	2
1.2 Membranas de poliuretano visando a pervaporação de misturas orgânicas	9
1.3 Alternativa para modificação superficial de materiais poliméricos	10
1.4 Objetivos	13
1.4.1 Objetivos gerais	13
1.4.2 Objetivos específicos	14
1.5 Organização da tese	14
CAPÍTULO 2: CONCEITOS BÁSICOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
2.1 Poliuretano	16
2.2 Pervaporação	25
2.2.1 Definição e fundamentos da pervaporação	25
2.2.2 Aplicações da pervaporação para separação de misturas líquidas	30
2.3 Plasma	32
2.3.1 Definição	32
2.3.2 Tipos de plasma	33
2.3.2.1 Plasmas térmicos	33
2.3.2.2 Plasmas frios	33
2.3.3 Fontes de energia	34
2.3.3.1 Descargas luminescentes de corrente contínua	34
2.3.3.2 Descargas de rádio-frequência de acoplamento capacitivo	35
2.3.4 Tecnologia do plasma aplicada em membranas poliméricas	41

2.3.4.1 Os principais fatores no processo de tratamento por plasma	42
2.3.4.2 Modificações superficiais por plasma	52
2.3.5 Membranas modificadas por plasma	52
2.3.5.1 Membranas modificadas por plasma para aplicação na pervaporação	52
2.3.5.2 Membranas de poliuretano modificadas por plasma	53
2.3.5.3 Membranas modificadas por plasma e tratadas com ácido acrílico	56
CAPÍTULO 3: METODOLOGIA EXPERIMENTAL	59
3.1 Materiais	60
3.1.1 Polímeros	60
3.1.2 Solventes	61
3.1.3 Solventes a serem utilizados nos testes de sorção total e de pervaporação	61
3.1.4 Gases precursores utilizados no tratamento por plasma	61
3.1.5 Silício e solventes	61
3.2 Determinação da massa molar	62
3.3 Metodologia para preparação de membranas	62
3.4 Teste de sorção total	63
3.5 Sistema de pervaporação	64
3.6 Sistema de tratamento por plasma de rádio-frequência	67
3.6.1 Sistema utilizado para o tratamento com gases precursores	67
3.6.2 Sistema modificado para deposição de vapor de ácido acrílico	70

3.7 Análises para caracterização das membranas antes e após o tratamento por plasma para verificação das possíveis modificações no substrato	71
3.7.1 Medida de ângulo de contato	71
3.7.2 Análise de XPS	72
3.7.3 Microscopia de força atômica (AFM)	73
CAPÍTULO 4: RESULTADOS E DISCUSSÃO	75
4.1 Seleção da membrana de PU a ser aplicada na modificação por plasma	78
4.1.1 Teste do grau de inchamento das membranas PU 11 e PU 5	78
4.1.2 Comparação da seletividade e do fluxo permeado entre as membranas PU 11 e PU 5	80
4.1.3 Determinação da massa molar	82
4.1.4 Escolha do solvente para formação da membrana PU 11	83
4.1.5 Influência da espessura da membrana nos resultados de pervaporação	84
4.1.6 Caracterização da membrana polimérica PU 11. Análise de XPS, ângulo de contato e microscopia de força atômica	86
4.1.6.1 Análise de XPS	86
4.1.6.2 Medida de ângulo de contato	89
4.1.6.3 Microscopia de força atômica (AFM)	89
4.1.7 Influência da variação da temperatura e da concentração no fluxo de permeado e na seletividade	92
4.2 Modificação superficial de Si por plasma de rádio-frequência por introdução direta de vapor de ácido acrílico no reator de plasma	94
4.3 Estudo da membrana PU 11 modificada por plasma de AA em diferentes condições de tempo de exposição e potência aplicada	104
4.3.1 Modificação da membrana PU 11 por plasma de AA aplicando potência de 5 W com diferentes tempos de exposição	104

4.3.2 Efeito da potência de excitação do plasma nas propriedades de transporte	108
4.3.3 Influência do tempo de exposição ao plasma de AA para potências elevadas	113
4.4. Estudo da resistência da membrana ao transporte de massa dos componentes na pervaporação	114
4.5 Teste de esgotamento da solução de alimentação, MeOH/MTBE, em sistema batelada	118
4.6 Comparação dos dados de seletividade e fluxo permeado para membrana PU 11/AA 100/1 e as membranas PU 11 modificadas por plasma de O ₂ e N ₂	120
4.7 Teste do tempo de armazenamento da membrana tratada PU 11/AA 100/1	123
4.8 Avaliação global do desempenho	124
CAPÍTULO 5: CONCLUSÕES E SUGESTÕES	126
5.1 Conclusões	127
5.2 Sugestões	130
CAPÍTULO 6: REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	131
ANEXOS	149

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

O Capítulo 1 apresenta a motivação e relevância do trabalho, enfatizando a técnica de pervaporação (PV) a ser aplicada na separação de misturas orgânico/orgânico, destacando-se a importância do material escolhido para desenvolver membranas utilizadas na pervaporação. Técnicas de plasma representam uma alternativa atrativa para a modificação do material polimérico conferindo às membranas melhor eficiência no processo de separação.

1.1 – Relevância da pervaporação para separação de misturas orgânicas

As indústrias química e petroquímica que atuam na separação, concentração ou purificação de líquidos geralmente realizam seus processos a partir de processos clássicos, como destilação, filtração, troca iônica, extração por solventes, adsorção, cristalização. Estes processos são grandes consumidores de energia, chegando a absorver de 40% a 70% do capital e custos operacionais em aplicações químicas de alto volume (NIST, 2001). Importantes substituições parciais ou totais destes métodos são necessárias para garantir maior viabilidade e eficiência nos processos da indústria química. Uma das técnicas promissoras para o racionamento de energia e que apresenta vantagens adicionais em relação aos processos clássicos de separação é a pervaporação.

A separação de líquidos por processos térmicos requer uma alta taxa de energia enquanto a pervaporação, que ocorre via transferência de massa através de uma membrana densa, mostra uma significativa economia de energia. A pervaporação é hoje considerada como uma operação unitária para separação de misturas líquidas, sendo um processo por membranas para separação de misturas de difícil fracionamento via processos governados pelo equilíbrio termodinâmico, como a destilação.

Um levantamento de custo realizado pela “*Top 50 Chemical Products*” (Chemical & Engineering News) relata um aumento de 20% na capacidade de produção em alguns processos de destilação, por exemplo, etilbenzeno/estireno, propano/propileno, e etano/etileno, quando acoplados ao processo de separação com membranas. O desenvolvimento de materiais para membranas de alta temperatura para destilação reativa ou separação de olefinas/parafina acarretaria em um aumento anual na produção de US\$ 20 bilhões, sem investimento adicional nas plantas de produção e a criação de US\$ 200 milhões no mercado destes materiais com membranas. É destacada também a redução de 20% a 40% no custo de energia para desidratação ou processos de

desidrogenação através do desenvolvimento de um sistema de membranas resistente à solvente e contaminantes, além de serem ecologicamente viáveis.

A pervaporação apresenta-se efetiva na separação de misturas azeotrópicas, para separação de compostos com ponto de ebulições próximos, no controle da poluição, para a recuperação de compostos diluídos em soluções binárias, para recuperação dos compostos sensíveis ao calor (por exemplo, os aromas), na separação de isômeros e para desidratação. Esta se caracteriza por fracionar misturas líquidas de compostos orgânicos onde a transferência de massa através da membrana determina a composição do permeado e desta forma a seletividade do processo. As etapas de sorção e difusão determinam as taxas de transporte através da membrana, bem como contribuem para a permeabilidade de um componente.

No processo de remoção de água de líquidos orgânicos destaca-se a desidratação do etanol, tendo sido o primeiro processo a ser instalado industrialmente. Em 1982 teria sido testada uma planta piloto pela firma alemã GFT (Gesellschaft für Trenntechnik) no Brasil, com objetivo de montar uma unidade de pervaporação que fosse competitiva economicamente com o processo de destilação para desidratação do etanol. Atualmente esta técnica é aplicada para desidratação de outros álcoois (isopropanol), de ésteres (acetato de etila), de éteres (éter etílico, THF), de aminas (TEA, piridina). Todos estes processos são realizados com a ajuda de membranas hidrofílicas, baseadas principalmente em poli(álcool vinílico).

Entre 1984 e 1996, 63 sistemas de pervaporação foram comercializados pela Sulzer (GFT), sendo 22 plantas instaladas para desidratação de etanol, 16 unidades para desidratação de isopropanol e 16 unidades multi-funcionais para o tratamento de diferentes tipos de solventes orgânicos altamente poluentes. Dentre estas plantas instaladas, a maior delas está em Bethenville/França desde 1988, com 2400 m² de membranas e produzindo de 5000 kg/h de etanol (BAKER, 2004).

A separação de benzeno/ciclohexano apresenta-se como um dos processos mais desafiadores na indústria química. Devido à diferença de aproximadamente 0,6 °C na volatilidade dos dois componentes, os processos convencionais de separação não apresentam praticidade na separação desta mistura, sendo a pervaporação uma das alternativas mais promissoras para solucionar esta questão. O benzeno é utilizado como matéria-prima para síntese de compostos como estireno (poliestireno e borrachas

sintéticas), fenol (resinas fenólicas), anilina, alquibenzenos (detergentes) e também na produção de ciclohexano.

Outro processo da indústria química envolvendo separação de orgânicos é a separação dos componentes da solução de metanol/éter metil terc-butílico (MTBE). Na síntese do MTBE, a partir de metanol e isobuteno, o metanol é alimentado em excesso para favorecer a conversão do isobuteno. Com isso, o efluente consiste principalmente de MTBE e o excesso de metanol. Há a formação de azeótropo do metanol com o MTBE na composição de 14,3% de metanol que dificulta a purificação posterior do produto (ANCILLOTTI e FATTORE, 1998). Neste caso, um estudo para separação desta mistura orgânica é feito a partir da seleção de membranas densas para serem utilizadas no processo de pervaporação (CAI et al., 2002).

A primeira planta industrial para remoção de metanol/MTBE foi realizada pela Air Products em 1991, sendo esta um marco inicial para o processo comercial envolvendo a separação de misturas orgânico/orgânico. Sulzer Chemtech apresenta dois tipos membranas seletivas aos componentes orgânicos utilizadas na extração de metanol da mistura metanol/MTBE e etanol da mistura etanol/ETBE, denominadas PERVAP 2256 1[®] e PERVAP 2256 2[®], respectivamente (SMITHA et al., 2004).

A Companhia Texaco/EUA realizou uma análise de processo, mostrando que a pervaporação pode ser usada para purificação da mistura azeotrópica formada por carbonato de dimetila e metanol, contendo 70% (p/p) de metanol. Porém, a eliminação do metanol somente por pervaporação não foi viável, sugerindo a acoplamento do processo de pervaporação e a destilação, conforme exemplificado na Figura 1.1 Este acoplamento possibilita a quebra simples da mistura azeotrópica e, então a injeção da mistura nos pratos da destilação.

A Tabela 1.1 mostra a comparação de custo do processo de destilação e o processo híbrido (destilação e pervaporação) para purificação de carbonato de dimetila (SMITHA et al., 2004).

Os processos híbridos são particularmente interessantes uma vez que somente nos EUA existem cerca de 40.000 colunas que consomem energia equivalente a 10⁶ barris de petróleo por dia (Citado em CUNHA, 2001).

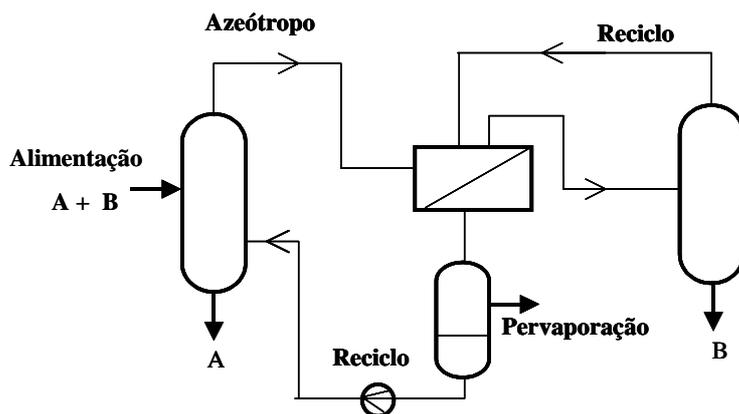


Figura 1.1: esquema simplificado do princípio de uma montagem que permite o fracionamento de uma composição azeotrópica pelo processo acoplado de pervaporação e destilação.

Tabela 1.1: comparação de custo (em US\$) da destilação com o processo híbrido (pervaporação/destilação) para purificação de carbonato de dimetila (SMITHA et al., 2004).

	Destilação	Processo híbrido Pervaporação/Destilação
Custo de capital aplicado	1500000	600000
Custo utilitário	171000	45000
Custo de substituição de módulo	-	21000

Analisando-se os resultados obtidos a partir de uma revisão sobre a separação de misturas de orgânico-orgânico por pervaporação (SMITHA et al., 2004), nota-se o crescimento da produção científica referente ao processo de pervaporação, conforme mostrado na Figura 1.2. Outro trabalho similar é o estado da arte sobre a pervaporação e a permeação de vapor (CLEMENT et al., 1999), que registra um levantamento da produção científica internacional sobre o tema com aproximadamente 110 publicações por ano.

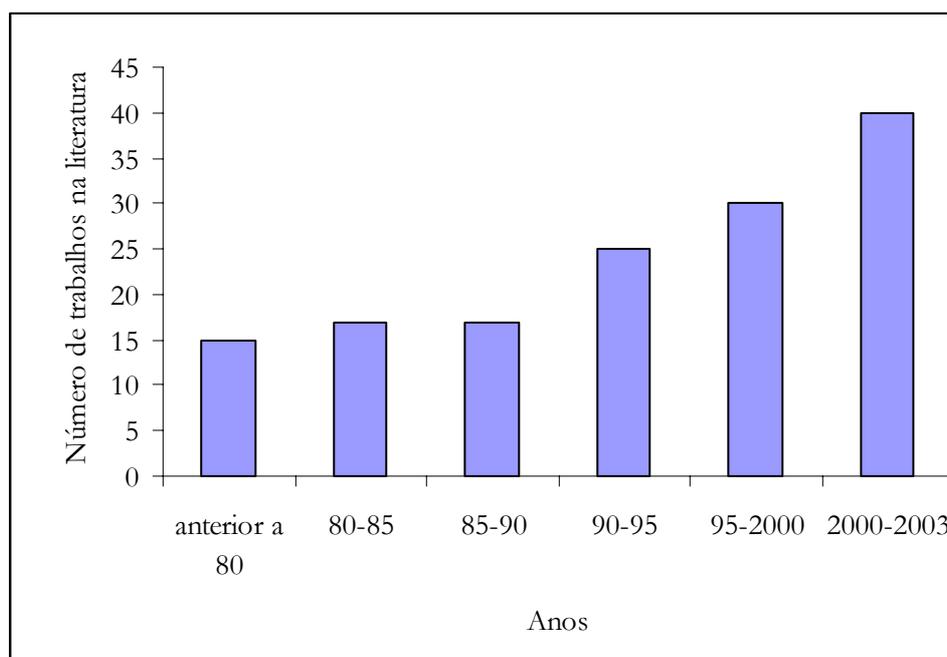


Figura 1.2: número de trabalhos na literatura sobre a pervaporação de misturas orgânico-orgânico de 1950 a 2003 (SMITHA et al., 2004).

A grande maioria dos estudos aplica-se a materiais e módulos de membranas, e aos diferentes sistemas de separação: para cada um destes dois domínios há um peso de aproximadamente 35% da produção global. Os estudos da transferência de material ou de etapas elementares (sorção e difusão) e do processo físico-químico dos fenômenos de transporte completam cada um 10%. O restante da produção científica cobre diversos assuntos, como os aspectos tecnológicos e econômicos.

Na pesquisa sobre os materiais para síntese de membrana destaca-se o desenvolvimento dos materiais poliméricos (90%) e a membrana ideal é constituída por um material capaz de favorecer o transporte preferencial de uma das espécies da mistura a ser separada. Este estudo indica os principais objetivos de separação: desidratação de compostos orgânicos, separação de compostos orgânicos e extração de orgânicos das soluções aquosas, ilustrado na Figura 1.3. Os processos de separação citados acima utilizam basicamente três tipos de membranas: as membranas poliméricas, as membranas inorgânicas e as membranas híbridas, conforme mostrado na Figura 1.4.

A separação de misturas orgânicas usando pervaporação tem, portanto, potencial, gerando impacto comercial. A maior barreira para comercialização da pervaporação para separação de misturas orgânica-orgânica é a falta de uma membrana altamente seletiva, ao contrário dos casos estudados na separação de misturas orgânica

aquosa. Assim, os estudos das membranas com seletividade aos compostos orgânicos estão recebendo mais atenção que as membranas hidrofílicas (BEAUMELLE et al., 1993). Ao contrário das membranas hidrofílicas, as membranas organofílicas permitem a eliminação dos compostos orgânicos dos efluentes aquosos.

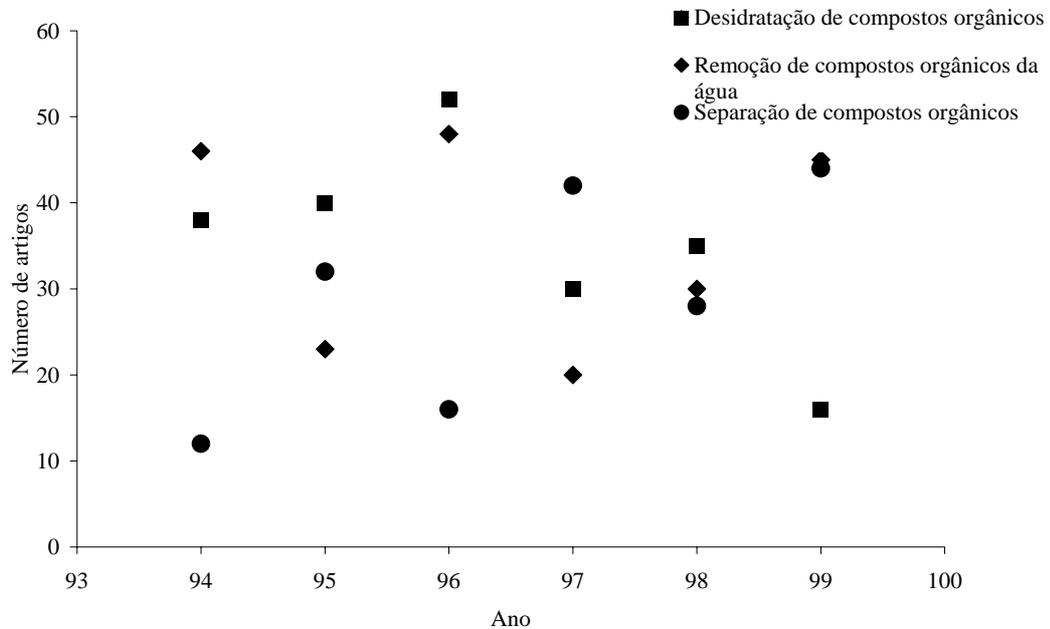


Figura 1.3: tipos de separação estudados de 1994 à 1999 (CLEMENT et al., 1999).

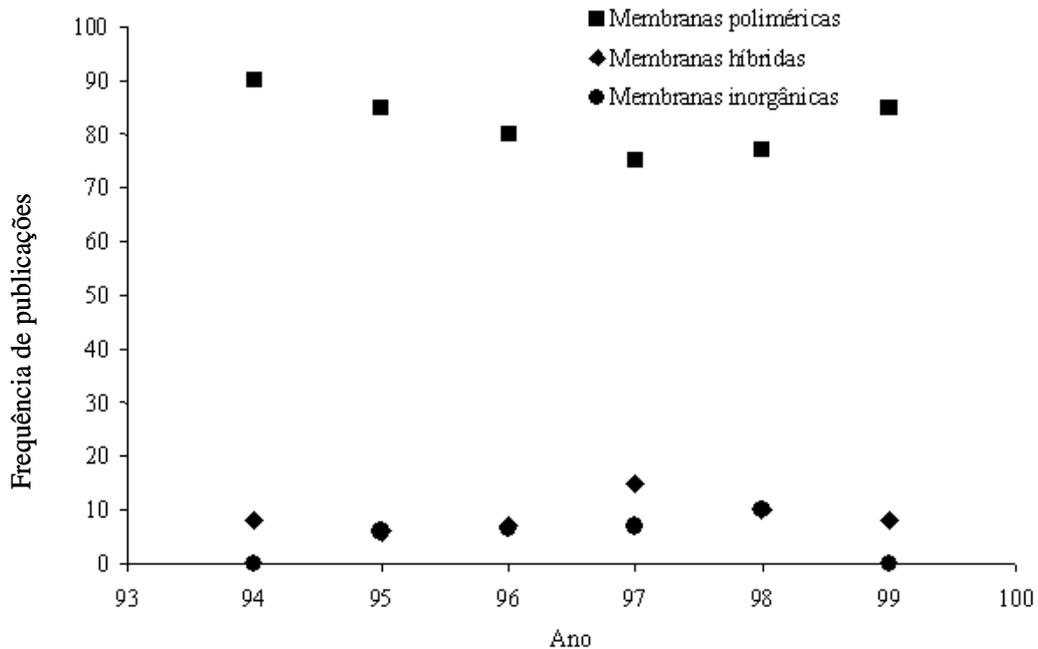


Figura 1.4: natureza dos materiais para síntese de membranas, objetos de estudos publicados dos anos de 1994 a 1999 (CLEMENT et al., 1999).

No caso da pervaporação apresenta como vantagem a utilização de materiais poliméricos que tenham maior afinidade por uma das duas substâncias a ser fracionada, apresentando maior seletividade da membrana devido a maior sorção do material, o que facilita o fracionamento da mistura. Assim, o estudo do material da membrana polimérica a ser utilizada no processo de pervaporação apresenta-se como o maior desafio para a viabilização de aplicação de pervaporação.

As citações relativas às membranas em geral são segmentadas em relação aos meios de aplicação e aos materiais e existem nos EUA cerca de 50 companhias envolvidas no mercado mundial de materiais de membranas e módulos. A Tabela 1.2 ilustra as expectativas percentuais de crescimento anual nas ofertas de membranas e módulos nos EUA, sendo que a pervaporação apresenta um dos maiores crescimentos anuais neste setor.

Tabela 1.2: ofertas de Membranas e Módulos - EUA (US\$ 4 milhões) (NIST, 2001):

Aplicações	1990	1995	2000	2005	Crescimento anual %
Separação de gases	51	85	125	185	8
Pervaporação	1	28	61	135	17
Eletroquímica	22	31	57	105	13
Alimentos/Bebidas	64	92	134	197	8
Semicondutores	87	120	181	271	8
Água-doméstico/Farmacêutico	62	102	160	256	9
Biotecnologia/Biomédicas	123	195	370	675	13
Total	588	927	1462	2344	9,7

JONQUIÈRES et al. (2002) fizeram o estudo da arte da pervaporação e permeação de vapor industrial, obtendo-se um levantamento de patentes nos países ocidentais que utilizam o processo de pervaporação entre os anos de 1980-1999. Foram apresentadas 37 patentes notificadas pela EUROPEAN PATENTS, sendo que 13 delas pertencentes à companhia GFT e Associados (Alemanha) e 10 à GKSS (Alemanha). Dentre as 263 patentes exibidas pela US PATENTS, 69 pertencem à EXXON RESEARCH and ENGINEERING, 29 à TEXACO, 15 à MEMBRANE TECHNOLOGY and RESEARCH, 14 À GFT e Associados e 7 à GKSS.

1.2 – Membranas de poliuretano visando a pervaporação de misturas orgânicas

Para separação de misturas orgânicas por pervaporação, deve-se considerar primeiramente a corrente de alimentação a ser tratada. Para isso, três aspectos relevantes ao processo, como a seleção do material, a síntese de membrana e a configuração do sistema, devem ser integradas. Desde a década de 60, uma grande quantidade de materiais tem sido usada para a manufatura de membranas destacando-se os materiais poliméricos. As principais considerações a serem feitas para seleção dos materiais poliméricos são as estruturas das membranas, as modificações que podem ser realizadas nestas estruturas e os efeitos das condições do processo utilizando a membrana mais apropriada para a separação da mistura orgânica. A seleção dos materiais poliméricos para separação é baseada principalmente em características como resistência química, capacidade de sorção e boa resistência mecânica além da preferencial com um dos componentes da mistura a ser separado.

Os principais materiais poliméricos empregados na pervaporação são: acetato de celulose, poli(álcool vinílico), poli(dimetilsiloxano), poli(tetrafluoroetileno) e nylon-4. Além destes, os poliuretanos mostram-se como materiais promissores para serem utilizados neste processo, pois, além de quimicamente versáteis, apresentam a boa resistência mecânica e química em relação à solução a ser separada, além de boa permeabilidade.

Os poliuretanos são produzidos normalmente pela reação de poliadição de isocianatos (no mínimo bifuncional) e um polioliol ou outros reagentes contendo dois ou mais grupos de hidrogênio reativos. Os compostos contendo hidroxilas podem variar quanto à massa molecular, natureza química e funcionalidade.

Os isocianatos podem ser aromáticos, alifáticos, ciclo-alifáticos ou policíclicos. Esta flexibilidade de escolha de reagentes permite obter uma enorme variedade de compostos com diferentes propriedades físicas e químicas, conferindo aos poliuretanos uma posição importante no mercado mundial de polímeros sintéticos de alto desempenho. Os poliuretanos são extremamente versáteis e podem ser agregados em alguns tipos básicos: espumas rígidas, espumas flexíveis e elastômeros, sendo a última categoria de relevância para formação de filmes. Os poliuretanos apresentam propriedades adequadas para a confecção de membranas densas com características hidrofóbicas e são polímeros que permitem variações amplas nas estruturas e

propriedades, podendo ser muito úteis nos processos de separação com membranas. Porém, ainda não são considerados como os principais polímeros para síntese de membranas.

As propriedades de transporte em membranas poliméricas são dependentes da natureza e das proporções dos constituintes dos reagentes. As alterações nestes parâmetros implicam na mudança físico-química dos materiais e têm sido relatadas por muitos autores na literatura (FLORIAN et al., 2004, PINHO e QUEIROZ, 2003, WOLINSKA-GRABCZYK, 2002, HSIEH et al., 1991). É constatado que a alteração de diferentes polióis e extensores de cadeia, nas etapas de polimerização, resultam em diferentes valores de permeabilidade e seletividade dos poliuretanos (WOLINSKA-GRABCZYK, 2002) na pervaporação. A membrana composta de poliuretano e peneira molecular a base de zeólita também foi testada para separação de misturas de orto e para xilenos, verificando-se neste estudo maiores fator de separação e fluxo permeado de orto-xileno (LUE et al., 2006).

A etapa de sorção do material a ser utilizado na pervaporação é determinante na seletividade do processo e está relacionada à afinidade do material polimérico com o componente a ser separado.

Mesmo apresentando excelentes propriedades físico-químicas, alguns polímeros necessitam de modificação da superfície para transformar estes materiais em produtos finais mais eficientes. É essencial que as propriedades superficiais como a composição química, hidrofobicidade, rugosidade e densidade de reticulação sejam adquiridas para o sucesso dessa aplicação.

1.3 – Alternativa para modificação superficial de materiais poliméricos

A tecnologia de plasma tem sido explorada com sucesso como uma alternativa de modificação superficial, principalmente de materiais poliméricos como o poli(tereftalato de etileno) (PET), o acetato de celulose, o polipropileno, os poliuretanos para aplicações biomédicas, polissulfonas (GANCARZ et al., 1999; VIDAURRE, 2001) e materiais de importância industrial. A intenção da modificação superficial da membrana é maximizar as interações desejadas, ou seja, aumentar a sorção preferencial da membrana e, portanto o desempenho da mesma quanto a sua seletividade.

No processo de modificação por plasma, espécies reativas formadas a partir de gases ou vapores à baixa pressão interagem com a superfície do material exposto ao plasma, alterando suas propriedades. Isto permite que as propriedades “*bulk*” do sólido sejam preservadas. Nesta técnica, as modificações produzidas dependem de parâmetros, como composição química, potência e pressão do plasma assim como do tempo de tratamento.

Diferentes tipos de plasmas, como plasma de rádio-frequência, microondas, de efeito corona, à pressão atmosférica, são usados na indústria microeletrônica, nas alterações superficiais de materiais biocompatíveis, como em catéteres e na liberação de medicamentos por dispositivos intracorpóreos, na indústria de borrachas e de embalagens.

O plasma aplicado a filmes poliméricos resulta na alteração das propriedades superficiais, químicas e físicas, devido aos diferentes processos ocorridos durante o tratamento como a oxidação, a degradação, a formação de ligações cruzadas e as mudanças na estruturas ou a deposição de uma fina camada superficial. Dentre as principais vantagens desta técnica pode-se destacar a ocorrência de reações isoladas, em que não há reações secundárias e, conseqüentemente formação de produtos não desejados. Além disso, as reações podem ocorrer em tempos menores, às vezes em poucos segundos, com a possibilidade de se obter os efeitos desejados como, por exemplo, a formação de um filme depositado com uma espessura de ordem nanométrica (VIDAURRE, 2001). Outra alteração que pode vir a ocorrer é a hidrofilização da superfície controlada pelo tipo de gás precursor utilizado no tratamento por plasma, como no ataque de oxigênio com o aumento da funcionalidade da superfície através da formação de grupos polares (CHOI et al., 2003).

É destacada a utilização do plasma para:

- a) ativar as superfícies poliméricas com diferentes gases precursores como Ar, H₂, O₂, NH₃, N₂, ar, CO₂, seguido ou não do enxerto (grafting) de compostos de interesse como solução de metacrilato (ROUESSAC et al., 2004, CHOI et al., 2003, WAVHAL et al., 2002, WANG et al., 2002, GANCARZ et al., 1999, LEE et al., 1998, ULBRICHT et al., 1996, QUI et al., 1996, YAMAGUCHI et al., 1994, HIROTSU et al., 1989);
- b) modificar a estrutura superficial ou depositar uma fina camada em membranas microporosas para aplicações nos processos de separação de misturas líquidas por pervaporação (STEEN et al., 2002, KUSUMOCAHYO et al., 2002, VIDAURRE 2001,

LEE et al., 2000, WANG et al., 1999), permeação de gás (ROUALDÈS et al., 2004, MATSUYAMA et al., 1995). A modificação superficial também é feita com o intuito de aumentar as ligações cruzadas da superfície do polímero e, assim, torná-lo insolúvel na mistura de alimentação ou diminuir o grau de inchamento das membranas.

A formação de um filme sem defeitos ou livre de poros e com espessura nanométrica pode acontecer quando preparado por plasma a partir de gases polimerizáveis ou compostos orgânicos voláteis. O processo é atrativo, principalmente por permitir o controle da espessura do filme a ser depositado, mesmo que o substrato tenha uma morfologia superficial complexa ou não definida. Além disso, a polimerização ocorre sem o uso de solventes.

Processos de plasma são geralmente utilizados para o tratamento de polímeros são modificados visando a adequação do material para uma aplicação prática específica. Os trabalhos recentes em laboratórios têm mostrado que através do controle cuidadoso dos parâmetros de deposição permite a fabricação das películas que detêm a funcionalidade química do monômero precursor (BECK et al., 1996).

Filmes de poliuretano tratados a plasma são intensamente utilizados para aplicações biomédicas. Os poliuretanos apresentam resistência mecânica, biocompatibilidade e bioestabilidade e, após certas condições de tratamento a plasma, apresentam maior sorção superficial de substâncias, como, por exemplo, da heparina que é um agente anti-coagulante: aderida ao poliuretano, permite que o material seja utilizado como prótese intracorpórea (WILSON et al., 2003, BAE et al., 1999, KANG et al., 1996). Outros estudos foram encontrados nesta mesma linha de pesquisa, visando a obtenção de uma melhor adesão celular na superfície do poliuretano tratado com plasma e enxertado com L-lactídeo (HSU et al., 2000) e poliuretano enxertado com metacrilato de etileno glicol por técnica de plasma (FUJIMOTO et al., 1993) com a finalidade de adsorver de proteínas e aderir de plaquetas na superfície do material modificado. Porém, o tratamento por plasma de filmes de poliuretanos para aplicações em separação de misturas orgânico/orgânico foi pouco explorado na literatura pertinente.

Os estudos referentes à pervaporação objetivam desenvolver membranas capazes de apresentar maiores valores de seletividade e fluxo de permeado para uma mistura problema. Porém, estes parâmetros apresentam-se em geral antagônicos. Uma das alternativas propostas é a modificação da membrana polimérica pelo tratamento a

plasma, para se obter uma maior sorção preferencial deste material e, conseqüentemente, maior valor de seletividade da membrana tratada.

1.4 – Objetivos

1.4.1 – Objetivo geral

O Laboratório de Processos com Membranas (PAM), vinculado ao Programa de Engenharia Química da COPPE/UFRJ, deu início aos trabalhos envolvendo a pervaporação no final da década de 60, destacando-se os trabalhos de HABERT (1971) e PIERZINSKY (1973). Recentemente trabalhos como MARTINS (2006), RIBEIRO (2005), CUNHA (1997, 2001), ADÃO (1999), PERREIRA (1998), REGUERRA (1997), RUFINO (1996), CHAMBERLAIN (1995) exploraram vários aspectos do processo de pervaporação.

O trabalho de VIDAURRE (2001), desenvolvido juntamente com o Laboratório de Superfícies e Filmes Finos do Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais (PEMM), avançou na linha de pesquisa relacionada à otimização de membranas de polissulfona, com tratamento a plasma, para a separação de misturas orgânicas pelo processo de pervaporação na separação de misturas orgânicas.

Ampliando esta linha de pesquisa, a presente tese tem como objetivo geral sintetizar membranas a partir de poliuretanos comerciais com diferentes bases estruturais (poliéter e poliéster) para serem aplicados na pervaporação para separação de misturas orgânico/orgânico (metanol/MTBE). E, por se tratar de filmes densos com características hidrofóbicas, este trabalho tem como proposta alterar as superfícies destes materiais pela tecnologia de plasma de rádio-frequência com a finalidade de melhorar a sorção seletiva destas membranas em relação ao metanol e, conseqüentemente, aumentar a eficiência no processo de pervaporação. As modificações superficiais são propostas a partir de plasmas de gases reativos como O₂ e N₂ e por vapor orgânico de ácido acrílico.

1.4.2 – Objetivos específicos

Como objetivos específicos deste trabalho, buscou-se:

- a) desenvolver, caracterizar e testar membranas de poliuretano (a base de poliéter e poliéster) visando separar metanol/MTBE por pervaporação;
- b) desenvolver, caracterizar e testar modificações de superfícies de membranas de poliuretano usando a técnica de plasma de rádio-frequência com O₂ e N₂ como gases precursores;
- c) desenvolver, caracterizar e testar modificações de superfícies de membranas de poliuretano usando a técnica de plasma de rádio-frequência com vapor de ácido acrílico como precursor, comparando o desempenho de membranas modificadas no fracionamento da mistura metanol/MTBE por pervaporação;
- d) obter melhor entendimento dos mecanismos envolvidos em ambos os casos precedentes, correlacionando as principais variáveis operacionais com a estrutura e as propriedades das membranas modificadas, bem como as modificações sobre um substrato padrão - silício (Si)

1.5 – Organização da tese

O texto que se segue foi organizado no sentido de apresentar primeiro os conceitos fundamentais e a revisão bibliográfica dos tópicos envolvidos neste estudo (capítulo 2). Foi feita a descrição do material selecionado (poliuretano), o processo de pervaporação e a técnica de modificação superficial (tecnologia de plasma) para orientar as direções e interpretações realizadas no decorrer das investigações. O capítulo 3 explicitou a metodologia de síntese, caracterização e testes realizados. Os resultados foram apresentados e discutidos no capítulo 4, seguido das conclusões e recomendações (capítulo 5), das referências bibliográficas (capítulo 6) e anexos.

CAPÍTULO 2

**CONCEITOS BÁSICOS
E
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

2.1 –POLIURETANO

A seguinte seção é composta de uma explanação geral sobre os poliuretanos, destacando os principais constituintes em suas formulações e as diversas possibilidades de polímeros formados. O texto, de maneira geral, exemplifica a funcionalidade deste material e a sua importância nas diferentes aplicações.

A categoria de materiais denominada de *poliuretanos* abrange uma multiplicidade de polímeros preparados pela reação de polimerização por poliadição de diisocianatos e polióis. A descoberta original do poliuretano foi feita por Otto Bayer, membro do grupo de projetos de novos materiais – I. G. Farbenindustrie em Leverkusen, Alemanha, em 1937 (HEPBURN, 1992).

A reação de poliadição é realizada a partir de compostos contendo grupos hidroxilados (polióis) ou amino reagindo com di ou poliisocianatos (isocianatos - NCO) e, assim, blocos de segmentos intermediários, denominados *pré-polímeros* podem ser formados. Em seguida, estes oligômeros reagem com dióis ou trióis de baixa massa molar para extensão da cadeia polimérica, possibilitando a produção de uma ampla variedade de polímeros de alta massa molar, com composições completamente diferentes e com propriedades correspondentemente distintas, tais como rígido ou flexível, densos ou porosos, termoplásticos ou reticulados. A estrutura elementar característica da maioria dos poliuretanos é o grupo *uretano* representado na Figura 2.1:

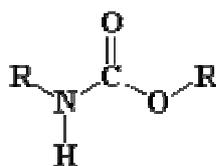


Figura 2.1: estrutura química do uretano.

Isocianatos com dois ou mais grupos *NCO* na molécula são necessários para manufatura do poliuretano. A elevada reatividade do grupo isocianato deve-se às estruturas de ressonância apresentadas que conferem um caráter positivo ao carbono e transfere a carga negativa ao radical a que se liga. Estruturas aromáticas bem como alifáticas e ciclo-alifáticas de di ou poliisocianatos são apropriadas para formação de pré-polímeros. Os diisocianatos aromáticos têm sido os mais aplicados, pois os grupos *NCO* ligados ao anel benzênico são mais reativos quando comparados com os alifáticos

devido à estabilização da carga negativa no anel benzênico, podendo haver diferença na mesma classe de isocianatos (OERTEL, 1993). Os diisocianatos são intermediários responsáveis pelo tamanho da cadeia e pela formação de ligações uretanos ou para promoção de ligações cruzadas por reações adicionais.

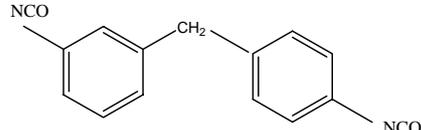
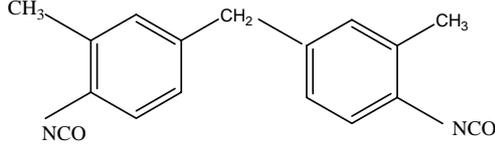
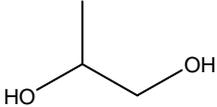
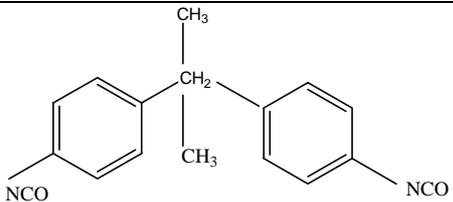
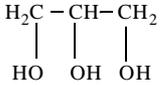
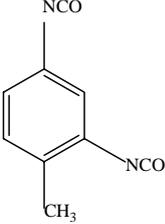
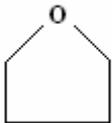
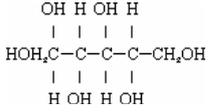
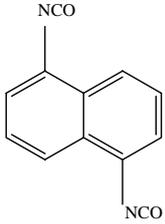
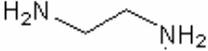
O outro composto essencial para produção de poliuretanos é o polioli. Os polióis com massas molares maiores (acima de 8000 Dalton) são as principais bases químicas para as reações iniciais com isocianatos. Suas estruturas contribuem essencialmente para as propriedades dos produtos finais dos poliuretanos. As principais classes de polióis são poliéteres e poliésteres, polibutadieno líquido hidroxilado, poliésteres-amidas, poliacrilatos, polissiloxanos, e óleo de mamona com diferentes massas molares.

Cerca de 90% dos polióis utilizados na indústria de poliuretanos são poliéteres hidroxilados. Destes, a grande maioria é proveniente de derivados do propileno glicol e de copolímeros de propileno/etileno glicóis. Outras classes de poliéteres são poli(glicol tetrametilênico) e poliéteres modificados, como poliuréias (PHD) e aqueles que utilizam copolímeros vinílicos e copolímeros vinílicos graftizados (VILAR, 1999). Os poli(glicóis propilênicos) são obtidos principalmente através da polimerização aniônica do óxido de propileno e também, em alguns casos, pela copolimerização em bloco dos óxidos de propileno e etileno. O poli(glicol tetrametilênico) é um poliéter fabricado pela polimerização catiônica do tetrahidrofurano. São utilizados na fabricação de elastômeros de poliuretano de alto desempenho.

Os polióis poliésteres são fabricados pela reação de policondensação de um diácido com excesso de um diol. Os diácidos mais utilizados são o ácido adípico, em aplicações nas quais se queira flexibilidade. Por outro lado, os ácidos ftálicos introduzem rigidez na cadeia polimérica. Os dióis mais utilizados são etileno glicol, propileno glicol, 1,4 – butanodiol e 1,6-hexanodiol. Aumentando o tamanho da cadeia do diol, aumenta-se a estabilidade hidrolítica e a flexibilidade e reduz-se a polaridade e a temperatura de transição vítrea do poliuretano final (VILAR, 1999). Existem os polióis com estrutura hidrocarbônica, como o polibutadieno líquido hidroxilado e a característica do poliuretano à base deste polioli é a alta resistência à hidrólise, ácidos e bases.

Na Tabela 2.1 identificam-se os isocianatos e os precursores de polióis mais utilizados na formação de poliuretanos.

Tabela 2.1: Diisocianatos e polióis utilizados na síntese de poliuretanos:

Diisocianatos		Precursos de Polióis	
Sigla/Nomeclatura	Fórmula	Nomeclatura	Fórmula
MDI Diisocianato de 4,4- difenilmetano		Etileno glicol	HOCH ₂ CH ₂ OH
DMDI Diisocianato de 3,3- dimetil - 4,4- difenilmetano		1,2-propanodiol	
DPDI Diisocianato de 4,4- - difenil- isopropilideno		Glicerina	
TDI Diisocianato de tolileno		tetrahidrofurano	
p-PDI Diisocianato de p- fenileno		Sorbitol	
NDI Diisocianato de 1,5- naftileno		Etileno diamina	
HMDI Diisocianato de hexametileno	OCN — [CH ₂] ₆ — NCO	Poli(glicol tetrametilênico)	OH-[-(CH ₂) ₄ -O-] _n -H

Extensores de cadeia como dióis e diaminas, aditivos e plastificantes são utilizados adicionalmente na preparação dos poliuretanos, alterando as estruturas e

propriedades físicas e mecânicas dos polímeros formados. Os extensores estão diretamente relacionados com a composição química dos reagentes, bem com as massas molares e os procedimentos de síntese seguidos, ampliando ainda mais a quantidade de produtos finais. Os extensores de cadeia mais utilizados na síntese de poliuretano são o propileno glicol, 1,4-butanodiol, glicerol, trimetilol propano e metileno dicloro anilina. A formação do poliuretano, referente ao método de pré-polímero, é concluída em dois passos distintos, como esquematizado na Figura 2.2. Inicialmente, o diisocianato e o poliálcool reagem para formar o pré-polímero de massa molar intermediária (15000 a 20000 Dalton) e é depois convertido em polímero de alto peso molecular pela reação com diol ou diamina como extensor de cadeia.

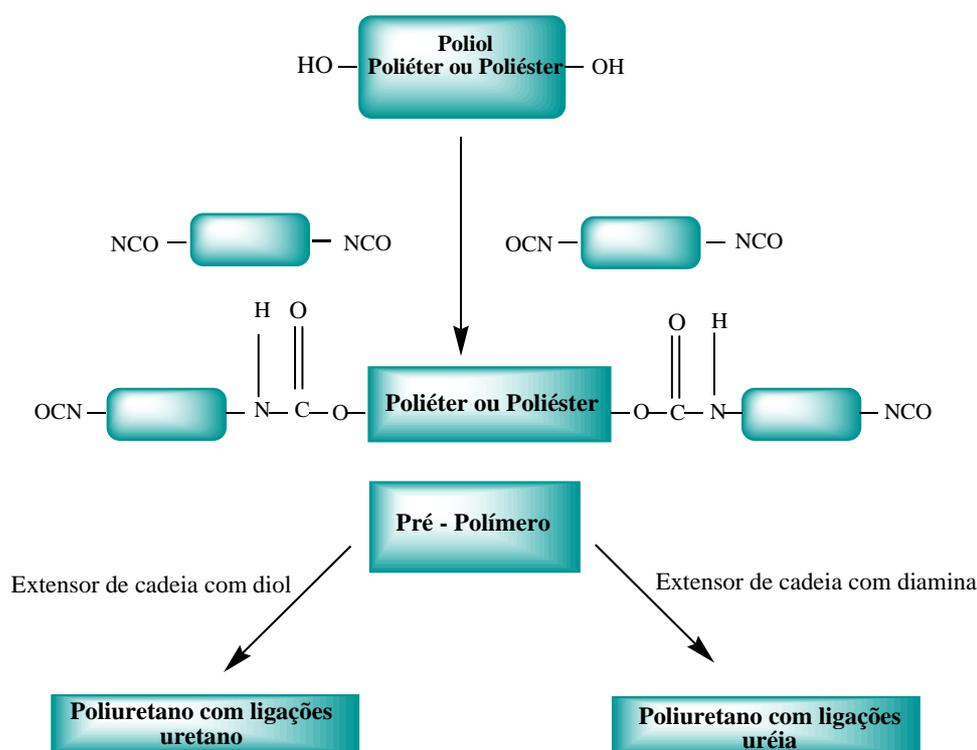


Figura 2.2: esquematização do processo de síntese do poliuretano.

Comparado com outros grupos funcionais como éteres, ésteres e grupos uréias, o grupo *uretano* apresenta-se como uma pequena quantidade da composição total do produto, por exemplo, para espumas flexíveis representa apenas 4,6% da estrutura química. Na prática, polímeros contendo ou não baixa quantidade de grupo *uretano* são também classificados como poliuretanos. Os produtos são derivados de isocianatos difuncionais ou polifuncionais reagidos com extensores de cadeia, os quais resultam na produção de poli(éter uréias), poliisocianuratos, poliuréias, policarbodiimidas. A

Figura 2.3 exemplifica duas distintas reações de poliadição formando os grupos funcionais uretano (1) e uréia (2):

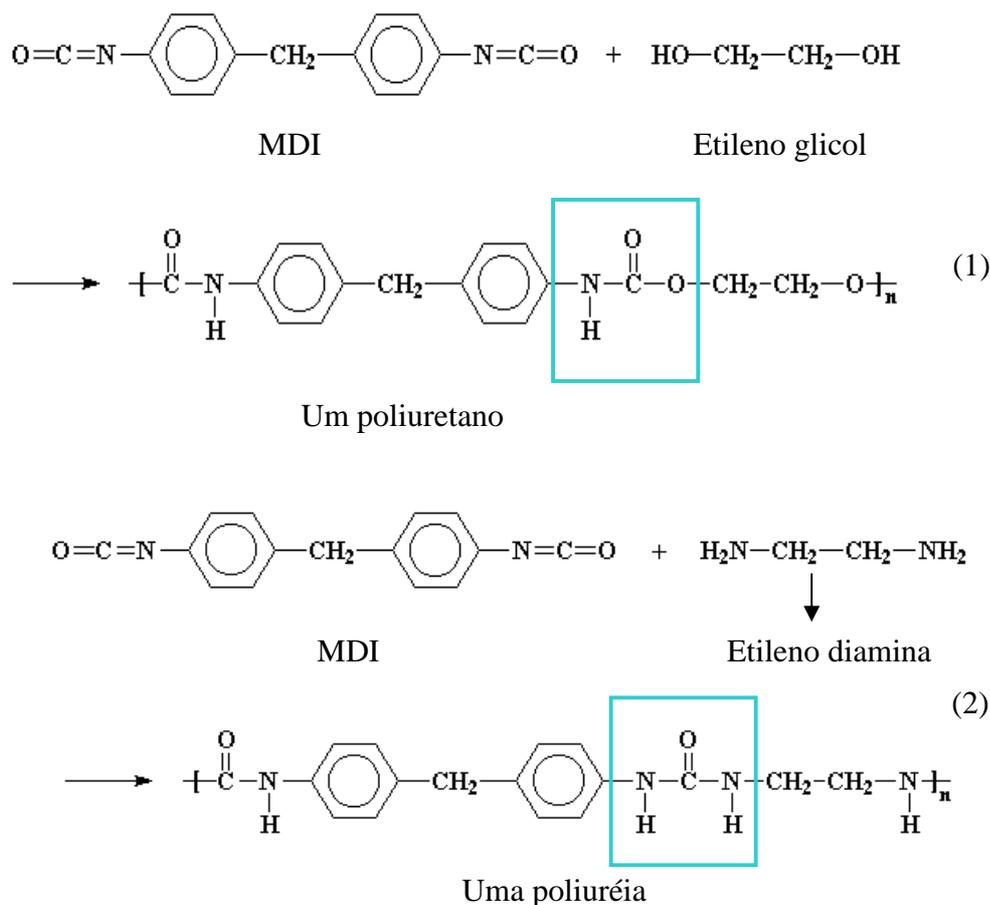


Figura 2.3: reações de poliadição para formação dos grupos funcionais uretano (1) e uréia (2)

A manufatura dos poliuretanos pode ser realizada por vários métodos que são diferenciados de acordo com o meio de preparação (livres de solvente, em solução, em água), de acordo com a seqüência de adição dos reagentes (processo em um passo, processo de pré-polímeros) e, finalmente, pelo tipo de cura (sistemas de um componente, sistemas de dois componentes). Os catalisadores nos processos de produção são freqüentemente adicionados para acelerar as reações de poliadição (OERTEL, 1993).

O poliuretano segmentado pode ser definido como um copolímero, em bloco mostrado na Figura 2.4, que consiste de segmentos rígidos e unidades maleáveis. Os segmentos rígidos, altamente polares, são formados da reação de diisocianatos com diol de baixa massa molar ou diamina, no passo de extensão de cadeia na síntese de poliuretanos. Já os segmentos flexíveis são formados pelo componente macrodiol, os polióis não-polares.

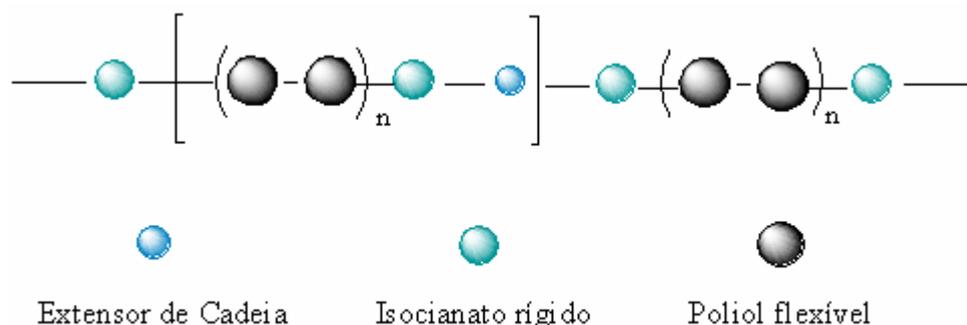


Figura 2.4: representação esquemática do poliuretano segmentado.

A mobilidade das cadeias macromoleculares depende fortemente da natureza química e do tamanho dos segmentos flexíveis. Para obtenção de boas propriedades elastoméricas, tal como resistência ao impacto, os segmentos flexíveis devem ser amorfos com temperaturas de transição vítrea (T_g) abaixo das temperaturas usuais de operação. A estabilidade térmica nos poliuretanos segmentados é determinada pela faixa de fusão dos domínios dos segmentos rígidos. Suas propriedades mecânicas podem ser amplamente modificadas pela variação dos três monômeros básicos da produção do poliuretano: diisocianato, poliol e extensor de cadeia. O sistema macromolecular nestes polímeros pode ser projetado para incorporar as ligações ou os segmentos de cadeias que fornecem a flexibilidade molecular requerida ou a rigidez e a ordem de cadeia, as ramificações ou as reticulações necessárias para fornecer as propriedades desejadas no produto final. Os produtos lineares e mais flexíveis são resultados de reagentes bifuncionais, enquanto maiores funcionalidades levam a formação de cadeias ramificadas ou materiais com ligações cruzadas (HEPBURN, 1992).

HSIEH et al. (1991) sintetizaram membranas de PU tendo como polióis poliéster, o poli(adipato de butileno) glicol e o poli(caprolactona) glicol, e como poliéter o poli(óxido de tetrametileno) glicol. Os autores observaram que a introdução de diferentes polióis nas membranas de poliuretano pode mudar as propriedades físicas, tais como cristalinidade e T_g e afetam consideravelmente as permeabilidades de vapor e gás nas membranas. Os maiores coeficientes de separação de O_2 e N_2 foram obtidos com o emprego de membranas a base de poliéter.

No trabalho desenvolvido por PINHO e QUEIROZ (2003) concluiu-se que a variação na proporção de segmentos rígidos de polibutadieno e poliuréia ou poliuretano, contendo dois segmentos flexíveis, influencia o grau de reticulação, a densidade e a temperatura de transição vítrea, e conseqüentemente a permeabilidade a gases nas

membranas. Maiores valores de permeabilidade foram obtidos para membranas com maiores proporções de segmentos rígidos. Contudo, a segregação dos domínios maleáveis e rígidos pode ocorrer devido à incompatibilidade entre ambos os segmentos. A extensão de separação das micro-fases, associada a fatores como a polaridade, o comprimento e a simetria, a tendência para interações entre os segmentos rígido e flexível ou a composição global da amostra e cristalinidade, afetam fortemente a estrutura dos domínios das fases dos poliuretanos (WOLINSKA-GRABCZYK, 2002).

JONQUIÈRES et al. (2002) fizeram um abrangente estudo da permeabilidade de vapores e líquidos nos copolímeros e os mais investigados foram os poliuretanos e os poli(uréia-uretanos). Os autores relataram que os estudos da influência da natureza química dos segmentos rígidos e flexíveis datam desde 1969. Estes estudaram as permeabilidades de vapor de água em poliuretanos com segmentos flexíveis variados e concluíram que há uma forte influência da natureza destes segmentos. Concluiu-se neste trabalho que os grupos ésteres apresentam interações mais fortes com a água que os grupos éteres.

WOLINSKA-GRABCZYK (2004) estudou a permeabilidade da água e do ciclohexano, em pervaporação, utilizando membranas de poliuretanos sintetizadas com poli(óxido de tetrametileno) diol de diferentes massas molares e diferentes extensores de cadeia. Neste trabalho foi concluído que, embora os valores de coeficientes de difusão, D , e permeabilidades globais, Q , sejam menores com o aumento do comprimento do segmento rígido, eles dependem fortemente do tipo de líquido permeante.

O termo *poliuretano* é comumente usado para qualquer produto final disponível como artigo moldado, filme, fibra, em solução ou dispersão. Poliuretanos são utilizados na indústria farmacêutica, na biotecnologia na interação com tecidos vivos e fluidos sanguíneos, na produção de lentes de contato. A gama de produtos finais de poliuretanos elastoméricos é representada na Figura 2.5 que correlaciona as propriedades dos poliuretanos com as características das estruturas moleculares desses materiais.

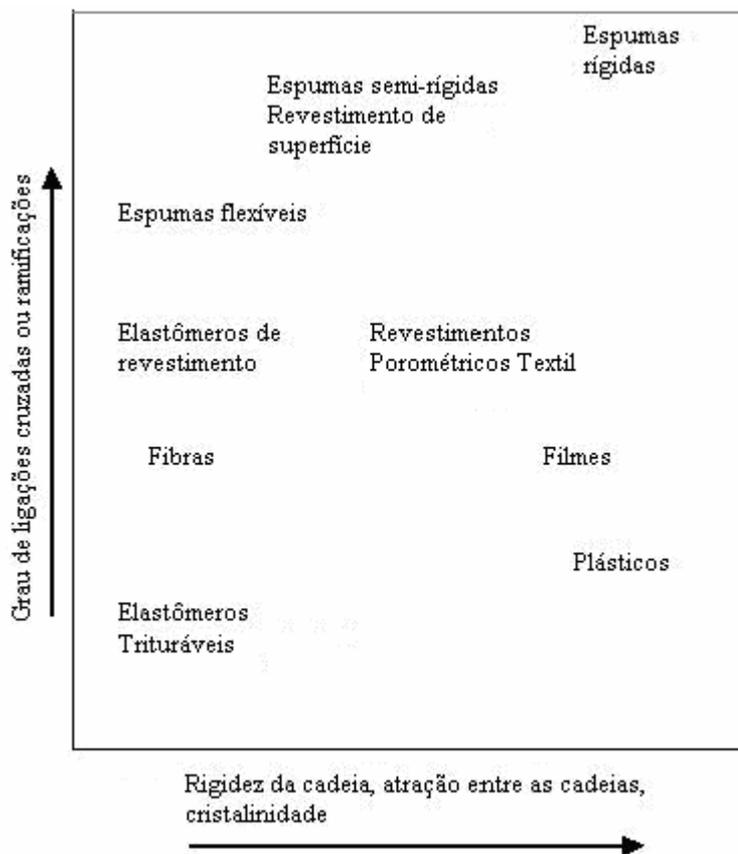


Figura 2.5: relação entre estrutura e propriedades de poliuretanos (HEPBURN, 1993).

A Figura 2.6 ilustra as porcentagens da produção no mercado de polímeros e, atualmente os poliuretanos representam 5% da produção (THOMSON, 2004).

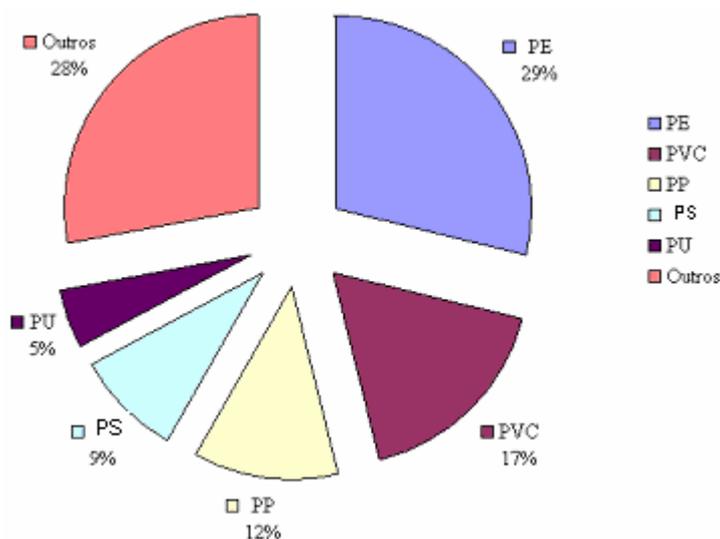


Figura 2.6: produção de polímeros por porcentagem. PE = polietileno, PVC = poli(cloreto de vinila), PP = polipropileno, PS = poliestireno e PU = poliuretano (THOMSON, 2004).

A tendência do mercado é aumentar o consumo dos poliuretanos dada a sua versatilidade e, conseqüentemente, a diversidade de produtos que podem ser produzidos a partir dos mais diversificados poliuretanos sintetizados.

2.2 – Pervaporação

Nesta seção são apresentados os fundamentos que caracterizam o processo de pervaporação. É feita uma revisão bibliográfica com ênfase nas aplicações na separação de misturas orgânico/orgânico com pontos de ebulição muito próximos ou formadoras de misturas azeotrópicas e na desidratação de soluções.

2.2.1 – Definição e fundamentos da pervaporação

A pervaporação é um processo de separação com membrana que fraciona uma mistura líquida (alimentação) quando esta é colocada em contato com uma membrana densa. A membrana constitui uma barreira entre a alimentação na fase líquida e o permeado na fase vapor, conforme esquematizado na Figura 2.7. Devido o fenômeno da mudança de fase requerido dos solutos líquidos que difundem através da membrana (“evaporação” seletiva das moléculas líquidas), o processo é denominado de *pervaporação*.

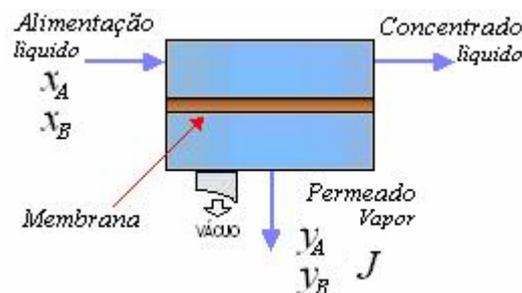


Figura 2.7: esquema do processo de pervaporação.

A força motriz que é aplicada de um lado da membrana cria um gradiente de potencial químico. O mecanismo proposto por BINNING et al. (1961) considera que o transporte dos permeantes ocorre em três etapas sucessivas:

- Sorção seletiva dos componentes da alimentação na camada superficial da membrana.
- Difusão seletiva das moléculas penetrantes através de um filme inchado.
- Dessorção dos componentes no lado permeado.

Os principais parâmetros envolvidos nas etapas de sorção e difusão são: temperatura, pressão, concentração, massa molar, tamanho e forma da molécula,

compatibilidade permeante/polímero e propriedades físico-químicas do polímero (PEREIRA et al., 2006).

As duas primeiras etapas, sorção e difusão, determinam as taxas de transporte através da membrana, bem como contribuem para a permeabilidade de um componente.

A etapa de sorção é um fenômeno termodinâmico e relaciona a afinidade de um componente na fase fluida com o material polimérico através do coeficiente de solubilidade (S). Na etapa de sorção pode ocorrer o fenômeno de inchamento da membrana, em que se gera uma reestruturação do polímero devido ao afastamento das suas cadeias, facilitando a difusão dos penetrantes e causando, assim, um aumento do fluxo de permeado. Como consequência também desse aumento, tem-se a redução da capacidade seletiva da membrana. Este fenômeno é denominado plastificação. Devido a este efeito, o fator de separação não pode ser calculado usando os dados de permeação de componentes puros por causa dos efeitos de acoplamento, isto é, a modificação das taxas de permeação de um componente da mistura e entre os permeantes e a membrana. A difusão é um fenômeno cinético e está relacionada com a mobilidade da espécie permeante na matriz polimérica, sendo estimada pelo coeficiente de difusão (D). Esta etapa depende da natureza química das cadeias poliméricas que constituem a membrana, da estrutura física da membrana, das propriedades físico-químicas da mistura a ser separada e também das interações permeante-permeante e permeante-membrana (FENG e HUANG, 1997).

A etapa de dessorção normalmente não representa uma resistência significativa ao processo, desde que a pressão do lado do permeado seja baixa o suficiente para garantir que os componentes permeados passem à fase vapor, rapidamente removida. A Figura 2.8 esquematiza as etapas envolvidas no transporte dos permeantes.

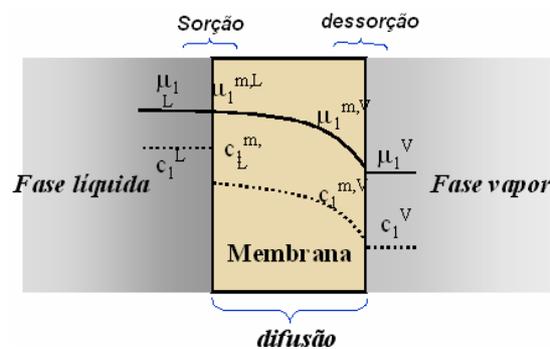


Figura 2.8: modelo de sorção-difusão na pervaporação.

Em geral, a principal resistência ao transporte das espécies em pervaporação é a difusão através da membrana. Entretanto, para solutos que apresentam permeabilidades elevadas e presentes em baixa concentração na solução de alimentação, a resistência à transferência de massa na camada limite líquida adjacente à membrana pode contribuir significativamente à resistência global e, em alguns casos, dependendo das condições hidrodinâmicas, podem até mesmo ser a etapa limitante do processo. A resistência na fase líquida é denominada como polarização de concentração. Alguns autores apontam a importância da polarização de concentração na pervaporação para remoção de traço de orgânicos de soluções aquosas (PEREIRA, 1995; JI et al., 1994).

Para reduzir a resistência ao transporte por difusão através da matriz polimérica da membrana, procura-se reduzir a espessura da membrana. As membranas comerciais de PV são usualmente preparadas na forma de membranas compostas, onde um filme denso fino, denominado pele, é depositado na superfície de um suporte microporoso, responsável pela estabilidade mecânica. As membranas disponíveis comercialmente possuem espessuras de pele menores do que 20 μm . A resistência ao transporte oferecida pelo suporte poroso da membrana depende da dimensão média de seus poros e da pressão no lado do permeado.

Por simplicidade e conveniência o gradiente de concentração, ou de pressão parcial, é amplamente adotado como força motriz para a pervaporação. Desta maneira, os efeitos de não idealidade são representados com expressões semi-empíricas, tanto para relacionar a concentração dos permeantes na fase líquida com a concentração na membrana, como para descrever a dependência do fluxo permeado com a concentração. Um segundo enfoque é adotar o potencial químico como força motriz, levando em consideração fatores como o estado termodinâmico do permeante na fase líquida, a interação polímero-penetrante e os efeitos entrópicos.

Esta diferença de concentração, ou de pressão parcial, pode ser criada aplicando-se vácuo no lado do permeado para manter a pressão de vapor do permeado mais baixa que a pressão parcial do líquido. A pervaporação a vácuo é a mais utilizada nos módulos desse processo, porém outros procedimentos estão disponíveis. A figura 2.9 representa esquematicamente a pervaporação a vácuo (A), pervaporação com purga de gases inertes (B), pervaporação térmica (C). Outras possibilidades também podem ser encontradas: extração, destilação osmótica, pervaporação com pressão motriz saturada e pervaporação induzida eletricamente (GEORGE e THOMAS, 2001).

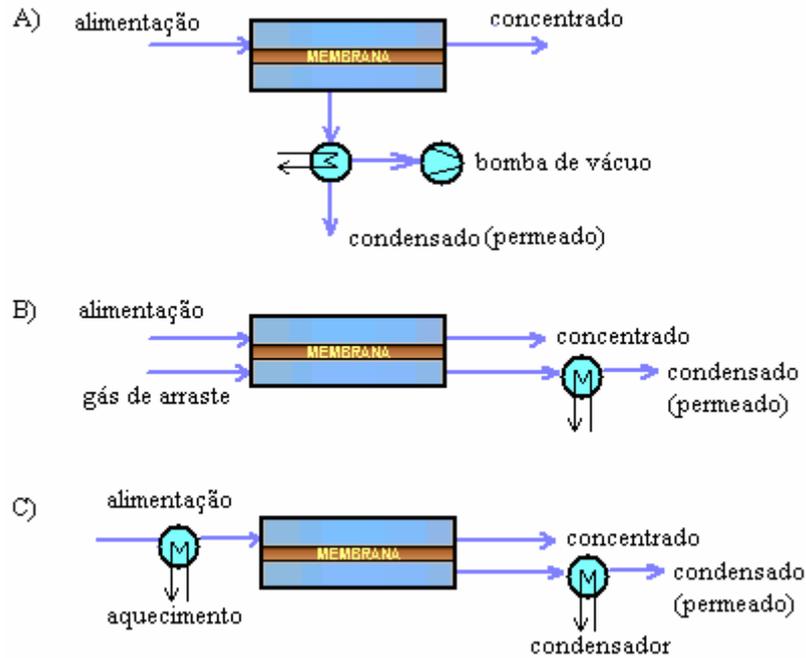


Figura 2.9: representação esquemática de alternativas para criar a força motriz na pervaporação; A) sistema a vácuo; B) com gás de arraste; C) por aquecimento.

Os parâmetros que avaliam o desempenho do processo de pervaporação são a seletividade e o fluxo de permeado. A seletividade da membrana ($\alpha_{i,j}$) de pervaporação é calculada a partir da composição da alimentação e do permeado como mostrado pela Equação 2.1. O seu valor expressa quantas vezes o permeado foi concentrado em determinado soluto (i), em comparação com a composição da alimentação.

$$\alpha_{i,j} = \frac{Y_i / Y_j}{X_i / X_j} \quad \text{Eq (2.1)}$$

onde, $\alpha_{i,j}$ é a seletividade ou fator de separação do componente i em relação ao componente j, Y e X são as concentrações do permeado e da mistura líquida, respectivamente.

Caso ocorra um enriquecimento do componente i no permeado então $\alpha_{i,j} > 1$, caso contrário, $\alpha_{i,j} < 1$. Quando a membrana não apresenta seletividade $\alpha_{i,j} = 1$. Juntamente com a seletividade pode-se calcular o fator de enriquecimento, β_i , que é

dados pela relação das concentrações do permeante i no permeado, Y_i , e na alimentação, X_i , dados pela Equação (2.2):

$$\beta_i = \frac{Y_i}{X_i} \quad \text{Eq (2.2)}$$

O outro parâmetro a ser monitorado no processo de pervaporação é o fluxo de permeado (J) que pode ser expresso através do valor da massa de permeado (M_p) obtida em estado estacionário por unidade de área de membrana (A_m) e de tempo (t), ($\text{kg/m}^2 \text{ h}$), conforme a Equação (2.3) a seguir:

$$J = M_p / (A_m t) \quad \text{Eq (2.3)}$$

O fluxo do permeado e a seletividade do processo são funções da solubilidade e do coeficiente de difusão do permeante na membrana. A seleção do tipo de membrana utilizada na operação é previamente selecionada de acordo com o tipo de solução-problema a ser separada. Geralmente se utiliza membranas hidrofílicas para remoção de água que se apresenta como subproduto de reações químicas. Para remoção de compostos orgânicos de soluções aquosas são utilizadas preferencialmente membranas hidrofóbicas. Na Figura 2.10 é apresentado um esquema das áreas de aplicação do processo de pervaporação com relação ao tipo de membrana utilizada.

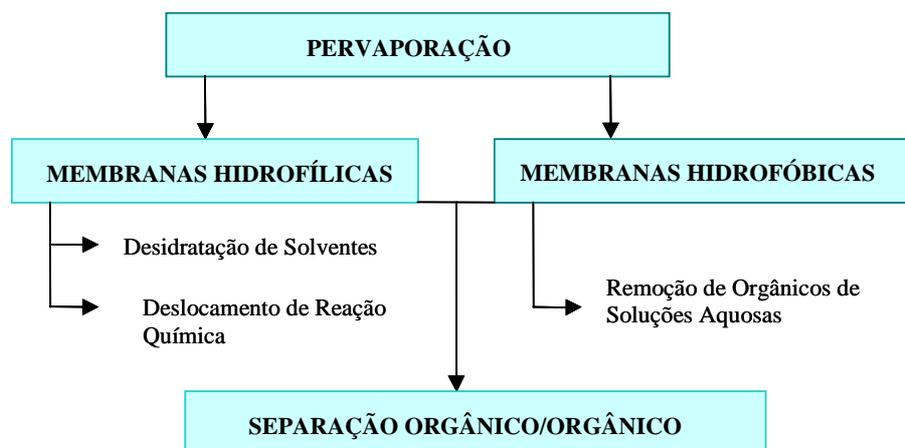


Figura 2.10: tipos de membranas utilizadas na pervaporação.

2.2.2 – Aplicações da pervaporação para a separação de misturas líquidas

SMITHA et al., (2004) investigaram diversas aplicações de materiais poliméricos empregados na separação de misturas orgânico/orgânico por pervaporação. A extensa revisão apresentada por estes autores faz alusão aos diferentes materiais utilizados na síntese de membranas, as seletividades, fluxos permeados e temperatura empregados na pervaporação. Os autores citaram aproximadamente noventa artigos, envolvendo as separações de mais de quatorze misturas orgânico/orgânico (MeOH/MTBE, EtOH/ETBE, MeOH/ciclohexano, MeOH/tolueno, MeOH/benzeno, tolueno/n-hexano, benzeno/n-octano, benzeno/ciclohexano, etc). Estes autores fizeram referência a mais de trinta tipos de materiais empregados na separação das misturas orgânicas por pervaporação.

VILLALUENGA e TABE-MOHAMMADI. (2000) apresentaram uma revisão bibliográfica sobre a separação de misturas benzeno/ciclohexano por pervaporação. Os autores citaram mais de vinte quatro artigos referentes à separação desta mistura, destacando mais de vinte e cinco tipos de membranas diferentes.

A seguir é exibida a Tabela 2.2 a qual cita os mais recentes trabalhos apresentados na literatura, destacando-se os materiais utilizados na síntese de membranas e suas aplicações na pervaporação.

Tabela 2.2: trabalhos recentes apresentados na literatura sobre pervaporação. Exemplos dos diversos materiais utilizados e suas aplicações na pervaporação de misturas líquidas.

Referência	Tipo de material utilizado	Aplicação na pervaporação
HUANG et al. (2006)	Membranas compostas de zeólitos e PVA	Solução aquosa de etanol -
DAS et al. (2006)	Membranas poli(uréia uretano) – poli(metacrilato de metila)	Solução aquosa de fenóis clorados – tratamento de efluentes
PEREIRA et al. (2006)	Poli(dimetil siloxano)	Recuperação de aromas de sucos de fruta
PETERS et al. (2006)	Membranas de fibra oca formada de PVA e suporte cerâmico	Solução aquosa de 1-butanol
LUE e LIAW (2006)	Membranas compostas de poliuretano-zeólito	Misturas de isômeros orto e para-xileno

Referência	Tipo de material utilizado	Aplicação na pervaporação
TU et al.(2006)	Membranas de polietileno enxertadas com acrilamida e 4-estireno sulfonato de sódio	Desidratação de solução aquosa de isopropanol
UPADHYAY e BHAT (2005)	Membrana de poli(acetato de vinila) modificada com cloreto de lítio	Desidratação de solução aquosa de isopropanol
VILLALUENGA et al. (2005)	Acetato de celulose e poli(óxido de 2,6-dimetil 1,4-fenileno)	Mistura de MeOH/MTBE
RIBEIRO (2005)	Poli(dimetil siloxano)	Recuperação de aroma de suco de frutas
DUBEY et al. (2005)	Poli(acetato de vinila)	Benzeno/ciclohexano
PEREIRA et al. (2004)	Membranas de fibra oca com a camada seletiva de terpolímero de etileno-propeno-dieno ou copolímero de (acetato de vinila)	Recuperação de aroma de sucos de fruta
FRAHN et al. (2004)	Poliacrilonitrila modificada	Tolueno/n-heptano
UPADHYAY e BHAT (2004)	Poli(acetato de vinila) modificado	Mistura de água/isopropanol
YOSHIDA et al. (2004)	Sílica porosa enxertada com poli(acetato de vinila) ou poli(vinil pirrolidona)	Mistura de água/MTBE

2.3 – PLASMA

Esta seção trata da revisão bibliográfica sobre o tratamento superficial utilizando a tecnologia de plasma. Será apresentada a definição e a exemplificação dos principais parâmetros desta técnica, restringindo-se ao plasma de rádio-frequência e aos principais fatores controlados neste tipo de técnica. Apresenta-se então a discussão sobre a tecnologia aplicada em membranas poliméricas, destacando-se as modificações superficiais aplicadas em pervaporação, as modificações em filmes de poliuretano, bem como as modificações de filmes poliméricos utilizando ácido acrílico.

2.3.1 – Definição

O plasma pode ser definido como um gás contendo espécies ionizadas e espécies neutras, incluindo elétrons, íons positivos e negativos, radicais, átomos e moléculas. Considerando a pressão atmosférica e a temperatura de aproximadamente 5000 K, a matéria apresenta-se somente no estado gasoso. Acima de 10000 K os íons tornam-se os principais constituintes da matéria e, sob as condições de pressão atmosférica e de temperaturas ainda mais elevadas, a matéria é considerada com “estado de plasma” (DENES e MANOLACHE, 2004). O processo de ionização pode ocorrer quando as moléculas de um gás são submetidas a radiações de alta energia, a campo elétrico ou a alta energia fornecida por calor. Paralela e concomitantemente ao processo de ionização, ocorre o processo oposto de recombinação de elétrons com íons para formar átomos neutros ou moléculas.

O plasma perde energia para sua vizinhança através de colisões, radiação ou condução, conseqüentemente a energia do sistema deve ser fornecida continuamente ao meio a fim de sustentar a descarga. Em condições de laboratório, a energia deve ser fornecida tão rápido quanto é a sua perda (YASUDA,1981). Esta energia pode ser gerada pelas diferentes fontes: mecânicas (sistemas fechados em compressão adiabática), químicas (reações exotérmicas), radiantes (alta energia eletromagnética), nuclear (reações nucleares controladas), elétrica (descarga de RF, corrente contínua, etc) ou pela combinação entre elas.

Descargas elétricas usualmente geram sistemas de plasmas não homogêneos devido à várias formas e localizações geométricas dos eletrodos e à geometria do reator.

2.3.2 – Tipos de plasma

Levando-se em consideração os distintos parâmetros, os plasmas podem ser classificados em várias categorias:

⇒ Plasma em equilíbrio termodinâmico completo – plasmas ETC. Esta condição é somente atingida nas estrelas ou em intervalos curtos de uma forte explosão.

⇒ Plasma em equilíbrio termodinâmico local – plasma ETL. Estes são plasmas em que todas as temperaturas consideradas, com exceção a temperatura de radiação, T_r , são iguais em um pequeno volume de plasma, denominados plasmas térmicos.

⇒ Plasmas sem equilíbrio termodinâmico local – plasma sem-ETL. São denominados *plasmas frios* e são tipicamente usados para aplicação onde o calor não é desejado, como para ablação ou deposição de filmes finos.

2.3.2.1 – Plasmas térmicos

Duas considerações são analisadas para a existência do plasma térmico: quando as partículas pesadas são muito energéticas, em temperaturas na ordem de $10^6 - 10^9$ K ($10^2 - 10^4$ eV) ou quando a pressão é atmosférica, em temperaturas relativamente tão baixas quanto 6000 K.

Um aumento na pressão do plasma causa um aumento no número de colisões entre os elétrons e as espécies pesadas. Como resultado, os dois sistemas tendem a atingir o mesmo equilíbrio termodinâmico. Quando os plasmas ETL estão na pressão atmosférica são chamados plasmas térmicos. Sua produção e propriedades são apropriadas para deposição de revestimento por processos de plasmas por pulverização, e em metalurgia extrativa, para redução ou fusão de minérios (BORGAERTS et al., 2002).

2.3.2.2 – Plasmas frios

Os plasmas são usualmente excitados e sustentados por fontes de corrente contínua, rádio-frequência ou microondas aplicadas ao gás. A química do plasma é controlada principalmente pelas energias dos elétrons e temperaturas do gás ou a escolha do tipo de descarga usada para criar o plasma é determinada pelos requisitos da flexibilidade, uniformidade do processo, revestimento e taxas do processo.

Elétrons acelerados induzem a ionização, a excitação e os processos de fragmentação molecular, formando misturas complexas de espécies ativadas. Estas

espécies podem sofrer um processo de recombinação, na presença ou na ausência de plasma e os mecanismos de reação de recombinação são muito diferentes do mecanismo de reação dos processos químicos convencionais (BIEDERMAN e OSADA, 1992).

2.3.3 – Fontes de energia

2.3.3.1 – Descargas luminescentes de corrente contínua

A descarga luminescente de corrente contínua, CC, é produzida aplicando uma tensão contínua entre dois condutores, catodo e anodo, conectados à fonte de energia de impedância alta e inseridos dentro de um gás de baixa pressão ($1,33 \times 10^{-3} - 1,33 \times 10^3$ Pa), conforme a Figura 2.11.

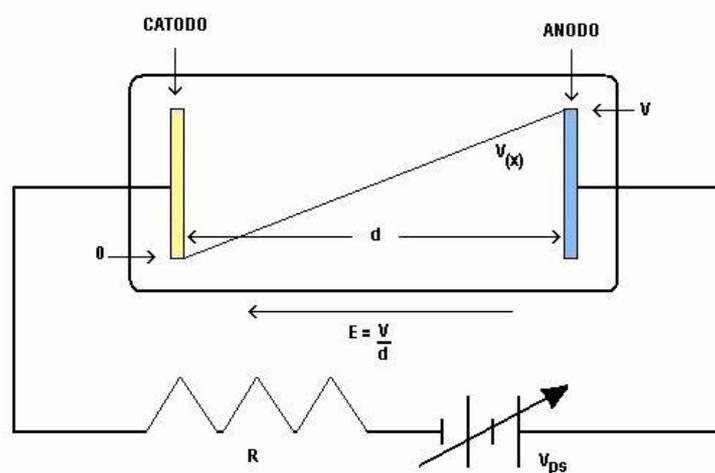


Figura 2.11: sistema de descarga luminescente de CC.

O mecanismo de fragmentação das moléculas do gás em espécies carregadas pode ser explicado da seguinte forma: uma pequena quantidade de elétrons livres está presente no gás, como resultado da ionização que ocorre pela radioatividade ou raios cósmicos. Elétrons livres podem ser também produzidos pela foto-ionização ou emissão do campo, próximos ao catodo. Quando a voltagem aplicada no gás nos tubos de descarga é gradualmente aumentada, os elétrons livres disponíveis são acelerados pelo campo elétrico em direção ao anodo e, desse modo, ganham energia cinética e realizam ionização ou excitação.

Concomitantemente, os elétrons perdem energia nas colisões com os átomos e moléculas do gás (alvos de colisão). Este fato provoca uma multiplicação do número de elétrons. Quando a voltagem aplicada é baixa, a corrente através do tubo é produzida por cargas livres disponíveis e é pequena e desprezível.

As mudanças que ocorrem no gás em função da voltagem aplicada são descritas pela dependência típica da corrente de descarga, I , com a voltagem aplicada, V . Esta dependência é chamada de *característica I-V da descarga*.

Quando a voltagem aumenta e mais partículas carregadas são criadas pela ionização do gás, a corrente aumenta e se estabiliza, enquanto a voltagem atinge um limite determinado pela impedância de saída da fonte de tensão. Este valor limite de voltagem, V_b , é chamado de *queda de voltagem* que é o limite mínimo para produzir a descarga luminescente (Região de *descarga de Townsend*) (GRILL, 1994).

A característica saliente da descarga luminescente é que os elétrons são criados para ionização e para a geração de elétrons secundários por impacto com a superfície e com as moléculas do gás. Existe uma grande queda de potencial na região do catodo que é a parte mais importante para sustentar a descarga.

As voltagens aplicadas para este tipo de descarga na maioria dos casos estão no limite entre 300 e 1500 V, mas para certas aplicações pode-se chegar a vários kV. A corrente é na faixa de mA. A descarga pode ser operada com gases raros, Ar e He ou com gases reativos como o O_2 , N_2 , H_2 , CH_4 , SiF_4 bem como a mistura destes gases (BOGAERTS, 2002).

2.3.3.2 – Descargas de rádio-freqüência de acoplamento capacitivo

Para sustentar a descarga de CC, eletrodos condutivos têm que ser inseridos dentro do reator e ter um contato direto com o plasma. Embora a descarga de CC possa ser iniciada, ela se dissipa quando as cargas positivas e negativas acumulam-se no isolante (catodo) e recombina-se com os íons disponíveis. Para se evitar ou minimizar este problema, opta-se por alternar a voltagem entre os dois eletrodos, atuando alternadamente como anodo e catodo.

A freqüência geralmente utilizada para voltagens alternadas é de rádio-freqüência, RF, (1 kHz a 10^3 MHz, com valor mais comum de 13,56 MHz). Esta descarga é caracterizada pelo baixo grau de ionização e, quando operada em sistema de alta pressão (1 – 10 Pa), é considerada plasma de não-equilíbrio térmico e é chamada de *descarga luminescente*.

As descargas de RF também podem ser operadas em pressões mais baixas que $1,33 \times 10^{-3}$ Pa, pois a eficiência da ionização por colisões é aumentada pela oscilação dos elétrons. Isto é comum em atomização, onde não é desejável ter material atomizado

refletido para a superfície atacada como um resultado das colisões com as moléculas de gás, ou na ablação ou deposição, quando a direcionalidade dos íons é desejada.

Pode-se apontar as seguintes vantagens quando se compara plasmas de corrente contínua e plasmas de RF, os plasmas de RF são excitados e sustentados usando tanto eletrodos condutivos ou não, enquanto nas descargas de CC eletrodos condutivos são necessários; podem ser sustentados com eletrodos externos ou internos; já em plasmas com CC eletrodos são inseridos dentro do reator e com contato direto com o plasma; descargas de RF apresentam maior eficiência de ionização e podem ser sustentadas em pressões de gás mais baixas de gás que em descargas de CC; em plasmas de RF a energia de bombardeamento de íons na amostra pode ser controlada pela polarização negativa, que pode ser ajustada em um extenso limite de valores e, para descargas de CC, amostras colocadas no catodo são expostas ao bombardeamento de íons de alta energia que são aceleradas por voltagens que estão acima da voltagem mínima de quebra, esta última característica pode causar danos a substratos mais sensíveis.

Para frequências mais altas que 50 MHz, os elétrons adquirem energia suficiente para causar colisões de ionização que reduzem a dependência de elétrons secundários e diminuem a queda de voltagem necessária para o estabelecimento da descarga.

É importante ressaltar que o termo “*acoplamento capacitivo*” refere-se ao caminho de acoplamento da energia de entrada da descarga, isto é, através dos dois eletrodos e suas bainhas forma-se um tipo de capacitor.

Autopolarização (“Self-Bias”) em plasma de RF

A autopolarização é formada nas seguintes condições: os eletrodos têm tamanhos diferentes, o capacitor de acoplamento está presente entre a fonte de RF e o eletrodo, ou quando o eletrodo é não-condutor, pois funciona como um capacitor.

Considerando-se que o plasma é gerado entre dois eletrodos paralelos, como mostrado na Figura 2.12, e assumindo que um eletrodo tenha uma área muito maior que o outro, os eletrodos têm potenciais negativos, V_1 e V_2 , em relação ao plasma e as bainhas de espessuras d_{s1} e d_{s2} , desenvolve-se próximo dos dois eletrodos de áreas A_1 e A_2 .

Se o sinal de RF é conectado diretamente aos eletrodos, como na Figura 2.12 (a), os dois eletrodos apresentam então o mesmo potencial em relação ao plasma, apresentado na Figura 2.12 (b), pois o plasma é equipotencial:

$$V_1 = V_2 \quad \text{Eq. (2.4)}$$

$$d_{s1} = d_{s2} \quad \text{Eq. (2.5)}$$

Outra situação é apresentada quando se insere um capacitor, como mostrado na Figura 2.12 (c). Neste caso, a distribuição de potencial entre os eletrodos é representada na Figura 2.12 (d).

Quando uma voltagem é aplicada no capacitor formado pelos eletrodos, a voltagem no plasma tem inicialmente o mesmo valor da voltagem aplicada.

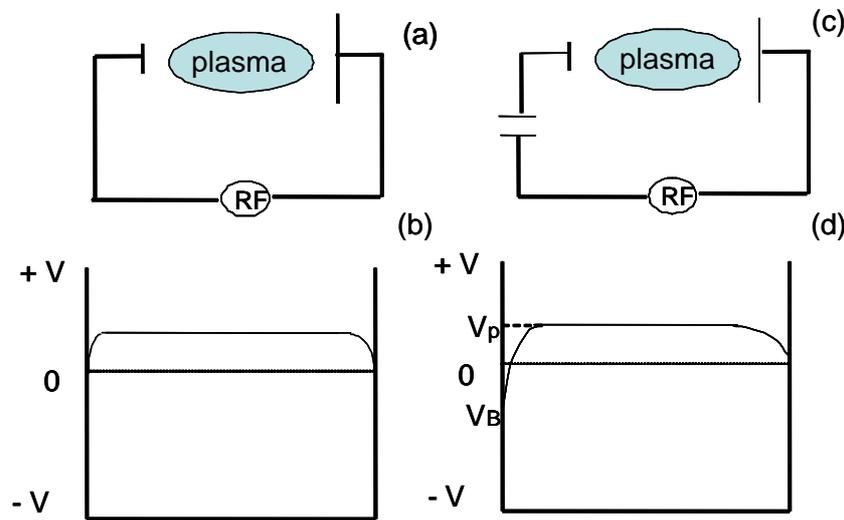


Figura 2.12: conexão de RF para reator de placas paralelas com eletrodos desiguais e autopolarização desenvolvida; (a) conexão direta com os eletrodos; (b) distribuição do potencial entre os eletrodos para o sistema (a); (c) Conexão de RF com capacitor; (d) distribuição de potencial entre eletrodos para o sistema (c) (GRILL, 1994).

Quando a voltagem aplicada é inicialmente positiva, como mostra a Figura 2.13, os elétrons são acelerados em direção o eletrodo. Se o potencial de onda-quadrada de amplitude V , ilustrado na Figura 2.13 (a), for aplicado para eletrodos com capacitor, a voltagem no plasma segue a curva mostrada na Figura 2.13 (b).

Inicialmente a voltagem no plasma é igual à voltagem aplicada, V . O capacitor carrega - se rapidamente pela corrente de elétrons e o potencial sofre a primeira queda, como indicado na Figura 2.13 (b). Quando a voltagem aplicada muda de polaridade, a voltagem no plasma cai para $-2V$, isto é, duas vezes a amplitude da voltagem aplicada. O capacitor é carregado pela corrente de íons e a voltagem no plasma sofre outra queda

menos pronunciada que a primeira, pois os íons têm menor mobilidade e menor fluxo. No próximo meio-ciclo, o potencial aplicado, e também a voltagem no plasma novamente mudam de polaridade. A voltagem no plasma cai novamente, pois o capacitor é carregado pelo fluxo de elétrons.

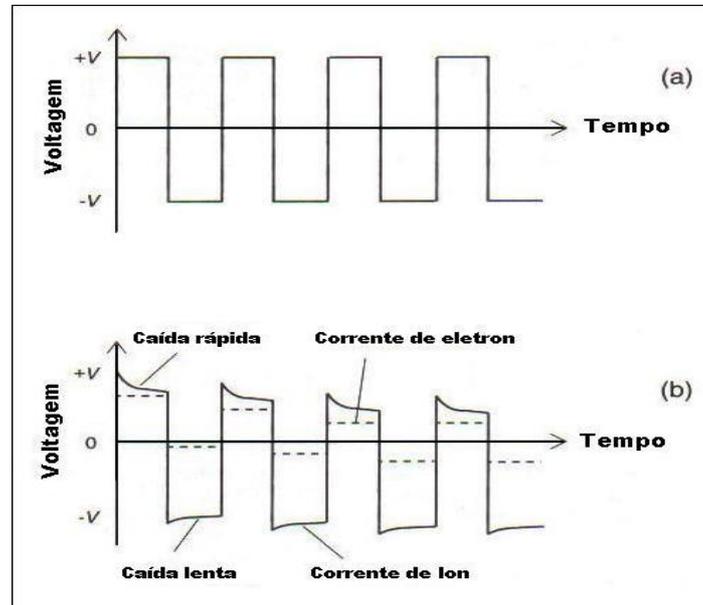


Figura 2.13: desenvolvimento de uma autopolarização em descargas de placas paralelas: (a) voltagem aplicada; (b) voltagem na descarga versus tempo (GRILL, 1994).

Este processo se repete até que o capacitor seja finalmente carregado negativamente o suficiente de modo que o fluxo de íons e elétrons, integrados em um ciclo de RF, seja igual um ao outro. Isto resulta em um tempo médio negativo de autopolarização para o eletrodo energizado por RF.

O plasma tem um potencial mais alto que cada eletrodo. Quando o capacitor é usado com dois eletrodos de diferentes áreas, a autopolarização negativa dos eletrodos relativa ao plasma é dependente das áreas relativas dos dois eletrodos. De acordo com KOENIG E MAISSEL, 1970 (citado por OHRING, 1991), as seguintes relações existem:

$$\frac{V_1}{V_2} = \left(\frac{A_2}{A_1} \right)^4 \quad \text{Eq (2.6)}$$

$$\frac{d_{s1}}{d_{s2}} = \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{3/4} \quad \text{Eq (2.7)}$$

Freqüentemente um dos eletrodos é aterrado com as paredes do reator e esta área efetiva torna-se muito extensa, tornando-se o outro eletrodo muito mais negativo. A Equação (2.7) é válida para pressões na ordem de $1,33 \times 10^{-3}$ Pa ou mais baixas, onde o fluxo de íons é limitado por cargas no espaço.

Uma fonte de sinal de RF é conectada ao reator do plasma por uma *unidade de casamento de impedância*. A unidade é necessária para igualar a impedância do reator do plasma com a impedância de saída da fonte de potência que é usualmente igual a 50Ω . Por causa das unidades de casamento de impedância, normalmente deve-se incluir um capacitor no reator de diodo planar. Os eletrodos possuem áreas equivalentes quando voltagens similares relativas ao plasma são necessárias em ambos os eletrodos. Contudo, o efeito descrito pode ser explorado para obter uma polarização negativa maior em um eletrodo.

O valor da autopolarização é dependente da potência de RF aplicada, P_{RF} , no eletrodo e da pressão no reator, p . Este valor aumenta com o aumento da potência e com a diminuição da pressão, como expresso na Equação (2.8):

$$V_B = \left(\frac{P_{RF}}{p} \right)^{1/2} \quad \text{Eq (2.8)}$$

Assim, V_B é a autopolarização no eletrodo potencializado.

Quando a freqüência do campo elétrico aumenta, por exemplo, de 50 kHz para 13,56 MHz, há menos tempo entre os ciclos disponíveis para a difusão das partículas carregadas para as paredes do reator.

Para as aplicações usando a tecnologia do plasma, as descargas de RF de acoplamento capacitivo, também chamadas de diodos de RF, consistem, no caso mais simples, de uma câmara a vácuo contendo dois eletrodos planares separados por uma distância de $100 \mu\text{m} - 30 \text{ cm}$. O substrato é normalmente colocado em um eletrodo. A voltagem aplicada varia entre 100-1000 V, a densidade dos elétrons (densidade do plasma) é da ordem de $10^9 - 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ e a pressão está na faixa de $1 \times 10^{-3} - 1 \times 10^3 \text{ Pa}$. Porém ambos, a pressão e a densidade do plasma estão um pouco abaixo que na maioria das descargas de RF analíticas (pressão menor que $1,33 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ e densidade do plasma da ordem de $10^{12} - 10^{13} \text{ cm}^{-3}$) (BOGAERTS, 2002).

Para um dado sistema, o resultado final do processo utilizando-se o tratamento por plasma é fortemente dependente dos seus parâmetros, conforme mostrado no esquema da Figura 2.14.

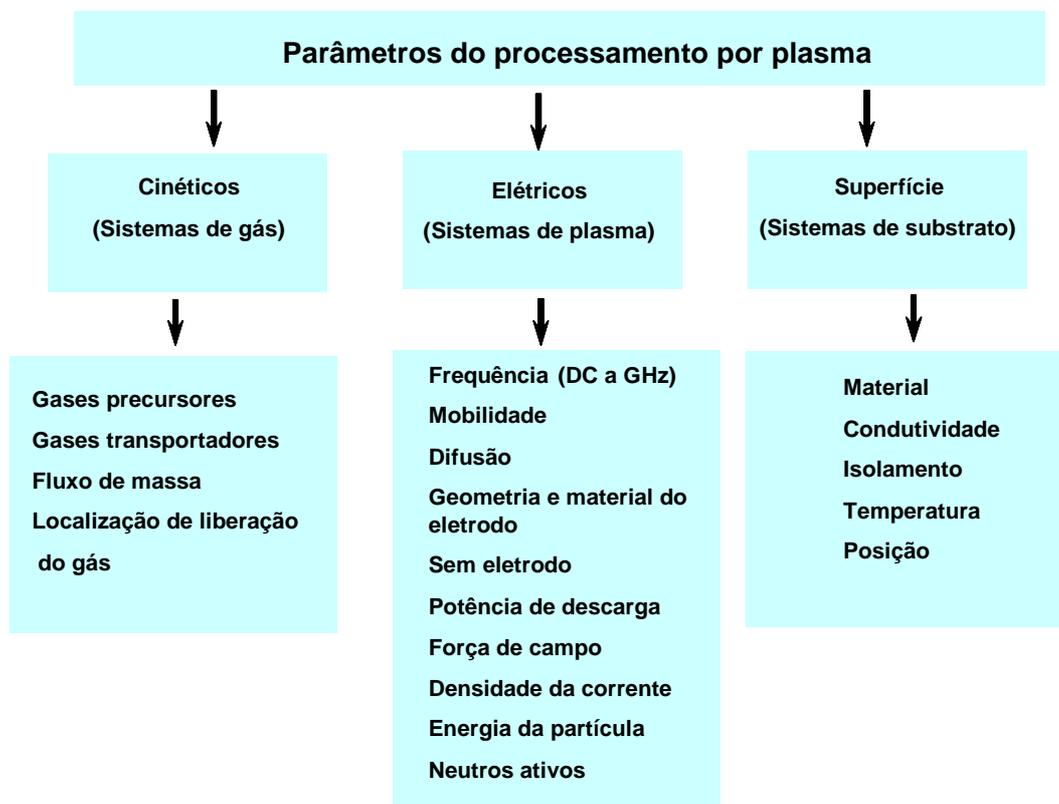


Figura 2.14: esquema do controle dos parâmetros no processamento dos materiais por plasma frio.

Os mais importantes parâmetros que estão associados com as variáveis descritas acima, pois devem ser cuidadosamente controlados para definir a química do plasma e alcançar os resultados desejados, são: pressão parcial dos gases de alimentação ou o fluxo de gás, pressão total no reator; temperatura e polarização do substrato; geometria e material do reator; material do eletrodo e distância entre os mesmos; fonte de energia elétrica aplicada ao plasma.

A complexidade da relação entre as variáveis macroscópicas e microscópicas de um processo de plasma pode ser avaliada na Figura 2.15. Mudanças nas variáveis macroscópicas do plasma como composição e fluxo do gás de alimentação, velocidade da bomba, potência e frequência das descargas, geralmente mudam as condições básicas do plasma. Tais alterações, entretanto são objetos de estudo e, na sua maioria produzem efeitos já conhecidos.

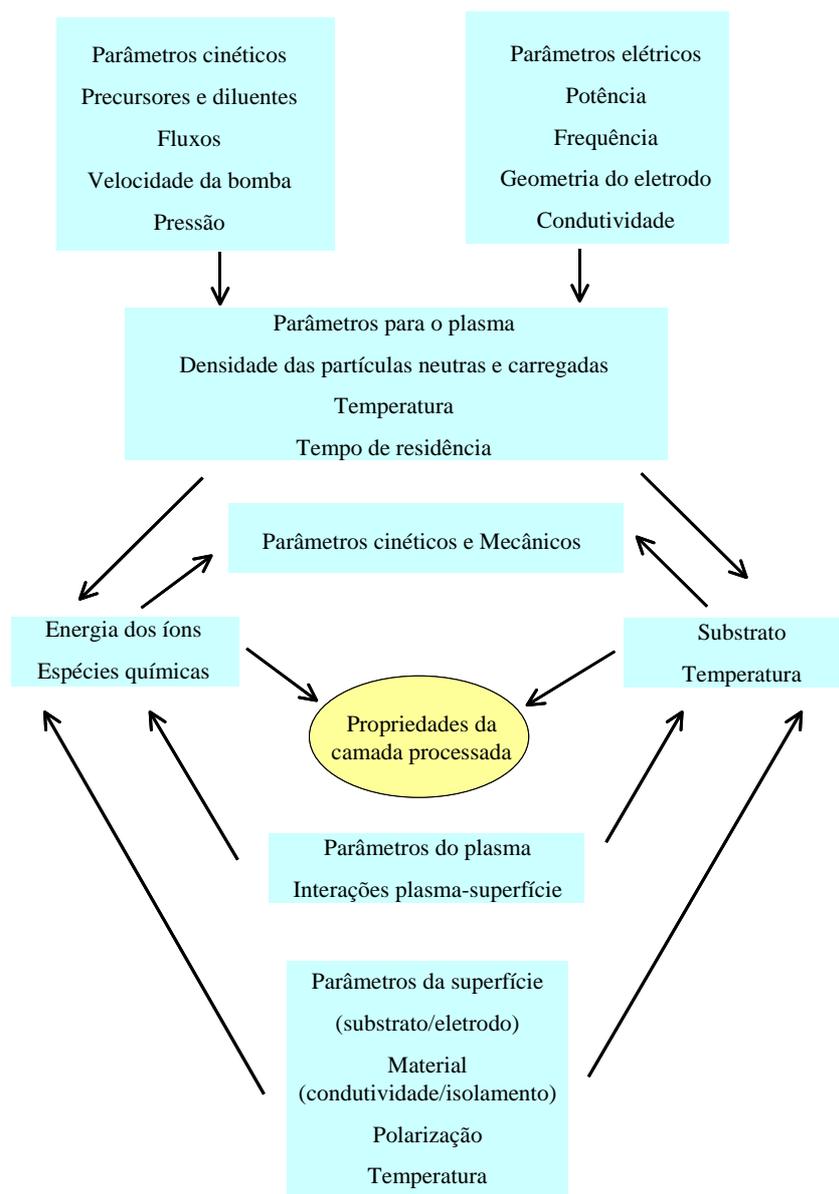


Figura 2.15: complexidade de interação entre as variáveis do plasma.

2.3.4 – Tecnologia de plasma aplicada em membranas poliméricas

O estado da arte apresentado durante toda esta seção consiste em definições e aplicações de processos de plasma direcionados às membranas poliméricas.

O uso de plasmas frios para ativação dos polímeros foi sugerido em 1968 por BEAUCHAMP E BUTTRILL (citado por GRILL, 1994). Polímeros geralmente apresentam alta inércia química, estabilidade térmica, alta resistividade elétrica, baixas tensões superficiais, que causam ligações desprezíveis com outros materiais e especialmente metais. Aplicando os métodos de *ativação da superfície, deposição e enxerto* a plasma podem-se modificar as características do polímero sem afetar as

propriedades de volume. A exposição do polímero ao plasma pode causar mudanças químicas e físicas na superfície ou em regiões próximas a ela. Pode-se obter desta forma, superfícies com características necessárias para uma dada aplicação prática, como por exemplo, maior hidrofiliabilidade, adesão, barreira de proteção, seletividade do material e ainda biocompatibilidade.

2.3.4.1 – Os principais fatores no processo de tratamento por plasma

Para um sistema de plasma frio, alguns fatores determinantes devem ser definidos no processamento dos substratos aplicando-se a tecnologia por plasma:

a) Fontes de energia

A principal fonte de energia de interesse neste trabalho foi descarga de rádio-frequência de acoplamento capacitivo.

b) Sistemas de alimentação

⇒ Fontes de gases precursores: os precursores são na maioria dos casos gases em cilindros de alta pressão ou líquidos com pressões de vapor suficientemente altas. Sólidos com razoáveis pressões de vapor são algumas vezes usados como precursores.

Os gases precursores podem ser classificados como:

▷ *gases não-polimerizáveis*: N_2 , NH_3 , H_2 , H_2O , CO_2 , os gases nobres e outros não-polimerizáveis. O processo de ativação da superfície dos polímeros baseia-se na interação espécies do plasma com a superfície. O bombardeamento de superfícies poliméricas com partículas energéticas quebra as ligações covalentes na superfície do polímero bombardeado e leva a formação de radicais superficiais. Estes radicais reagem com as espécies ativas do plasma para formar vários grupos funcionais químicos ativos na superfície do substrato.

▷ *gases polimerizáveis*: são gases complexos CH_4 , C_2H_6 , C_2F_6 , e C_3F_6 ou outros compostos orgânicos que possam ser alimentados ao sistema de reação em fase vapor. Estes compostos são usados no processo de modificação superficial do polímero por plasma para deposição ou enxerto. A dissociação dos monômeros precursores no plasma cria vários fragmentos ativos, como os elétrons, íons, radicais e moléculas, que

reagem para formar um filme na superfície do substrato, tornando as propriedades superficiais diferentes das propriedades do polímero.

A fragmentação é a primeira etapa e a mesma origina as outras reações de implantação, reticulação e degradação. Durante o processo de modificação por plasma todas as reações podem ocorrer simultaneamente. O fato de uma delas predominar depende principalmente dos parâmetros de excitação da descarga. Os processos de degradação competem fortemente com as outras reações em tempos de exposição prolongados. Há um aumento de temperatura, desde que o gás utilizado seja condutor.

⇒ Controladores do fluxo de massa: usados controlar o fluxo dos diferentes gases que são usados na alimentação do reator.

Bombas à vácuo e controladores de pressão: os reatores de plasma para processamento de materiais operam em pressões entre $1 \times 10^{-3} - 1 \times 10^3$ Pa. Porém pressões mais baixas são frequentemente necessárias para assegurar a limpeza do reator, empregando-se bombas variadas (mecânica a criogênica). Os tipos e tamanhos de bombas são determinados pelo nível de vácuo exigido e fluxo de gás necessário.

c) Tipos básicos de reatores

O tipo de reator é um parâmetro importante no processo de plasma e são classificados dentro de dois grupos básicos:

Reatores do tipo campânula: são reatores com os eletrodos de placas de metal paralelas que são principalmente usados em descargas de corrente alternada (CA) e RF ou para descargas de CC para deposição de filmes finos. Na maioria dos casos os filmes poliméricos são depositados em substratos colocados em eletrodos.

Os projetos mais comuns de reatores industriais de plasma do tipo campânula, com fonte de RF, são desenvolvidos acoplando a fonte de RF a dois eletrodos inseridos dentro do reator, como mostrado na Figura 2.16. A fonte de RF é conectada a uma unidade de casamento de impedância para um eletrodo isolado. O outro eletrodo, contendo o porta-amostra, o prato-base, a campânula e o segundo terminal de fonte de energia de RF são aterrados.

O uso de eletrodos internos permite a utilização de sinais de excitação com qualquer frequência. Para fontes de energia de altas frequências como, por exemplo, de RF, a descarga tende a se pulverizar dentro do espaço entre os eletrodos. Todavia, por

esta razão, a tendência de deposição na superfície do substrato colocado entre os eletrodos aumenta (YASUDA, 1981).

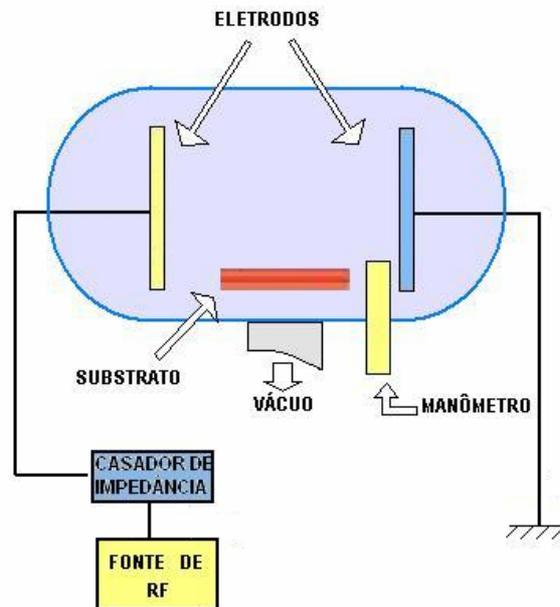


Figura 2.16: esquema de um reator do tipo campânula.

Reatores do tipo tubular: são reatores com os eletrodos na forma de anéis externos ou um espiral externo para a excitação da descarga. A bobina é acoplada a fonte de RF através do casador de impedância e desta forma o sistema é chamado de indutivamente acoplado. Estes reatores são chamados de *reatores sem eletrodos*, como exemplificado na Figura 2.17:

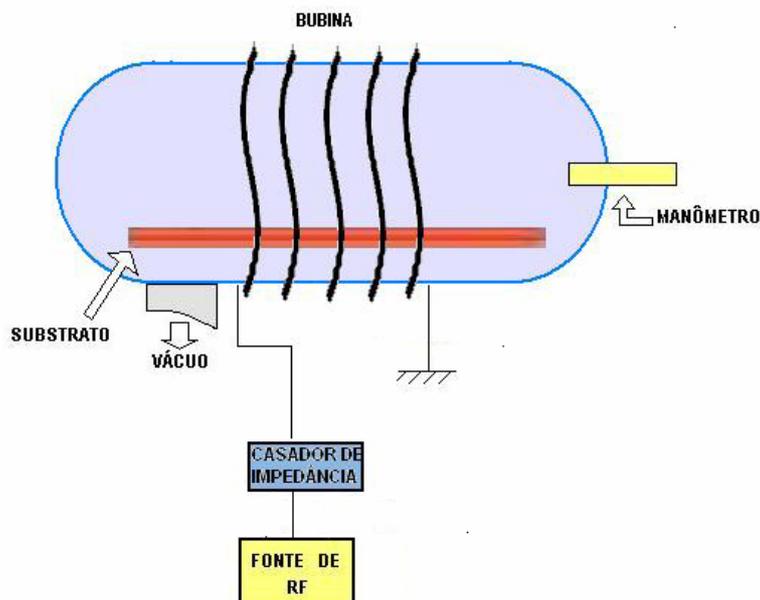


Figura 2.17: esquema de um reator do tipo tubular.

Neste sistema não há implicação de atomização de impurezas dos eletrodos que é sempre possível em sistemas de eletrodos internos.

d) Tipos de substrato

As modificações pelo tratamento por plasma ocorrem pelos processos consecutivos de excitação dos gases e desexcitação das espécies do mesmo. Modificações químicas pela interação entre as espécies reativas do plasma e da superfície tão bem como físicas pela deposição de energia de espécies rápidas alteram as propriedades do material exposto ao tratamento. Além disto, modificações podem ser induzidas pelo recobrimento da superfície com um filme fino. Devido a esta seqüência, o tipo de substrato e os fatores geométricos em relação às vizinhanças da fase do plasma têm importância fundamental na eficiência destes processos (CHO e YASUDA, 1986).

As membranas de interesse para o processo de pervaporação por plasma podem ser classificadas em dois grupos: membranas densas ou membranas porosas. A deposição de um filme fino sobre um substrato poroso é diferenciada daquela realizada em uma superfície lisa e densa.

Substratos porosos

Na deposição de vapor químico estimulado por plasma (PECVD), quando se aplica plasmas de gases não-polimerizáveis para tratamento de estruturas porosas, pode ocorrer a ablação ou a atomização da superfície do substrato, seguida da redeposição do material do polímero. Este procedimento pode causar alteração estrutural da superfície do filme polimérico, através do aumento do grau de reticulação superficial, ou a formação de uma camada de pele seletiva com propriedades diferentes das apresentadas pelo substrato. A Figura 2.18 (a) esquematiza tal processo. Quando o substrato poroso é exposto ao plasma por um curto período de tempo, os poros não são completamente fechados pela polimerização do material, mas sofrem apenas redução do tamanho dos poros. A utilização de gases polimerizáveis possibilita a formação de uma membrana composta de pele densa, que apresenta, todavia, alto fluxo de permeado.

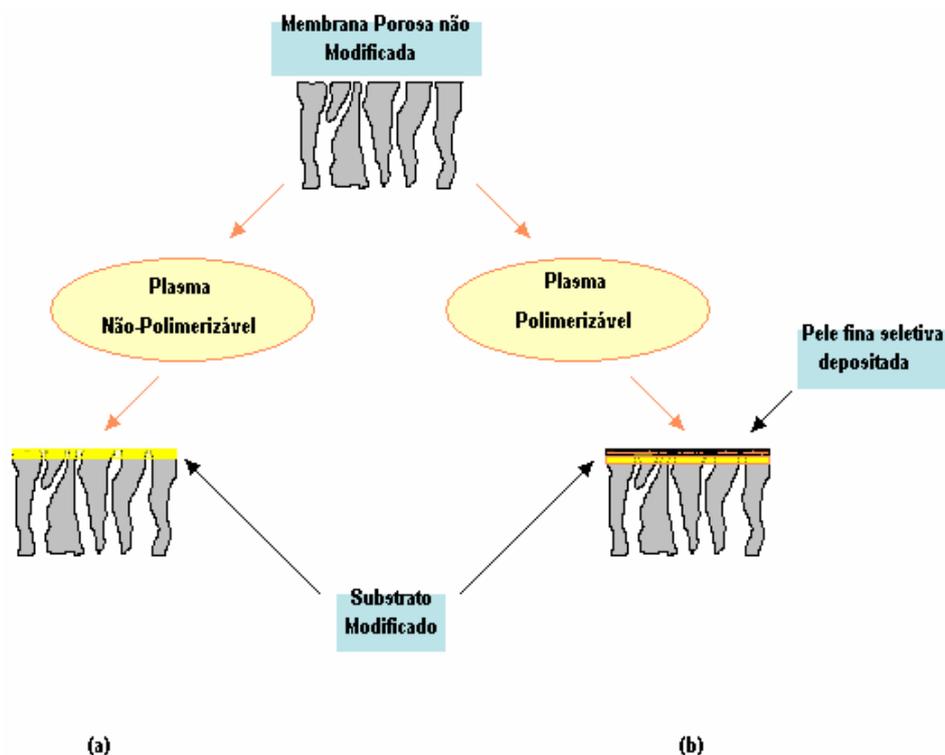


Figura 2.18: esquema de modificação de superfície porosa (a) com gás não-polimerizável ou (b) com gás polimerizável.

Substratos densos

Os substratos densos podem sofrer dois tipos de modificações com o tratamento por plasma. Um dos processos, chamado de “ligações cruzadas por espécies ativadas em plasma de gás inerte” – CASING (cross-linking by activated species in inert gas plasma), causa ligações cruzadas na superfície do polímero ou ligações cruzadas no filme anteriormente depositado na superfície, pelo bombardeamento com espécies energéticas do plasma, como demonstrado na Figura 2.19 (a). Estes substratos podem também sofrer modificações produzidas pela funcionalização da superfície através do *enxerto induzido por plasma*, uma forma híbrida de ativação por plasma e com subsequente introdução de soluções ou vapores químicos. Neste processo, o plasma excitado em um gás inerte, como hélio e argônio, ativa a superfície criando radicais livres na superfície da amostra. Depois da ativação por plasma e antes da exposição ao ar atmosférico, a superfície do material é exposta a um monômero insaturado, causando a incorporação de grupos na superfície ativada. Este tipo de modificação por plasma em polímeros densos é ilustrado na Figura 2.19 (b).

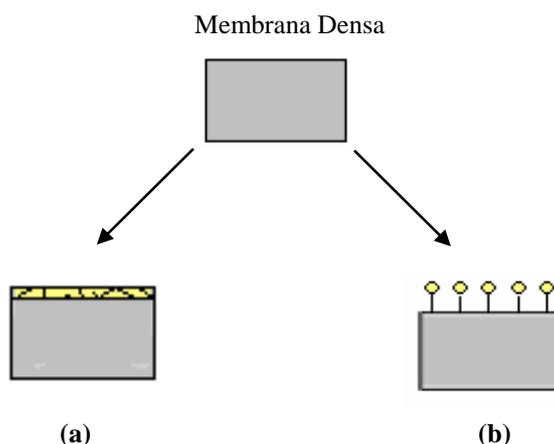


Figura 2.19: esquema de modificação de membrana densa: (a) CASING ou (b) funcionalização.

2.3.4.2 – Modificações superficiais por plasma

A química do plasma permite realizar a modificação da superfície de diferentes maneiras:

- ⇒ modificação química da superfície do polímero através da fixação de novos átomos que se efetuam após a quebra das ligações químicas de C-C, C-H, C-O; um rearranjo molecular da superfície é possível notoriamente sob o efeito do meio;
- ⇒ deposição obtida pela polimerização de monômeros orgânicos introduzidos no reator;
- ⇒ ativação da superfície por tratamento por plasma seguido do enxerto de novas moléculas, seja no ambiente do plasma ou fora dele. Esta deposição pode ser encontrada na forma de pó, óleo ou filme e, neste caso, a adesão nem sempre é obtida (BENOIST et al., 1994).

Os processos de deposição por plasma podem ser subdivididos em dois grupos: deposição física de vapor (PVD – physical vapor deposition) e deposição química de vapor (CVD – chemical vapor deposition).

Em PVD, destacam-se os processos de *sputtering* e *evaporação*. No “*sputtering*”, os átomos são deslocados da superfície sólida do alvo através dos impactos dos íons gasosos enquanto que na evaporação os átomos são removidos da fonte por meios térmicos (OHRING, 1991).

A revisão bibliográfica deste trabalho se limitará em apresentar algumas das variantes do processo de CVD.

Deposição química de vapor é o processo de reação química de um componente volátil do material que se deseja depositar com outros gases. Esta reação produz um sólido não volátil que se deposita atômicamente no substrato. Algumas variantes do processo de CVD têm sido pesquisadas e desenvolvidas nos últimos anos, incluindo deposição química de vapor por baixa pressão (low-pressure chemical vapor deposition - LPCVD), “estimulada por plasma” (plasma-enhanced chemical vapor deposition – PECVD) e “estimulada por laser” (laser-enhanced chemical vapor deposition – LECVD) (OHRING, 1991).

a) Deposição química de vapor estimulada por plasma (LECVD)

Os plasmas de descargas luminescentes são sustentados dentro do reator em que acontecem reações simultâneas de CVD. Geralmente, emprega-se fonte de RF com limites de 100 kHz a 40 MHz e pressões de gás entre 10^{-3} – 10^3 Pa. Nestas condições, as densidades de elétrons e íons positivos se encontram na faixa de 10^9 a 10^{12} por cm^3 e a energia dos elétrons chega a 10 eV. Este sistema de descarga elétrica é suficiente para decompor as moléculas dos gases em uma variedade de espécies como elétrons, íons, átomos ou moléculas em estados excitados e radicais livres. A LECVD envolve também a decomposição do material na superfície do substrato. A reorganização dos fragmentos moleculares resultantes, carregados e neutros, pode formar estruturas macromoleculares na superfície localizada dentro e fora da zona de plasma (DENES e MANOLACHE, 2004). Neste caso, filmes finos macromoleculares podem ser sintetizados na superfície do substrato.

Os polímeros depositados por plasma são diferentes química e fisicamente dos polimerizados convencionalmente. A polimerização convencional é baseada em processos moleculares em que os rearranjos atômicos com os monômeros raramente ocorrem, enquanto o processo de polimerização por plasma é essencialmente atômico de forma que os filmes obtidos são altamente ramificados e com alto número de ligações cruzadas (com aproximadamente uma ligação cruzada para cada 6-10 átomos de carbono na cadeia, GRILL, 1994).

Algumas características são inerentes à polimerização por plasma:

⇒ polímeros originados por plasma podem não ser caracterizados pelas unidades constitutivas como nos processos convencionais, ou seja, algumas vezes estes polímeros não possuem traços regulares da estrutura do monômero que é introduzido no reator (GANCARZ et al, 1999).

⇒ as propriedades dos polímeros resultantes da polimerização são determinadas pelos parâmetros do plasma e não pelo monômero de origem.

⇒ os monômeros usados para polimerização por plasma não apresentam necessariamente grupos funcionais, como duplas ligações.

O processo de polimerização por plasma realiza-se através de várias etapas. O estágio inicial acontece quando radicais livres e átomos são produzidos pelas colisões de elétrons e íons com as moléculas dos monômeros ou pela dissociação dos monômeros absorvidos na superfície da amostra. O próximo passo, a propagação da reação, é a formação real de cadeias poliméricas. Isto pode ocorrer tanto na fase gasosa, pela adição de radicais dos átomos para outros radicais ou moléculas e na deposição do filme polimérico, pelas interações dos radicais livres da superfície com a fase gasosa ou com os monômeros absorvidos. A última etapa do processo, a terminação pode ocorrer na fase gasosa ou na superfície do polímero, pelo processo similar como no passo de propagação, mas finalizando com o produto acabado ou com a cadeia polimérica fechada (BOGAERTS et al., 2002).

Processos de PECVD são aplicados em escala industrial para tecnologias de semicondutores, deposição para fontes fotovoltaicas, revestimento de anti-reflexo Si_3N_4 e outros (SCHLEMM et al., 2005).

b) Limpeza ou ablação (etching)

Materiais são removidos da superfície de um polímero por reações químicas e ablação física da superfície. Plasmas contendo oxigênio são usados para remover contaminantes orgânicos da superfície do polímero, oligômeros, antioxidantes, agentes antibloqueadores, ou agentes que liberam moldes. A diferença entre a limpeza e a ablação está na quantidade de material removido da superfície. BAUER et al. (1991) estudou a ablação por plasma com oxigênio em fibras-ocais de poli (2,6-dimetil 1,4-óxido de fenileno). PASTOR-BLAS et al. (1999) tratou a superfície da borracha com plasma de oxigênio para remoção da camada de graxa existente na superfície e, então se verificou o aumento da adesão desta superfície tratada por ablação por plasma com ligas de poliuretano.

c) Implantação iônica por imersão em plasmas

O processo de implantação iônica é caracterizado pela injeção de íons energéticos no material alvo, mudando a composição atômica e a estrutura e, como consequência, as propriedades da camada superficial do material. A implantação de íons por meio convencional é efetuada em uma câmara a vácuo, um plasma é empregado como uma fonte de íons para criar um feixe de espécies que são implantadas. Após extraído o feixe de íons tem que ser focado e acelerado por uma diferença de potencial que varia de KV a MV, que torna esta técnica mecanicamente complexa e cara.

Na implantação iônica por imersão em plasma, também chamada de implantação de íon por fonte de plasma, um número de passos necessários no processo convencional pode ser eliminado, como a extração do feixe focando e varrendo o material alvo. Ao invés disso, o material alvo é imerso no plasma e os íons são diretamente extraídos do plasma e acelerados em direção ao alvo por um número de pulsos negativos de alta voltagem. RANGEL et al. (2003) estudaram a técnica de implantação de íons por imersão em plasma de Ar e de SF₆ em poli(tetrafluoretileno) (PTFE), poliuretano e silicone com o objetivo de aumentar a hidrofobicidade das superfícies. HAMMER et al. (1996) estudaram a síntese de filmes de nitrato de carbono por feixes de íons atomizados por íons de argônio e nitrogênio e seguido pelo bombardeio de nitrogênio através de feixe de íons focados.

d) Ativação da superfície e funcionalização dos polímeros

A ativação da superfície dos polímeros é alcançada com a exposição do material a plasma de gases não-polimerizáveis, inertes como argônio, largamente empregado em tratamentos a plasma. Estes processos são apropriados para limpeza das superfícies antes das aplicações com gases reativos e para melhorar as características adesivas dos polímeros. BARRON et al (2000) utilizaram tratamento por plasma de Ar em poli(éter éter cetona) (APC2) reforçadas por fibras de carbono, investigando o aumento das ligações que proporcionam a adesão de juntas de poliuretano e no desenvolvimento de dispositivos biomédicos.

O bombardeamento por partículas energéticas quebra as ligações covalentes entre átomos da superfície, levando à formação de radicais que podem reagir com espécies ativas do plasma para formar diferentes grupos funcionais ativos na superfície.

Neste caso, a funcionalização ocorre pela exposição, da superfície em curtos períodos de tempo ao plasma (30 s a 5 min) (YASUDA, 1985). Espécies reativas do

plasma interagem com espécies da superfície dos polímeros e causam a incorporação de grupos hidrofílicos carboxílicos, carbonilas, hidroxilas e aminas. Outro gás bastante utilizado é o flúor que permite tornar a superfície mais hidrofóbica.

Plasmas de oxigênio ou contendo oxigênio podem reagir com uma extensa gama de polímeros para produzir vários grupos funcionais, incluindo C-O, C=O, O-C=O, C-O-O e CO₃ na superfície. Neste tipo de plasma dois processos simultâneos ocorrem: a ablação da superfície polimérica através das reações de átomos de oxigênio com átomos de carbono da superfície e a formação de grupos funcionais de oxigênio na superfície do polímero através das reações entre as espécies ativadas do plasma e os átomos da superfície.

COUTO et al. (2002) verificaram a formação de grupos polares pela incorporação de oxigênio e a degradação da superfície de polipropileno além da cisão de propileno e fibras de tecido pelo tratamento por plasma de oxigênio. ZHANG et al. (2002) funcionalizaram a superfície de filmes de poliuretano em plasma de oxigênio seguido de exposição ao ar. Analisando-se a quantidade de peróxido formado, verificou-se a maximização do enxerto do grupo funcional em condições específicas de tratamento.

As superfícies dos polímeros podem ser também funcionalizadas por enxerto induzido por plasma que é a combinação da ativação por plasma e enxerto pela química convencional. Geralmente, ocorre a imersão ou exposição da superfície ativada em monômeros insaturados que contenham o grupo funcional desejado. Este processo de imersão acontece em ambiente fora do reator do plasma, permitindo o enxerto de uma camada polimérica na superfície ativada.

MÉDARD et al. (2002), trataram a superfície de polietileno com plasmas de CO₂, H₂O e CO₂/H₂O. Estabeleceram as relações entre dois grupos de parâmetros: a composição e as propriedades da superfície após o tratamento, especialmente a funcionalização dos grupos carboxílicos, utilizando principalmente CO₂/H₂O. Este tratamento teve como objetivo induzir a formação de novas espécies no plasma (COOH), responsável pelo aumento das carboxilas na superfície. Os outros parâmetros estudados foram a potência da descarga, o fluxo e a composição das espécies reativas gasosas que levam a modificação da superfície.

VIDAURRE et al. (2001) mostraram tratamentos em plasma de amônia modificaram a superfície de membranas de polissulfona (PSf) assim como sua propriedade de permeação. Os autores verificaram também que ocorreu o processo de

degradação das membranas de PSf quando determinadas condições de tratamento empregadas.

HSU e CHEN (2000) submeteram membranas de poliuretano à plasma de Ar, observando-se a formação de peróxido pela recombinação dos radicais livres com espécies atmosféricas para enxerto de L-lactídio. HIROTSU e ISAYAMA (1989) trataram os filmes de polipropileno por plasma com gás residual, seguido de enxerto de ácidos acrílico e metacrílico e metacrilato de 2-hidroxieta.

2.3.5 – Membranas modificadas por plasma

2.3.5.1 – Membranas modificadas por plasma para aplicação na pervaporação

A pervaporação é aplicada na separação de solventes orgânicos a partir de membranas tratadas por plasma, objetivando estabelecer uma maior relação entre a seletividade e o fluxo de permeado. Alguns trabalhos estão sendo desenvolvidos com resultados promissores relacionados com a modificação da superfície das membranas para aumentar o desempenho no processo de separação de misturas líquidas por pervaporação.

TU et al. (2006) prepararam membranas hidrofílicas de poli(tetrafluoroetileno) por processo combinado de plasma de hidrogênio e tratamento de ozônio. Em seguida, foi feita a polimerização por enxerto de acrilamida e 4-estireno sulfonato de sódio. As membranas foram aplicadas na pervaporação de soluções aquosas de isopropanol.

WANG et al. (2002) estudaram a separação da mistura aquosa de ácido acético por pervaporação utilizando membranas assimétricas de poli(4-metil 1-penteno) tratada por plasma de ar residual e recobertas com banho de poli(ácido acrílico).

No trabalho desenvolvido por VIDAURRE (2001) foram desenvolvidas membranas compostas de polissulfona pela tecnologia do plasma, aplicando-se uma mistura de gases precursores de buteno e nitrogênio (25% de N₂ v/v), visando a formação de um membrana composta para separação de MeOH/MTBE por pervaporação.

LEE et al. (2000) submeteram as membranas assimétricas de policarbonato ao tratamento por plasma utilizando-se ar residual como gás precursor em um reator tubular. As membranas ativadas foram enxertadas com solução de poli(ácido acrílico)

(PAA) para formação de uma fina camada, visando melhorar o desempenho da membrana na separação de uma solução aquosa de metanol.

WANG et al. (1999) realizaram o processo de polimerização por enxerto induzido por plasma de Ar a 10 W durante 120 s quando aplicado aos dois lados da membrana porosa de polietileno (PE) e 60 s quando aplicado a um lado da membrana de PE, para posterior enxerto de metacrilato de glicidila (GMA). Este procedimento foi desenvolvido para avaliar o desempenho das membranas de PE no processo de pervaporação para separação de misturas de benzeno/ciclohexano.

LEE et al. (1998) realizaram a polimerização em membranas de poliuretano que foram previamente submetidas ao tratamento por plasma utilizando-se ar como gás precursor, com metacrilato de 2,3- epoxipropileno (EPMA). O tratamento da membrana foi realizado para a pervaporação da solução aquosa a 90% (m/m) de etanol.

YAMAGUCHI, et al. (1994), a partir de uma membrana porosa de polietileno com alta densidade de poros, analisaram o efeito do tratamento por plasma de Ar neste filme polimérico seguido da polimerização com soluções de metacrilato, acrilato de etila (EA) e acrilato de butila (BA). As membranas foram aplicadas em pervaporação de soluções aquosas diluídas de clorofórmio e tetracloroetano.

HIROTSU e ISAYAMA (1989) trataram os filmes porosos de polipropileno por plasma de ar residual e, em seguida, efetuaram a polimerização com soluções de metacrilato de 2-hidroxietila (HEMA), ácido metacrílico (MAA) ou ácido acrílico (AA). Os autores testaram o desempenho das membranas modificadas na separação de água/etanol por pervaporação.

2.3.5.2 – Membranas de poliuretano modificadas por plasma

Os estudos de aplicações de materiais modificados utilizando-se os poliuretanos como substratos são numerosos, principalmente na área biomédica. Estes materiais, além de serem biocompatíveis, apresentam alta resistência à degradação nos meios agressivos de tecidos vivos. O tratamento por plasma em membranas de poliuretano também se destina à separação de misturas gasosas ou misturas líquidas.

Alguns trabalhos recentes de membranas de poliuretanos modificadas a plasma são citados a seguir.

SU et al. (2006) estudaram a ativação de membranas de poliuretano por plasma de microondas utilizando de O₂, N₂ e Ar como gases precursores. Os autores variaram a potência aplicada (40 a 120 W) e a pressão de operação dos gases (0,05-0,15 Pa). Após

a ativação da superfície, as membranas foram submetidas ao enxerto de grupos carboxílicos com solução de ácido acrílico e as membranas modificadas foram testadas para imobilização de colágeno.

ANAGRED e DORN (2005) estudaram a adesão de poli(tereftalato de butileno) e alumina com resinas de epóxi e poliuretano tratadas por plasma de baixa pressão. Este estudo visava aumentar a adesão entre estes materiais.

CHOI et al. (2004) introduziram grupos carboxílicos na estrutura de poliuretano pelo tratamento superficial deste polímero por plasma com oxigênio e posterior exposição ao ar para formação de peróxido seguido de enxerto de ácido acrílico em solução aquosa. Os grupos de ácidos carboxílicos que foram quimicamente introduzidos na superfície funcionaram para trocas iônicas usualmente em reações com moléculas biológicas como heparina e insulina.

KIM et al. (2004) estudaram o efeito do tratamento por plasma de O₂, Ar e ar na superfície do filme de poli(acetato de vinila) para melhorar as suas características e, conseqüentemente sua adesão ao poliuretano.

GORNA e GOGOLEWSKI (2003) sintetizaram filmes de poliuretano à base de poliéter e submetaram estes filmes ao tratamento por plasma de oxigênio, dióxido de carbono, peróxido de hidrogênio e amônia utilizando-se plasmas de microondas, avaliando-se a efetividade do tratamento por plasma como agente esterilizante do poliuretano.

GRAY et al. (2003) estudaram a modificação causada por plasma de ar em poliuretano excitados com eletrodos de prata, com a finalidade de aumentar a adesão de prata como revestimento de cateteres, evitando os ataques bacterianos na superfície dos mesmos.

WILSON et al. (2003) estudaram a modificação do poliuretano comercial *EUROTHANE*, pelo tratamento por plasma de diferentes gases. A finalidade do estudo foi tornar a superfície do polímero mais estável aos processos oxidativos e hidrolíticos. Os gases precursores neste estudo foram oxigênio, nitrogênio, amônia e ar em potência menor que 1 W e pressão dos gases de 8×10^{-2} mbar.

ZHANG et al. (2002) determinaram a condição ótima de tempo, a pressão de gás e potência do plasma de rádio-frequência com oxigênio como gás precursor em tratamento de membranas de poliuretano. O poliuretano tratado foi colocado em contato com ar para formação de peróxido onde o mecanismo de reação envolve a geração de radicais livres da cadeia principal do polímero e a formação de peróxido.

KAYIRHAN et al. (2001) estudaram a modificação de poliuretano por plasma de rádio-frequência, na presença de argônio ou O₂ e estudando a variação de tempo (5-40 minutos) de exposição e potência aplicada (40-90 W), visando a utilização do material na área médica.

HSU e CHEN (2000) estudaram o melhoramento da adesão das células em superfície de filmes de poliuretano comercial exposto ao plasma de argônio a 60 W e 60 s, seguido pela exposição ao ar para formação de peróxido. A modificação superficial foi concluída pelo enxerto de L-lactídeo em solução de L-lactídeo/tolueno (10% m/m).

KWOK et al. (1999) estudaram a adesão de uma fina camada sobre o complexo formado pelo poliuretano comercial BIOSPAN antibactericida e o antibiótico, “*ciprofloxacin*”, depositado por plasma com monômero de metacrilato de butila. Foi realizado o pré-tratamento com gases argônio e mistura de argônio e hidrogênio em diferentes potências (5, 10, 20, 40 50 W) e tempo (5, 10, 15, 20 e 25 min em 40W) de pré-tratamento.

BAE et al. (1999) utilizaram poli(uréia uretano) sintetizado para exposição ao plasma de rádio-frequência utilizando-se oxigênio como gás precursor e seguida da exposição ao ar do material atacado para formação de peróxido. Foi realizada a polimerização com ácido acrílico e metacrilato de metila para introdução de grupos carboxílicos. Este material foi então reagido com poli(óxido de etileno) (PEO) seguida de reação de enxerto com heparina.

LEE et al (1998) realizaram a polimerização de metacrilato de 2,3- epoxipropila (EPMA) em membranas de poliuretano que foram previamente submetidas ao tratamento por plasma de ar atmosférico, sendo as melhores condições do plasma de 10W e tempo de 120 s antes do enxerto com EPMA.

CHEN et al. (1998) modificaram membranas de poliuretano à base de polibutadieno como segmento flexível, por plasma com vapor de etilendiamina para formação de uma fina camada contendo nitrogênio para posterior quelatação de cobalto por solução de cobalto II/formamida.

TINGEY et al. (1997) estudaram o aumento na ramificação deste polímero através de descargas por plasma de microondas com argônio para minimizar modificações químicas na composição da superfície quando em contato com meios de polaridade conhecida.

QIU et al. (1996) compararam filmes do poliuretano comercial, Tecoflex 60G, tratados por plasma de microondas com argônio e expondo estes filmes ao ar

atmosférico. Foram enxertadas cadeias de poli(glicol etilênico) (PEG) com solução de poli(metacrilato de etileno glicol) nas membranas modificadas. A modificação por plasma das membranas de poliuretano visou aumentar a quantidade de grupos hidroxílicos na superfície possibilitando a maior biocompatibilidade das mesmas, sendo este resultado constatado pelo teste de imobilização de heparina.

BENOIST e LEGEAY (1994) trataram superfície de poliuretano comercial de aplicação biomédica ((PU 90 SH) por plasma de flúor, CF_4 e SF_6 , para substituição dos átomos de hidrogênio da superfície por átomos de flúor e por grupos de CF_2 , CF_4 e CF_3 , aumentando a hidrofobicidade do material.

FUJIMOTO et al. (1993) relataram a polimerização de cadeias de poli(metacrilato de etileno glicol) em poli(éter uretano) usando a técnica do plasma de Ar como pré-tratamento nas condições de 24W e 20segundos. O objetivo deste trabalho foi estudar adsorção de proteínas e adesão de plaquetas sob o efeito da polimerização do poliuretano.

VARGO et al. (1991) estudaram o efeito do plasma de rádio-frequência com vapor d'água em poli(éter uretano) comercial (TEXIN 985). Pela análise de ESCA foi verificado que grupos funcionais contendo nitrogênio estavam presentes somente no segmento rígido do poliuretano.

2.3.5.3 – Membranas modificadas por plasma e tratadas com ácido acrílico

Os estudos dos filmes poliméricos modificados por plasma de ácido acrílico, ou funcionalizados e seguidos da modificação com solução de ácido acrílico são de grande interesse para o desenvolvimento do presente trabalho.

Como já mencionado anteriormente (capítulo 1), DHAYAL e BRADLEY (2004) relataram a necessidade de se estudar o processo de modificação por plasma de ácido acrílico, visto que a polimerização por plasma com este composto é uma área pouco entendida, principalmente no caso de polimerização por plasma pulsado.

CHEN e CHIANG (2006) estudaram a influência do tratamento de filmes não-tecidos de poli(tereftalato de etileno)/polietileno por plasma pulsado de corrente contínua. Após o tratamento foi realizado o enxerto do material modificado a partir da polimerização com solução de ácido acrílico por indução térmica para melhorar as propriedades do material e então a cultura de células.

VORONIN et al. (2005) estudaram detalhadamente as características elétricas da descarga usada no plasma pulsado para polimerização de ácido acrílico. Plasma de rádio-frequência de 1 KHz e pressão de 1,3 Pa foi usado neste estudo.

SU et al. (2005) modificaram filmes de poliuretano para aplicação em imobilização de colágeno. Os autores estudaram a ativação do poliuretano por plasma de microondas com diferentes gases precursores (O_2 , N_2 e Ar) e, em seguida fizeram a polimerização com solução de ácido acrílico.

SWARAJ et al. (2005) estudaram a influência dos parâmetros externos de plasma na polimerização de filmes de moléculas orgânicas como ácido acrílico, álcool alílico e amina alítica. Os autores investigaram as características químicas dos filmes formados por análises de XPS e NEXAFS (near edge X-ray absorption fine structure).

HIROTSU e TAGAKI (2004) estudaram a copolimerização por plasma realizada com a mistura de monômeros de ácido acrílico com disiloxano de metila e dissiloxano. As amostras foram avaliadas quanto a adsorção de lisozima.

CHOI et al. (2003) estudaram a introdução de grupos carboxílicos na superfície do poliuretano com o tratamento por plasma de O_2 e a imersão deste material modificado em solução de ácido acrílico.

KÖNIG et al. (2002) verificaram a durabilidade da modificação de poli(tetrafluor etileno), PTFE- por tratamento de plasma de microondas, utilizando H_2O e seguido da polimerização de ácido acrílico enxertado. Neste estudo a solução de ácido acrílico foi introduzida diretamente no reator. O PTFE modificado foi testada para aplicação em dispositivos ligados à área médica.

BENZEKRI et al. (2001) desenvolveram membranas de poli(álcool vinílico) tratadas por plasma de ácido acrílico introduzidos diretamente no reator de plasma. A modificação superficial da membrana visava a separação de mistura água/etanol por pervaporação.

CHOI et al. (2000) estudaram as propriedades das membranas de polietileno modificadas a partir da indução por radiação e enxertadas com ácido acrílico e ácido metacrílico. O estudo visava à formação de membranas de troca-iônica contendo grupos carboxílicos para aplicação em pilhas alcalinas.

GANCARZ et al. (1999) estudaram a polimerização por plasma de ácido acrílico das membranas de polissulfona. Inicialmente as membranas eram tratadas por plasma utilizando Ar como gás precursor e, em seguida, era introduzido o vapor de ácido acrílico no reator. Os autores compararam os estudos de polimerização com vapor de

ácido acrílico introduzido no reator com aquela realizada com solução de ácido acrílico nas membranas tratadas com O₂, N₂ e Ar.

BEHNISCH et al. (1998) propuseram um mecanismo para polimerização de ácido acrílico por plasma pulsado de microondas em superfície de poli(etileno).

O presente trabalho enfatiza a importância da interdisciplinidade entre a engenharia de materiais e a engenharia de processos. Observa-se que muitos materiais poliméricos têm sido desenvolvidos para serem aplicados nos processos com membranas ou em vários outros setores. Na pervaporação, a necessidade de tornar o processo mais eficiente e cada vez mais disponível para aplicações industriais faz com que se desenvolvam materiais mais adequados, ou seja, membranas altamente seletivas associadas a fluxos permeados compatíveis. Neste trabalho, destaca-se também a busca por novas tecnologias aplicadas nas modificações ou para a elaboração de novos materiais e, conseqüentemente um melhor desempenho do processo. Assim, grandes desafios para a comunidade científica e para o setor de pesquisa e desenvolvimento são apresentados. E, neste contexto, o presente trabalho propõe a síntese de membranas de poliuretano (devido às suas características inerentes - alta resistência mecânica e química), bem como a modificação superficial das mesmas por tecnologia de plasma a fim de se obter membranas permeáveis e seletivas a serem utilizadas na pervaporação da mistura líquida azeótropa (MeOH/MTBE).

CAPÍTULO 3

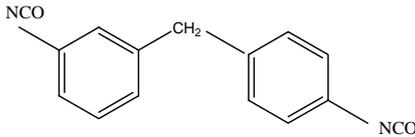
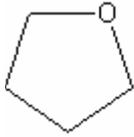
**METODOLOGIA
EXPERIMENTAL**

Neste capítulo serão descritos os materiais utilizados na síntese das membranas de poliuretano, limpeza do silício e os gases precursores no tratamento por plasma. Será feita a exposição da preparação de membranas e do teste de sorção total do material polimérico, e, em seguida será apresentada a metodologia referente ao processo de pervaporação. Posteriormente, será apresentado o equipamento e a descrição do tratamento das membranas por tecnologia de plasma e a modificação feita no mesmo para deposição direta do vapor de ácido acrílico no reator de plasma. Finalmente, serão relatadas as análises de caracterização do poliuretano antes e após a modificação por plasma. As metodologias experimentais foram desenvolvidas nos Laboratório de Processos de Separação por Membranas (PAM) do Programa de Engenharia Química (PEQ), Laboratório de Superfície e Filmes Finos do Programa de Metalurgia e Materiais (PEMM) ambos da COPPE (Instituto Luiz Alberto Coimbra de Pesquisa e Pós-Graduação em Engenharia)/UFRJ, no Instituto de Macromoléculas Prof. Eloísa Mano (IMA/UFRJ) e no INMETRO (DIMAT- Divisão de Metrologia de Materiais).

3.1 – Materiais

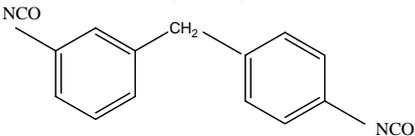
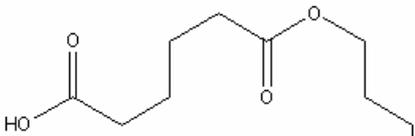
3.1.1 – Polímeros

Dados do fabricante:

Isocianato	Poliol	Extensor de Cadeia
4,4'-metileno-bis-diisocianato (MDI) 	Poli(tetrahidrofurano) 	1,4-butanodiol 

Poliuretano comercial da série ELASTOLLAN 11 85 A 10 – BASF (poliéter), este polímero será referido neste trabalho como PU 11.

Dados do fabricante:

Isocianato	Poliol	Extensor de Cadeia
4,4'-metileno-bis-diisocianato (MDI) 	Poli(adipato de butila) 	1,4-butanodiol 

Poliuretano comercial da série ELASTOLLAN 5 85 A 10 – BASF (poliéster), este polímero será referido neste trabalho como PU 5.

3.1.2 - Solventes

N, N – Dimetilformamida (DMF) [$\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$] $\approx 99,8\%$, $\text{H}_2\text{O} \approx 0,15\%$, resíduos após a evaporação $\approx 0,05\%$, - Spectrum Chemical Mfg Corp.

Tetrahidrofurano (THF) [$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$] $\approx 99\%$, $\text{H}_2\text{O} \approx 0,05\%$, peróxido (como H_2O_2) $\approx 0,015\%$, resíduos após a evaporação $\approx 0,03\%$ - Vetec[®]

3.1.3 - Solventes a serem utilizados nos testes de sorção total e de pervaporação

Álcool Metílico – Metanol – [$\text{CH}_3\text{-OH}$] $\approx 99,8\%$, $\text{H}_2\text{O} \approx 0,1\%$, resíduos após a evaporação $\approx 0,009\%$ - d = 0,74 kg/L, PA - Vetec[®]

Metil terc-butil éter - MTBE -[$(\text{CH}_3)_3\text{COCH}_3$] $\approx 99,7\%$, não voláteis $\approx 0,0005\%$, $\text{H}_2\text{O} \approx 0,01\%$, peróxido (como H_2O_2) $\approx 0,0005\%$, ácidos livres $\approx 0,002\%$ - d= 0,79 kg/L, PA - Vetec[®]

3.1.4 - Gases precursores utilizados no tratamento por plasma

Vapor orgânico polimerizável:

- 1 – Ácido acrílico - AA ($\text{CH}_2=\text{CHCOOH}$), 99,5 % estabilizado com 0,5 % de hidroquina - Analyticals CARLO ERBA – Gruppo Montedison – Milão.

Gases inorgânicos não-polimerizáveis:

- 1 - Nitrogênio - N_2 – 99,999% - fornecido pela White Martins
- 2 - Oxigênio - O_2 – 99,999% - fornecido pela White Martins

3.1.5 - Silício e solventes

Silício monocristalino de orientação (100) – (wafer)

Álcool Isopropílico – Isopropanol – [$(\text{CH}_3)_3\text{OH}$] Vetec[®]

Álcool Etílico – Etanol - ($\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{OH}$) d= 0,81 kg/L, Vetec[®]

3.2 – Determinação da Massa Molar (M_w)

A massa molar foi estimada por cromatografia de exclusão por tamanho (SEC). Cromatógrafo Waters, Modelo 510 HPLC, equipado com detector de índice de refração e com colunas Styragel HR3 e HR4 (Waters), com códigos WAT044222 e WAT044226 e tamanhos 7,8 x 300 mm. O equipamento foi calibrado com padrões de poli(estireno) (Waters) na faixa de massa molar de 4.000 a 450.000 g/mol (Waters). Foi utilizado NMP como eluente, contendo LiBr (Vetec) a 0,05M. As análises foram realizadas com soluções poliméricas de 0,2% (p/p) em NMP com LiBr a 0,05M, sendo estas previamente filtradas em filtro Millex – SR (Millipore), 0,5 μ m. A pressão de trabalho foi de 500 psi. As temperaturas da coluna e do detector foram 75 e 45 °C, respectivamente.

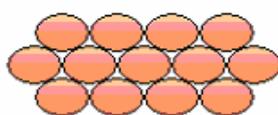
3.3 - Metodologia para preparação de membranas

No processo de separação por membranas é importante definir previamente o tipo de membrana a ser utilizada na operação, estabelecendo as principais características almejadas na síntese da membrana. As membranas poliméricas apresentam uma extensa variação de materiais que a compõem e de metodologias a serem aplicadas na sua síntese. Podem ser classificadas quanto à sua estrutura como membranas densas ou porosas que apresentam características superficiais distintas quando em contato com a mistura a ser separada. A Figura 3.1 apresenta uma esquematização dos tipos de membranas classificados quanto a sua morfologia.

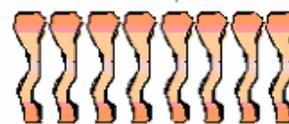
Membranas porosas



Anisotrópica

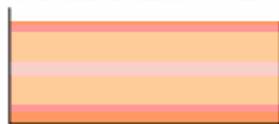


Isotrópica



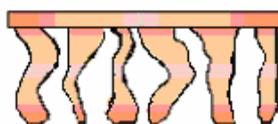
Isotrópica

Membranas densas



Isotrópica

Pele densa



Anisotrópica integral

Pele densa



Anisotrópica composta

Figura 3.1: classificação das membranas quanto à morfologia.

As membranas porosas ou membranas compostas podem apresentar variações na morfologia ao longo da sua espessura, ou seja, podem ser isotrópicas ou anisotrópicas.

Para o processo de pervaporação, as membranas densas são adequadas, visto que neste caso a separação ocorre pelo mecanismo de sorção e difusão e não por exclusão de tamanho de partículas.

As membranas porosas podem ser confeccionadas pela técnica de inversão de fases, desenvolvida por LOEB e SOURIRAJAN (1962), pela técnica de imersão e precipitação. As membranas densas são obtidas a partir da técnica de evaporação total do solvente a qual foi adotada neste trabalho.

A síntese das membranas densas de poliuretano seguiu a metodologia descrita a seguir: preparou-se uma solução 15 % p/p de polímero, previamente seco em estufa à $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$, com solvente DMF ou THF sob à agitação magnética por 24 horas.

A seguir, a solução foi espalhada em placas de vidro com o auxílio de uma faca de espalhamento de aço inoxidável, como demonstrado no esquema da Figura 3.2 (a) e (b), e condicionados em atmosfera inerte de N_2 na estufa à temperatura de $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ até a evaporação total do solvente. As membranas formadas foram desprendidas das placas de vidro como mostrado na Figura 3.2 (c).

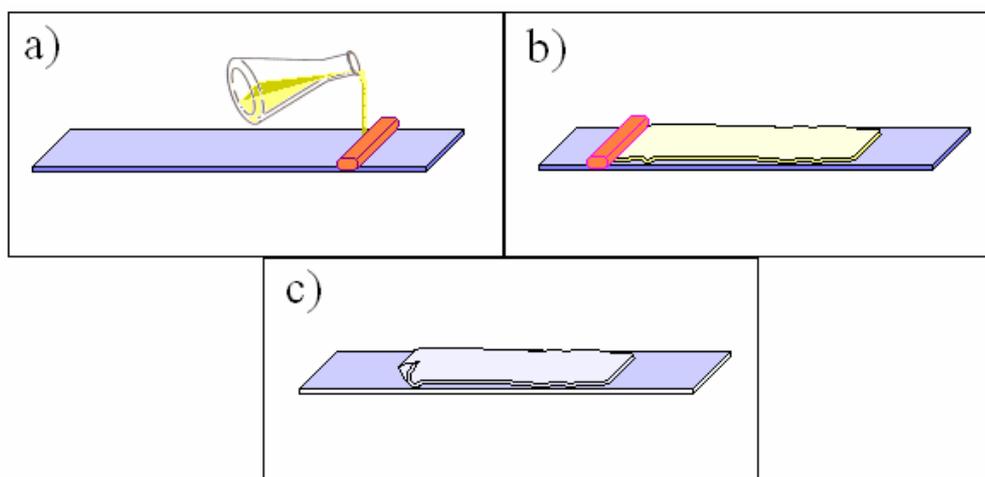


Figura 3.2: síntese de membranas planas.

As medidas das espessuras das membranas foram feitas utilizando-se o micrômetro da marca MITUTOYO (0,01 – 10 mm).

3.4 – Teste de sorção total

O teste de sorção total, que representa a massa total de um líquido sorvido pela matriz polimérica em relação à massa do polímero seco, calculado pela Equação 3.1, foi

realizado para analisar a capacidade de inchamento da membrana de poliuretano e a influência deste no parâmetro de seletividade da membrana no processo de pervaporação.

$$S_T = \frac{w - w_0}{w_0} \quad \text{Eq (3.1)}$$

onde, (S_T) = sorção total, (w_0) = massa do polímero seco e (w) = massa do polímero inchado.

Os testes de sorção total foram realizados a partir do seguinte procedimento: filmes de poliuretano com peso de ≈ 1 g e espessura de ≈ 100 μm foram sintetizados com soluções de 15% em peso de poliuretano em DMF, para PU 5 85 A 10 ou THF, para PU 11 85 A 10 e condicionados em estufa à 60 °C sob atmosfera inerte (N_2) até a evaporação total do solvente. As amostras foram previamente pesadas para o cálculo de w_0 e colocadas em frascos contendo soluções de concentrações de metanol (C_{MeOH}) pré-estabelecidas (C_{MeOH} de 0, 10%, 20 % e 100% p/p) na mistura metanol/MTBE. Os testes foram realizados em diferentes temperaturas ($T = 10$ °C e 25 °C) controladas por um banho térmico. Após atingir o equilíbrio termodinâmico, as amostras foram retiradas das soluções e secadas rapidamente com papel para retirar o excesso de líquido nas superfícies e, então novamente pesadas (valor de w). A partir dos resultados obtidos, a sorção total foi calculada pela equação 3.1 para diferentes concentrações.

3.5 - Sistema de pervaporação

Os experimentos de pervaporação foram realizados em uma unidade em escala de bancada, com o objetivo de analisar o desempenho das membranas de poliuretano para separação de misturas orgânico/orgânico nas condições de temperatura e concentração de alimentação pré-estabelecidas. A influência do tratamento por plasma nas membranas de poliuretano na pervaporação da mistura também foi avaliado. O esquema do equipamento utilizado é mostrado na Figura 3.3. No estudo do efeito da concentração na pervaporação, a alimentação foi composta de uma solução binária metanol/MTBE em 10% ou 20% em peso de metanol, para o estudo do efeito da temperatura empregou-se a mistura à 10 °C, 25°C e 40 °C.

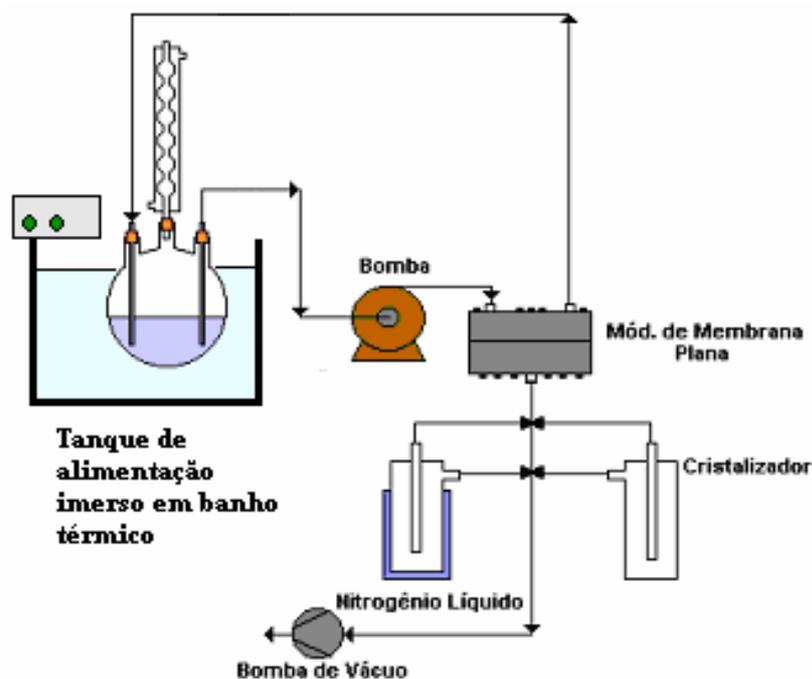


Figura 3.3. esquema do sistema de pervaporação

A solução de alimentação foi mantida em um balão de três bocas com capacidade de 250 mL, permitindo a entrada da alimentação na célula, retorno da solução não permeada e a conexão de um condensador do tipo serpentina para minimizar perdas por evaporação dos compostos voláteis. Esta solução foi circulada através do módulo contendo a membrana plana de área de $3,34 \times 10^{-3} \text{ m}^2$ por uma bomba de engrenagem (VERDER). A vazão da alimentação foi mantida constante em 60 L.h^{-1} e a temperatura constante. As Figuras 3.4 (a) e (b) ilustram as células de permeação utilizadas com circulação da solução de alimentação e em batelada, respectivamente. Foi utilizado um módulo com área de membrana de $7,94 \times 10^{-4} \text{ m}^2$, para os testes de concentração de MeOH (batelada).

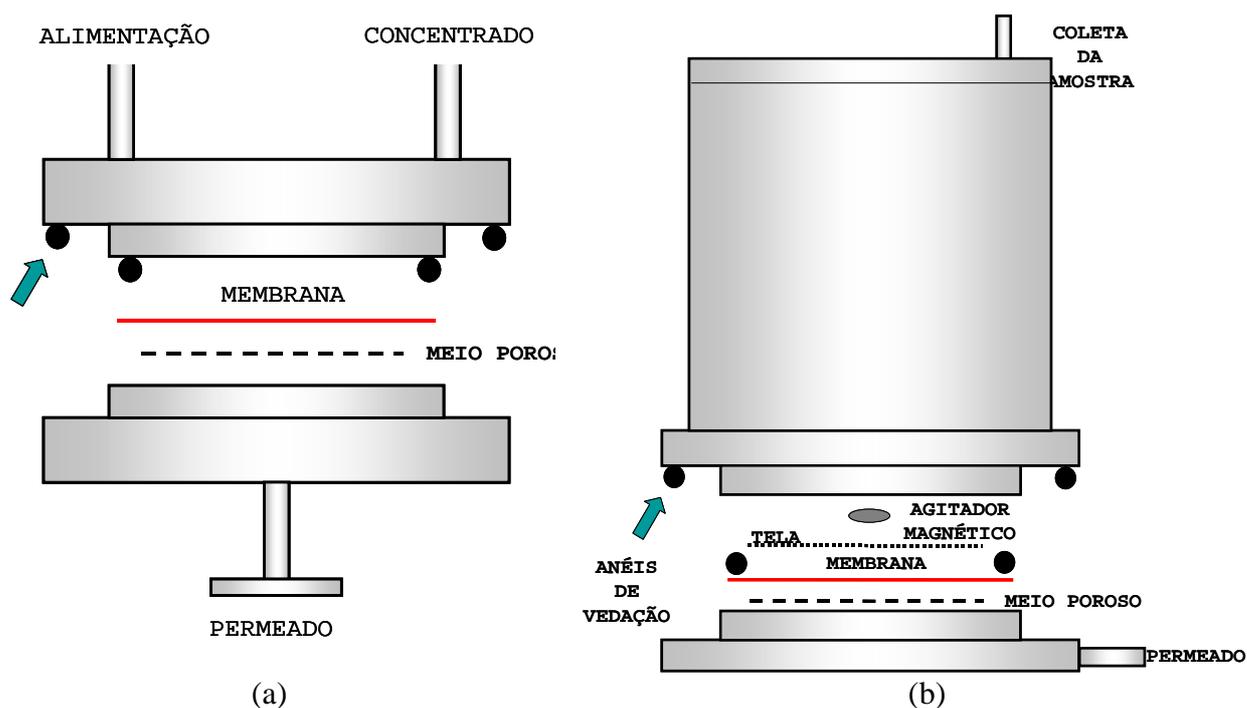


Figura 3.4: esquematização das células de pervaporação para sistema com circulação da solução de alimentação (a) e sistema em batelada (b).

Na parte inferior da grade de vidro foi conectada uma bomba de vácuo (PFIFFER) para que fosse feita a redução de pressão no lado do permeado. Os permeados foram recolhidos em cristalizadores de vidro, previamente pesados, que eram mantidos resfriados em nitrogênio líquido ($T \approx -196 \text{ }^\circ\text{C}$). A grade foi construída em vidro e fornece dois caminhos paralelos para coleta do permeado, garantindo, assim, a operação contínua da unidade. A grade foi conectada ao módulo de permeação por meio de um tubo de Polyflo[®], que também foi utilizado como conexão no lado da alimentação e concentrado para a circulação da solução.

Inicialmente, o sistema foi mantido sob circulação da alimentação por duas horas antes de começar a coletar o permeado. Este procedimento visou garantir a condição de regime estacionário. Foram coletadas amostras em tempos iguais e, após a amostra ser coletada no lado do permeado no cristalizador, procedeu-se a amostragem da solução de alimentação para análise e verificação de alteração na concentração de alimentação. O cristalizador, após a permeação, foi pesado em balança analítica (GEHAKA), com precisão 0,001 g, e analisado por cromatografia gasosa (CHROMPACK CP9000) com detector de condutividade térmica. Este procedimento foi repetido no período de 4 horas, verificando se o sistema havia atingido o estado estacionário, com os pesos das massas de permeados constantes. A curva de calibração

foi realizada preparando-se soluções de metanol em diferentes concentrações, e obtendo as porcentagens de áreas dos picos relacionados. A curva de calibração é mostrada no Anexo I e as condições do cromatógrafo são apresentadas na Tabela 3.1:

Os parâmetros analisados no desempenho da pervaporação foram o fluxo de permeado (J) e o fator de separação (α).

O fluxo de permeado foi calculado pela equação abaixo:

$$J = M_p / (A_m t) \quad (\text{kg/m}^2 \text{ h}) \quad \text{Eq. (3.2)}$$

onde (M_p) é valor da massa de permeado obtida na pesagem do cristalizador, (A_m) é a área de membrana e (t) é o intervalo de tempo da coleta do permeado. Já a seletividade, ou fator de separação dos componentes i e j no processo, calculada por:

$$\alpha_{i,j} = \frac{Y_i / Y_j}{X_i / X_j} \quad \text{Eq. (3.3)}$$

onde Y e X são as concentrações do permeado e da alimentação, respectivamente, conforme já discutidos na revisão bibliográfica do presente trabalho.

Tabela 3.1: Condições de operação do cromatógrafo de condutividade térmica

Cromatógrafo	Chrompack CP 9000
Gás de Arraste	H ₂
Coluna Porapack	T _{máxima} = 250 °C
Pressão na Entrada da Coluna	45 kPa
Temperatura do Forno	180 °C
Temperatura do Detector	250 °C
Temperatura do Injetor	200 °C
Volume da Amostra	1 µL

3.6 - Sistema de tratamento por plasma de rádio-frequência

3.6.1 – Sistema utilizado para o tratamento com gases precursores

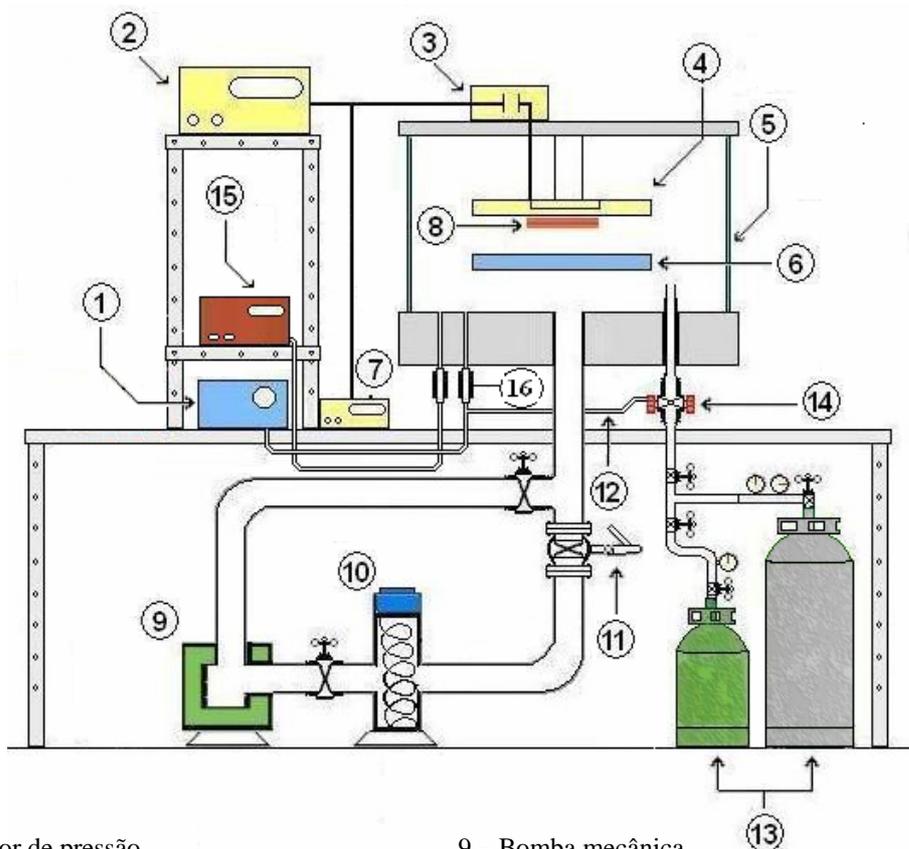
O poliuretano mostrou ser promissor na aplicação de separação de misturas orgânico/orgânico, com ampla possibilidade de obter um material com características melhoradas para aplicação na pervaporação. Partindo-se do princípio que o poliuretano apresenta-se com base poliéter, este material foi submetido ao tratamento por plasma.

A escolha dos gases precursores foi feita com referência aos trabalhos anteriores, inclusive aqueles desenvolvidos por von MÜLHEN (2004) e VIDAURRE (2001) no Laboratório de Processos de Separação por de Membranas (PAM) do Programa de Engenharia Química (PEQ) e no Laboratório de Superfície e Filmes Finos do Programa de Metalurgia e Materiais (PEMM), ambos da COPPE (Instituto Luiz Alberto Coimbra de Pesquisa e Pós-Graduação em Engenharia)/UFRJ.

O ataque direto com O₂ no período de 5 minutos e potência de 100 W foi selecionado por apresentar-se como condição ótima para modificação de poliuretano com plasma de oxigênio e conseqüentemente, uma concentração maior de peróxido formada quando a membrana modificada foi exposta ao ar atmosférico.

Ambos os processos de deposição e de ataque dos filmes de poliuretano foram realizados em um sistema de rádio-frequência autopolarizada do tipo diodo por descarga luminescente (“*Glow discharge*”). Todo o aparato experimental, esquematizado na Figura 3.5, foi disponibilizado no Laboratório de Superfícies e Materiais pelo Programa de Engenharia Metalúrgica e Materiais da COPPE/UFRJ.

O equipamento experimental (VARIAN) é constituído do diodo de rádio-frequência (13,45 MHz) com acoplamento capacitivo. É formado pela câmara do tipo campânula com os dois eletrodos circulares e planos dispostos paralelamente no seu interior, compostos de aço inoxidável com aproximadamente 370 cm² de área e com a distância entre eles de 3,5 cm e refrigerados pelo bombeamento de água filtrada. No eletrodo superior, ou catodo, é fixado o substrato (membrana) com o auxílio de uma placa metálica perfurada e parafusada. Quando realizados os testes com Si, os mesmos são previamente limpos com álcool etílico e submetidos ao banho ultrassônico imerso em isopropanol durante 15 minutos e, posteriormente, seco com papel. O eletrodo inferior, ou anodo, é aterrado.



- | | |
|------------------------------|---|
| 1 – Medidor de pressão | 9 – Bomba mecânica |
| 2 – Fonte de RF | 10 – Bomba difusora |
| 3 – Casador de impedância | 11 – Válvula principal |
| 4 – Eletrodo – Catodo | 12 – Conexão da câmara ao medidor de pressão |
| 5 – Câmara do tipo Campânula | 13 – Cilindros com gases precursores |
| 6 – Eletrodo – Anodo | 14 – Válvula Manual |
| 7 – Multímetro | 15 – Medidor de pressão ligado à válvula automática |
| 8 – Substrato | 16 – Válvula automática |

Figura 3.5: esquema do sistema de tratamento por plasma de rádio-freqüência.

Após a montagem do substrato no eletrodo, a câmara de vácuo é fechada e submetida à limpeza pela combinação de bombeamento realizado pelas bombas mecânica e difusora até que a pressão de base na câmara alcance um valor de $1,33 \times 10^{-3}$ Pa. Este procedimento é essencial para garantir o desempenho do tratamento por plasma. Para isso, a câmara é bombeada diretamente pela bomba mecânica até atingir uma pressão de aproximadamente 10^{-2} Pa. Em seguida, fecha-se a válvula de acesso da bomba mecânica à câmara e abre-se a válvula de acesso à bomba difusora. Posteriormente, a difusora é ligada e, após o seu aquecimento, a válvula principal é aberta para que o sistema seja evacuado até atingir cerca de 2×10^{-3} Pa.

Na seqüência, é feita uma redução da abertura da válvula principal para que se possa estabilizar a pressão das fontes precursoras dentro da câmara. Assim, os gases ou vapor orgânico são introduzidos pelo controle da pressão pré-estabelecida (8 Pa). Quando feita a deposição com a solução de AA, a mesma é desgaseificada através de ciclos de congelamento-descongelamento da solução e, concomitantemente, submetida ao bombeamento à vácuo.

A fonte de rádio-frequência é acionada até uma determinada potência, que é estabelecida por um valor de *setpoint*, ao qual está associado uma tensão de autopolarização, (V_B - *self bias*), que é medida entre os eletrodos por um multímetro.

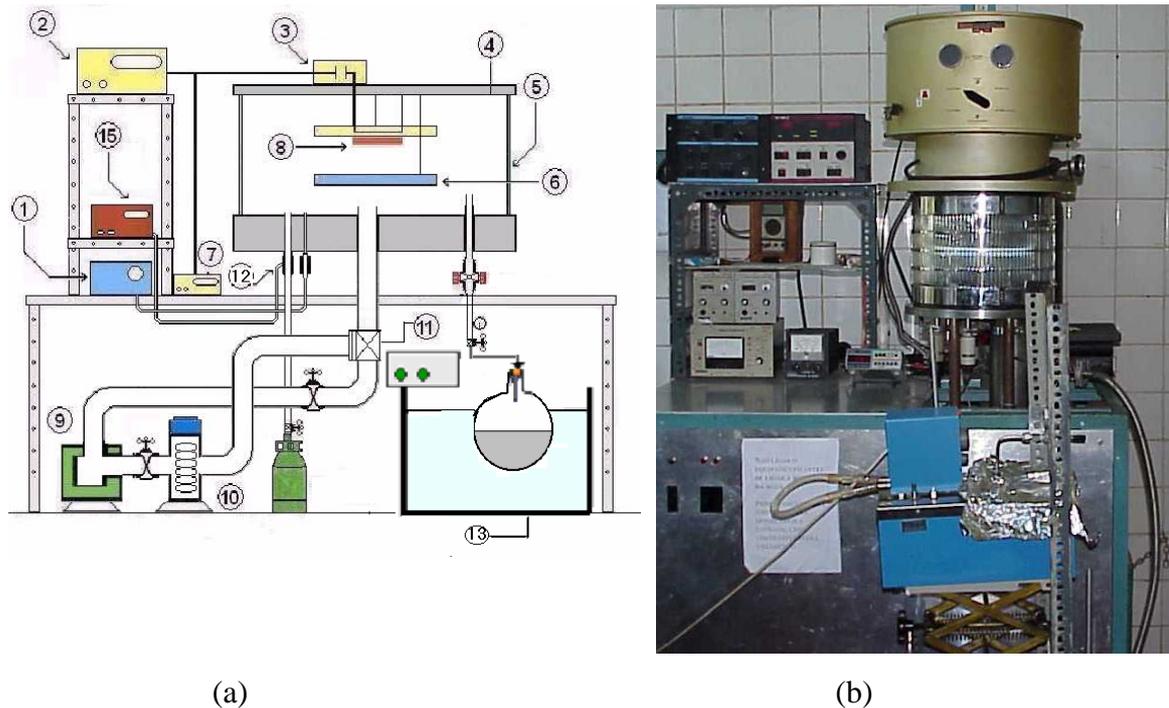
Ao acionar a fonte de rádio-frequência, a descarga luminescente é iniciada e o cronômetro é acionado para medida do tempo de tratamento por plasma, que é uma variável importante a ser controlada.

Ao término do tempo de tratamento desejado, desliga-se a fonte de rádio-frequência, fecha-se as válvulas de alimentação dos gases ou vapor, e abre-se totalmente a válvula principal para limpeza da atmosfera formada durante o tratamento. Após a limpeza, fecha-se totalmente a válvula principal e o reator é aberto para retirada do substrato modificado. Desligada a bomba difusora, sendo necessário deixar a bomba mecânica ligada até o resfriamento da difusora.

É importante fazer a limpeza das partes do reator, principalmente para que as partes metálicas não permaneçam com o material depositado como um filme isolante, que pode interferir na deposição seguinte, visto que parte deste material pode ser precursor para o tratamento posterior.

3.6.2 – Sistema modificado para deposição de vapor de ácido acrílico

Para utilizar plasma de vapor de ácido acrílico (AA) foi feita uma adaptação ao sistema de tratamento por plasma de RF. Foi inserido diretamente à câmara do reator um aparato composto de: tubos de aço inoxidável para conectar o sistema à câmara, um balão volumétrico, PIREX[®], de 25 mL com a solução de AA. O balão volumétrico foi modificado para conectá-lo ao do tubo aço inoxidável e esta conexão foi feita por uma válvula CAJON[®]. Foi utilizado um banho térmico para aquecimento da solução de AA, mantendo a temperatura constante e suficiente para garantir a pressão constante de operação durante o tempo de tratamento por plasma. A Figura 3.6 (a) e (b) ilustra o sistema de tratamento por plasma modificado.



- | | |
|------------------------------|--|
| 1 – Medidor de pressão | 8 – Substrato |
| 2 – Fonte de RF | 9 – Bomba mecânica |
| 3 – Casador de impedância | 10 – Bomba difusora |
| 4 – Eletrodo – Catodo | 11 – Válvula principal |
| 5 – Câmara do tipo Campânula | 12 – Conexão da câmara ao medidor de pressão |
| 6 – Eletrodo – Anodo | 13 – Sistema de deposição de AA |
| 7 – Multímetro | |

Figura 3.6: sistema de tratamento por plasma de RF modificado, (a) esquema ilustrativo do sistema e (b) foto.

3.7 - Análises para caracterização dos materiais antes e após o tratamento por plasma para verificação das possíveis modificações no substrato

3.7.1 - Medida de ângulo de contato

A medida de ângulo de contato (θ_1), esquematicamente mostrado na Figura 3.7, é uma das formas mais fáceis de avaliar a natureza hidrofílica ou hidrofóbica das superfícies. Para realizar as medidas de ângulo de contato é utilizado o goniômetro NRL (Ramé-Hart), constituído de uma câmara para registrar as imagens da gota de água deionizada (0,2 μ L) colocada em contato com a superfície usando uma seringa com parafuso micrométrico.

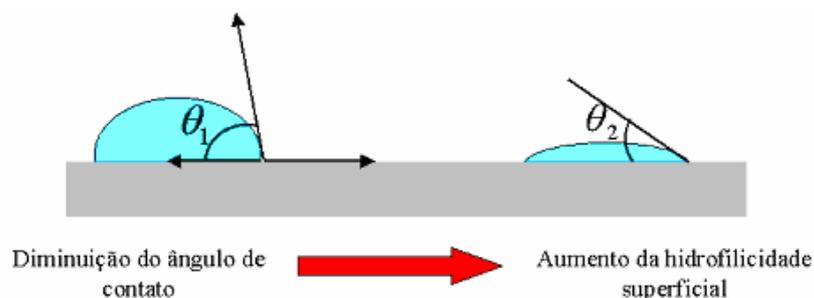


Figura 3.7: representação da diminuição do ângulo de contato (θ_1) e aumento da hidrofiliçidade (θ_2).

As medidas do ângulo de contato foram realizadas imediatamente após a deposição da gota e os cálculos realizados com o auxílio de um software de processamento de imagens que é usado para determinar o ângulo de contato na intersecção da semi-elipse, formada pela gota, com uma linha de referência posicionada na interface gota/superfície. O equipamento foi programado para fazer uma medida a cada 1 segundo a partir do comando inicial, num máximo de 10 medidas. Este procedimento foi repetido pelo menos 5 vezes para cada amostra e o resultado final representou a média dos valores encontrados. A tensão superficial do sólido favoreceu a difusão do líquido.

O equipamento de medida de ângulo de contato está disponível no Instituto de Macromoléculas Prof. Eloísa Mano (IMA/UFRJ). Todas as medidas foram feitas nos polímeros não-modificados e modificados, para verificar o grau de hidrofiliçidade do filme bem como a alteração desta após o tratamento por plasma.

3.7.2 - Análise de XPS

A análise de XPS é um método baseado na fotoemissão de elétrons de diferentes níveis de energia dos elementos em questão, causado pela irradiação de raio-X. A análise de XPS atinge a profundidade de 2-5 nm abaixo da superfície do material analisado. Esta análise é utilizada para determinar a composição química superficial dos materiais antes e depois da modificação por plasma (OHRING, 1991).

O equipamento de espectroscopia de fotoelétrons (XPS) utilizado, mostrado na Figura 3.8, apresenta o “PHOIBOS” com fonte de excitação de raio-X, com analisador hemisférico para o ajuste dos picos depois da subtração de um segundo plano Shirley emprega-se picos na forma Gaussiana-Lorenziana obtido do software Casa XPS. E as

análises são conduzidas no Laboratório de Superfície e Filmes Finos do Programa de Metalurgia e Materiais (PEMM).



Figura 3.9: equipamento de XPS.

3.7.3 - Microscopia de força atômica (AFM)

A Microscopia de Força Atômica (AFM) é uma das técnicas de captação de imagens geradas por forças de interação interatômicas que atuam entre dois átomos ou moléculas e podem ser classificadas de acordo com sua capacidade de atração ou repulsão, em alcances longos ou curtos (SAIRID, 1991). As imagens obtidas são geradas por medidas das forças de atração e repulsão entre a superfície da amostra e uma agulha (*tip*), composta de Si_3N_4 , suportada por uma haste que varre a superfície por intermédio de um sistema de cerâmicas piezoelétricas, com deslocamento nos eixos x , y e z .

Um microscópio de força atômica da marca JPK, disponível no INMETRO (DIMAT- *Divisão de Metrologia de Materiais*), mostrado na Figura 3.9, foi utilizado para caracterizar a morfologia dos materiais estudados antes e após a sua modificação por plasma. As imagens foram obtidas através da técnica de contato. Foram calculadas as espessuras dos filmes depositados em Si, as forças de adesão e a rugosidades destes materiais. Os cálculos de rugosidade foram disponibilizados no software *JPK* desenvolvido juntamente com o de captação de imagens.



Figura 3.9: equipamento de AFM (*INMETRO*).

Diferenças na morfologia superficial da membrana podem ser expressa em termos do parâmetro de rugosidade média (RMS). Este parâmetro representa o valor médio da superfície relativa ao plano central, o qual divide em partes iguais (superior e inferior), o volume captado pela imagem. A rugosidade é calculada pela seguinte expressão:

$$RMS = \frac{1}{L_x L_y} \int_0^{L_x} \int_0^{L_y} |f(x, y)| dx dy \quad \text{Eq. (3.4)}$$

onde $f(x,y)$ é a superfície relativa ao plano central e L_x e L_y são as dimensões da superfície na direções x e y , respectivamente. Este parâmetro foi calculado para as imagens utilizando um programa interno do microscópio AFM.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS

E

DISCUSSÃO

O capítulo 4 apresenta os resultados experimentais obtidos durante a realização deste trabalho e será subdividido em tópicos específicos, seguindo a sistemática abaixo:

4.1 Dados das seletividades e dos fluxos permeados, obtidos por membranas poliuretano de diferentes tipos de polióis (PU 11 – poliéter e PU 5 – poliéster), foram comparados para selecionar o polímero padrão para os estudos de modificação via plasma. Após a escolha da membrana de referência, determinou-se o solvente a ser utilizado na síntese da membrana. Foi feita a caracterização do poliuretano através das análises de XPS, ângulo de contato e microscopia de força atômica (AFM). As seletividades e fluxos permeados foram avaliados para diferentes temperaturas e concentrações de MeOH na alimentação. Foi avaliada a influência da espessura do filme no processo de pervaporação.

4.2 Os resultados e discussão das modificações superficiais por plasma de vapor orgânico (AA), utilizando-se Si como substrato base. Este estudo foi realizado com o objetivo específico de orientar e interpretar os resultados obtidos nas modificações das membranas poliméricas PU 11. As influências do tempo de exposição ao plasma e a potência aplicada foram analisadas pelos estudos da espessura, XPS e ângulo de contato.

4.3 As membranas (PU 11) alteradas por plasma de AA foram analisadas por resultados de XPS, ângulo de contato, AFM e da pervaporação, considerando as variações dos parâmetros de operação, como a potência aplicada e o tempo de exposição ao plasma. O objetivo específico foi estabelecer uma condição ótima de tratamento por plasma, referindo-se à maior seletividade e fluxo permeado obtidos na pervaporação.

4.4 Estudo da resistência da membrana ao transporte de massa e permeabilidade global.

4.5 Foi realizado o estudo do esgotamento da solução de alimentação, MeOH/MTBE, utilizando-se a membrana modificada na condição ótima.

4.6 Comparação dos resultados de modificação da membrana PU 11 por plasma, utilizando O₂ e N₂ como gases precursores. Foram confrontados os dados de XPS, ângulo de contato, a seletividade e fluxo permeado na pervaporação de MeOH/MTBE.

4.7 Teste do efeito do armazenamento da membrana modificada na pervaporação de MeOH/MTBE.

4.8 Comparação dos dados de seletividades e de fluxos permeado deste trabalho com os resultados apresentados na literatura.

Durante toda a discussão e apresentação dos resultados, as membranas tratadas por plasma de AA serão referidas no texto seguindo a nomenclatura pré-estabelecida na Tabela 4.1. As informações contidas na nomenclatura fazem alusão ao tipo de membrana, PU 11 – (nomenclatura do fabricante: PU 11 85 A 10 – polioli: éter) ou PU 5 (nomenclatura do fabricante: PU 5 85 A 10 – polioli: éster), sem tratamento por plasma, membranas modificada com AA (PU 11/AA), ou ao Si modificado (Si/AA), à potência aplicada e ao tempo de exposição ao tratamento por plasma.

As membranas PU 11 tratadas com gases precursores de O₂ e N₂ são referidas ao texto como PU 11/O₂ e PU 11/N₂, respectivamente. As condições de tempo de exposição e potência aplicada para as modificações por plasma da membrana realizadas com estes gases precursores foram predeterminadas por condições ótimas obtidas em dados da literatura (SU et al., 2005, von MULHEN, 2004, ZHANG et al., 2002, VIDAURRE, 2001). A membrana PU 11 foi tratada com O₂ à 100 W e 5 min e com N₂ à 15W e 30 min.

As pressões de operação dos gases e do vapor de AA foram fixadas em 8 Pa. Segundo BIEDERMAN e OSADA, (1992) quando a pressão do plasma polimerizante é mantida entre 1-10 Pa, há formação de um filme fino homogêneo, livre de poros e com boa adesão ao substrato.

Tabela 4.1: Nomenclatura das membranas tratadas por plasma de AA, PU 11/AA.

Nomenclatura	Potência (W)	Tempo de exposição ao plasma (min)
PU 11/AA 100/1	100	1
PU11/AA 50/1	50	1
PU11/AA 20/1	20	1
PU11/AA 10/1	10	1
PU11/AA 5/1	5	1
PU11/AA 5/10	5	10
PU11/AA 5/20	5	20
PU11/AA 5/30	5	30
PU11/AA 5/40	5	40

4.1 Seleção da membrana de PU a ser aplicada na modificação por plasma

4.1.1 Testes do grau de inchamento das membranas PU 11 e PU 5

O inchamento do polímero é um parâmetro relevante na permeabilidade da membrana. Esta variável considera a variação do volume da matriz polimérica devido à sorção dos componentes da mistura líquida e, então o afastamento das cadeias. Este inchamento da membrana facilita a difusão dos permeantes, aumentando o fluxo permeado e, em contrapartida, a diminuindo a seletividade da membrana (TAIHARA et al, 1995). Há dois fatores que influenciam no inchamento dos filmes: a fração da fase amorfa no polímero e a compatibilidade química entre as cadeias poliméricas e a mistura dos solventes (GOZZELINO e MALUCELLI, 2004). O poliuretano apresenta uma fase flexível e uma fase rígida. A primeira, geralmente é caracterizada pelo poliálcool e se constitui de segmentos flexíveis enquanto a segunda é formada pela (di)isocianato e pelo extensor de cadeia.

Os testes de inchamento para os componentes puros foram realizados com as membranas de poliuretanos PU 5 e PU 11. A Figura 4.1 exibe os valores de inchamento da membrana com os componentes puros, para o MeOH e o MTBE e para misturas binárias, MeOH/MTBE, nas concentrações de 10 e 20% em MeOH. Durante os testes a temperatura foi mantida em $(25 \pm 1) ^\circ\text{C}$.

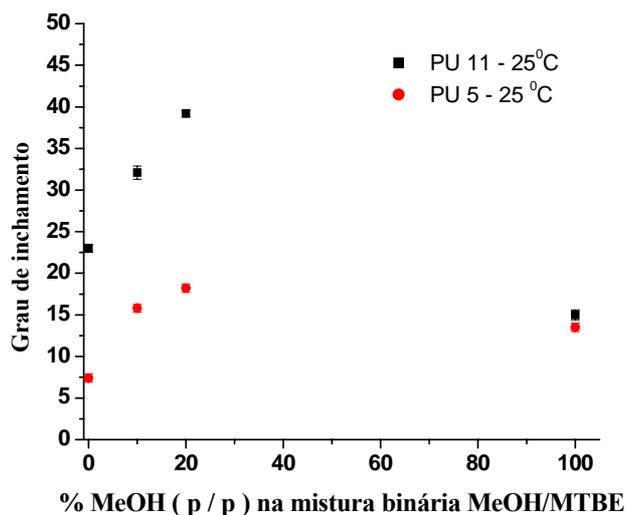


Figura 4.1: grau de inchamento das membranas PU 5 e PU 11 para componentes puros e para misturas binárias, MeOH/MTBE, nas concentrações de 10 e 20% em MeOH, a $(25 \pm 1) ^\circ\text{C}$.

Para o teste de inchamento realizado a $25 ^\circ\text{C}$, observa-se que a membrana PU 11 apresentou um maior grau de inchamento que a membrana PU 5.

Neste trabalho, observa-se que com o aumento da concentração de MeOH da mistura binária há um aumento no grau de inchamento de ambas as membranas. Porém, a sorção na membrana não é definida apenas pela interação da mistura e as cadeias poliméricas da membrana, mas também pela interação mútua entre as moléculas dos componentes da mistura (PARK et al., 1994).

A Figura 4.1. confirma o efeito de acoplamento dos componentes da mistura através dos maiores valores observados nos testes de sorção quando estes foram realizados com misturas de soluções MeOH/MTBE.

NIANG e LUO (2001) realizaram experimentos para separação de misturas de metanol/MTBE por pervaporação com membranas de triacetato de celulose e também verificaram o efeito de sorção desta membrana com a solução. No estudo de sorção à temperatura de $40 ^\circ\text{C}$, variando a concentração de metanol na alimentação (C_{MeOH}), foi observado um aumento na razão de inchamento, com o aumento de C_{MeOH} . Experimentalmente, com a mudança da C_{MeOH} de 10 para 100%, a concentração de metanol na fase sorvida primeiro diminui depois aumenta. Para MTBE puro foi constatado um pequeno inchamento da membrana devido às fracas interações entre as moléculas de MTBE e o polímero ($> 5\%$). Os autores relataram que a intensidade dessa interação mútua entre os componentes é mais forte quando a concentração da mistura está próxima ao valor da concentração no ponto azeótropo.

ZHAO et al. (1999) sintetizaram membranas a partir de um polímero com segmentos de uretano ou uréia, pela polimerização com dois segmentos maleáveis de poli(óxido de propileno) e poli(butadieno), visando a separação de etanol/água. Os resultados apresentados pelos autores revelaram que o grau de inchamento da membrana variou com a variação da razão de poli(butadieno) /poli(óxido de propileno) no polímero.

CUNHA (1997) estudou a sorção de membranas de poliuretano comercial com mistura de benzeno/n-hexano e observou em seu trabalho um inchamento de 59% para benzeno puro e de 1,5% para n-hexano puro, porém para mistura de 50% (m/m) de benzeno/n-hexano o inchamento foi de aproximadamente 19%. O autor destacou a importância do efeito de plastificação no processo de pervaporação.

4.1.2 Comparação da seletividade e do fluxo permeado entre as membranas PU 11 e PU 5

A revisão bibliográfica apresentada relata as inúmeras possibilidades de síntese de poliuretano (JONQUIÈRES et al., 2002) que resultam em diferentes propriedades de transporte. Neste trabalho, dois tipos de poliuretanos comerciais foram selecionados para os testes de pervaporação. Conforme as informações obtidas do fabricante, os poliuretanos são sintetizados a base de poli(adipato de butila), PAB, como polioliol, para PU 5, enquanto o PU 11 é formado por politetrahidrofurano, PTHF, como polioliol. Ambos os polímeros não continham qualquer tipo de plastificante ou aditivo. Foram feitos testes de pervaporação das membranas sem tratamento por plasma.

Os resultados de fluxos permeados referidos neste trabalho serão apresentados como *fluxo permeado normalizado* ($J \times e$) e a unidade correspondente é $\text{Kg } \mu\text{m}^2 \text{ h}$.

A Tabela 4.2 apresenta os valores das seletividades e dos fluxos permeados normalizados ($J \times e$) para os diferentes tipos de poliuretanos aplicados na pervaporação da mistura MeOH/MTBE (20% m/m em MeOH, composição de equilíbrio no reator de obtenção do MTBE).

Tabela 4.2: os valores das seletividades e dos fluxos permeados normalizados para os 2 tipos de poliuretano, PU 5 e PU11, 20% m/m em MeOH na alimentação e $T = 25 \pm 2$ °C ($e = 50$ μm).

Membrana	$J \times e$ (Kg $\mu\text{m}/\text{m}^2 \text{ h}$)	Seletividade
PU 11	50	3,0
PU 5	5	7,5

Conforme mostra a Tabela 4.2, a seletividade da membrana PU 5 foi superior a membrana PU 11. A concentração de MeOH na fração permeada para membrana PU 5 foi de 68% enquanto que a para a PU 11 esta concentração foi de 42%. Entretanto, o fluxo permeado do filme polimérico PU 5 foi 10 vezes inferior ao da membrana a base de poliéster, PU11. É evidente como a composição química e provavelmente a estrutura supramolecular são fatores determinantes na seletividade da mesma. A maior seletividade da membrana PU 5 é justificada pela capacidade dos segmentos de poliéster formar pontes de hidrogênio com o componente polar e, assim, tornar-se preferencialmente permeável.

A maior seletividade da membrana ao MeOH está relacionada também ao menor volume molar do MeOH comparado ao MTBE, possibilitando a maior mobilidade do MeOH nas lacunas das cadeias poliméricas.

KHAYET et al. (2005) determinaram a área transversal do MeOH é $17,6 \text{ \AA}^2$ enquanto que para o MTBE o valor é de $40,0 \text{ \AA}^2$. Estes autores concluíram que a interação mútua entre os componentes da mistura permanece mais forte quando próximo à concentração do ponto azeotrópico, no caso do MeOH/MTBE este valor é de 14,7% (m/m) em MeOH. Para concentrações mais altas de MeOH na mistura líquida, as interações entre MeOH e MTBE se tornam mais fracas e predomina a interação entre membrana e o MeOH.

BANGXIAO et al. (2001) estudaram a formação das membranas compostas de poli(álcool vinílico), PVA, ou acetato de celulose, com poli(acrilonitrila) como suporte da membrana, para separação de MeOH/MTBE. Eles verificaram uma maior seletividade da membrana composta de PVA devido à maior interação do MeOH com os grupos OH do PVA.

JONQUIÈRES et al. (2002) realizaram uma revisão dos estudos das permeabilidades de vapores e líquidos em copolímeros em blocos, principalmente para diferentes poliuretanos. Os autores afirmam que a tendência geral é uma maior seletividade de segmentos maleáveis de poliéster quando comparados com os segmentos de poliéter, porém, os poliéteres alcançaram os maiores valores de fluxos permeados.

Na literatura é mostrado que o transporte de pequenas moléculas através dos segmentos dos poliuretanos ocorre nas fases elastoméricas, formadas pelos segmentos flexíveis (WOLINSKA-GRABCZYK, 2004, WOLINSKA-GRABCZYK, 2002, PINHO e QUEIROZ, 2003). Porém, os domínios rígidos que servem como formadores de ligações cruzadas com os segmentos flexíveis podem influenciar no processo de permeação, devido à junção destes segmentos. Em razão da diversidade de poliuretanos sintetizados como membranas, para o estudo das propriedades de transporte, é ainda muito complexo estabelecer uma correlação da estrutura da membrana e suas propriedades de transporte.

O presente trabalho teve como objetivo principal o tratamento da superfície da membrana de poliuretano para aumentar a capacidade seletiva sem que houvesse diminuição do fluxo permeado. Para tal, utilizou-se tratamentos a plasma sendo que a membrana padrão escolhida para o desenvolvimento experimental foi a PU 11, devido ao maior valor de fluxo permeado obtido.

A seguir serão apresentados os testes de caracterização somente da membrana PU 11.

4.1.3 Determinação da massa molar

A massa molar dos polímeros depende das condições de polimerização para cada monômero. Para uma mesma estrutura macromolecular, as propriedades dos polímeros variam progressivamente com a massa molar. Simultaneamente a esse aumento, podem ser esperados aumentos na viscosidade de suas soluções, na capacidade de formar filmes, no ponto de fusão, na resistência à tração e ao impacto e a diminuição de solubilidade.

A Tabela 4.3 apresenta os valores médios das massas molares ponderais (M_w) e numéricas (M_n) e os valores de polidispersão (P.D) para os poliuretanos PU 11 e PU 5.

Tabela 4.3: Massa molar ponderal (Mw), numérica (Mn) e polidispersão (P.D) dos poliuretanos PU 11 e PU 5

Poliuretano	Mw	Mn	P.D
PU 11	199,2	103,9	1,9
PU 5	125,5	72,0	1,7

Os valores de polidispersão dos poliuretanos apresentados na Tabela 4.3 indicam que os mesmos são heterogêneos e se encontram na faixa usual de polidispersão dos polímeros que varia entre 1,5 e 2,0.

4.1.4 Escolha do solvente para formação da membrana PU 11

Foram preparadas soluções binárias de 15% PU em dimetilformamida (DMF) e em tetrahydrofurano (THF) e, posteriormente espalhadas na forma de filmes líquidos em placas de vidro. A placa contendo o filme foi colocada em estufa a 60 °C e atmosfera inerte de N₂. O solvente foi evaporado durante 24 horas, proporcionando a formação de um filme denso com espessura média de 50 µm.

O filme polimérico foi retirado da placa de vidro e foram analisadas as duas faces da membrana, a face exposta ao ar e a interface da membrana com o vidro, conforme ilustrado na Figura 4.2. Os resultados apresentados na Tabela 4.4 mostram as diferentes razões nas composições químicas elementares relativas para O/C para as duas faces da membrana PU – DMF. A PU – THF não apresentou alteração na composição química, para este estudo. Os valores de composição química de PU estão de acordo com os apresentados no estudo de modificação dos segmentos de poliuretano (WILSON et al., 2003).

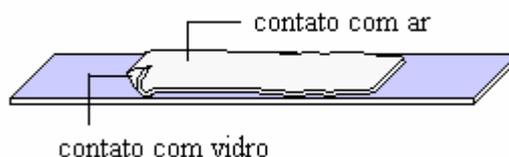


Figura 4.2: ilustração das interfaces da membrana em contato com o ar e em contato com o vidro, na síntese da membrana de poliuretano.

Tabela 4.4: composições químicas elementares relativas das superfícies das membranas de PU – THF e PU – DMF em contato com a atmosfera e com vidro. Resultados obtidos por análise de XPS.

Membrana		Composições relativas médias					
		O/C		N/C		N/O	
		Este trabalho	WILSON et al. (2003)	Este trabalho	WILSON et al. (2003)	Este trabalho	WILSON et al. (2003)
Membrana PU – THF	ar	0,19	0.18	0,04	0.05	0,20	0.32
	vidro	0,18		0,03		0,17	
Membrana PU – DMF	ar	0.09		0.03		0.30	
	vidro	0.22		0.05		0.21	

Conforme avaliado, o THF apresentou-se como o melhor solvente para preparação das membranas para serem utilizadas nas modificações por plasma.

4.1.5 Influência da espessura da membrana nos resultados de pervaporação

A caracterização do processo de pervaporação leva em consideração as alterações das diferentes variáveis operacionais, tais como a composição de alimentação, a temperatura, a pressão do permeado, a espessura de membranas e a velocidade do fluxo de alimentação.

A espessura da membrana é um parâmetro que altera significativamente o fluxo permeado e a seletividade neste processo.

A influência da espessura da membrana na seletividade e fluxo permeado foi estudada por BINNING e JAMES (1961) que observaram que o fluxo permeado da mistura n-heptano e iso-octano (50% m/m) através de membrana polimérica era inversamente proporcional à espessura da membrana, a seletividade era independente da espessura para faixa de espessura de 20 – 50 μm .

A Figura 4.3 apresenta a seletividade e o fluxo de permeado para as três diferentes espessuras ($20 \pm 3 \mu\text{m}$, $50 \pm 2 \mu\text{m}$ e $60 \pm 2 \mu\text{m}$) dos filmes poliméricos de PU11.

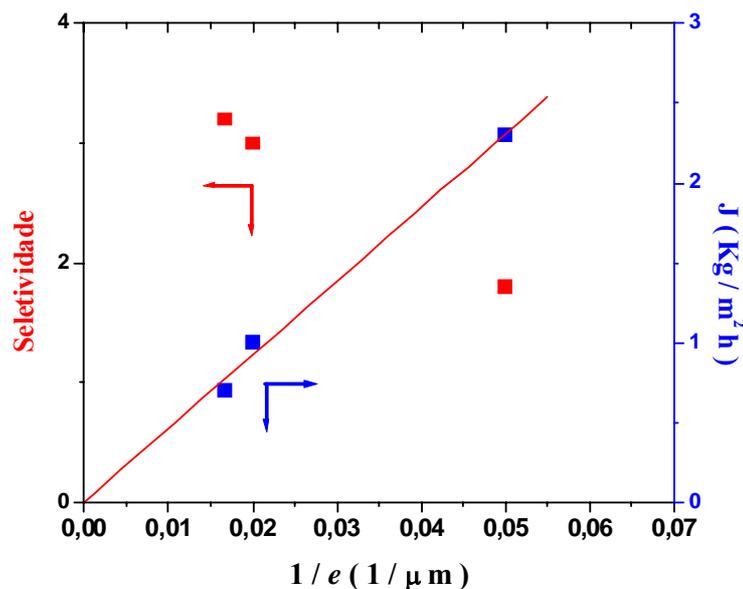


Figura 4.3: fluxo permeado e seletividade para a separação de mistura metanol/MTBE (20 % metanol na alimentação) por pervaporação para diferentes espessuras da membrana de poliuretano e temperatura de 25 ± 2 °C.

A maior espessura apresentou maior seletividade e menor fluxo. Observou-se que para as espessuras de 50 e 60 μm os valores dos fluxos permeados das membranas atingiram valores aproximados. A espessura de 50 μm foi denominada como a “espessura de restrição” da membrana.

VILALUENGA et al. (2005) analisaram o efeito das espessuras das membranas de poli(óxido de 2,6 – dimetil 1,4-fenileno) e de acetato de celulose para separação da mistura MeOH/MTBE. Os autores concluíram que os fluxos através das membranas diminuíram expressivamente com os aumentos das espessuras das duas membranas investigadas.

A membrana de espessura 50 μm foi selecionada como a espessura padrão para todos os testes por apresentar um maior fluxo permeado em relação à membrana de 60 μm , com uma diferença mínima entre a seletividade das mesmas.

Apesar da espessura de 20 μm ter apresentado o maior fluxo permeado, esta membrana não foi escolhida para a realização dos testes devido à baixa seletividade e, principalmente a grande dificuldade de manuseio das membranas com as espessuras muito finas.

4.1.6 Caracterização da membrana polimérica PU 11. Análise de XPS, ângulo de contato e microscopia de força atômica

4.1.6.1 Análise de XPS

A membrana foi caracterizada através das análises de XPS, ângulo de contato e AFM para que os dados obtidos fossem comparados com os obtidos após o tratamento a plasma.

Com o objetivo de padronizar as análises dos diferentes componentes, constituintes de um único sinal de C1s, O1s, N1s, etc., foram analisados os resultados obtidos de varias referências da bibliografia (WILSON et al., 2003; CHOI et al., 2003; GRAY et al., 2005). O ajuste de vários picos dentro de uma curva, com diferentes áreas e posições (escala de energia), foi realizado baseando-se no trabalho de BEAMSON et al. (1992), citado por GRAY et al. (2005) que considera a energia de ligação dos polímeros. Por isso empregou-se o seguinte procedimento de ajuste:

- a) Os espectros de alta resolução C1s ($E_{\text{pass}} = 10 \text{ eV}$), O1s ($E_{\text{pass}} = 15 \text{ eV}$), N1s ($E_{\text{pass}} = 20 \text{ eV}$) foram tratados primeiro com um “smoothing width” de 15.
- b) Esses espectros foram calibrados, considerando: C1s = 285 eV, O1s = 533 eV e N1s = 399,4 eV. Esses valores de energia foram obtidos por comparação com a literatura (WILSON et al., 2003; CHOI et al., 2003; GRAY et al., 2005).
- c) Ajustaram-se as curvas a um número finito de picos, restringindo a largura do pico à resolução da experiência: 1 eV ($E_{\text{pass}} = 10$), 1.5 eV ($E_{\text{pass}} = 15$) e 2 eV ($E_{\text{pass}} = 20$).
- d) Em geral, para cada ligação dentro da curva, permitiu-se uma liberdade no deslocamento do máximo do sinal de $\pm 0.3 \text{ eV}$. Em alguns casos específicos (N1s) esse deslocamento chegou a ser de $\pm 0.5 \text{ eV}$.

A Figura 4.4 apresenta o espectro de XPS da membrana PU 11.

Observou-se a presença de Si na análise de XPS do poliuretano, PU 11. Segundo VILAR (1999), os poliuretanos comerciais apresentam uma quantidade mínima de Si com a finalidade de aumentar a dureza *shore* dos materiais.

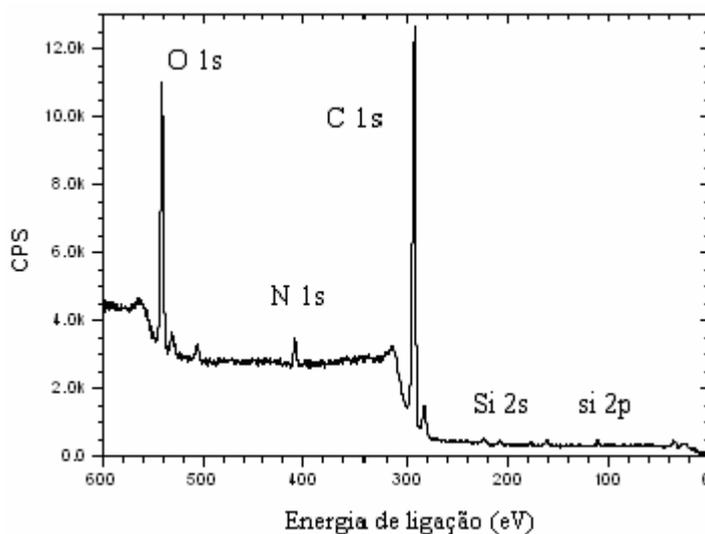


Figura 4.4: espectro de XPS da membrana PU 11 sem tratamento.

A Tabela 4.5 mostra o valor da contribuição percentual de cada componente na membrana PU 11 sem tratamento.

Tabela 4.5: cálculo das contribuições percentuais de O, N, C, e Si, correspondente à análise XPS da membrana de PU sem tratamento com plasma.

Membrana PU 11 sem tratamento		
Componente químico	Contribuição percentual	σ
O1s	14,2	0,7
N1s	2,5	0,6
C1s	79,5	0,7
Si2s	0,7	0,0
Si2p	3,2	0,7

σ = desvio padrão

O espectro mostrado na Figura 4.5 corresponde ao sinal típico do C 1s para o poliuretano sem tratamento e é similar ao obtido por WILSON et al. (2003). Os sinais foram ajustados considerando a presença mínima de cinco ligações.

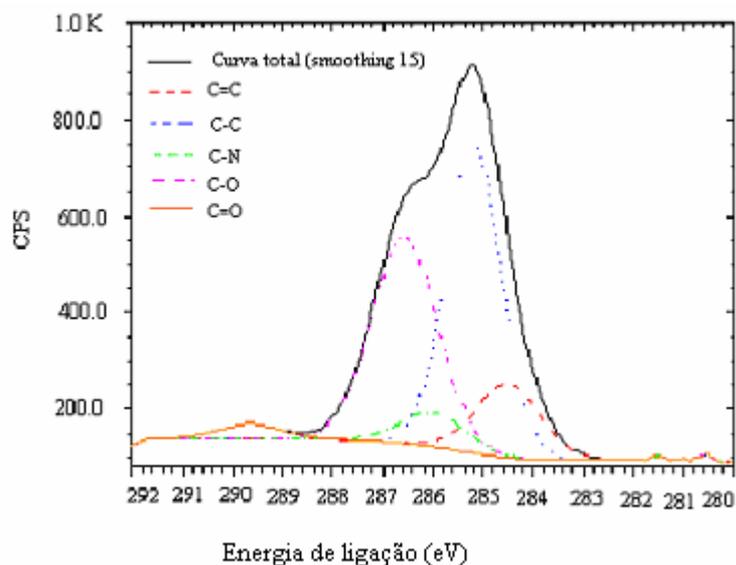


Figura 4.5: espectro de XPS da membrana PU 11 sem tratamento, sinal do C 1s.

O espectro do O 1s do poliuretano PU 11 sem tratamento, mostrado na Figura 4.6, foi obtido similarmente ao espectro do C 1s, com o ajuste através de 3 curvas gaussianas.

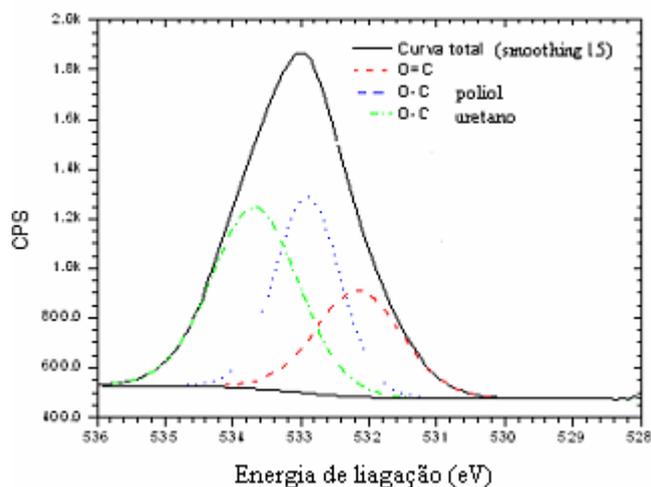


Figura 4.6: espectro de XPS da membrana PU 11 sem tratamento, sinal do O 1s.

Os valores obtidos das contribuições percentuais permitem a interpretação das tendências das ligações, sendo estas comparáveis com dados das referências bibliográficas, conforme mostrado na Tabela 4.6.

Tabela 4.6: os valores das contribuições percentuais ao sinal de C 1s, dadas pelas diferentes ligações consideradas constituintes do sinal total. Comparação deste trabalho e com a literatura.

Referências	C=C	C-C	C-N	C-O	C=O
CHOI et al. (2003)	--	49,8	--	40,7	5,8 + 3,7
GRAY et al. (2005)	13,8	34,3	14,8	34,2	3
WILSON et al. (2003)	--	56,5	4,3	34,8	4,3
Este trabalho, PU 11 sem tratamento	19 ± 6	40 ± 9	10 ± 3	28 ± 4	3 ± 1

4.1.6.2 Medida de ângulo de contato

Como descrito no Capítulo 3, a medida de ângulo de contato foi realizada utilizando-se o goniômetro, com água deionizada (2 µL). O valor médio do ângulo de contato para membrana PU 11 sem tratamento foi de $81^{\circ} \pm 2,0$. Este resultado permite-se caracterizar o poliuretano como um filme hidrofóbico. Em geral, os valores das medidas de ângulo de contato para diferentes tipos de poliuretanos apresentam valores acima de 75° (SU et al., 2006; WILSON et al., 2003, GORNA e GOGOLEWSKI, 2003; SIDOUNI et al., 2001, HSU e CHEN, 2000).

4.1.6.3 Microscopia de força atômica - AFM

Nas análises de AFM pelo modo de contato, também conhecido como modo repulsivo, a ponta (*tip*) está em contato físico com a amostra quando esta varre a superfície do material analisado. Neste caso, a força de interação entre a ponta e a amostra é, principalmente, de natureza repulsiva (JALILI e LAXMIRARAYANA, 2004). A imagem de topografia da superfície é formada a partir da deflexão da haste (*cantilever*) onde a ponta é fixada, em que a deflexão é necessária para manter a força sobre a superfície constante.

A imagem de força lateral (traço ou retraço) é adquirida ao mesmo tempo da imagem topográfica e mostra a uniformidade na textura da superfície. Como exemplo, têm-se os filmes poliméricos, contendo duas regiões distintas, uma cristalina e outra amorfa. A imagem de força lateral permite distinguir entre estas duas regiões, não sendo discernida na imagem de topografia (JANDT, 2001).

A Figura 4.7. (a,b e c) ilustra as imagens obtidas por força lateral - (a) traço, (b) retraço e (c) topografia da membrana PU 11 sem tratamento. As imagens de força lateral mostram a superfície livre de defeitos e com estruturas micro-globulares formadas, segundo as imagens de força lateral.

É possível visualizar na Figura 4.7 (a) e (b) a formação dos domínios na superfície da membrana de PU 11 devido à segregação dos segmentos rígidos e os maleáveis.

SIDOUNI et al. (2001) verificaram que os segmentos flexíveis do poliuretano são caracterizados pelos alvéolos (cores mais claras), identificados nas imagens de força lateral, e que os segmentos rígidos são visualizados pelas regiões de maior profundidade (cores mais escuras) formadas entre as partículas esféricas. O presente trabalho concorda com as características apresentadas.

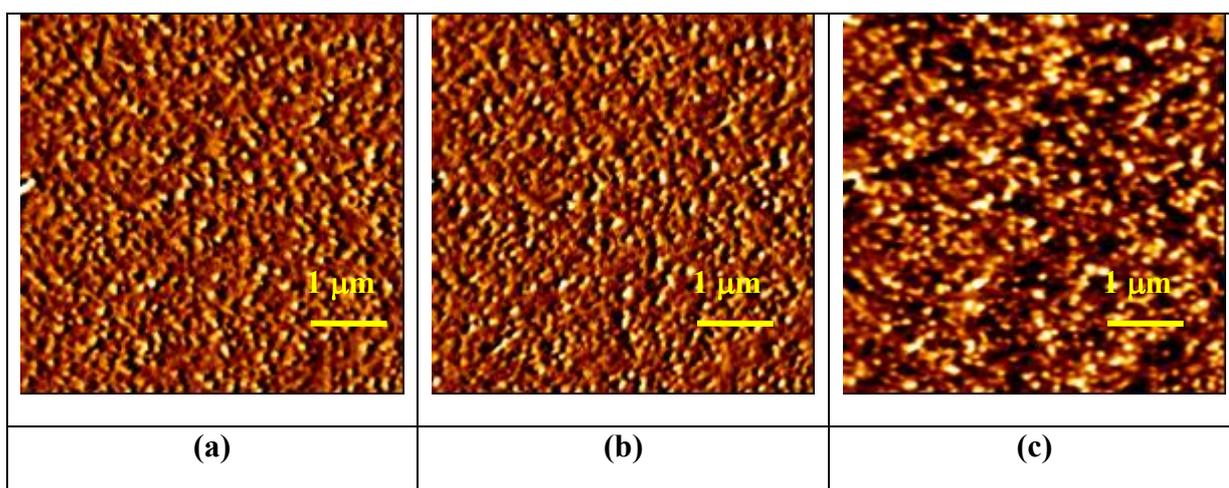


Figura 4.7: imagens de força lateral, traço (a) e retraço (b) e topografia (c) da membrana PU 11, 5 µm x 5µm.

A Figura 4.8 representa a topografia da membrana PU 11, em 3 D, utilizada para o cálculo da rugosidade do filme polimérico.

As medidas de força de adesão e rugosidade foram realizadas com o auxílio do *software* JPK, após o tratamento das imagens obtidas por AFM – contato.

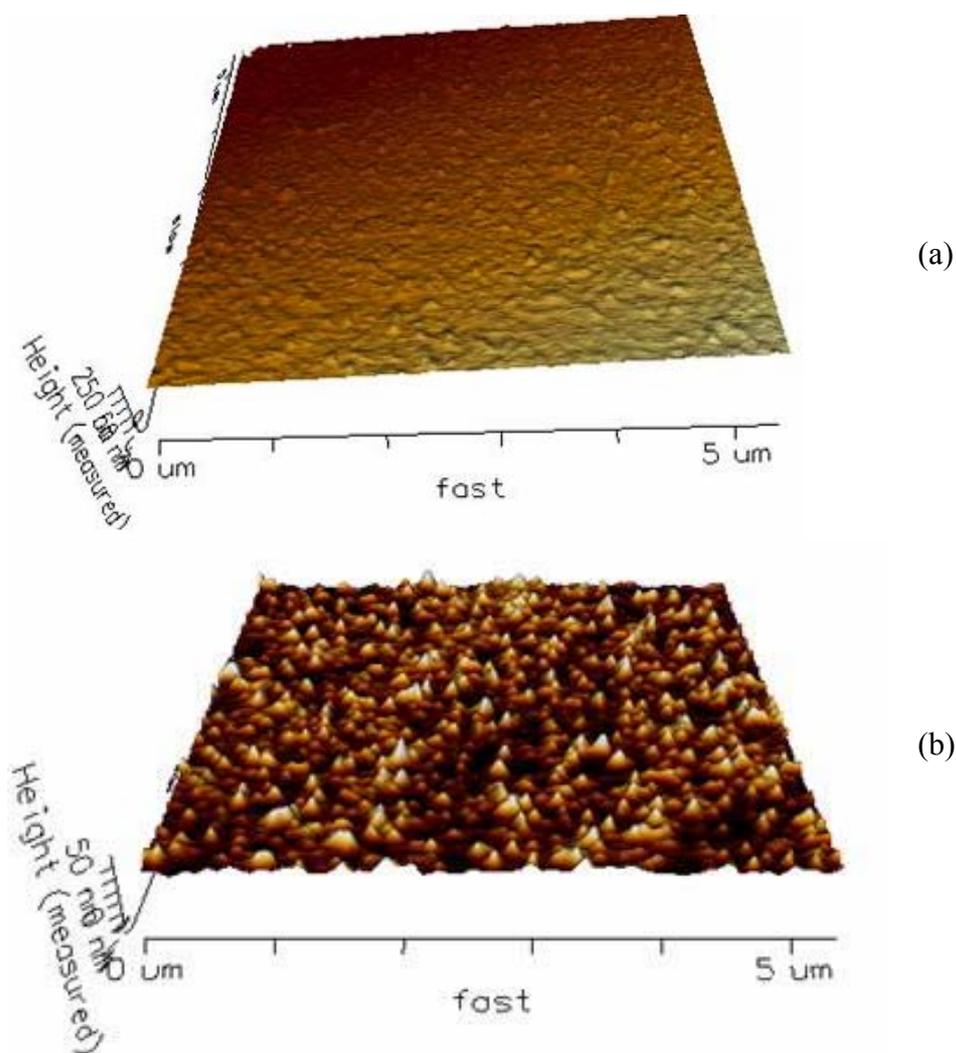


Figura 4.8: imagem da topografia em 3 D, da membrana PU 11, (a) sem tratamento da imagem e (b) com tratamento da imagem, 5 μm x 5 μm.

A rugosidade desta superfície foi de aproximadamente 3,4 nm. Esta imagem mostra uma superfície pouca rugosa, com típica estrutura nodular e cavidades entre os nódulos aglomerados.

Os cálculos da força de adesão foram feitos segundo a Equação 4.1. O valor da constante de mola (k) do *cantilever* foi determinado no estudo de ZAMORA (2004), correspondendo a 0,075 N/m.

$$Fa = \left[\text{cte de mola do cantilever} \times \text{altura (height measured and smoothed } \mu\text{m)} \times D \times 1000 \right]$$

$$Fa = nN \quad \text{Eq. 4.1}$$

Sendo D a distância entre as curvas de atração e repulsão, como ilustrado na Figura 4.9.

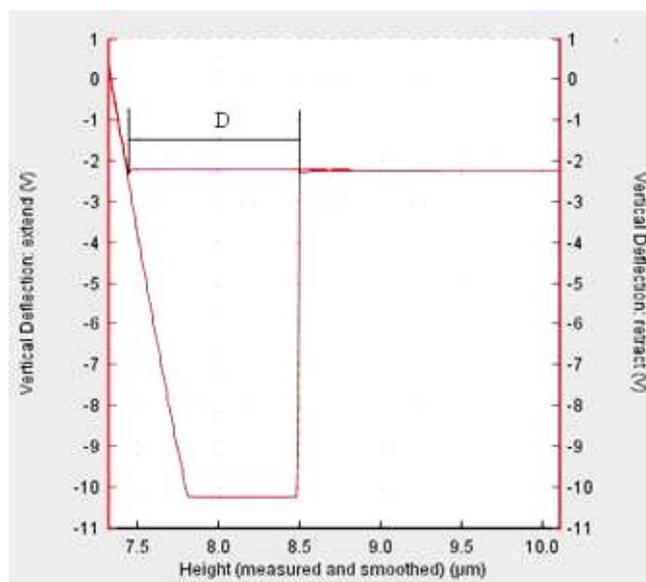


Figura 4.9: curva de força de adesão para amostra Si/AA PU 11. $F_a = 0,075 \times 0,5 \times 2,1 \times 1000 = 78,75 \text{ nN}$.

A força de adesão foi calculada a partir da Equação 4.1 da Figura 4.9 e igual à $78,75 \pm 3 \text{ nN}$.

4.1.7 Influência da variação da temperatura e da concentração no fluxo de permeado e na seletividade

A seletividade e o fluxo permeado da membrana são parâmetros influenciados pela temperatura do sistema de pervaporação e pela concentração de alimentação. A Figura 4.10 mostra a influência da temperatura na seletividade e fluxo permeado na pervaporação da mistura MeOH/MTBE em duas concentrações de alimentação, 10 e 20 % (m/m) em MeOH.

A Figura 4.10 mostra que o aumento da temperatura resulta no aumento da do fluxo permeado e na diminuição da seletividade, para ambas concentrações estudadas. Considerando uma mesma temperatura, o aumento da concentração de MeOH na alimentação resulta no maior fluxo permeado, confirmando o efeito de plastificação ocorrido na membrana durante o processo de pervaporação.

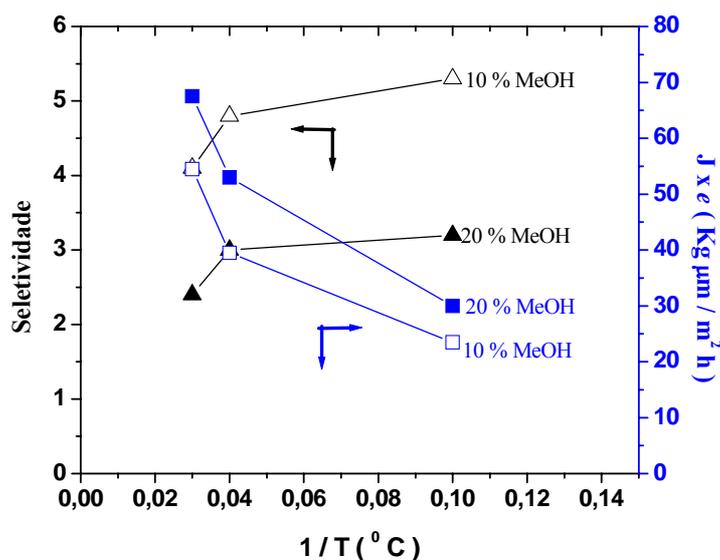


Figura 4.10: influência da temperatura na seletividade e fluxo permeado na pervaporação da mistura MeOH/MTBE em duas concentrações de alimentação, 10 e 20 % (m/m) em MeOH, membrana PU 11, $e = 50 \mu\text{m}$.

VILALUENGA et al. (2000) estudaram a separação de benzeno/ciclohexano por pervaporação e apresentaram o quadro característico de variação de fluxo e seletividade com a variação da temperatura da mistura na alimentação. Este comportamento foi verificado no presente trabalho, ou seja, o aumento da temperatura acarretou em aumento de fluxo permeado às custas da redução de seletividade, conforme ilustrado na Figura 4.11.

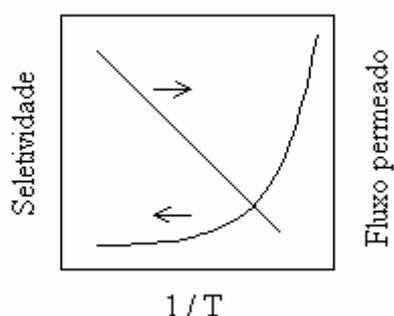


Figura 4.11: curva característica da seletividade e fluxo permeado em função da temperatura (VILALUENGA et al., 2000).

Este fato é explicado pela maior mobilidade das cadeias poliméricas e, conseqüentemente, o efeito da plastificação do MTBE na membrana, permitindo o inchamento da mesma e o relaxamento das cadeias poliméricas. Este fenômeno implicou no aumento da permeação do metanol.

4.2 Modificação superficial de Si por plasma de rádio-frequência por introdução direta de vapor de ácido acrílico no reator de plasma

O processo de alteração superficial por descarga luminescente autopolarizada é extensivamente apresentado na literatura, principalmente devido às sucessivas combinações dos parâmetros que podem ser ajustados, tais como a geometria e o tipo do reator, a potência aplicada, ao tipo e a pressão do gás ou vapor precursor, ao tempo de exposição, a distância entre os eletrodos e ao tipo de material a ser modificado.

Como detalhado anteriormente, o enfoque deste trabalho é, principalmente, o estudo da modificação de membranas de PU através de vapor de ácido orgânico, AA. Contudo, para elucidar as modificações sofridas pelas membranas, PU 11/AA foi realizado um estudo com o silício monocristalino de plano de orientação (100). Os experimentos envolvendo o Si foram desenvolvidos paralelamente ao estudo com as membranas poliméricas, as diversas condições de tempo de exposição e as potências aplicadas às membranas PU 11 foram também estabelecidas para o estudo com o Si.

Na literatura, foi constatado que a potência do plasma e o tempo de residência do monômero entre os eletrodos são os fatores que mais influenciam na composição da camada depositada durante o processo de polimerização por plasma (BEHNISCH et al., 1998).

Os dados obtidos da espessura evidenciaram que para baixas potências aplicadas no plasma de AA há a deposição do filme sobre Si, fato que ocorre com potência até 20W. Para potências acima de 20W, há a ablação da superfície do Si. A Figura 4.12 mostra a influência das diferentes potências aplicadas ao plasma de vapor de AA com tempo de exposição fixo e igual à 40 minutos. As espessuras consideradas negativas referem-se à região do Si desbastadas pelo AA.

Os valores da espessura dos filmes depositados ou a verificação de desbastes na superfície foram obtidos através das análises de topografia realizadas por AFM no modo de contato. A diferença de altura entre a região atacada e o degrau fixado na superfície do Si foi determinado pelo *software* JPK.

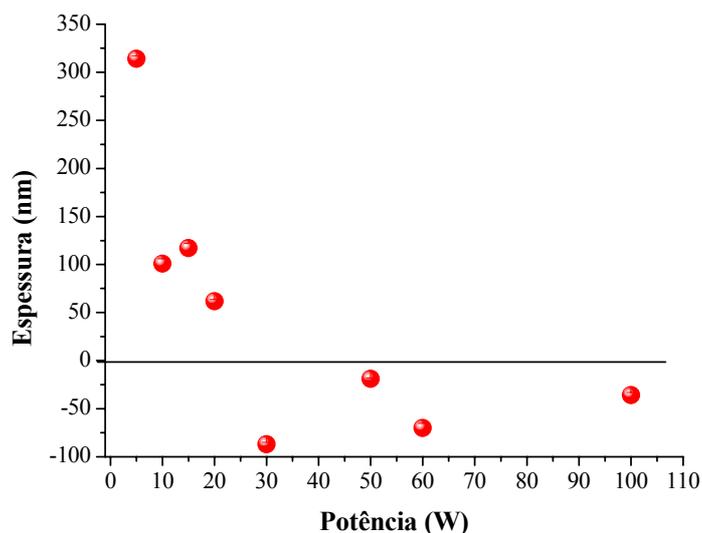


Figura 4.12: espessura do filme de AA depositado sobre o Si ou profundidade do desbaste sofrido pelo Si após modificação por plasma de AA em função da potência de operação (5-100 W) para 40 minutos de exposição ao plasma.

A Figura 4.13 (a) e (b) ilustra a determinação da espessura para a deposição do filme e para o desbaste da superfície, respectivamente.

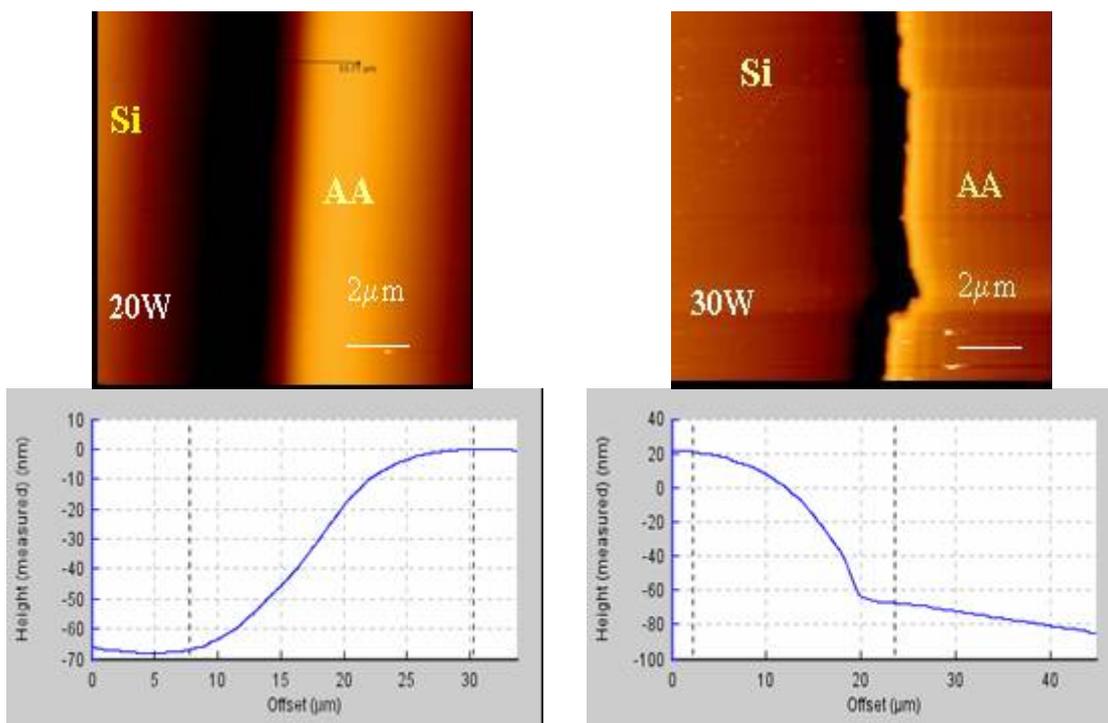


Figura 4.13: determinação da espessura (nm) do filme depositado (a) ou da profundidade do desbaste sofrido (b) pela superfície de Si após o tratamento com AA, respectivamente. Imagem de topografia feita por AFM de Si/AA 20/40 (a) Si/AA 30/40 (b), 10 μm x 10 μm .

Observa-se que o filme depositado apresenta valor máximo de 212 ± 3 nm em Si/AA 5/40 e no mínimo de 61 ± 2 nm em Si/AA 20/40, indicando que o aumento da potência aplicada resulta na diminuição da espessura da camada de poli(ácido acrílico) depositada. HIROTSU e TAGAKI (2004) fizeram deposição de filme de ácido acrílico em folhas de alumínio através de plasma de rádio-frequência e concluíram que a taxa de deposição do polímero máxima foi alcançada com potência de 10 W. Os resultados experimentais deste trabalho indicaram que para potências mais altas areoção do material prevalecia em relação a deposição na reação de AA.

No presente estudo, o desbaste mais pronunciado foi de $87,0 \pm 2$ nm com o Si/AA 30/40. Para o Si/AA 100/40 o desbaste foi de 31 ± 4 nm.

DHAYAL e BRADLEY (2004) relataram que em plasma de ácido acrílico aplicando-se altas potências, a ablação da superfície torna-se um fator importante e, para baixas potências há uma taxa de deposição máxima.

CHO e EKENGREN (1993) e MEHDORN (1995), citado por BEHNISCH et al (1998), concluíram que a estrutura do monômero pode ser preservada para polimerização de AA a baixas potências aplicadas, enquanto que para altas potências, a composição química da camada modificada é determinada pela composição atômica do monômero.

A Figura 4.14 mostra os resultados de ângulo de contato do Si recobertos com filmes em plasma de AA de diferentes potências. O tempo de exposição foi mantido fixo em 40 min.

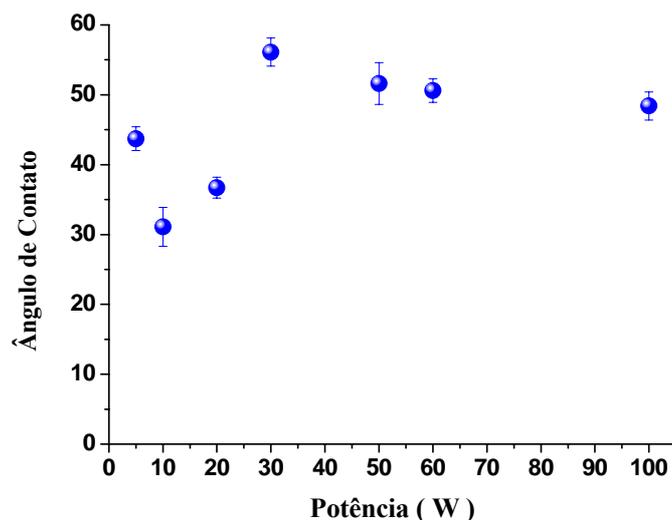


Figura 4.14: medida de ângulo de contato em função da variação da potência do plasma (W) no tratamento do Si com vapor de AA e tempo de exposição de 40 min.

A medida do ângulo de contato para o Si sem tratamento foi de $65,0 \pm 3^{\circ}$, enquanto o filme de poli(ácido acrílico) se apresenta na faixa de $46 \pm 2^{\circ}$.

Observa-se uma diminuição do ângulo de contato quando filmes são formados na superfície do Si. Para o Si/AA 5/40 e o valor do ângulo de contato se mostrou próximo ao do filme de poli(ácido acrílico). Na região onde ocorreu a funcionalização do substrato se verifica a diminuição do ângulo de contato quando comparada à superfície do Si sem tratamento. Em geral, a Figura 4.14 demonstra que amostras de Si/AA modificadas com potência acima de 30 W apresentam valores maiores de ângulo de contato do que para Si/AA com deposição do filme de poli(ácido acrílico).

A Figura 4.15 e 4.16 ilustram, respectivamente, a curva de força de adesão e a imagem de topografia para amostra de Si/AA 60/40. As medidas de força de adesão para as diferentes amostras de Si/AA são apresentadas na Tabela 4.7. Os valores apresentados na Tabela 4.7 foram calculados pela Equação 4.1 e com o valor de $k = 0,075 \text{ N/m}$.

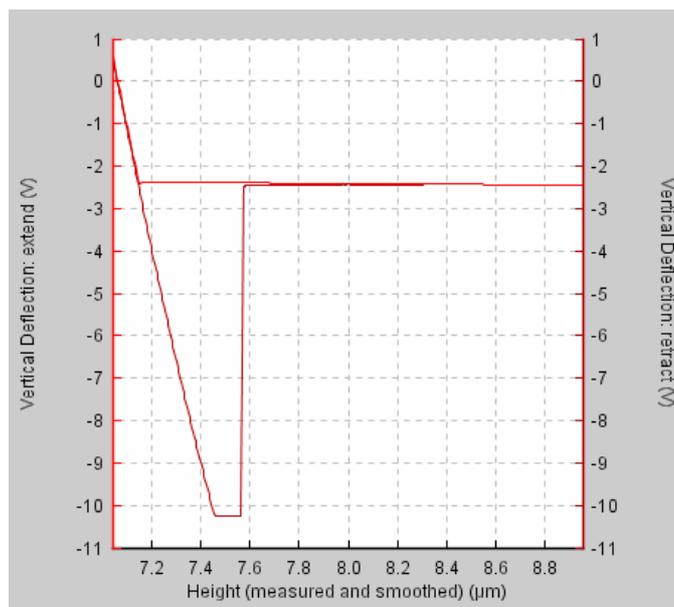
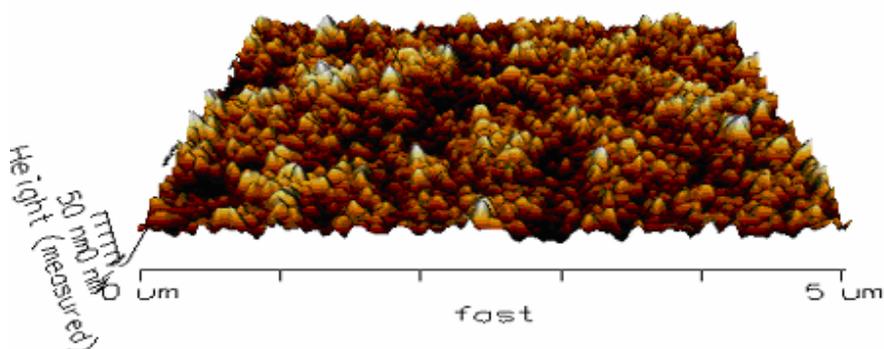


Figura 4.15: curva de força de adesão para amostra Si/AA 60/40. $F_a = 0,075 \times 2,1 \times 0,2 \times 1000 = 31,5 \text{ nN}$.



A Figura 4.16: topografia da amostra de Si/AA 60/40 para o cálculo de rugosidade (nm), $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$.

A Figura 4.16 apresenta o desbaste sofrido pela superfície do Si após a modificação com vapor de ácido acrílico a alta potência (60 W) e 40 minutos de exposição, bem como a incorporação de espécies químicas deste vapor na superfície do Si. Observa-se através da Tabela 4.6 que as amostras que possuem o filme de ácido acrílico Si/AA (5-15 W) maiores valores de rugosidade são encontrados quando comparados à modificação feita em maiores potências (30-60 W). Este parâmetro representa o valor médio da superfície relativa em relação ao plano e, assim se confirma a presença de uma estrutura com baixa rugosidade.

Tabela 4.7: medidas de força de adesão (nN) e rugosidade (nm) para as diferentes amostras de Si/AA, em potências distintas e tempo de exposição de 40 min, $k = 0,075$ N/m.

Substrato	Fa (nN)	RMS (nm)
Si/AA 5/40	142,5 ± 2	0,61 ± 0,02
Si/AA 15/40	48,0 ± 1	0,65 ± 0,01
Si/AA 30/40	45,3 ± 2	0,42 ± 0,02
Si/AA 50/40	20,0 ± 2	0,36 ± 0,01
Si/AA 60/40	33,0 ± 3	0,40 ± 0,01

A força de adesão calculada para um filme polimérico do poli(ácido acrílico) foi de 36 ± 2 . Assim, as medidas de força de adesão apresentadas pelas amostras de Si/AA 50/40 e 60/40 apresentam valores menores quando comparados com o filme de poli(ácido acrílico). Os baixos valores das forças de adesão indicam a baixa interação do material que compõe a ponta (*tip*), Si_3N_4 , com o material depositado sobre Si.

A Tabela 4.8 apresenta os valores de força de adesão e rugosidade obtidas com uma ponta diferente e, portanto com uma constante de mola diferente ($k = 0,28$ N/m). Estes valores de força de adesão calculados para as amostras Si/AA 30/40, Si/AA 50/40 e Si/AA 60/40 demonstram a influência do tipo de ponta nos cálculos de Fa.

Tabela 4.8: medidas de força de adesão (nN) e rugosidade (nm) para as diferentes amostras de Si/AA, em potências distintas e tempo de exposição de 40 min, para os cálculos de adesão, $k = 0,28$ N/m.

Substrato	Fa (nN)	RMS (nm)
Si/AA 10/40	560	0,41 ± 0,01
Si/AA 30//40	700	0,42 ± 0,01
Si/AA 50//40	84	0,35 ± 0,03
Si/AA 60/40	112	0,39 ± 0,02
Si/AA 100/40	70	2,9 ± 0,2

A presença de um filme de poli(ácido acrílico) depositado é caracterizada através das análises de XPS. As Figuras 4.17 (a) e (b) mostram, respectivamente, as componentes do pico do C 1s e a proporção de cada um dos elementos encontrados na superfície da amostra em função da potência aplicada do plasma e a proporção de cada elemento na superfície do substrato tratado em função da potência.

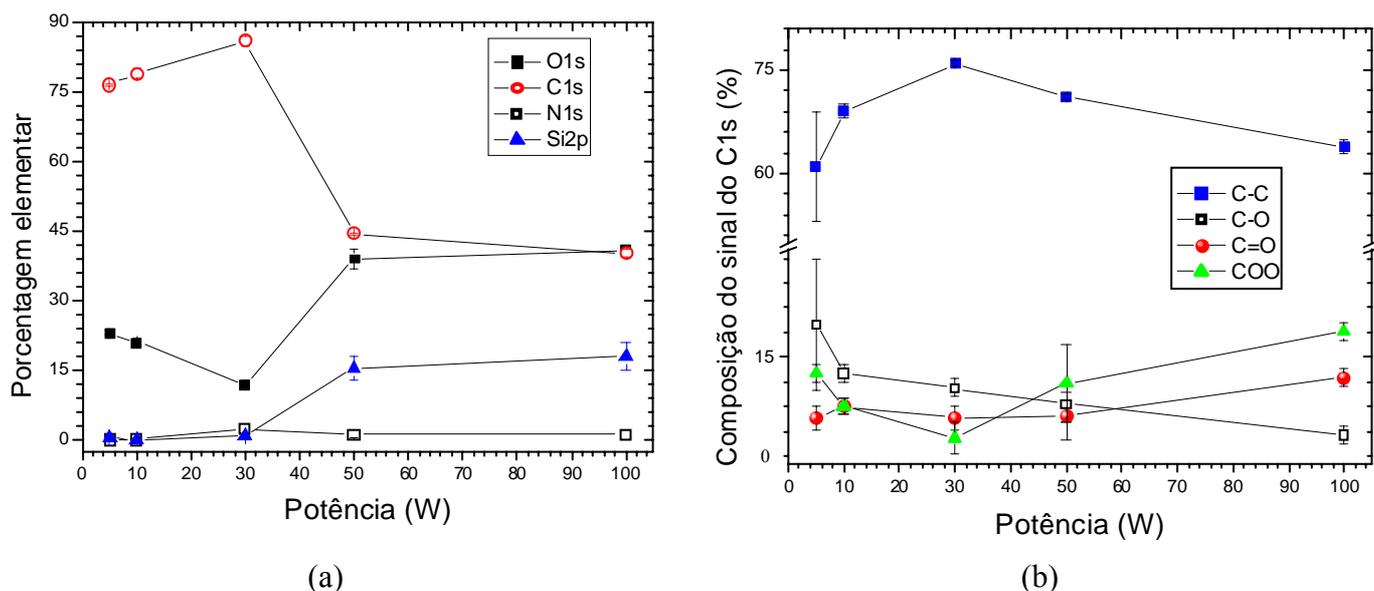


Figura 4.17: (a) composições químicas relativas em função da potência do plasma e (b) porcentagem elementar da superfície do Si modificado em função da potência aplicada, para tempo de exposição de 40 min.

A Figura 4.17 (a) demonstra a incorporação de espécies químicas que também aparecem no filme de poli(ácido acrílico) formado por método convencional. Nesta Figura também é evidente, para altas potências aplicadas (50 e 100 W), a presença de aproximadamente 15% Si elementar. Este fato não ocorre nas superfícies modificadas à baixas potências em que a porcentagem elementar do Si é zero. As energias de ligação dos grupos funcionais contendo oxigênio presentes no filme de poli(ácido acrílico) convencional são: 286,3 eV para C-O, 287,5 para C=O e 289,2 eV para COO, estes grupos funcionais estão presentes em todas as situações de deposição ou de funcionalização do Si com vapor de ácido acrílico. As amostras modificadas com vapor de AA, aplicando-se altas potências, apresentam um acréscimo das porcentagens da composição de grupos carboxílicos com o aumento da potência aplicada (30-100 W). Por outro lado, as porcentagens das concentrações das ligações C-C diminuem o que não se observa para as modificações ocorridas em baixas potências (5-10 W). Através da Figura 4.17 (b) pode-se constatar o aumento da concentração de grupos carboxílicos com o aumento da potência aplicada na faixa de 30-100 W, justificando a funcionalização da superfície para tais condições de tratamento.

SWARAJ et al. (2005) estudaram os efeitos dos parâmetros externos de plasma na formação de filmes polimerizados a partir moléculas orgânicas (ácido acrílico, álcool alílico e amina alílica) e com a frequência de descarga de corrente contínua de 1 kHz.

Os parâmetros controlados foram a potência do plasma, o tempo de exposição e o ciclo da corrente contínua. As análises deste estudo foram realizadas utilizando XPS e NEXAPS (Near Edge X-ray Absorption Fine Structure). Os autores constataram que houve um aumento da porcentagem em área do pico de C=O de 5,1 % para 14,2% e a diminuição da porcentagem em área de COO de 26,0 para 21,2% com o aumento do ciclo da corrente contínua, com potência de 20W.

Na Figura 4.18 observa-se o crescimento exponencial da espessura do filme depositado em função do tempo de exposição ao plasma para potência de 5 W. A espessura para Si/AA 5/10 foi de 96 ± 2 nm e para o Si/AA 5/40 foi de 314 ± 3 nm.

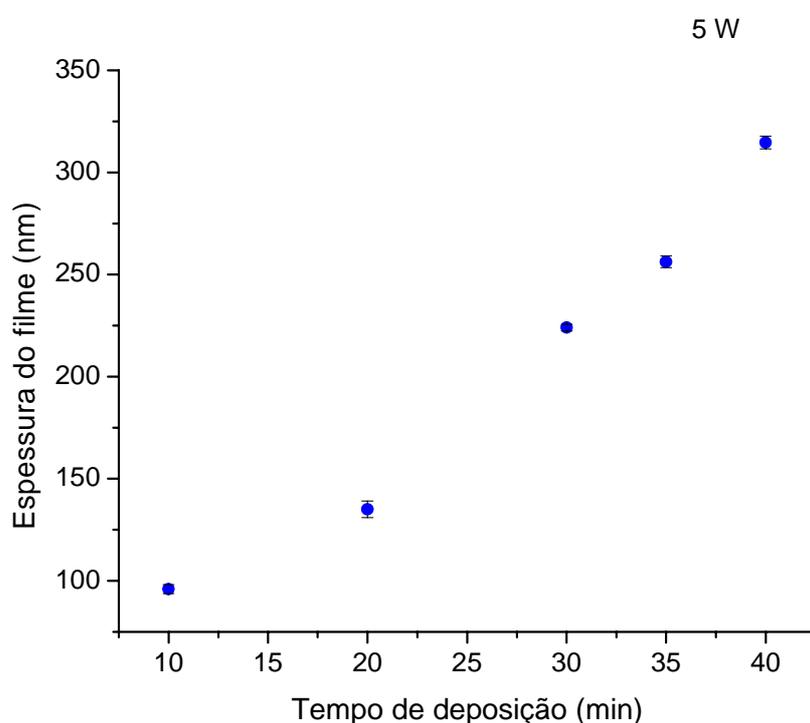


Figura 4.18: espessura do filme (nm) de poli(ácido acrílico) depositado em substrato de Si em função do tempo (min) para potência de 5 W.

Os resultados de espessura de filmes de AA depositados estão de acordo com os valores apresentados na literatura. O estudo realizado no trabalho de BASAIR et al. (2005) demonstrou-se que para a potência de 10 W e tempo de exposição de 10 minutos, a espessura do filme depositado foi de 130 nm. CHOI et al. (2000) verificaram a formação do filme de poli(ácido acrílico) em membrana de polietileno de 120 nm para 10 W e 10 min.

As medidas de força de adesão (Fa) e rugosidade (RMS) para Si/AA 5 W e tempos de exposição de 1-40 min são apresentados na Tabela 4.9.

Tabela 4.9: medidas de força de adesão (nN) e rugosidade (nm) para as diferentes amostras de Si/AA, preparadas com potência de 5W e diferentes tempo de exposição. Para o cálculo de Fa utilizou-se $k = 0,28 \text{ N/m}$.

Substrato	Fa (nN)	RMS (nm)
Si/AA 5/1	$75,0 \pm 2$	-
Si/AA 5/10	$112,0 \pm 5$	$0,77 \pm 0,01$
Si/AA 5/20	$94,0 \pm 2$	$0,95 \pm 0,02$
Si/AA 5/40	$142,5 \pm 2$	$0,61 \pm 0,02$

Em nenhuma das amostras expostas ao plasma de AA por 1 minuto utilizando-se diferentes potências foi possível determinar a espessura do filme ou da camada corroída do Si. A Figura 4.19 é uma imagem AFM da força lateral (traço) da interface obtida por plasma de AA de 5 W e 1 min de exposição.

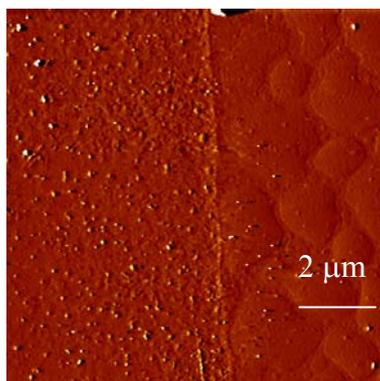


Figura 4.19: imagem de AFM, força lateral (traço), da interface entre a região protegida e a exposta ao plasma de AA de 5 W e 1 min.

Observa-se a formação de uma estrutura característica na camada de poli(ácido acrílico) depositado.

A caracterização química da superfície do Si modificada por plasma de AA com 5W e diferentes tempos de exposição foi realizada por análise de XPS. Nas Figuras 4.20 (a) e (b), são apresentadas as tendências dos grupos funcionais que constituem o pico de C 1s e concentrações das espécies químicas detectadas nas amostras em função do tempo de exposição ao plasma. Nota-se que a composição química da camada superficial é composta de C-C, C-O, C=O, e COO e verifica-se, através da Figura 4.20 (b), a incorporação dos elementos C, O, N e a ausência de Si em todas as amostras tratadas com plasma de 5 W e diferentes tempos de exposição.

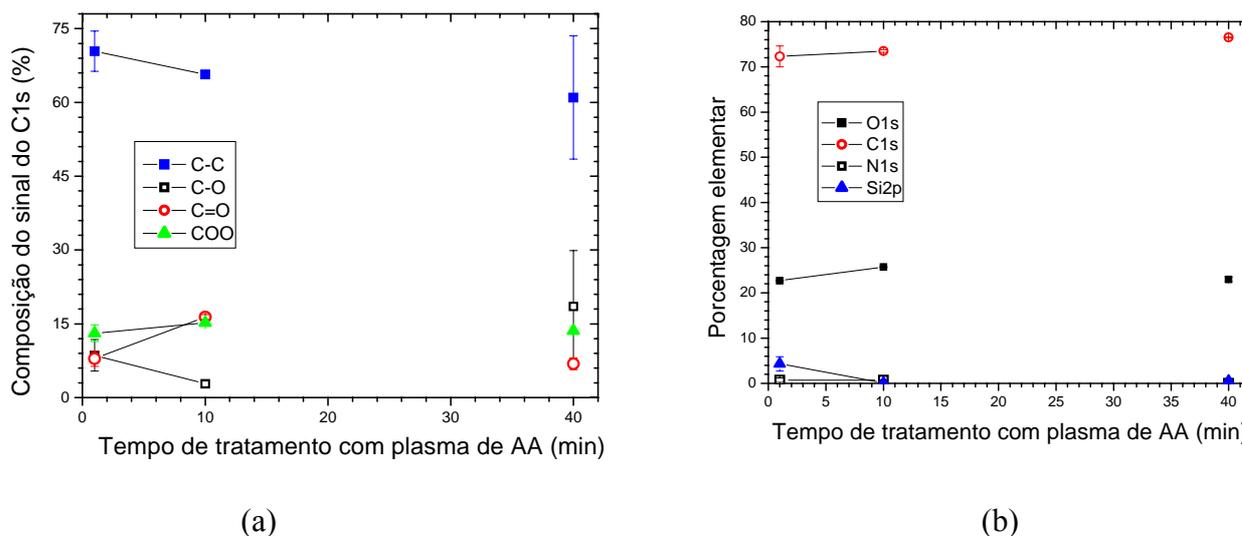


Figura 4.20 (a) e (b): composições químicas relativas em função da potência do plasma e percentagem elemental da superfície do Si modificado em função do tempo de modificação para potência de 5 W.

Verifica-se que o aumento do tempo de exposição implica no recobrimento completo do Si, visto que as percentagens elementares deste componente para as amostras de Si/AA 5/10 e 5/40 são nulas. O aumento do tempo de exposição não induziu a modificação nos percentuais de cada elemento químico incorporado no substrato.

BECK et al. (1996) estudaram a polimerização de ácido acrílico em plasma de corrente contínua e, através da espectroscopia de massa, verificaram que o crescimento das cadeias poliméricas ocorreu na fase gasosa do plasma, formando espécies poliméricas carregadas positivamente. Os autores descreveram o processo através da combinação dos radicais formados (radical-radical ou radical-espécie neutra) ou reações de moléculas e íons, incluindo radicais e espécies neutras. Eles propuseram que para sistemas de rádio-frequência em baixas potências, as reações ocorressem principalmente entre íons e moléculas, mais que entre radical-radical ou radical e espécie neutra.

No presente estudo, conclui-se que o tratamento do Si realizado a baixas potências (5-20 W) houve a formação do filme de poli(ácido acrílico) sobre o substrato de Si, enquanto que para altas potências aplicadas, na faixa de 30 a 100 W ocorreu a funcionalização da superfície do substrato padrão.

4.3 Estudo da membrana PU 11 modificada por plasma de AA em diferentes condições de tempo de exposição e potência aplicada

4.3.1 Modificação de membranas de PU 11 por plasma de AA aplicando potência de 5 W com diferentes tempos de exposição

Conforme referido na seção 4.1, a membrana PU 11 foi selecionada para ser utilizada nos experimentos de modificação por plasma de rádio-frequência, aplicando vapor orgânico de ácido acrílico e outros gases precursores, como O₂ e N₂.

A seção 4.2 indicou em que condições há formação do filme de poli(ácido acrílico) sobre superfície de Si. Foi, então, estabelecido a potência de 5 W e diferentes tempos de exposição para a deposição de filmes sobre PU 11.

A Figura 4.21 mostra espectros de XPS das amostras preparadas em plasmas de AA para diferentes tempos de deposição. O espectro da membrana, PU 11 sem tratamento, é mostrado no topo da Figura 4.21, enquanto do filme de poli(ácido acrílico) formado por meios convencionais é exibido ao final da Figura 4.21.

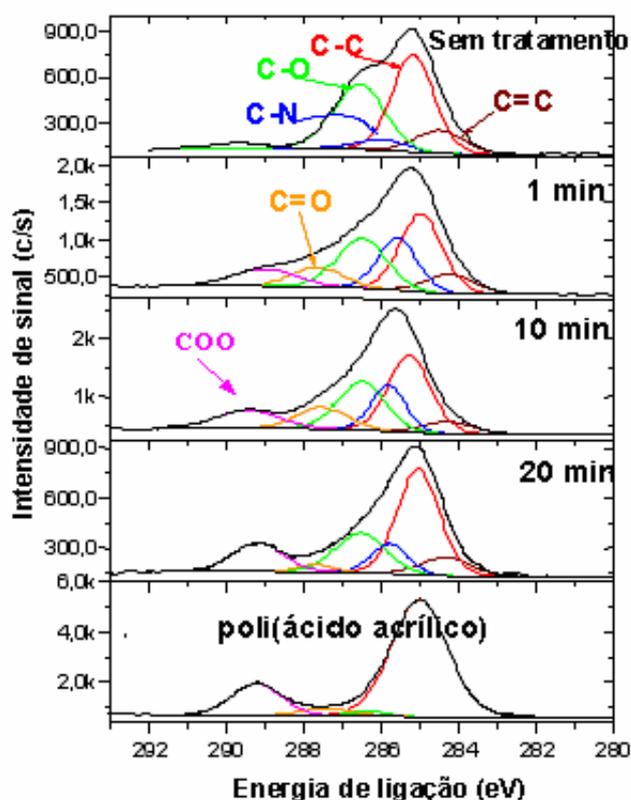


Figura 4.21: espectros de XPS, correspondente ao C 1s do PU 11, das amostras de PU/AA modificadas por plasma de 5 W e diferentes tempos de exposição (1, 10 e 20 min) e do filme de poli(ácido acrílico) convencional.

As energias de ligação dos grupos funcionais contendo oxigênio no filme de poli(ácido acrílico) apresentam-se em: 286,3 eV (C-O), 287,5 (C=O) e 289,2 eV (COO). Comparando o espectro de XPS correspondente ao C 1s para membrana tratada com AA e o do filme de poli(ácido acrílico), observa-se as mesmas características das composições químicas superficiais entre os dois espectros. É evidente a formação e a ampliação gradual do pico do grupo carboxílico na membrana PU/AA com o aumento do tempo de exposição ao plasma de AA. A energia de ligação correspondente ao COO não foi constatada na membrana PU 11, sendo feita a detecção deste grupo funcional somente após o tratamento com AA.

VORONIN et al. (2006) apresentaram um estudo detalhado da composição do gás em polimerização por plasma pulsado (“pulsed plasma”) de AA à 10 W, resultando na diminuição do íon molecular protonado $m/z = 73$ (monômero de AA). Os autores concluíram que a polimerização por plasma é efetiva somente para baixas potências de plasma, em que se encontram a formação de filmes poliméricos de AA.

WARD et al. (2003) estudaram a formação do filme de poli(ácido acrílico) sobre Nylon através do controle das condições de deposição, utilizando a técnica de atomização ultrassônica. GANCARZ et al. (1999) identificaram a presença do filme de poli(ácido acrílico) enxertado em filmes de polissulfona, aplicando plasma da mistura de Ar e AA.

As imagens de AFM da amostra PU 11/AA 5/40 são mostradas nas Figuras 4.22 (a) da força lateral traço e (b) retraço, e na Figura 4.23, de topografia.

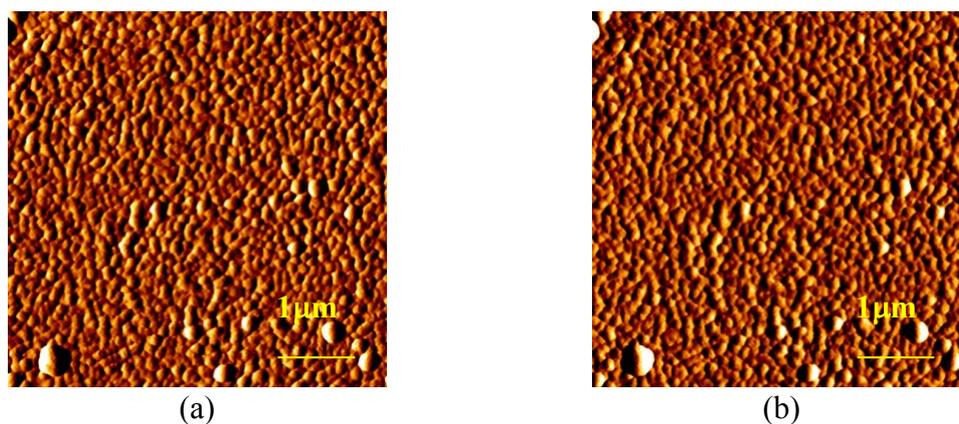


Figura 4.22: imagem de AFM da força lateral, (a) traço e (b) retraço, da membrana PU/AA 5/40, 5 µm x 5µm.

As imagens de força lateral não apresentam contrastes de fase, o que indica a formação de um filme homogêneo.

De acordo com os cálculos de força de adesão foi de 45 nN. Este valor é 20% menor que a força de adesão provocada pelo filme de poli(ácido acrílico) convencional.

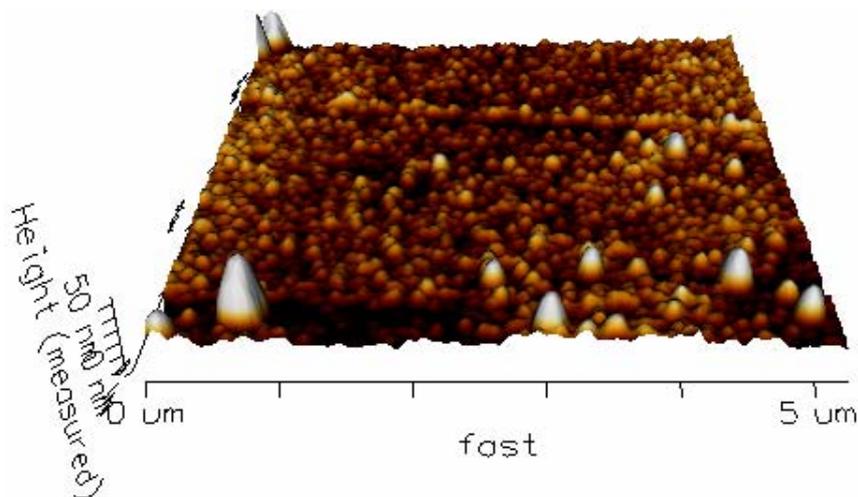


Figura 4.23: imagem da topografia da membrana PU11/AA 5/40, 5 μm x 5 μm .

A imagem da topografia possibilitou determinar a rugosidade do filme e foi estimada em 5,9 nm.

As membranas modificadas, PU/AA 5 W e diferentes tempos de exposição ao plasma, foram testadas na pervaporação para separação da mistura binária MeOH/MTBE com 20% de MeOH na alimentação. A Figura 4.24 mostra o comportamento da seletividade e do fluxo permeado para as diferentes condições de tratamento. Observa-se que as seletividades, para as diversas condições de deposição de AA, não alteraram significativamente com a deposição ao plasma de AA ($\alpha_{\text{PU 11}} = 3,0$). O fato da seletividade não se alterar com a formação do filme pode ser ocasionado pela solubilidade do poli(ácido acrílico) na solução binária.

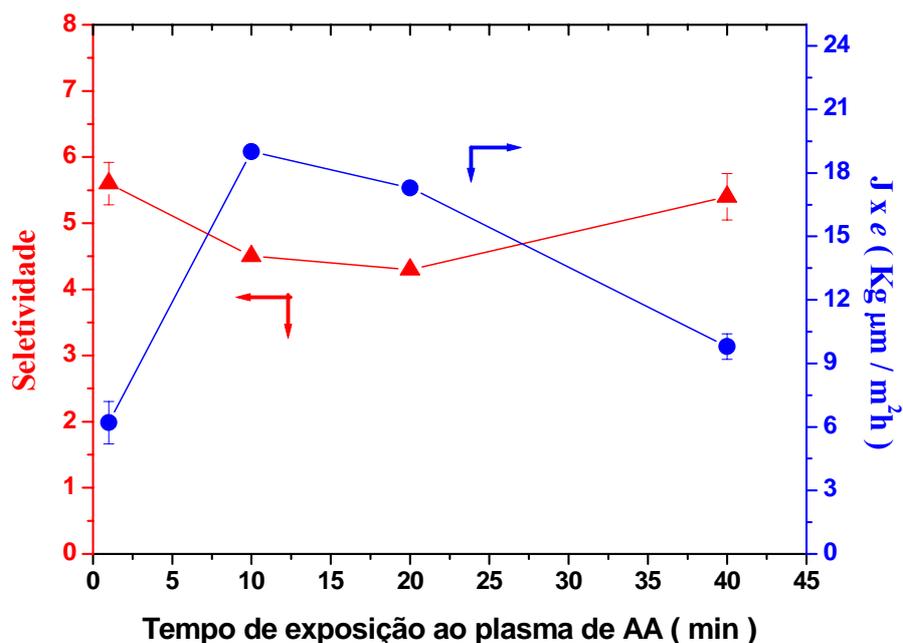


Figura 4.24: seletividade e fluxo permeado normalizado em função do tempo de exposição ao plasma de 5 W, utilizando-se PU11/AA, ($e = 50 \mu\text{m}$). A concentração inicial de MeOH na alimentação foi de 20% (m/m) e a temperatura de $25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$.

Comparando os valores dos fluxos permeados da membrana sem modificação, PU 11 e a membrana PU 11/AA 5/40, observa-se que o fluxo permeado da membrana tratada foi reduzido em 80%. Com o tempo de pervaporação, o fluxo permeado não retomou o valor obtido pela membrana PU 11, conforme mostrado na Figura 4.25. Os fluxos permeados apresentados nas Figuras 4.24 e 4.25 mostram valores inferiores ao fluxo da membrana sem tratamento ($J = 50 \text{ kg mm/m}^2.\text{h}$). Este fato pode ser justificado pela diminuição do grau de inchamento das membranas, que durante a pervaporação permanecem com grupos químicos ancorados na membrana, sem que estes sejam solubilizados pela solução de alimentação, MeOH/MTBE. Por este mesmo motivo, as membranas PU 11/AA 5/10 e 5/20 apresentam seletividades maiores que a da membrana sem tratamento.

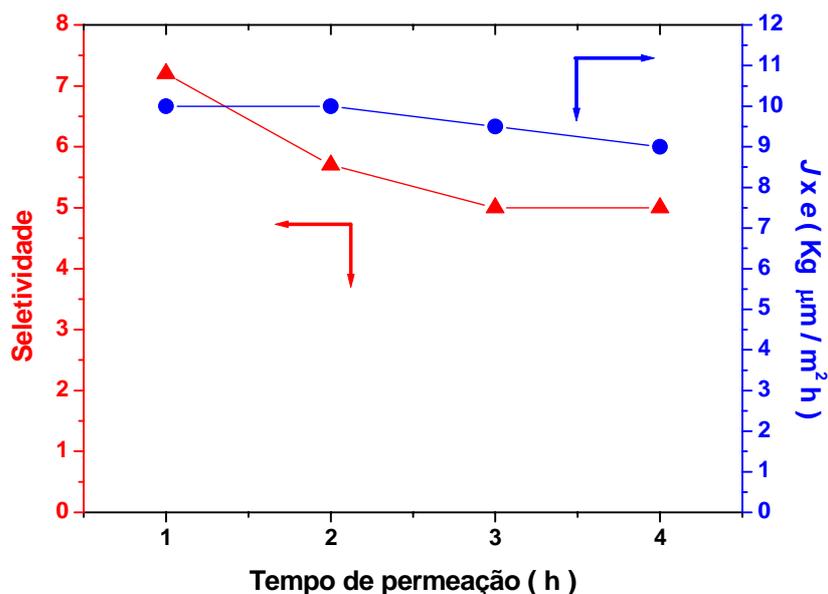


Figura 4.25: seletividade e fluxo permeado normalizado em função do tempo de permeação em regime permanente utilizando PU 11/AA – 5/40, ($e = 50 \mu\text{m}$). A concentração inicial de MeOH na alimentação foi de 20% (m/m) e a temperatura de $25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$.

4.3.2 Efeito da potência de excitação do plasma nas propriedades de transporte

Investigou-se nesta seção o efeito da potência do plasma nas propriedades das amostras. O tempo de exposição ao plasma foi mantido fixo em 1 min.

A Tabela 4.10 apresenta os valores das contribuições percentuais no sinal do C 1s, para diferentes ligações que foram consideradas como constituintes do sinal total na amostra tratada por plasma de AA a 100 W e 1 min.

Tabela 4.10: contribuição percentual das componentes do pico do C 1s na membrana sem tratamento e na amostra preparada a 100 W de potência, PU 11/AA 100/1.

Amostra	C=C	C-C	C-N	C-O	C=O	COO
PU 11	13 ± 4	45 ± 4	8 ± 4	33 ± 3	$2,0 \pm 0,5$	--
PU 11/AA 100W/1	$24,3 \pm 0,5$	28 ± 4	$24,7 \pm 0,4$	9 ± 2	7 ± 1	$6,7 \pm 0,6$

A Tabela 4.10 identifica a presença do grupo éster na amostra PU 11/AA 100/1. Este grupo não foi observado no PU 11. Os mesmos grupos funcionais foram observados em todos os filmes AA depositados em PU 11.

A discussão apresentada na seção 4.2 mostra que para potências elevadas (acima de 30 W) não há a formação do filme de AA sobre Si. A superfície modificada, Si /AA 100/40, apresenta as mesmas composições químicas do filme de poli(ácido acrílico), porém para energias de ligação de 287,5 para C=O e 289,2 eV para COO, ocorre uma acentuação na composição do sinal C 1s. Analogamente, considera-se que este fenômeno aconteça com a membrana PU11 sem tratamento quando modificada a altas potências.

ALEXANDER e DUC (1999) identificaram que para o tratamento de (tetrafluoro etileno) com ácido acrílico há a deposição de filmes quando aplicadas baixas potências, porém para potências altas a estrutura química da camada formada foi predominantemente éster e apresentaram características de ligações cruzadas.

Os resultados de ângulo de contato para as diferentes amostras de PU/AA, com variação de potência e 1 minuto de exposição ao plasma são exibidos na Figura 4.26. Nota-se diminuição da hidrofobicidade da membrana original (81°) e, conseqüentemente, uma maior afinidade da superfície modificada pelo componente polar, MeOH.

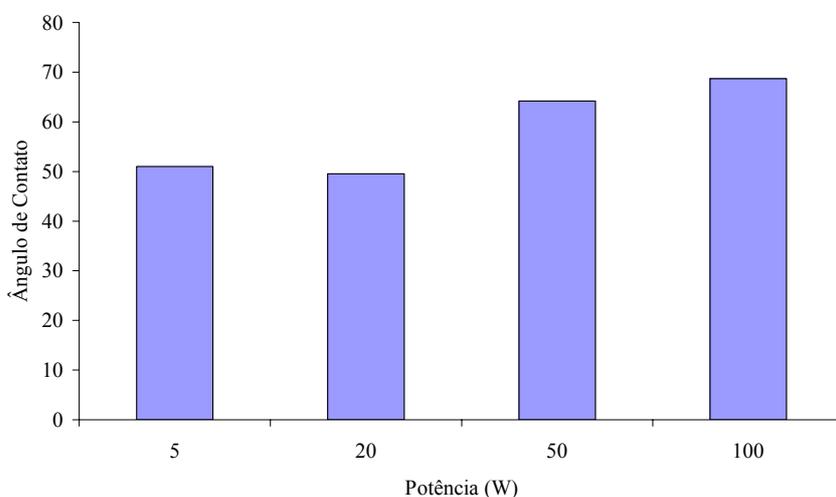


Figura 4.26: medidas de ângulo de contato para as amostras de PU/AA, em função das diferentes potências e tempo de exposição ao plasma de 1 minuto.

Observa-se que os valores de ângulo de contato são menores para as membranas que sofreram a deposição de um filme a partir de plasmas de vapor de AA. Os menores valores de ângulo de contato apresentados estão relacionados às modificações nas composições químicas das membranas. Conforme caracterizado no estudo com o substrato padrão, Si, observa-se que para as membranas compostas com filme de

poli(ácido acrílico) os ângulos de contato são menores que aqueles apresentados pelas membranas que sofreram funcionalização com plasma de AA.

Recentemente, SU et al. (2006) estudaram a polimerização de membranas de poliuretano funcionalizadas por plasma de microondas com O₂, N₂ e Ar e enxertadas com ácido acrílico. Os autores verificaram que o ângulo de contato para as membranas enxertadas com AA alcançou valores de 35°.

A Figura 4.27 apresenta a imagem de força lateral, (a) traço e (b) retraço, da membrana PU11/AA 100/1. Nota-se que não há contraste de fase da superfície do PU 11/AA 100/1. Comparando esta imagem da camada superficial da membrana PU 11/AA 100/1 com a da membrana sem tratamento (Figura 4.7), verifica-se que o tratamento via plasma alterou a estrutura atômica da membrana. Comparando a Figura 4.27 (PU 11/AA 100/1) e a Figura 4.28 (PU 11/AA 5/1) observa-se uma diferença na conformação atômica das superfícies.

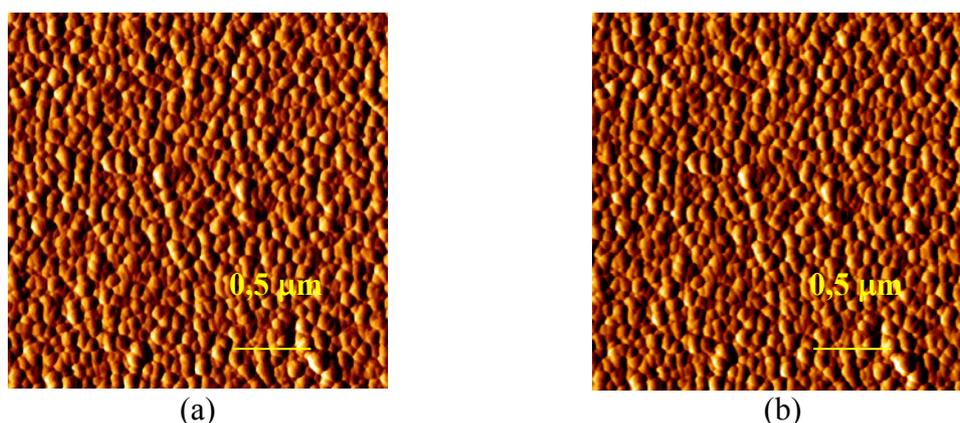


Figura 4.27: imagem de AFM da força lateral, (a) traço e (b) retraço, da membrana PU/AA 100/1, 2,5 μm x 2,5 μm.

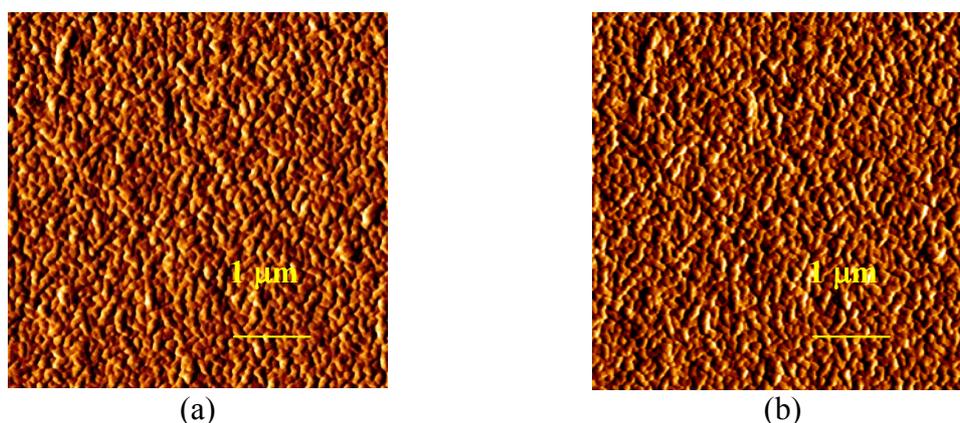


Figura 4.28: imagem de AFM da força lateral, (a) traço e (b) retraço, da membrana PU/AA 5/1, 5 μm x 5 μm.

A Figura 4.29 apresenta a imagem de topografia da membrana PU 11/AA 100/1. A rugosidade, obtida a partir desta imagem, foi de 6,6 nm (2,5 μm x 2,5 μm). Este valor

está abaixo do valor encontrado na amostra PU 11/AA 5/1 (RMS = 10,6 nm – 5 μm x 5 μm). As rugosidades das membranas modificadas se apresentaram maiores que o encontrado pela membrana sem tratamento (RMS = 3,4 nm). O maior valor de rugosidade da membrana PU 11/AA 5/1 pode ser justificado pela formação do filme de AA sobre a membrana, enquanto que na membrana PU 11/AA 100/1 ocorreu a remoção da matéria orgânica superficial desta amostra.

DESAI et al. (2004) modificaram filmes de poli(etileno-propileno vinilideno) com diamina e dimetacrilato de etileno glicol como agentes de modificação. Os autores sugeriram que o aumento da rugosidade dos filmes indicou o enxerto progressivo dos agentes de modificação.

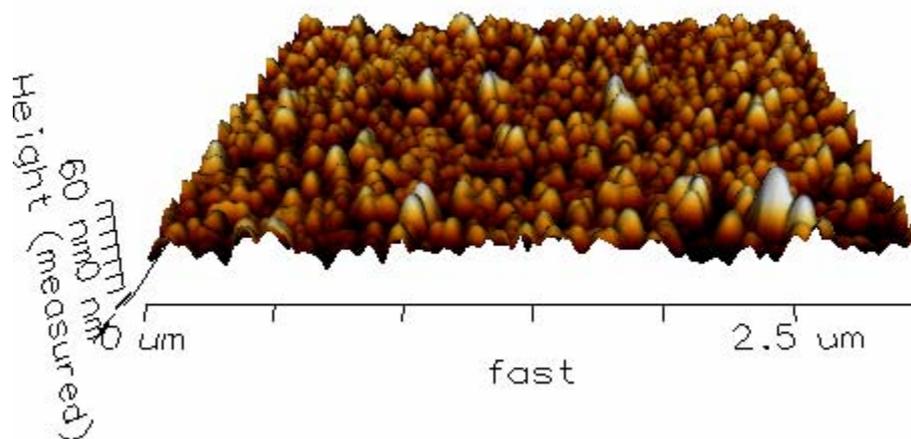


Figura 4.29: imagem da topografia da membrana PU/AA 100/1, 2,5 μm x 2,5 μm .

Os valores das forças de adesão obtidos para as membranas PU 11/AA 100/1 e PU 11/AA 5/1 são 10 ± 2 nN e 18 ± 3 nN, respectivamente. Verifica-se uma diminuição brusca da força de adesão entre as membranas não tratadas por AA e o filme polimérico sem tratamento ($F_a = 78,75$ nm).

Os resultados acima demonstram que a superfície (PU 11/AA 5/1) com maior força de adesão tem o maior valor de rugosidade. Os dados de forças de adesão e rugosidade confirmam as mudanças das estruturas química das membranas modificadas.

Também recentemente, MARAIS et al. (2006) modificaram filmes poliméricos de poli(álcool vinílico) com CF_4 por plasma de microondas. Os autores constataram que o tratamento afeta a topografia dos filmes poliméricos. Foi concluído que as rugosidades das superfícies dos filmes poliméricos aumentaram em relação à superfície

não modificada e que a estrutura da superfície de cada polímero tratado também foi modificada. As mudanças de topografia poderiam ser causadas pelas reações químicas ocorridas entre estas superfícies e o CF_4 ou pelos efeitos térmicos.

WILSON et al. (2003) verificaram, através de imagens superficiais obtidas por AFM, que todos os gases utilizados no tratamento por plasma modificaram a superfície do poliuretano, sendo que o oxigênio foi que resultou na modificação mais branda. As superfícies resultantes mostraram uma fina textura globular superimposta na morfologia original, sugerindo um brando mecanismo de ablação por todos os segmentos rígidos e macios do poliuretano.

A seletividade e o fluxo permeado das membranas PU 11/AA 50/1 e PU 11/AA 100/1 são apresentados na Figura 4.30. Nota-se a variação em ambas as grandezas com a potência. Considerando-se os estudos realizados sobre o substrato de Si deve-se ressaltar que estas mudanças não são devido à formação do filme de poli(ácido acrílico) e sim ao enxerto de espécies que provoca alterações químicas das camadas superficiais do poliuretano.

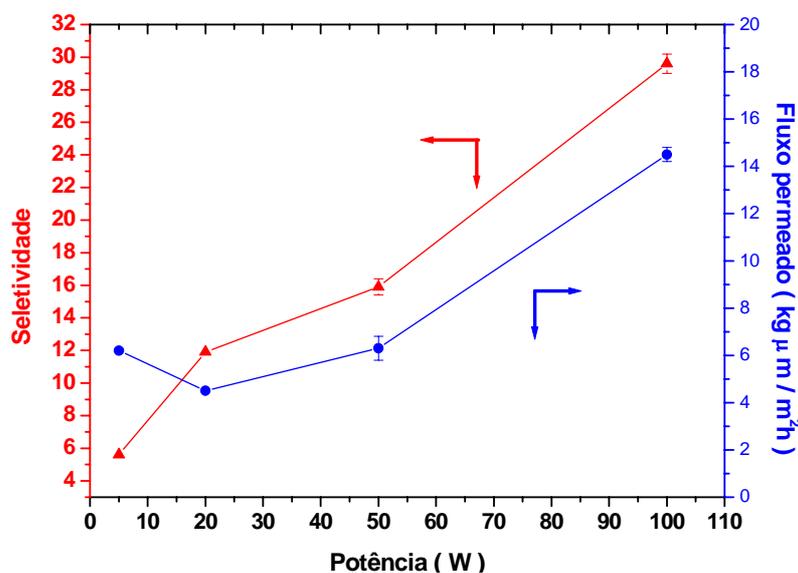


Figura 4.30: seletividade e fluxo permeado normalizado em função da potência aplicada no processo de modificação superficial, utilizando-se PU11/AA, ($e = 50 \mu\text{m}$), 1 minuto de exposição ao plasma. A concentração inicial de MeOH na alimentação foi de 20% (m/m) e a temperatura de $25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$.

Para PU 11/AA 100/1 a seletividade alcança um valor de 30, correspondendo a uma concentração de MeOH no permeado de 88%. Este valor é 10 vezes maior que o alcançado pela membrana sem tratamento. Porém, o fluxo permeado normalizado sofreu uma redução de $50 \text{ Kg } \mu\text{m} / \text{m}^2\text{h}$ para $14,5 \text{ Kg } \mu\text{m} / \text{m}^2\text{h}$.

Como já citado anteriormente, ALEXANDER e DUC (1999) identificaram que para o tratamento de poli(tetrafluoro etileno) com ácido acrílico com potências altas, a estrutura química da camada formada foi predominantemente éster e apresentaram características de ligações cruzadas que resultam em superfícies menos hidrofóbicas que eram mais resistentes ao enxágüe com H₂O. Este fato justifica as modificações sofridas pelas membranas PU 11/AA 50/1 e 100/1 não sofrerem alterações quando em contato com o componente polar. Porém, estas membranas apresentam menores fluxos permeados quando comparadas a membrana sem tratamento, indicando que estas modificações (possíveis ligações cruzadas) influenciam no grau de inchamento das membranas tratadas.

4.3.3 Influência do tempo de exposição ao plasma de AA para potências elevadas

A Figura 4.31 apresenta os valores de seletividade e fluxo permeado das pervaporações de MeOH/MTBE, utilizando-se as membranas modificadas por plasma de AA à 100 W e diferentes tempos de exposição ao plasma.

A membrana PU 11/AA 100/1 apresentou os maiores valores de seletividade e fluxo permeado na pervaporação de MeOH/MTBE, quando comparada com as outras membranas modificadas com AA. Assim, empregando este tratamento por plasma de AA (100 W e 1 min), foram realizados o estudo da resistência à transferência de massa, o teste de esgotamento na pervaporação da solução binária, o estudo comparativo de outros parâmetros de tratamento por plasma e teste de armazenamento da membrana modificada.

O estudo efetuado na presente seção possibilitou que fossem confirmadas as melhores condições de tratamento por plasma da membrana PU 11. A membrana PU 11/AA 100/1 alcançou a seletividade de 30 para separação da mistura binária MeOH/MTBE. Este parâmetro corresponde a uma concentração de MeOH no permeado de 88%, partindo de uma alimentação de 20 % (m/m) em MeOH.

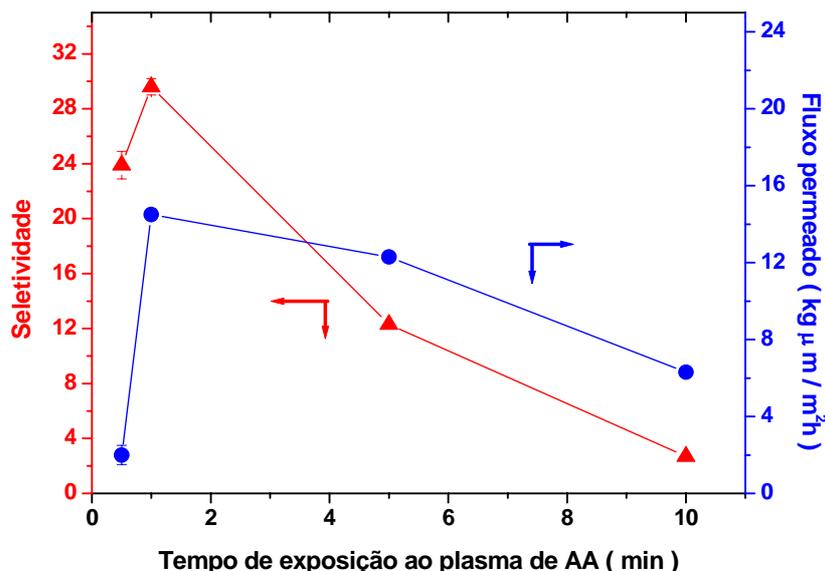


Figura 4.31: seletividade e fluxo permeado em função do tempo de exposição a modificação via plasma de 100 W, utilizando-se PU11, ($e = 50 \mu\text{m}$). A concentração inicial de MeOH na alimentação foi de 20% (m/m) e a temperatura de $25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$.

4.4 Estudo da resistência da membrana ao transporte de massa dos componentes na pervaporação

Os resultados da pervaporação para as diferentes espessuras da membrana foram analisados aplicando-se o modelo das resistências, apresentado no Anexo II, permitindo determinar a resistência da membrana ao transporte de massa e permeabilidade global. O modelo assume que a transferência de massa através da membrana densa seja descrita pelo mecanismo de sorção-difusão (BINNING et al., 1961, WIJMANS e BAKER, 1995, VILLALUENGA et al., 2005). A força motriz é o gradiente de potencial químico dos componentes através da membrana, admitindo-se as seguintes etapas sucessivas:

1. transferência de massa do interior da solução de alimentação para a camada limite, na interface da membrana;
2. sorção na membrana;
3. transporte de massa na matriz polimérica;
4. dessorção do lado do permeado.

Além destas considerações, algumas simplificações foram assumidas, como a difusividade constante dos componentes na membrana, o equilíbrio termodinâmico nas interfaces da membrana e as condições de estado estacionário. Apesar de algumas destas condições não se aplicarem ao processo de separação de MeOH/MTBE, por exemplo a ausência do efeito acoplado dos componentes, os resultados abaixo

analisados apresentaram-se consistentes aos resultados apresentados na literatura (WIJIMANS e BAKER, 1995, VILALUENGA et al., 2005). Isto reforça as considerações estabelecidas.

A Equação III.18, apresentada no Anexo III

$$\frac{1}{q_i} = \frac{1}{k_i e} + \frac{1}{D_i S_i} \text{ sendo } k_i = \frac{RT L_b}{\bar{P}_i}$$

mostra que a permeabilidade aparente, q_i , varia com a espessura quando a camada limite influencia para a transferência de massa dos componentes. Lançando os valores de $1/q_i$ x $1/e$, obtêm-se uma reta cuja inclinação corresponde ao valor de k_i . A intersecção da reta corresponde à permeabilidade intrínseca do componente i na membrana, P_m . A Figura 4.32 (a) e (b) mostra as curvas $1/q_i$ x $1/e$ para cada componente da mistura, MeOH e MTBE, obtidos a partir dos testes de pervaporação para as diferentes espessuras, 20 μm , 50 μm e 60 μm . O desenvolvimento dos cálculos para se determinar as curvas são apresentados no Anexo III.

Considerando o coeficiente linear da curva como o inverso da permeabilidade intrínseca da membrana, P_m , encontra-se para o MeOH o valor $6,9 \times 10^{-13}$ ($\text{Kg m/m}^2 \text{ s Pa}$) e para o MTBE $7,4 \times 10^{-13}$ ($\text{Kg m/m}^2 \text{ s Pa}$). Estes valores diferem em 6,8%.

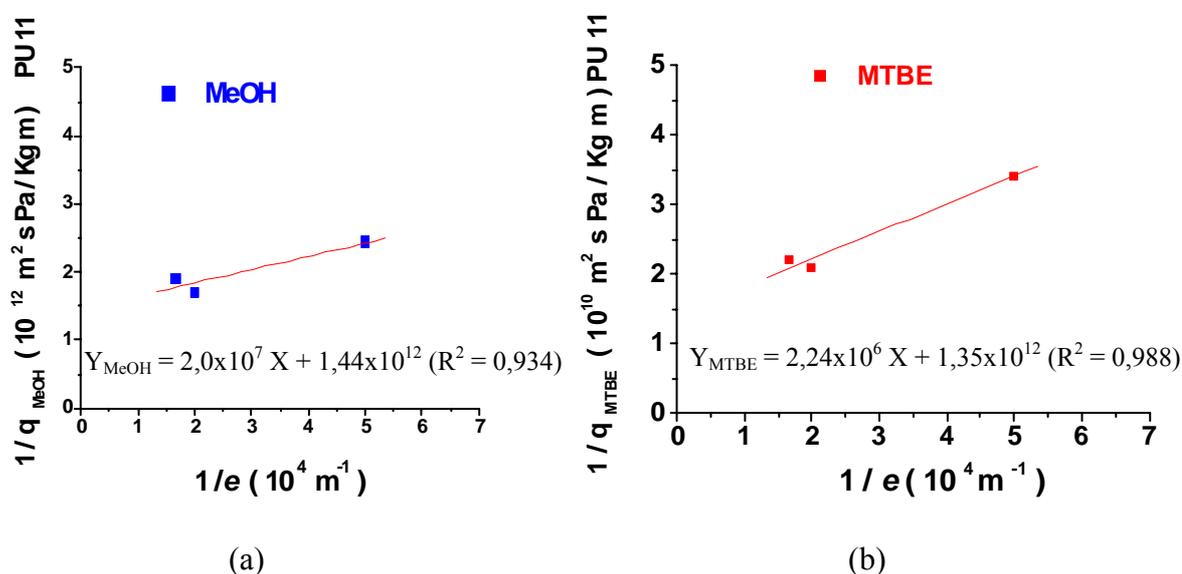


Figura 4.32: curva do inverso da permeabilidade global, $1/q_i$, em função do inverso da espessura, 20 μm , 50 μm e 60 μm , $1/e$, dos componentes MeOH (a) e MTBE (b) através da membrana PU 11.

As resistências à transferência de massa global (R_g), na camada limite (R_{CL}) e na membrana (R_m) dos componentes através da membrana foram calculadas a partir das Equações 4.2 a 4.4:

$$R_g = \frac{e}{q_i} \quad \text{Eq. 4.2}$$

$$R_{CL} = \frac{1}{k_i} \quad \text{Eq. 4.3}$$

$$R_m = \frac{e}{P_m} \quad \text{Eq. 4.4}$$

A Tabela 4.11 apresenta os valores das resistências para a membrana PU 11. A Tabela 4.11 também registra o valor da permeabilidade aparente, q_i , de cada componente, para as diferentes espessuras avaliadas.

Tabela 4.11: valores de resistência em $m^2 s Pa/Kg$ à transferência de massa global (R_g), na camada limite (R_{CL}) e na membrana (R_m) e o valor da permeabilidade ($Kg m/m^2 s Pa$) aparente, q_i , para os componentes, MeOH e MTBE, através da membrana PU 11 de 20 μm , 50 μm e 60 μm .

Componente e (μm)	MeOH				MTBE			
	R_g $\times 10^{-7}$	R_{CL} $\times 10^{-7}$	R_m $\times 10^{-7}$	q_i $\times 10^{13}$	R_g $\times 10^{-7}$	R_{CL} $\times 10^{-7}$	R_m $\times 10^{-7}$	q_i $\times 10^{13}$
20	4,9	2,0	2,9	4,1	2,9	0,2	2,7	6,8
50	8,4	2,0	7,4	5,9	7,4	0,2	7,2	7,1
60	11,4	2,0	8,6	5,2	8,3	0,2	8,1	7,2

Os resultados apresentados na Tabela 4.11 mostram que a espessura da membrana é um fator limitante no transporte através da membrana devido a sua influência na resistência global ao transporte. Para o transporte de MeOH, a membrana com a espessura de 20 μm , embora pequena a diferença entre R_m , a transferência de massa na fase líquida é a responsável pela influência na resistência global. Porém, com o aumento da espessura do filme polimérico, a contribuição da resistência da camada limite vai se tornando menor que a resistência da membrana. Para as membranas com espessura 50 μm e 60 μm os valores das resistências globais aumentam significativamente com o aumento da espessura.

A membrana PU 11 não apresenta diferenças de resistências intrínsecas, comparando-se o transporte do MeOH e do MTBE, para uma única espessura.

Para a membrana tratada com plasma de AA, PU 11/AA 100/1, os resultados obtidos para valores de resistência à transferência de massa e o valor da permeabilidade ($\text{Kg m/m}^2 \text{ s Pa}$) aparente, q_i , para os componentes, MeOH e MTBE, foram igualmente calculados (Anexo III). A Figura 4.33 as curvas $1/q_i \times 1/e$ para ambos componentes, (a) MeOH e (b) MTBE.

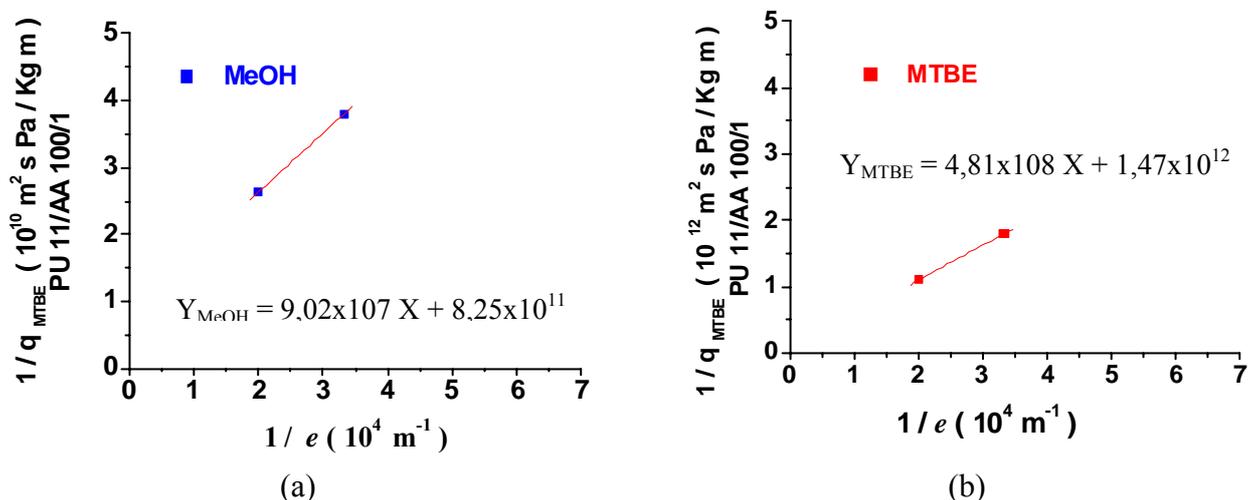


Figura 4.33: curva do inverso da permeabilidade, $1/q_i$, em função do inverso da espessura, 30 μm e 50 μm , para os componentes MeOH (a) e MTBE (b) através da membrana PU 11/AA 100/1.

A permeabilidade intrínseca, P_m , para o MeOH através da membrana PU 11/AA 100/1 é $1,2 \times 10^{-12}$ ($\text{Kg m/m}^2 \text{ s Pa}$) e para o MTBE é $6,8 \times 10^{-13}$ ($\text{Kg m/m}^2 \text{ s Pa}$).

A membrana tratada, PU 11/AA 100/1, apresenta-se 43,3% mais permeável ao MeOH do que ao MTBE. Comparando os valores de P_m encontrados para a membrana sem modificação, PU 11, em que a permeabilidade intrínseca para cada componente se difere apenas em 6,8%, observa-se o intenso efeito da modificação por plasma nas permeabilidades dos componentes puros da membrana.

O transporte de massa através da membrana tratada por plasma de ácido acrílico apresenta o comportamento inverso quando comparada à PU 11, ou seja, para a membrana PU 11/AA 100/1 a resistência global é predominantemente marcada pela resistência da camada limite. Este fato confirma que a modificação por plasma da membrana a torna mais seletiva.

Tabela 4.12: valores de resistência à transferência de massa ($m^2 \text{ s Pa/Kg}$) global (R_g), na camada limite (R_{CL}) e na membrana (R_m) e o valor da permeabilidade ($\text{Kg m/m}^2 \text{ s Pa}$) aparente, q_i , para os componentes, MeOH e MTBE, através da membrana PU 11/AA 100/1 para membranas de 30 μm e 50 μm de espessura.

Componente e (μm)	MeOH				MTBE			
	R_g $\times 10^{-7}$	R_{CL} $\times 10^{-7}$	R_m $\times 10^{-7}$	q_i $\times 10^{13}$	R_g $\times 10^{-8}$	R_{CL} $\times 10^{-8}$	R_m $\times 10^{-8}$	q_i $\times 10^{14}$
30	11,5	9,0	2,5	2,6	5,3	4,8	0,5	5,7
50	13,1	9,0	4,1	1,1	5,6	4,8	0,8	9,0

Para uma mesma espessura da membrana tratada, PU 11/AA 100/1, observa-se que há uma maior resistência intrínseca ao transporte de MeOH. As análises de XPS mostram que a modificação por plasma aumenta a proporção de grupos carboxílicos e torna a membrana mais hidrofílica, comprovada pelas medidas de ângulo de contato.

NIJHUIS et al. (1991), RAGHUNAT e WHANG (1992) e JI et al. (1994), em experimentos de pervaporação, concluíram que após determinada a “espessura de restrição” da membrana, a resistência à transferência de massa global apresenta influência tanto da camada limite como da membrana e, conseqüentemente, a seletividade permanece praticamente independente da espessura da membrana. Porém, quando a resistência global é predominantemente influenciada pela camada limite, a seletividade varia bruscamente com a espessura da membrana. O estudo da membrana PU 11/AA 100/1 concorda com esta afirmação, visto que para PU 11/AA 100/1 e $e = 30 \mu\text{m}$ a seletividade é igual a 17,3, enquanto para a membrana PU 11/AA 100/1 e $e = 50 \mu\text{m}$ o valor de $\alpha = 30$.

O resultado de P_m obtido com a PU 11/AA 100/1 e espessura de 50 μm se mostra em uma ordem de grandeza maior do obtido no trabalho de VILALUENGA et al. (2005) para membrana de AC com $P_m = 2,1 \times 10^{-13} (\text{Kg m/m}^2 \text{ s Pa})$ e $e = 46 \mu\text{m}$.

4.5 Teste de esgotamento da solução de alimentação, MeOH/MTBE, em sistema batelada

O ensaio de esgotamento de MeOH da alimentação, a partir da mistura binária MeOH/MTBE com 22% em MeOH na alimentação (m/m), foi realizado em célula sem circulação de carga, utilizando a membrana PU 11/AA 100/1 e $e = 50 \mu\text{m}$.

A Figura 4.34 apresenta os resultados da seletividade (α) e o fluxo permeado (J) em função da gradativa diminuição de concentração da solução de alimentação, para membrana PU11/AA 100/1 submetida ao teste de pervaporação, para separação da mistura MeOH/MTBE. O aumento contínuo do fluxo permeado com o aumento da concentração de MeOH na alimentação às custas da seletividade é evidenciado. No início da operação, obteve-se um fluxo permeado normalizado de $14,7 \text{ kg } \mu\text{m}/\text{m}^2\text{h}$ e o valor de α foi de 30. Nas condições em que se considerou satisfatório o esgotamento, com baixa concentração de MeOH na alimentação (6%), a seletividade atingiu um valor de 156, porém o fluxo permeado normalizado ($e = 50 \mu\text{m}$) reduziu a $6,4 \text{ kg } \mu\text{m}/\text{m}^2\text{h}$.

Neste experimento, foi possível avaliar o esgotamento da solução de 22 a 6% (m/m) de MeOH na alimentação.

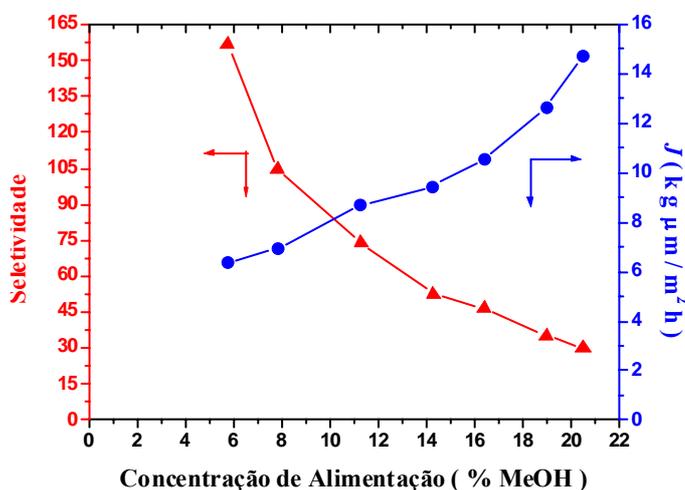


Figura 4.34: teste de pervaporação com esgotamento de MeOH. Alimentação inicial de 22% de MeOH (m/m), utilizando-se PU11/AA – 100/1, ($e = 50 \mu\text{m}$), $25 \pm 2 \text{ } ^\circ\text{C}$.

O maior valor de seletividade a baixa concentração de MeOH na alimentação se deve ao fato da membrana PU 11/AA ter uma maior interação com o componente polar, MeOH, observado pelo maior valor de permeabilidade global do componente polar ($Q_{g\text{MeOH}} = 2,75 \times 10^{-11}$) em relação ao MTBE ($Q_{g\text{MeOH}} = 1,1 \times 10^{-13}$) no processo de pervaporação, conforme já mencionado na Tabela 4.12.

Observa-se pelo teste de pervaporação com esgotamento de MeOH que a membrana modificada torna-se eficiente para a remoção deste componente da fração de alimentação, mesmo com as limitações operacionais, como a operação do sistema sem a recirculação da fração concentrada. Além disso, destaca-se a eficiência do processo de

pervaporação para separação de MeOH/MTBE na concentração em torno do ponto azeotrópico de 14,3% em MeOH.

4.6 Comparação dos dados de seletividade e fluxo permeado para membrana PU 11/AA 100/1 e as membranas PU 11 modificadas por plasma de O₂ e N₂

As condições de plasma para modificação da membrana PU 11 utilizando O₂ e N₂ como gases precursores foram estabelecidos segundo as referências bibliográficas (SU et al., 2005, von MULHEN, 2004, ZHANG et al., 2002, VIDAURRE, 2001).

VON MÜLHEN (2004) constatou que o aumento do tempo de exposição para modificações com O₂ em substrato de Si não foi significativo e o tempo máximo de influência na alteração da hidrofobicidade do Si com O₂ foi de 1 minuto. ZHANG et al. (2002) verificaram que a condição ótima para a modificação por plasma de O₂ das membranas de poliuretano foi de 100 W e 30 s.

A condição de tratamento via plasma de N₂ foi estabelecida segundo o trabalho de VIDAURRE (2001), que verificou a degradabilidade da superfície de PSf, utilizando potência de ataque maior (15 W) e com tratamentos de até 30 minutos. Para exposições mais prolongadas os processos de degradação começaram a predominar, gerando-se grandes danos na morfologia da membrana. A literatura reporta que um plasma deste gás também pode criar grupos polares como amina, imina, amida, nitrila. Análogos resultados se observam com o plasma de amônia (GANCARZ *et al.*, 2000). As aplicações das modificações com plasma de nitrogênio apontam principalmente para a melhoria da adesão entre materiais.

Assim, a modificação da membrana PU 11 foi realizada a potência de 5 W e 30 min com N₂.

A Tabela 4.13 apresenta os valores das contribuições percentuais ao sinal do C 1s dada pelas diferentes ligações, consideradas como constituintes do sinal total em amostras tratadas com plasma de O₂ e N₂ e sem tratar. Foi feita a comparação com os dados da literatura (WILSON et al., 2003, CHOI et al. 2003, GRAY et al., 2005).

Tabela 4.13: contribuição percentual ao sinal do C 1s dada pelas diferentes ligações, consideradas como constituintes do sinal total em amostras tratadas com plasma de O₂ e N₂ e sem tratar. Comparação com os dados da literatura (WILSON et al., 2003, CHOI et al. 2004, GRAY et al., 2005).

Amostra		C=C	C-C	C-N	C-O	C=O
PU 11 (solvente THF)						
Sem tratamento	CHOI et al. (2003)	--	49,8	--	40,7	5,8 + 3,7
	GRAY et al. (2005)	13,8	34,3	14,8	34,2	3
	WILSON et al. (2003)	--	56,5	4,3	34,8	4,3
	Esse trabalho	19 ± 6	40 ± 9	10 ± 3	28 ± 4	3 ± 1
Plasma O ₂	CHOI et al. (2003)	--	42,6	--	47	6,5+6,9
	WILSON et al. (2003)	--	47,6	3,5	36,9	8,3+3,7
	Esse trabalho	21 ± 9	37 ± 3	5 ± 3	29 ± 1	8 ± 1
Plasma N ₂	WILSON et al. (2003)	--	37,7	5,7	27,8	10,8+5
	Esse trabalho	27 ± 3	29 ± 1	22 ± 3	16 ± 5	6 ± 1

BIEDERMAN et al (1992) discutiram os resultados obtidos no estudo dos substratos poliméricos modificados por plasma e as reações ocorridas após a funcionalização da superfície do polímero com oxigênio ou vapor de água. Os radicais livres na rede polimérica modificada por plasma podem capturar moléculas O₂ ou H₂O, produzindo grupos hidroxilas ou carboxilas, conforme esquematizado na Figura 4.35.

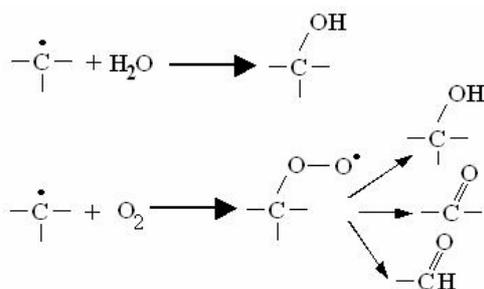


Figura 4.35: esquematização das reações de radicais livres com espécies atmosféricas (O_2 e H_2O) de polímero modificado em plasma de O_2 (BIEDERMAN e OSADA, 1992).

A Figura 4.36 apresenta, esquematicamente, o tratamento por plasma de O_2 e posterior exposição ao ar atmosférico e as esperadas modificações superficiais no poliuretano.

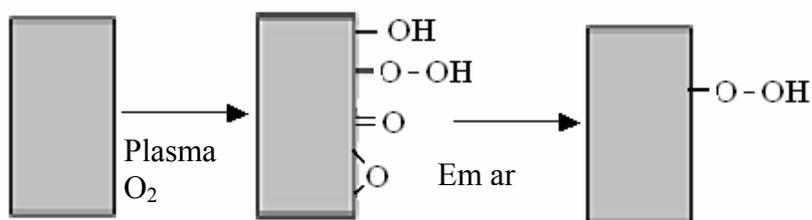


Figura 4.36: representação esquemática do tratamento por plasma de oxigênio (ZHANG, 2002).

As medidas de ângulo de contato das membranas modificadas por plasma de O_2 e N_2 foram $41 \pm 2^\circ$ e $52 \pm 2^\circ$, respectivamente. Estes valores indicam que as membranas de poliuretano tratadas são mais hidrofílicas que a membrana sem tratamento ($81 \pm 2^\circ$). Este resultado está de acordo com o obtido na literatura (WU et al., 2004, WILSON et al., 2003, ZHANG et al., 2002).

Os testes de pervaporação, para separação de MeOH/MTBE, com as membranas modificadas por plasma de O_2 e N_2 , apresentados na Tabela 4.14, mostram que não houve alterações significativas na seletividade da membrana após a modificação por plasma. As membranas tratadas tinham espessura de $50 \mu\text{m}$ e os testes de pervaporação foram realizados a temperatura de $25 \pm 2^\circ\text{C}$. A concentração de alimentação da mistura MeOH/MTBE era composta por 20% em MeOH.

Tabela 4.14: valores das seletividades e dos fluxos permeados normalizados das membranas tratadas por plasma de O₂ e N₂, $e = 50 \mu\text{m}$. A concentração na alimentação foi de 20% de MeOH e a temperatura foi de $25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$.

Tipo de membrana	$J \times e \text{ (Kg } \mu\text{m/m}^2\text{.h)}$	α
PU	50	3,0
PU 11/O ₂	45	2,8
PU 11/N ₂	40	3,5

4.7 Teste do tempo de armazenamento da membrana tratada PU 11/AA 100/1

A estabilidade da modificação induzida na superfície é frequentemente um dos maiores problemas no tratamento a plasma de polímeros, pois pode haver reações nas propriedades da membrana em função do tempo de armazenamento. Algumas possíveis razões para a instabilidade das modificações superficiais por plasma são a formação de camadas constituídas por ligações fracas, ou a mobilidade dos grupos funcionais superficiais (D'AGOSTINHO, (1997) citado por KÖNIG et al., 2002).

BARRON et al. (2000) estudaram a durabilidade da junta adesiva de poliuretano e poli(éter-éter-cetona), APC2, realizando o tratamento por plasma de Ar para aumentar a estabilidade da conexão entre os polímeros. Os autores observaram que a junta de poliuretano e APC2 mantiveram suas forças de ligações durante 1 ano, quando armazenado em contato com ar. Porém, quando armazenada em meio aquoso ocorreu a deteriorização das forças de ligação. STROBEL et al. (1992) estudaram o comportamento dos filmes de polipropileno e poli(terftalato etileno) tratados por plasma de corona. Eles concluíram que o armazenamento do filme de polipropileno resultou em uma mudança insignificante da molhabilidade em função do tempo de estocagem e atribuíram a modificação à reorganização dos grupos funcionais oxidados na região superficial. Ou seja, uma tendência contrária à do filme de poli(etileno-terftalato) que apresentou uma diminuição significativa em função do tempo de armazenamento. Esta diferença de comportamento ocorreu devido às diferentes propriedades das resinas estudadas. O teste de armazenamento da membrana modificada foi realizado para verificar o desempenho da mesma na pervaporação em função do tempo de estocagem.

A membrana foi conservada no dessecador e realizado a pervaporação com a solução MeOH/MTBE, 20% (m/m) de MeOH na alimentação após 4 meses.

Foi constatado a redução de 12% na concentração de MeOH na fração permeada, correspondendo a 77% de MeOH na fração permeada. O fluxo permeado permaneceu constante. A pequena variação da propriedade seletiva da membrana concorda com a justificativa dada por STROBEL et al. (1992) em que a mudança pode ser atribuída à reorganização dos grupos funcionais oxidados na região superficial.

4.8 Avaliação global de desempenho

A Tabela 4.14 apresenta os resultados de seletividade e fluxo permeado normalizados registrados na literatura para separação de MeOH/MTBE. A mesma apresenta o tipo de membrana utilizada em cada trabalho, as porcentagens de MeOH na alimentação e a nomenclatura do tipo de membrana empregada em cada trabalho está descrita abaixo da Tabela 4.15. Os trabalhos relatados nesta tabela apresentam as condições de operação comparáveis às utilizadas no presente trabalho, visto que a concentração e a temperatura influenciam diretamente os resultados dos parâmetros que avaliam o desempenho da pervaporação.

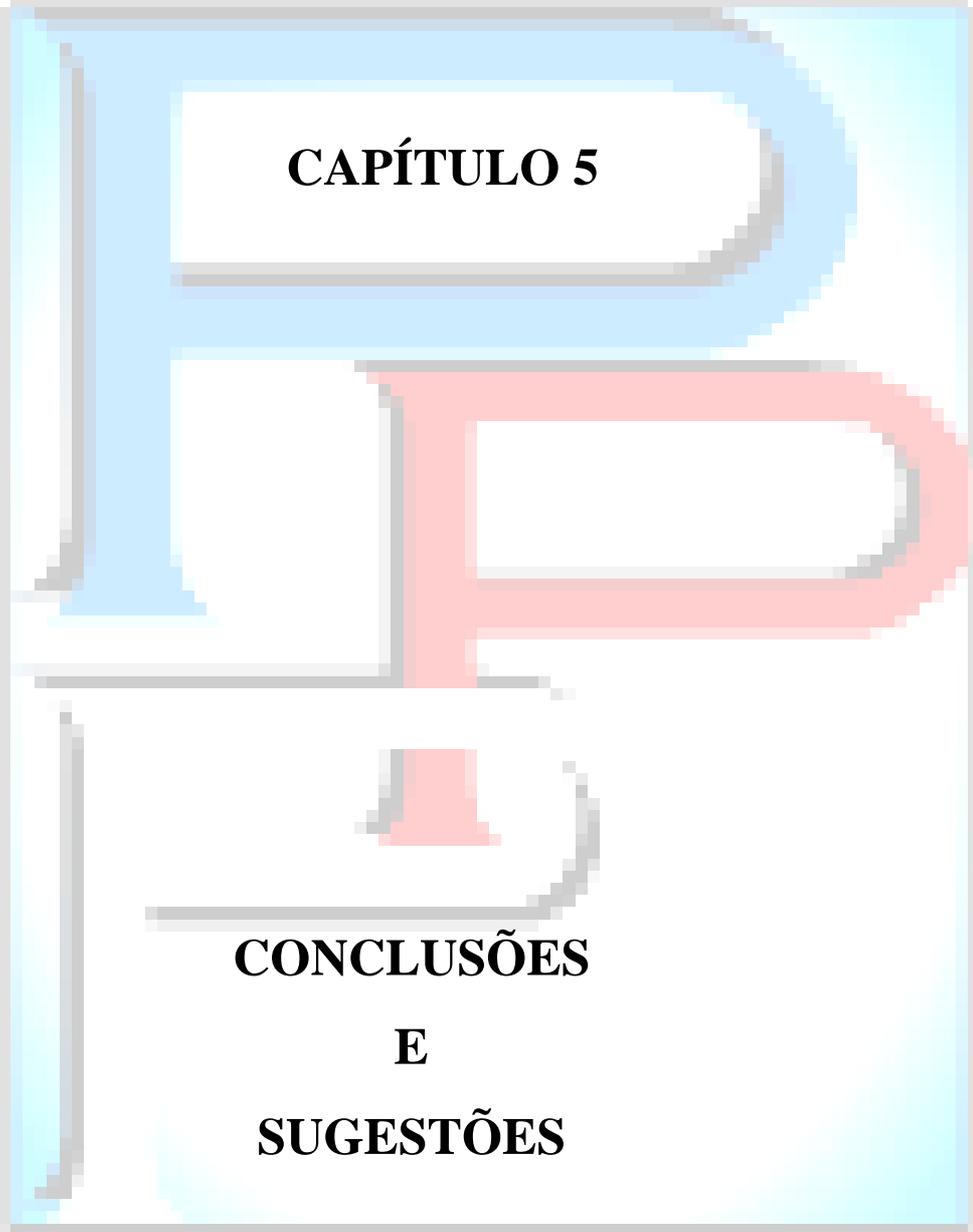
Tabela 4.15: dados de seletividade e fluxo permeado apresentados na literatura para separação de MeOH/MTBE por pervaporação.

Referência	Tipo de membrana MeOH na alimentação	α	Fluxo permeado	T (°C)
KHAYET et al. (2005)	PPO	4	Jx e (kg $\mu\text{m}^2/\text{h}$) 5	25
	PPO com 5 % sílica 20 % MeOH	6	2,5	
CAI et al. (2002)	Fibra oca de TAC 22 % MeOH	65	(Kg/m ² h) 16	50
VIDAURRE (2001)	PSf modificada por plasma de N ₂ /buteno 20% MeOH	2,3	(Kg/m ² h) 26	40
DOGIEHERE et al. (1994)	PPO 21%	7,8	Jx e (kg $\mu\text{m}^2/\text{h}$) 4,8	40

PPO = poli(óxido de 2,6-dimetil 1,4-fenileno); PSf = polisulfona, TAC = tri(acetato de celulose).

Considerando os parâmetros integrados, seletividade e fluxo permeado, a membrana PU 11/AA 100/1 desempenhou ótimos resultados [$\alpha = 30$ e $(J \times e) = 14,5 \text{ Kg } \mu\text{m}^2 \text{ h}$] quando comparado aos valores encontrados na literatura. Observa-se que os maiores valores de fluxos permeados relatados na Tabela 4.15 se devem ao fato de se operar com módulos de fibra-oca e maior temperatura (CAI et al., 2002) ou a utilização de membranas porosas e maior temperatura (VIDAURRE, 2001).

Com estes resultados, tem-se que a modificação superficial das membranas por plasma, utilizando-se vapor de ácido acrílico, é alternativa altamente viável para a elaboração de membranas seletivas. E, neste trabalho, constatou-se que a membrana modificada é competitiva e se caracteriza como um ótimo material para aplicação no processo de pervaporação na separação da mistura MeOH/MTBE.



CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES

E

SUGESTÕES

Este capítulo engloba as principais conclusões que foram obtidas a partir dos resultados apresentados neste trabalho, destacando-se as modificações superficiais por plasma e a aplicação das membranas na pervaporação, para separação da mistura MeOH/MTBE. Em seguida, são feitas as sugestões para etapas futuras que contribuirão para o aprimoramento dos conhecimentos e a continuidade desta linha de pesquisa.

Excluído: reúne

6.1 – Conclusões

1. Foi construído e testado com sucesso um dispositivo acoplado a um reator de plasma gerado por radiofrequência e que permite a alimentação direta de vapores orgânicos como o ácido acrílico, realizando modificação superficial de membrana de poliuretano.

2. Concluiu-se que a escolha do solvente foi um parâmetro importante a ser determinado para a síntese de membranas de poliuretano. As análises de XPS demonstraram composições químicas diferentes quanto às interfaces da membrana em contato com vidro e a face em contato direto com a atmosfera, para membranas sintetizadas com DMF, que influenciaram diretamente nas análises das membranas modificadas.

Formatados: Marcadores e numeração

3. A caracterização da membrana PU 11 ($e = 50 \mu\text{m}$) foi realizada através das análises de XPS, ângulo de contato e AFM. A partir das análises dos espectros de XPS dos sinais de C 1s e O 1s, conclui-se que a membrana PU 11 apresentou as mesmas ligações químicas que as membranas investigadas na literatura. A medida do ângulo de contato deste filme o caracterizou como um polímero hidrofóbico ($81^{\circ} \pm 2$).

4. O estudo da influência da temperatura (na faixa de 10 a 40 °C) no processo de pervaporação para separação de MeOH/MTBE apresentou um aumento de 133 % do valor do fluxo permeado às custas de uma menor seletividade de 3,1 a 2,4, para concentração de 20% em MeOH na alimentação. Para uma mesma temperatura, um maior fluxo permeado foi obtido com o aumento da concentração em metanol na alimentação.

5. No estudo da influência da espessura da membrana no processo de pervaporação para separação de MeOH/MTBE, foi observado que o aumento da espessura da membrana acarretou no aumento da seletividade e na diminuição do fluxo permeado. Constatou-se que a espessura de retenção ótima da membrana PU 11 é aproximadamente 50 μm .
6. As modificações superficiais por plasma de vapor orgânico (AA), utilizando-se Si como substrato base, em diferentes condições de tempo de exposição e potência aplicada no plasma de RF, mostraram que há a formação de um filme de ácido acrílico quando aplicadas potências menores ou igual a 20 W, para todos os tempos de exposição estabelecidos (1-40 min). Para estes limites de potência (5-20 W), observou-se que a espessura do filme a partir de ácido acrílico depositado diminuiu com o aumento da potência aplicada. Foi constatado um crescimento exponencial da espessura do filme depositado a partir de ácido acrílico na potência de 5 W com o aumento do tempo de exposição. Observou-se um desbaste da superfície de Si quando tratada pelo vapor de AA, para as potências maiores que 30 W e, para estas potências, as análises de XPS constatarem a modificação da superfície com incorporação de elementos químicos semelhantes ao filme de poli(ácido acrílico) convencional.
7. Os valores das medidas de ângulo de contato em todas as condições de potência aplicada e tempo de exposição se apresentaram menores que a superfície de Si sem tratamento. Por outro lado nas condições de plasma que resultaram na deposição do filme a partir de ácido acrílico, os valores de ângulo de contato foram menores (30-44^o) que os obtidos nas superfícies do Si desbastados (48-56^o).
8. As modificações por plasma da membrana PU 11 com o vapor de ácido acrílico em diferentes condições de tempo de exposição e potência aplicada foram interpretadas pelo estudo realizado a partir do tratamento superficial do Si com o mesmo vapor. As membranas de PU 11 modificadas com AA em potência abaixo de 20 W apresentaram a formação do filme a partir de ácido acrílico. Os desbastes sofridos pelas superfícies das membranas quando tratada por plasma de vapor de AA foram caracterizados pelas mesmas composições químicas do

filme de ácido acrílico, porém para energias de ligação de 287,5 eV para C=O e 289,2 eV para COO, ocorreu uma intensificação na composição do sinal C 1s.

9. As membranas as quais houve a formação do filme a partir de ácido acrílico não apresentaram acréscimos significativos nas seletividades das membranas. Tal resultado é justificado pela solubilidade deste filme formado a partir de ácido acrílico à solução de alimentação, MeOH/MTBE. Porém as modificações provocaram diminuição nos fluxos permeados, admitindo que os grupos funcionais permaneceram ancorados nas camadas mais profundas das membranas. As membranas atacadas pelo vapor de AA nas potências acima de 30 W apresentaram os maiores valores de seletividades e de fluxos permeados quando comparadas às membranas desenvolvidas contendo o filme a partir de ácido acrílico. A membrana PU 11/AA 100/1 apresentou $\alpha = 30$ e $J = 14,5$ (Kg $\mu\text{m}^2/\text{h}$), correspondendo a 88% de MeOH na fração permeada de uma mistura alimentada com 20%, a 25 C
10. No estudo de permeabilidades intrínsecas da membrana sem tratamento com os componentes puros, observou-se que a diferença entre elas de 6,8%, sendo preferencialmente permeável ao MeOH. Observou-se também que a resistência global é influenciada pela resistência da camada limite.
11. Foi possível fazer o esgotamento da solução MeOH/MTBE utilizando a membrana tratada PU 11/AA 100/1 de 22% para 6% (p/p em MeOH). O valor de $\alpha = 156$ foi registrado quando a concentração de alimentação atingiu 6%, indicando que o processo de modificação superficial por plasma é uma alternativa com alto potencial para o desenvolvimento de membranas seletivas.
12. A pervaporação permitiu separar a mistura MeOH/MTBE na concentração de formação de azeótropo de 24,3 % em MeOH.
13. As análises das membranas tratadas com plasma de gases, PU 11/O₂ e PU 11/N₂ apresentaram modificações nas superfícies sem que não resultaram em melhorias significativas no processo de pervaporação para separação de MeOH/MTBE.

14. O teste de armazenamento da membrana PU 11/AA 100/1 realizado pela pervaporação de MeOH/MTBE (20% p/p em MeOH) demonstrou que a modificação por plasma com ácido acrílico é resistente ao tempo de condicionamento, uma vez que a diminuição da seletividade foi de 12% e o fluxo permeado não foi alterado.

6.2 – Sugestões

1. Melhorar o sistema de introdução de vapor ao reator de plasma com controlador de vazão, bem como a realização de modificação com outros vapores orgânicos;
2. Modificar os dois lados da membrana de PU 11 utilizando a tecnologia de plasma e estudar a influência deste tratamento no grau de inchamento da membrana;
3. Sintetizar membranas de outros poliuretanos quimicamente diferentes e modificá-las por plasma empregando os parâmetros de potência aplicada e tempo de exposição já estabelecidos neste trabalho;
4. Desenvolver membranas de fibras-ocas utilizando o poliuretano como o polímero formador da pele densa, com um adequado dispositivo adicional ao sistema de deposição por plasma de RF, permitindo a modificação das membranas de fibras-ocas.
5. Estudar a separação de outras misturas líquidas por pervaporação utilizando membranas de poliuretano modificadas por plasma de vapor de ácido acrílico e outros vapores hidrofílicos.

CAPÍTULO 6

**REFERÊNCIAS
BIBLIOGRÁFICAS**

- ACHARYA, H. R.; STERN, S. A.; LIU, Z. Z.; CABASSO, I., 1988, “ Separation of Liquid Benzene/Ciclohexane Mixtures by Perstraction and Pervaporation” - Journal of Membrane Science, 37, 205-232.
- ADÃO, L. G. “Tratamento do Efluente Aquoso do Processo de Concentração do Suco de Laranja com Recuperação de Aromas” – Tese de Mestrado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil, 1999.
- ANAGREH, N., DORN, L., 2005, “Influence of Low-Pressure Plasma Treatment on Adhesive Bonding etween Polybutylene Terephtalat (PBT) and Aluminium” – international Journal of Adhesion & Adhesives, 25, 165-172.
- ALEXANDER, M., DUC, T. M., 1999, “A Study of the Interaction od Acrilic Acid/1,7 – Octadiene Plasma Deposits with Water and Other Solvents” – Polymer, 40, 5479-5488.
- ANCILLOTTI, F., FATTORE, V., 1998, “Oxygenate Fuels: Market Expansion and Catalytic Aspecto f Synthesis” – Fuel Processing Technology, 57, 163-194.
- BAE, J.-S.; SEO E.-J.; KANG I.-K., 1999, “ Synthesis and Characterization of Heparinized Polyurethanes Using Plasma Glow Discharge” – Biomaterials, 20, 529-537.
- BAKER, R. W., 2004, “Membrane Technology Applications, 2^a Edição, John Wiley & Sons Ltda.
- BANGXAIO, C.; LI, Y.; HAILIN, Y.; CONGJIE, G., “Effect of Separion Layer in Pervaporation Composite Membrane for MTBE/MeOH Separation” – Journal of Membrane Science, 194, 151-156.
- BANGXAIO, C.; ZHOU, Y.; HU, J.; ZHU, L.; WU, C. GAO, C., 2002, “Solvent Treatment e CTA Follow Fiber Membrane and Its Pervaporation Perfomance for Organic/Organic Mixture” – Desalination, 151, 117-121.
- BARRON, V., BUGGY, M., MAS, A., SCHUE, F., 2000, “Durability of APC2/Polyurethane adhesive joints for Biomedical Applications” – International Journal of Adhesion & Adhesives, 20, 361-366.
- BASARIR. F, CHOI, E. Y., MOON, S. H., SONG, K. C., YOON, T. H., 2005, “Electrochemical Properties of PP Membranes with Plasma Polymer Coating of Acrylic Acid” – Journal of Membrane Science, 260, 66-74.
- BAUER, C. J. M.; SMID, J.; OLIJSLAGER, J., 1991, “The Resistence Towards Gas Transport of the sublayer of Asymmetric PPO Hollow Fiber Membranes Determined by Plasma-Etching- Journal of Membrane Science, 57, 307-320.

- BECK, A. J., JONES, F. R., SHORT, R. D., 1996, "Plasma Copolymerization as a Route to the Fabrication of New Surfaces with Controlled Amounts of Specific Chemical Functionality" – *Polymer*, 47, 5537-5539.
- BEHNISCH, J., MEHDOM, F., HOLLÄNDER, A., ZIMMERMAM, H., 1998, "Mechanistic Approach to the Plasma Polymerization of Acrylic Acid by a Pulsed MW (ECR) Plasma" – *Surface & Coatings Technology*, 98, 875-878.
- BENOIST, P.; LEGEAY, G., 1994, "Traitement de Surface d'un Polyurethane par Plasma Froid: Fixation de Fluor" – *European Polymer Journal*, 30, n° 11, 1283-1287.
- BENZEKRI, K., ESSAMRI, A., TOREIS, N., SOUISSI, A., MAAROUF, T., MAS, A., 2001, "Membranes d'Alcool Polyvinylique Traitées par Plasma d'Acide Acryleque. Application à la Déshydratation dès Mélanges Eau-Éthanol par Pervaporation" – *European Polymer Journal*, 37, 1607-1611.
- BIEDERMAN, H., OSADA, Y. 1992, "Plasma Polymerization Processes"- *Plasma Technology*, vol 3, Elsevier Science Publishers B.V, Amsterdã.
- BINNING, R. C.; JAMES, F. E., 1961, "Permeation: A New Way to Separate Mixtures" – *Petroleum Refiner*, 37, n°5, 214.
- BOGAERTS, A.; NEYTS, E.; GIJBELS, R.; van der MULLEN, J., 2002, "Gas Discharge Plasmas and Their Application" – *SPECTROCHIMICA ACTA – parte B*, 57, 609-658.
- CABASSO, I.; GRODZINSKI, J. J.; VOFSI, D., 1974, "Polymeric Alloys of Polyphosphonates d Acetyk Cellulose I. Sorption and Diffusion of Benzene and Cyclohexane" – *Journal Applied of Polymer Science*, 18, 2117-2136.
- CAI, B., LI, Y., HAILIN, Y., GAO, C.J, 2001, "Effect of Separating layer in Pervaporation Composite Membrane for MTBE/MeOH Separation" – *Journal of Membrane Science*, 194, 151-156.
- CAI, B.; ZHU, L.F.; GAO, C.J., 2002 "Modified performance of cellulose triacetate hollow fiber membrane" *Desalination*, 146, 331-336.
- CAI, B.; ZHOU, Y., ZHU, L.F.; WU, C., GAO, C.J., 2002 "Solvent Treatment of CTA Hollow Fiber Membrane and its Pervaporation Performance for Organic/organic Mixture" - *Desalination*, 151, 117-121.
- CAO, S.; SHI, Y.; CHEN, G., 2000, "Influence of Acetylation Degree of Cellulose Acetate or Pervaporation Properties for MTBE (Methyl Tert-Butyl Ether) and Methanol Mixtures" *Journal of Membrane Science* 165 89-87.

- CHAMBERLAIN, R.; BORGES, C. P.; HABERT, A. C.; NOBREGA, R.,
“Fractionation of Fusel Oil Coupling Pervaporation and Destillation” – In:
proceedings of Seventh International Conference on Pervaporation Process in the
Chemical Industry, Reno, Nevada, 1995.
- CHAN, C.-M; KO, T.-M.; HIRAOKA, H., 1996, “Polymer Surface Modification by
Plasmas and Photons” – Surface Science Reports, 24, 1-54.
- CHEN, W.-J., MARTINS, C. R., 1995, “Highly Methanol-Selective Membranes for the
Pervaporation Separation of Methyl t-Butyl Ether/Methanol Mixtures” – Journal of
Membrane Science, 104, 101-108.
- CHEN, S.-H.; WU, T.-H.; RUAAN, R.-C.; LAI, J.-Y., 1998, “Effect of Top Layer
Swelling on the Oxygen/Nitrogen Separation by Surface Modified Polyurethane
Membranes” — Journal of Membrane Science, 141, 255-264.
- CHIEN, Y. J.; MARTIN. C. R., 1995, “Highly Methanol Seletive Membranes for the
Pervaporation Separation of MTBE/Methanol Mixture” Journal of Membrane
Science 104 101.
- CHO, D. L.; YASUDA, H., 1986, “Influence of Geometric Factors of the Substrate on
Hydrophilic Surface Modification of Polyurethane Sponges by Plasma Treatment”
– Journal Vacuum Science Technology – A, 4, 5, Set/Out, 2307-2316.
- CHOI, H.-S., KIM, Y.-S., ZHANG, Y., TANG, S., MYUNG, S.-W., SHIN, B.-C.,
2003, “Plasma-Induced Graft Co-Polymerization of Acrylic acid oto the
Polyurethane Surface”,
- CHOI, S.-H., PARK, S.-Y., NHO, Y. C., 2000, “Electrochemical Properties of
Polyethylene Membrane Modifed with Carboxylic Acid Group” – Radiation
Physics and Chemistry, 57, 179-186.
- CIPRIANO, M. M.; DIOGO, A.; PINHO, M. N., 1991, “ Polyurethane Structure Desing
for Pervaporation Membranes” – Journal of Membrane Science, 61, 65-72.
- CLEMENT, R.; JONQUIÈRES, A.; LOCHON, P., 1999, “Etat de l’Art sur la
Pervaporation et la Perméation de Vapeur” – ADEME, 99, 74-101.
- COUTO, E.; TAN, I.H.; DEMARQUETTE, N.; CARASCHI, J. C.; LEÃO, A., 2002,
“Oxigen Plasma Treatment of Sisal Fibers and Polypropilene: Effects on
Mechanical Propertiies of Composites” – Polymer Engeneering and Science, 4,
42, 790-797.

- CUNHA, V. S., “Membranas de Poliuretano para Uso em Pervaporação de Misturas de Líquidos Orgânicos” – Tese de Mestrado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil, 1997.
- CUNHA, V. S., “Remoção de Compostos Aromáticos de Solventes Orgânicos pelo Processo de Pervaporação” – Tese de Doutorado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil, 2001.
- CUNHA, V.S., PAREDES, M.L.L, BORGES, C.P., HABERT, A.C., NOBREGA, R., 2002, “Removal of Aromatics from Multicomponent Organic Mixtures by Pervaporation using Polyurethane Membranes: Experimental and Modeling” – Journal. Membrane Science, 206 277-290.
- DABHADE, R. V., BODAS, D. S., GANGAL, S. A., 2004, “Plasma-Treated Polymer as Humidity Sensing Material – A Feasibility Study” – Sensor and Actuators B, 98, 37-40.
- DAS, S., BANTHIA, A. K., ADHIKARI, B., 2006, “Pervaporation Separation of Aqueous Chlorophenols by a Novel Polyurethane Urea-Poly(methyl methacrylate) Interpenetrating Network Membrane” – Journal Membrane of Science, 39, 1-9.
- DAVIDSON, M.R., MITCHELL, S.A., BRADLEY, R.H., 2004, “UV-Ozone Modification of Plasma-Polymerised Acetonitrile Films for Enhance Cell Attachment” – Colloids and Surface B: Biointerfaces, 34, 213-219.
- DENES, F.S., MANOLACHE, S., 2004, “Macromolecular Plasma-Chemistry: an Emerging Field of Polymer Science” – Progress in Polymer Science, 1-71.
- DESAI, S. M., BODAS, D. S., SINGH, R. P., 2004, “Fabrication of Long-Term Hydrophilic Elastomeric Surfaces Via Plasma Induced Surface Cross-Linking of Functional Monomers” – Surface & Coatings Technology, 184, 6-12.
- DHAYAL, M., BRADLEY, J. W., 2004, “Using Heated Probes in Plasma Polymerising Discharges” – Surface & Coatings Technology, 184, 116-122.
- DOGIHERE, F.; NARDELLA, A.; SARTI,G.C.; VALENTINI, C.,1994, “Pervaporation of methanol/MTBE through modified PPO membranes” Journal of Membrane Science 91 283-291.
- DUBEY, V., PANDEY, L. K., SAXENA, C., 2005, “Pervaporation of Benzene/Cyclohexane Mixtures Through Supramolecular Containing Poly(vinyl acetal) Membranes” – separation Purification Technology, 5, 1-6.

- FENG, X.; HUANG, Y. M., 1997, "Liquid Separation by Membrane Pervaporation: A Review", 1997 – Industrial and Engineering of Chemistry Research, 36, 1048-1066.
- FLORY, P., 1967, "Principles of Polymer Chemistry", 6^a edição, Ithaca, Nova York.
- FRAHN, J.; MALSCH, G.; MATUSCHEWSKI, H.; SCHEDLER, U.; SCHWARZ, H.-H., 2004, "Separation of Aromatic/Aliphatic Hydrocarbons by Photo-Modified Poly(acrylonitrile) Membranes" – Journal of Membrane Science, 234, 55-65.
- FRAHN, J.; MALSCH, G.; MATUSCHEWSKI, H.; SCHEDLER, U.; DUBEY, V.; PANDEY, L.K.; SAXENA, C., 2005, "Pervaporation of benzene/cyclohexane mixtures through supramolecule containing poly(vinyl acetal) membranes." Separation and Purification Technology 1-6.
- FUJIMOTO, K.; INOUE, H.; IKADA, Y., 1993, "Protein Adsorption and Platelet Adhesion onto Polyurethane Grafted with Methoxypoly(ethylene glycol) Methacrylate by Plasma Technique" — Journal of Biomedical Materials Research, vol 27, 1559-1567.
- GANZARZ, I.; POZNIAK, G.; BRYJAK, M.; FRANKIEWICZ, A., 1999, "Modification of Polysulfone Membranes. 2. Plasma Grafting and Plasma Polymerization of Acrylic Acid" – ACTA POLYMERICA, WILEY, 50, 317-326.
- GEORGE, S.C.; THOMAS, S. "Transport Phenomena Through Polymeric Systems", 2001 – Progress in Polymer Science, 26, 985-1017.
- GORNA, K.; GOGOLEWSKI, S., 2003, "Molecular Stability, Mechanical Properties, Surface Characteristics and Sterility of Biodegradable Polyurethanes Treated with Low-Temperature Plasma" – Polymer Degradation and Stability, 79, 475-485.
- GOZZELINO, G.; MALUCELLI, G., 2004, "Permeation of Methanol/Methyl-t-Butyl Ether Mixtures through Poly(ethylene-co-vinyl acetate) Films" – Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects, 235, 35-44.
- GRAY, J. E.; NORTON, P. R.; ALNOUNO, R.; MAROLDA, C. L.; VALVANO, M. A.; GRFFITHS, K., 2005 "Biological Efficacy of Electroless-Deposited Silver on Plasma Activated Polyurethane" – Biomaterials, 24, 2759-2765.
- GRILL, A., 1993, "Cold Plasma in Materials Fabrication: from fundamentals to applications" - IEEE PRESS, Nova York.
- GUPTA, T.; PRADHAN, N. C.; ADHIKARI, B., 2003, "Separation of Phenol from Aqueous Solution by Pervaporation Using HTPB-Based Polyurethane Membrane" - Journal of Membrane Science, 217, 43-53.

- HABERT, A. C., 1971, “Pervaporação e Separação de Xilenos: Influência da Irradiação, Graftização e têmpera de Membranas Poliméricas” – Tese de Mestrado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- HAMMER, P.; BAKER, M. A.; LENARD, C.; GISSLER, W., 1996, “Ion Beam Deposited Carbon Nitride Films: Characteriation and Identification of Chemical Sputtering” – Thin Solid Filmes, 209-291, 107-111.
- HEISLER, E.G.; HUNTER, A. S.; SISILIANO, J.,1956, “Solution and Temperature Effects in the Pervaporation of Aqueous Alcohol Solution, 1956 – Science, 124, 77-79.
- HEPBURN, C., 1992, “Polyurethane Elastomers”- Elsevier Applied Science Publishers Ltd, 2^a edição, Londres e Nova York.
- HIROTSU, T.; ISAYAMA, M., 1989, “Water-Ethanol Separation by Pervaporation Through Plasma-Graft-Polymerized Membranes of 2-Hydroxyethyl Methacrylate whith Acrylic Acid or Methacrylic Acid” - Journal of Membrane Science, 45, 137-154.
- HIROTSU, T., TAGAKI, C., 2004, “Plasma Copolymer Membranes of Acrylic Acid and the Adsorption of Lysozyme on the Surface” – Thin Solid Films, 457, 20-25.
- HOUSTON, K.S.; WEINKAUF, D. H.; STEWART, F. F., 2002, “Gas Transport Characteristics of Plasma Treated poly(dimethylsiloxane) and Polyphosphazene Membrane Materials - Journal of Membrane Science, 205, 103-112.
- HSIEH, K. H.; TSAI, C. C.; CHANG, D. M.”Vapor and Gas Permeability of Polyurethane Membranes. Part II. Effect of Functional Group”, 1991 – Jounal of Membrane Science, 56, 279-287.
- HSU, S.-H.; CHEN, W.-C., 2000, “ Improved Cell Adhesion by Plasma-Induced Grafting of L-Lactide onto Polyurethane Surface” – Biomaterials, 21, 359-367.
- HUANG, Z.; GUAN, H-M.; TAN, W.L.; QUIAO, X-Y.; KULPRATHIPANJA., 2006 , “Pervaporation Study of Aqueous Ethanol Solution through Zeolite-Incorporated Multilayer Poly(vinyl alcohol) Membranes: Effect of Zeolites.” Journal of Membrane Science 276 260-271.
- JAE, S.Y.; KIM, H.J.; JO, W.H.; KANG, Y.S., 1998, “Analysis of PV for MTBE/Methanol Mixture through CA and CAT Membrane.” Polymer 39 (6-7) 1381-1385.

- JALILI, N.; LAXMINARAYANA, K., 2004, “A review of Atomic Force Microscopy Imaging Systems: Application to Molecular Metrology and Biological Sciences”, 14, 907-945.
- JANDT, K.D., 2001, “Atomic Force Microscopy of Biomaterials Surfaces and Interfaces”, *Surface Science*, 491, 303-332.
- JI, W., HILALYB, A., SIKDARB, S.K., HWANG, S.-T., 1994, “Optimization of Multicomponent Pervaporation for Removal of Volatile Organic Compounds from Water” – *Journal of Membrane Science*, 97, 109-125.
- JONQUIÉRES, A.; CLÉMENT, R.; LOCHON, 2002, “ Permiability of Block Copolymers to Vapor and Liquids” – *Progress in Polymer Science*, 27, 1803-1877.
- JONQUIÉRES, A.; CLÉMENT, R.; LOCHON, P.; NÉEL, J.; DRESCH, M.; CHRÉTIEN, B., 2002, “Industrial State-of-the-Art of Pervaporation and Vapour Permeation in the Western Countries” – *Journal Membrane Science*, 206, 87-117.
- KAIBARA, M., TAKAHASHI, A., KUROTOBI, K., SUZUKI, Y., 2000, “Proliferation of Endothelial Cells on the Plasma-Treated Segmented-Polyurethane Surface: Attempt of Construction of a Small Caliber Hybrid Vascular Graft and Antithrombogenicity” – *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 19, 209-217.
- KANG, I.-K.; KWON, O. H.; LEE, Y. M.; KIEL, Y., 1996, “Preparation and Surface Characterization of Functional Group-Grafted and Heparin-Immobilized Polyurethanes by Plasma glow Discharge” – *Biomaterials*, 17, 841-847.
- KATO, K., UCHIDA, E., KANG, E.-T., UYAMA, Y., IKADA, Y., 2003, “Polymer Surface with graft Chains” – *Progress in Polymer Science*, 28, 209-259.
- KAYIRHAN, N.; DENIZLI, A.; HASIRCI, N., 2001, “Adsorption of Blood Proteins on Glow-Discharge-Modified Polyurethane Membranes – *Journal of Applied Polymer Science*, 81, 1322-1332.
- KAHYET, M., SUK, D.E., NARBAITZ, R. M., SANTERRE, J. P., MATSUURA, T., 2002, ”Study on Surface Modification by Surface-Modifying macromolecules and Its Applications in Membrane-Separation Processes” – *Journal Applied Polymer Science*, 89, 2902-2916.
- KHAYET, M., VILLALUENGA, J. P. G., VALENTIN, J. L., LÓPEZ-MANCHADO, M. A., MENGUAL, J. I., SEONE, B., 2005, “Filled Poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) Dense Membranes by Silica and Silane Modified Silica Nanoparticles: Characterization and Application in Pervaporation” – *Polymer*, 46, 9881-9891.

- KIM, J.-S., KIM, Y.-K., LEE, K.-H., 2004, "Effects of Atmospheric Plasma Treatment on the Interfacial Characteristics of Ethylene-Vinyl Acetate/Polyurethane Composites" – *Journal of Colloid and Interface Science*, 271, 187-191.
- KÖNIG, U.; NITSCHKE, M.; PILZ, M.; SIMON, F.; ARNHOLD, C.; WERNER, C., 2002, "Stability and Ageing of Plasma Treated Poly(tetrafluoroetileno)Surfaces" – *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, vol 25, 312-324.
- KRAMER, P. W.; YEH, Y.-S.; YASUDA, H., 1989, "Low Temperature Plasma for the Preparation of Separation Membranes" – *Journal of Membrane Science*, 46, 1-28.
- KRÓL, P., PILCH-PIERA, B., 2003, "Urethane Oligomers as Raw Materials and Intermediates for Polyurethane Elastomers. Methods for Synthesis, Structural Studies and Analysis of Chemical Composition" – *Polymer*, 44, 5075-5101.
- KUHN, G.; WEIDNER, S.; DECKER, R.; GHODE, A.; FRIEDRICH, J., 1999, "Selective Surface Functionalization of Polyolefins by Plasma Treatment Followed by Chemical Reduction" – *Surface & Coatings Technology*, 116-119, 796-801.
- KUSUMOCAHYO, S. P.; KAMANORI, T.; IWATSUBO, T.; SUMARU, K.; SHINBO, T., 2002, "Development of Polyion Complex Membranes Based on Cellulose Acetate Modified by Oxygen Plasma treatment for Pervaporation" – *Journal of Membrane Science*, 208, 223-231.
- KWOK, C. S.; HORBETT, T. A.; RATNER, B.D., 1999, "Design of Infection-Resistant Antibiotic-Releasing Polymers II. Controlled Release of Antibiotics Through a Plasma-Deposited Thin Film Barrier" – *Journal of Controlled Release*, 62, 301-311.
- LAITY, P.R., TAYLOR, J.E., WONG, S.S., KHUNKAMCHOO, P., NORRIS, K., CABLE, M., ANDREWS, G. T., JOHNSON, A. F., CAMERON, R.E., 2004, "A review of small-angle scattering models for random segmented poly(ether-urethane) copolymers", 45, 7273-7291.
- LAPPAN, U., BUCHHAMMER, H.-M., LUNKWITZ, K., 1999, "Surface Modification of Poly(tetrafluorethylene) by Plasma Pretreatment and Adsorption of Polyelectrolytes" – *Polymer*, 40, 4087-4091.
- LEE, K.R.; TENG, M.-Y.; LEE, H.-H.; LAI, J.Y., 2000, "Dehydration of Ethanol/Water Mixtures by Pervaporation with Composite Membranes of Polyacrylic Acid and Plasma-Treated Polycarbonate" – *Journal of Membrane Science*, 164, 13-23.

- LEE, K.R.; YU, S.-J.; HUANG, S.-L.; WANG, D.-M.; LAI, J.Y., 1998, “Pervaporation of Water-Ethanol Mixtures Through Plasma Graft Polymerization of Polar Monomer onto Crosslinked Polyurethane Membrane” – *Journal of Applied Polymer Science*, 67, 1789-1797.
- LI, J.; CHEN, C.; HAN, B.; PWNG, Y.; ZOU, J.; JIANG, W., 2002, “Laboratory and Pilot-Scale Study on Dehydration of Benzene by Pervaporation” – *Journal of Membrane Science*, 203, 127-136.
- LIBERMAN, M. A.; LICHTENBERG, A. J. “Principles of Plasma Discharges and Materials Processing” – WILEY, Nova York, 1994.
- LIN, D.-T., YOUNG, T.-H., FANG, Y., 2001, “Study on the Effect of Surface Properties on the Biocompatibility of Polyurethane Membranes” – *Biomaterials*, 22, 1521-1529.
- LU, Y., ZHANG, L., CHEN, H.-L., QIAN, Z.-H., GAO, C.-J., 2002, “Hybrid Process of Distillation Side-Connected with Pervaporation for Separation of Methanol/MTBE/C₄ Mixture” – *Desalination*, 149, 81-87.
- LUBARSKY, G.V., DAVISON, M.R., BRADLEY, R.H., 2004, “Characterisation of Polystyrene Microspheres Surface-Modified Using a Novel UV-Ozone/Fluidised-Bed Reactor” – *Applied Surface Science*, 227, 268-274.
- LUE, S. J.; PENG, S. H., 2003, “Polyurethane (PU) Membrane Preparation with and without Hydroxypropyl - β - Cyclodextrin and Their Pervaporation Characteristics” – *Journal of Membrane Science*, 222, 203-217.
- LUE, S.J.; LIAW, T., 2006, “Separation of Xylene Mixtures Using Polyurethane-Zeolite Composite Membranes.” *Desalination*, 193, 137-143.
- MARAIS, S., HIRATA, Y., CABOT, C., MORIN-GROGNET, S., GARDA, M.-R., ATMAI, H., PONCIN-EPAILLARD, F., 2006, “Effect of Low-Press Plasma Treatment on Water Vapor Diffusivity and Permeability of Poly(ethylene-co-vinyl-alcohol) and Polyethylene Films” – *Surface & Coatings Technology*, 49, 1-12.
- MARAIS, S., MÉTAYER, M., LABBÉ, M., VALLETON, J. M., ALEXANDRE, S., SITER, J. M., PONCIN-EPAILLARD, F., 1999, “Surface Modification by Low-Pressure Glow Discharge Plasma of an Unsaturated Polyester Resin: Effect on Water Diffusivity and Permeability” – *Surface & Coating Technology*, 122, 247-259.
- MARTINS, F. L., 2006, “Desenvolvimento Experimental, Modelagem e Simulação do Processo de Evaporação Osmótica para Concentração de Soluções de Sacarose

- Contendo Aroma de Frutas Tropicais”, Tese de Doutorado COPPE/UFRJ – Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- MATSUYAMA, H.; TERAMOTO, M.; HIRAI K., 1995, “Effect of Plasma Treatment on CO₂ Permeability and Seletivity of Poly(dimethilsiloxane) Membrane” - Journal of Membrane Science, 99, 139-147.
- MÉDARD, N.; SOUTIF, J.-C.; PONCIN-EPAILLARD, F., 2002, “CO₂, H₂O, CO₂/H₂O Plasma Chemistry for Polyethylene Surface Modification” – Langmuir, 18, 2246-2253.
- MICHEL, M. D., MULHEN, L. V., ACHETE, C. A., LEPIENSKI, C. M., 2005, “Fracture toughness, Hardness and Elstic Modulus of Hydrogenated Amorphous Films Deposited by Chemical Vapor Deposition” – Thin Solid Films, 342, 1-8.
- MITCHELL, S. A., POULSSON, A. H. C., DAVIDSON, M. R., EMMISON, N., SHARD, A. G., BRADLEY, R. H., 2004, “ Cellular Attachment and Spatial Control of Cells Using Micro-Patterned Ultra-Violet/Ozone Treatment in Serum Enriched Media” – Biomaterials, 25, 4079-4086.
- NIANG M.; LUO, G., SCHAETZEL, 1997, “Pervaporation Separation of MTBE (Methyl Ter-Butyl Ether) and Methanol Using High Performance Blended Membranes” Journal Applied of Polimer Science, 64, 875-882.
- NIST – “National Institute of Standards and Technology”- www.nist.gov.
- NIANG, M.; LUO, G., 2001, “A Triacetate Cellulose Membrane for the Separation of Methyl Tert-Butyl Ether/Methanol Mixtures by Pervaporation.” Separation Purification Technology, 24, 437-449.
- NIJHUIS, H. H.; MULDER, M. H. V.; SMOLDERS, C. A., 1991, “Removal of Trace Organics from Aqueous Solutions. Effect of Membrane Thickness”- Journal of Membrane Science, vol 61, 1991, 99-111.
- OERTEL, G, 1993, “Polyurethane Handbook”, 2^a edição, Hanser Publlishers, Munique e Nova York.
- OHRING, M., 1991, “The Materials Science of Thin Films” 1^a edição, Academic Press, San Diego, CA.
- ORTIZ, I.; ALONSO, P.; URTIAGA, A., 2002, “Pervaporation of Azeotropic Mixtures Ethanol/Ethil Terc-Butil Ether: Influence of Membrane Conditioning and Operation Variables on Pervaporation Flux” – Desaliniton, 149, 67-72.
- OSADA, Y.; BIEDDERMAN, H., 1992, “Plasma polymerization processes”, Elsevier Science Publishers, Plasma Technology, vol. 3.

- PARK, H. C.; MEERTENS, R. M.; MULDER, M. H. V.; SMOLDERS, C. A.,
“Pervaporation of alcohol-toluene mixtures through polymer blend membranes of poly(acrylic acid) and poly(vinyl alcohol)” – *Journal of Membrane Science*, 90, 265-274.
- PASTOR-BLAS, M. M.; FERRÁNDIZ-GÓMEZ, T. P.; MARTIN-MARTINEZ, J. M., 2000, “Assessment of the Locus of Failure of Oxygen Plasma-Treated Rubber/Polyurethane Adhesive Joints Using XPS and IRATR Spectroscopy” – *Surface and Interface Analysis* -, 30, 7-11.
- PEREIRA, C.C., 1995, ”Transferência de Massa na Remoção de Contaminantes Orgânicos da Água por Pervaporação” – Tese de Mestrado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil.
- PEREIRA, C.C., HABERT, A.C., NOBREGA, R., BORGES, C.P., 1998, “New Insights in the Removal of Diluted Volatile Organic Compounds from Dilute Aqueous Solution by Pervaporation Process” - *Journal Membrane Science*, 138, 227-235.
- PEREIRA, C.C., RUFINO, J.M., HABERT, A. C., NOBREGA, R., CABRAL, L.M.C. E BORGES, C.P., 2002, “Membrane for Processing Tropical Fruit Juice, Desalination” 148, 57-60.
- PEREIRA, C. C., RIBEIRO JR, C. P., NOBREGA, R., BORGES, C. P., 2006, “Pervaporative Recovery of Volatile Aroma Compounds From Fruit Juices” – *Journal of Membrane Science*, 274, 1-23.
- PETERS, T.A.; POETH, C.H.S.; BENES, N.E.; BUIJS, H.C.W.M., 2006, “Ceramic-Supported Thin PVA Pervaporation Membranes Combining High Flux and High Selectivity; Contradicting the Flux-Selectivity Paradigm.” *Journal of Membrane Science*, 276, 42-50.
- PIERZINSKY, B. T., 1993, “Separação de Isômeros de Xileno por Permeação através de Membranas Poliméricas” – Tese de Mestrado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil.
- PINHO, M. N.; QUEIROZ, D. P., 2003, “Membranas de Poliuréia/Poliuretana com Dois Segmentos Flexíveis” – CITEM – 4^o Congresso Ibero-Americano em Ciência e Tecnologia de Membranas 16 a 18 de julho de 2003, 556-560.
- QIU, Y.X.; KLEE, D.; PLÜSTER, W.; SEVERICH, B.; HOCKER, H., 1996, “Surface Modification of Polyurethane by Plasma-Induced Graft Polymerization of

- Poly(ethylene glycol) Methacrylate” - Journal Applied polymer Science, 61, 2373-2382.
- RAGHUNATH, B., HWANG, S., T., 1992, “Effect of Boundary Layer Mass Transfer Resistance in the Pervaporation of Diute Organics” – Journal of Membrane Science, 65, 147.
- RANGEL, E.C; BENTO, W.C.A.; KAYAMA, M. E.; SCHRER, W. H.; CRUZ, N. C., 2003, “Enhancement of Polymer Hydrophobicity SF₆ Plasma Treatment and Argon Plasma Immersion Ion Implantation” –Surface ad Interface Analysis, 35, 179-183.
- REGUERRA, F. M., 1997, “Aplicação de Pervaporação no Processo de Fracionamento de Óleo Fúsel” – Tese de Mestrado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil.
- RIBEIRO, C. P. J., 2005, “Desenvolvimento de um Processo Combinado de Evaporação por Contato Direto e Permeação de Vapor para Tratamento de Suco de Fruta” Tese de Doutorado COPPE/UFRJ.
- ROSSNAGEL, S. M.; CUOMO, J. J.; WESTWOOD, W. D., 1990, “Handbook of Plasma Processing Technology” - Noyes Publications, Nova Jersey.
- ROIZARD, D., NILLY, A., LOCHON, P., 2001, “Preparation and Study of Crosslinked Polyurethane Films to Fractionate Toluene-n-Heptane Mixtures by Pervaporation” – Separation Purification Technology, 22-23, 45-52.
- ROUALDÈS, S.; DURAND, J., 2004, “Experimental Design and Modelling in the Investigation of PECVD parameters Effects on the Strutural and Gás Transport Properties of Plasma Polysiloxano Membranes” - Journal of Membrane Science, 230, 39-48.
- ROUESSAC, V., TULUC, P., DURAND, J., 2004, “Composite Plasma-Polymerized organosiloxane-Based material for Hydrocarbon Vapor Seletivity” – Journal Membrane of Science, 230, 49-59.
- RUFINO, J.R.M.,1996, “Recuperação de Componentes de Aromas por Pervaporação” - Tese de Mestrado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil.
- SANO, T.; HASEGAWA, M.; KAWAKAMI, Y.;YANAGISHITA, H.,1995, “Separation of Methanol/MTBE Mixture by Pervaporation Using Silicate Membrane” - Journal of Membrane Science, 107, 193-196.
- SARID, D., 1991, “Scnning Force Microscopy – With Applicatins to Electric, Magnetic, and Atomic Forces” – Capítulo 13, 181, OXFORD UNIVERTY PRESS, New York.

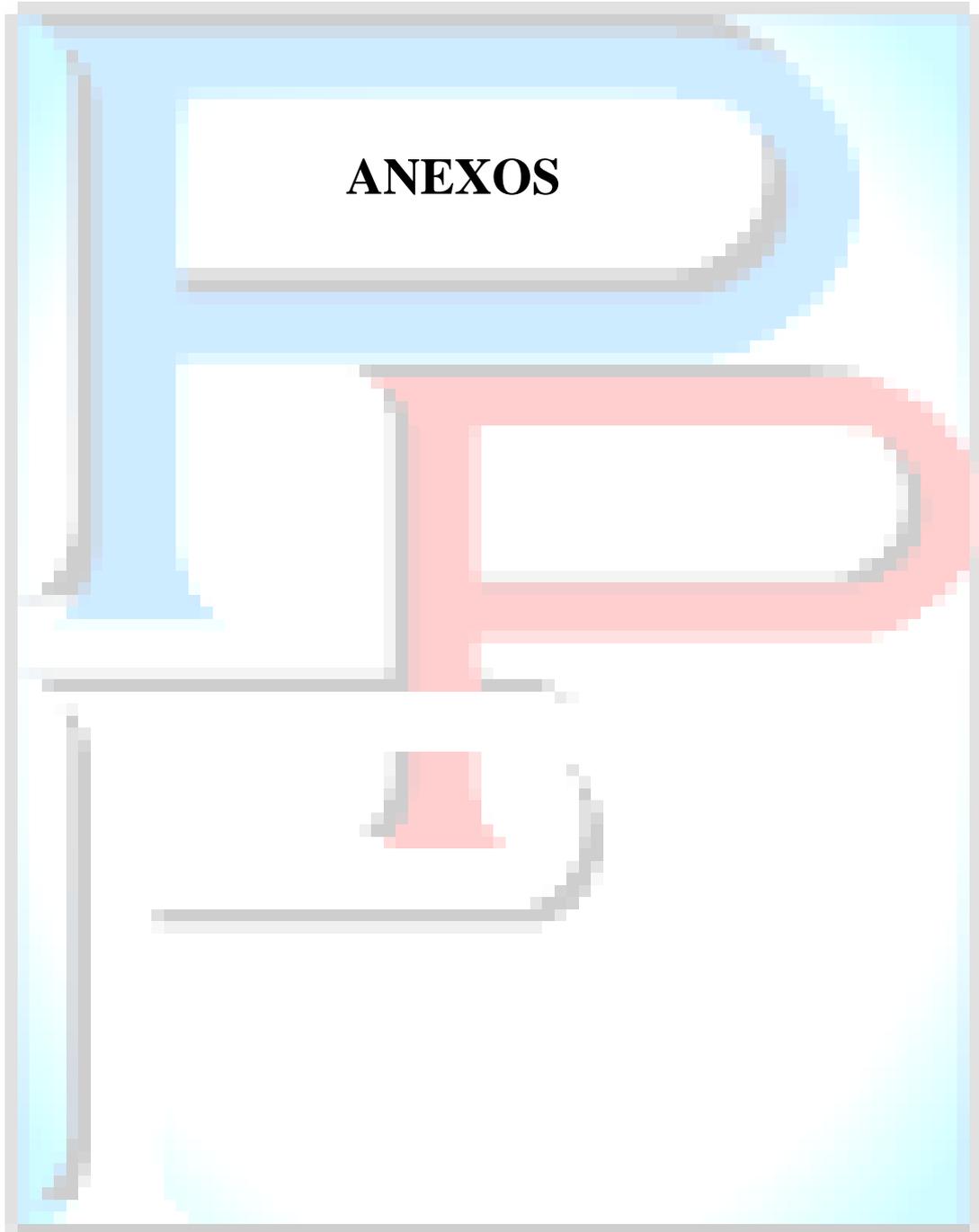
- SCHLEMM, H.; FRITZSCHE, M.; ROTH, D., 2005, “Linear Radio Frequency Plasma Sources for Large Scale Industrial Applications in Photovoltaics” - Surface and Coatings Technology, vol 200, 958-961.
- SCHWARTZ, H.H.; APOSTEL, R.; PAUL, D., 2001, “Membranes based on polyelectrolyte complexes for methanol separation” Journal of Membrane Science, 194, 91-102.
- SCHWARZ, H., 2004, “Separation of Aromatic/Aliphatic Hydrocarbons by Photo-Modified Poly(acrylonitrile) Membranes.” Journal of Membrane Science, 234, 55-65.
- SHANLEY, A.; ONDREY, G., 1994, “Pervaporation Finds Its Niche”, NEWSFRONT – Chemical Engineering, setembro, 34-37.
- SHEPHERD, A., HABERT, A.C., BORGES, C.P., 2002, “Hollow Fibre Modules for Orange Juice Aroma Recovery using Pervaporation” - Desalination, 148, 111-114.
- SIDOUNI, F. -Z.; NURDIN, N.; CHABRECEK, P.; LOHMANN, D.; VOGT, J.; XANTHOPOULOS, N.; MATHIEU, H. J.; FRANCOIS, P.; VAUDAUX, P.; DESCOUTS, P., 2001, “Surface properties of a Specifically Modified High-Grade Medical Polyurethane” - Surface Science, vol 491, 355-369
- SMITHA, B.; SUHANYA, D.; SRIDHAR, S.; RAMAKRISHNA, M., 2004, “Separation of Organic-Organic Mixtures by Pervaporation-Review.” Journal of Membrane Science, 241, 1-21.
- STEEN, M. L.; HYMAS, L., HAVEY, E. D., CAPPS, N. E., CASTER, D. G., FISHER, E. R., 2001, “Low Temperature Plasma Treatment of Asymmetric Polysulfone Membranes for Permanent Hydrophilic Surface Modification” – Journal of Membrane Polymer Science, 188, 97-114.
- STEEN, M. L.; JORDAN, A. C.; FISHER, E. R., 2002, “Hydrophilic Modification of Polymeric Membranes by Low Temperature H₂O Plasma Treatment” - Journal of Membrane Science, 204, 341-357.
- STROBEL, M.; LYONS, C.S.; STROBEL, J.M.; KAPAUN, R.S., 1992, “Analysis of air-corona-treated polypropylene and poly (ethyleneterephthalate) films by contact angle measurements and x-ray photoelectron spectroscopy.” J Adhesion Sci Technol, 6 (4): 429-523.
- SU, C-Y., LIN, C-K., LIN, C-R., LIN C-H., 2006, “Polymerization-Like Grafting of Thermoplastic Polyurethane by Microwave Plasma Treatment, 200, 3380-3384.

- SWARAJ, S., ORAN, U., LIPPITZ, A., FRIEDRICH, J. F., UNGER, W. E. S., 2005, “study of Influence of External Plasma Parameters os Plasma Polymerised Films Prepared Organic Molecules (Acrylic Acid, Allyl Alcohol, Allyl Amine) Using XPS and NEXFS” – Surface & Coatings Technology, 200, 494-497.
- TAIHARA, N.; UMEMO, N.; KAWABATA, T.; TANAKA, K., 1995, “Pervaporation of Organic Liquid Mixtures Through Poly(ether imide) segmented Copolymer Membranes” - Journal of Membrane Science, 104, 181-192.
- TAN, H., GUO, M., DU, R., XIE, X., LI, J., ZHONG, Y., FU, Q., 2004, “The effect of fluorinated side chain attached on hard segment on the phase separation and surface topography of polyurethanes” Polymer, 45, 1647-1657.
- TINGEY, K.; SIBRELL, K.; DOBAJ, K.; CALDWELL, K.; FAFARD, M.; SCHREIBER, H. P., 1997, “Surface Restructuring of Polyurethanes and Its Control by Plasma Treatment” – Journal of Adhesion, 60, 27-38.
- THOMSON, T., 2004, IN: “Polyurethanes as specialty chemicals: principles and applications” Capítulo 2 por CRC Press ISBN 0-8493-44857-2.
- TU, C-H., LIU Y-L., LEE K-R., LAI J-Y., 2006, “hydrophilic Surface-Grafted Poly(tetrafluorethylene) Membranes Using in Pervaporation Dehydration Processes” – Journal of Membrane Science, 274, 47-55.
- ULBRICHT, M.; BELFORT, G., 1996, “Surface Modification of Ultrafiltration Membranes by Low Temperature Plasma II. Graft Polymerization onto Polyacrylonitrile and Polysulfone” – Journal of Membrane Science, 111, 193-215.
- UPADHYAY, D. J., BHAT, N. V., 2005, “Separation of Azeotropic Mixture Using Modified PVA Membrane” – Journal of Membrane of Science, 181-186.
- VARGO, T. G.; HOOK D. J.; GARDELLA JR., J. A.; EBERHARDT, M. A.; MEYER, A. E.; BAIER, R. E., 1991, “A Multitechnique Surface Analytical Study of a Segmented Block Copolymer Poly(ether-urethane) Modified Through an H₂O Radio Frequency Glow Discharge” – Journal of Polymer Science, Part A, 29, 535-545.
- VASQUEZ, S.; ACHETE, A. C.; BORGES, C. P.; FRANCESCHINI, D. F.; FREIRE JR. L.; ZANGHELLINI, E., 1997, “ Structure and Properties of a-C:H Films Deposited onto Polymeric Sunstrates” – Diamond and Related Materials, 6, 551-554.

- VIDAURRE, E. F. C.; ACHETE, C. A, SIMÃO, R. A ; HABERT, A, C.,2001 “Surface Modification of Polymeric Membranes by RF-Plasma Treatment” – Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, B, 175-177, 732-736.
- VIDAURRE, E. F. “Membranas Poliméricas Compostas para Pervaporação Preparadas por Tecnologia de Plasma” – Tese de Doutorado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil, 2001.
- VILAR, W. D., 1999, “Química e Tecnologia dos Poliuretanos” 2ª edição, Vila Consultoria, Rio de Janeiro.
- VILLALUENGA, J. P. G.; TABE-MOHAMMADI, A., 2000, “A Review on the Separation of Benzene/Ciclohexane Mistures by Pervaporation Processes” – Journal of Membrane Science, 169, 159-174.
- VILLALUENGA, J.P.G.; KHAYET, M.; GODINO, P.; SEOANE, B.; MENGUAL, J.I., 2005, “Analysis of the Membrane Thickness Effect on the Pervaporation Separation of Methanol/Methyl Tertiary Butyl Ether Mixtures.” Separation and Purafication Technology, 47, 80-87.
- VORONIN, S. A., ALEXANDER, M. R., BRADLEY, J. W., 2005, “Time-Resolved Mass and Energy Spectral Investigation of a Pulsed Polymerising Plasma Struck in Acrylic Acid” – Surface & Coatings Technology, 31, 1-8.
- WANG, H.; TANAKA, K.; KITA, H.; OKAMOTO, K.-I, 1999, “Pervaporation of Aromatic/Non-Aromatic Hydrocarbon Mixtures Through Plasma-Grafted Membranes” - Journal of Membrane Science, 154, 221-228.
- WANG, X.-L.; HUANG, J.; CHEN, X.-Z.; YU, X.-H., 2002, “Graft Polymerization of N-Isopropylacrylamine into a Microporous polyethylene Membrane by the Plasma Method: Technique and Morphology” – Desalination, 146, 337-343.
- WARD, W., J., 1972, “Immobilized Liquid Membranes in: Li, N., N. Ed. Recent Developements in Separation Science, vol.1, Mew Jersey /USA.
- WAYNE, Y; YORAM, C.,2003, “Ceramic-supported polimer membranes for pervaporation of binary organic/organic mixtures” Journal of Membrane Science 213 145-157.
- WIJMANS, J.G.; BAKER, R.W; 1995, “The solution-diffusion model: review” – Journal of Membrane Science 107, 1-21.
- WAVHAL, D. S.; FISHER, E. R., 2002, “Hydrophilic Modification of Polyethersulfone Membranes by Low Temperatura Plasma-Induced Graft Polymerization” Journal of Membrane Science, 209, 255-269.

- WILSON, D. J.; RHODES, N. P.; WILLIAMS R. L., 2003, “ Surface Modification of a Segmented Polyetherurethane Using a Low-Powered Gas Plasma and Its Influence on The Activation of The Coagulation System” – *Biomaterials*, 24, 5069-5081.
- WOLINSKA-GRABCZYK, A., 2002, “Optimisation of Transport Properties of Polyurethane-Based Pervaporation Membranes by a Polymer Molecular Structure Desing” – *Macromol. Symp.*, 188, 117-130.
- WOLINSKA-GRABCZYK., 2004, “Relationships between permeation properties of the polyurethane-based pervaporation membranes and treir structure studied by a spin probe method.” *Polymer* 45, 4391-4402.
- WU, G. M., 2004, “oxygen Plasma Treatment of High Performance Fibers for Composites” – *Materials Chemistry and Physics*, 85, 81-87.
- YAMAGUCHI, T., YAMAHARA, S., NAKAO, S-I, KIMURA, S., 1994, ”Preparation of Pervaporation Membranes for Removal of Dissolved Organics from Water by Plasma-Graft Filling Polymerization” – *Journal of Membrane Science*, 95, 39-49.
- YAMAGUCHI, T., SUZUKI, T., KAI, T., S-I, KIMURA, S., 2001, ”Hollow-Fiber-Type Pore-Filling Membranes Made by Plasma-Graft Polymerization for the Removel of Chlorinated Organics from Water” – *Journal of Membrane Science*, 194, 217-228.
- YASUDA, H., 1985, “Plasma Polymerization” – Academic Presss Inc., Nova York.
- YASUDA, H., 1981, “Glow Discharge Polymerization”, – *Journal of Polymer Science: Macromolecular Reviews*, vol 16, 199-293.
- YONG. N.S.; LEE, Y.M., 1999, “Pervaporation separation of methanol/MTBE through chitosan composite membrane modified with surfactants.” *Journal of Membrane Science* 157 63-71.
- YOSHIDA, W.; COHEN, Y., 2003, “Ceramic-Supported Polymer Membrane for Pevaporation of Binary Organic/Organic Mixtures” – *Journal of Membrane Science*, 213, 145-157.
- YOSHIDA, W.; COHEN, Y., 2004, “Removal of Methyl Terc-Butyl Ether from Water by Pervaporation using Ceramic-Suported Polymer Membranes” – *Journal of Membrane Science*, 229, 27-32.
- YOSHIDA, W.; COHEN, Y., 2004, “ Removal of Methil Terc-Butyl Ether from Water by Pevaporation Using Ceramic-Supported Polymer Membrane” – *Journal of Membrane Science*, 229, 27-32.

- ZHANG, L., CHEN, H-L., ZHOU, Z-J., LU, Y., GAO, C-J., 2002, “pervaporation of Methanol/MTBE/C₅ Ternary Mixtures Through the CA Membrane” – Desalination , 149, 73-80.
- ZHANG, Y.; MYUNG, S.-W.; CHOI H.-S.; KIM I.-H.; CHOI J.-H.,2002, “Optimum Conditions for the Surface Modification of Polyurethane by Oxigen Plasma Treatment”– Journal of Industrial Engineering Chemistry, 8nº 3, 236-240.
- ZHAO, C.-T.; PINHO, M. N., 1999, “Design of Polypropylene Oxide/Polybutadiene Bi-Soft Segment Urethane/Urea Polymer for Pervaporation Membrane” – Polymer, 40, 6089-6097.
- ZAMORA, R. R. M. “Influência da Condensação Capilar na Fricção em Nano-Escalas” – Tese de Doutorado - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro, 2005.



ANEXOS

ANEXO I

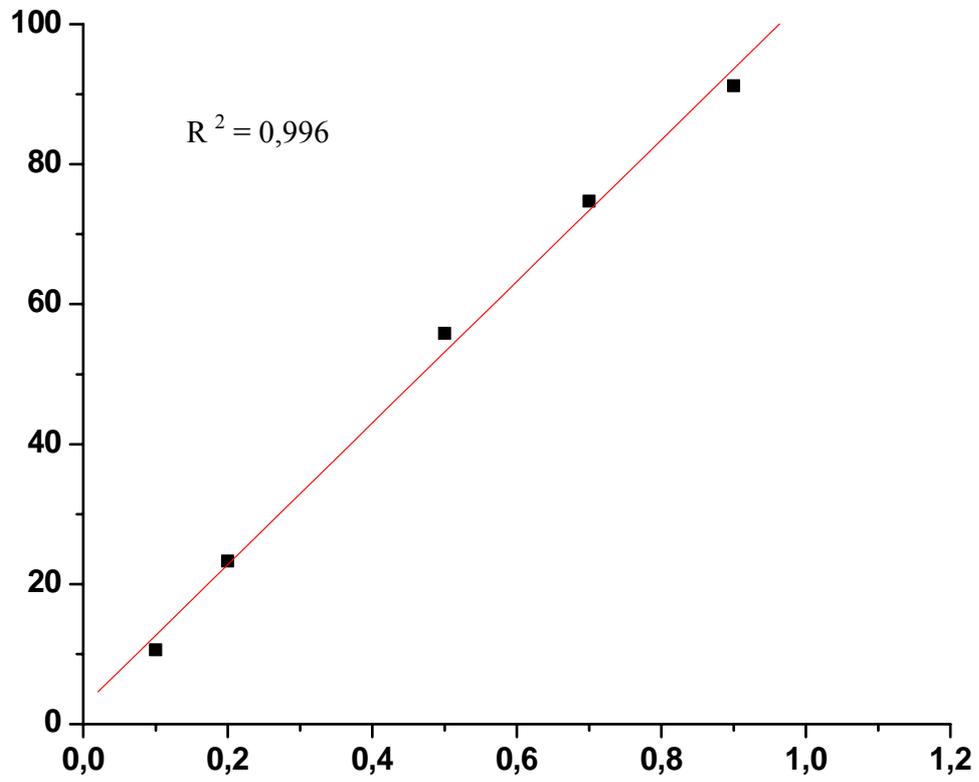
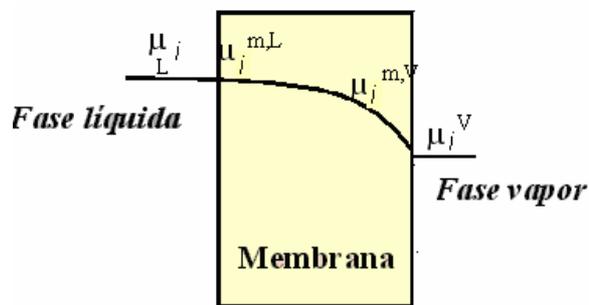


Figura AI: curva de calibração correspondente a fração de MeOH em função da porcentagem em área obtida por cromatografia gasosa.

Anexo II

MODELO DAS RESISTÊNCIAS

O Modelo de Resistências considera que o transporte através da membrana é realizado pela diferença de potencial químico dos componentes da alimentação da mistura, conforme ilustrado na Figura.



FiguraAII: ilustração do gradiente de potencial químico através da membrana.

O fluxo permeado, à temperatura constante, é expresso em função do gradiente de potencial químico do componente i , conforme a Equação II.1:

$$J_i = L_\mu (\nabla \mu_i) \quad \text{Eq. II.1}$$

Sendo L_μ o coeficiente fenomenológico e $\nabla \mu_i$ o gradiente de potencial químico do componente i .

O transporte de massa do componente i do interior da solução de alimentação ($b = \textit{bulk}$) para a interface da membrana pode ser escrito como a Equação II.2:

$$J_i = L_b (\mu_{b,i} - \mu_{bm,i}) \quad \text{Eq II.2}$$

Onde:

L_b é o coeficiente de transferência de na camada limite formada do lado da alimentação na membrana, $\mu_{b,i}$ é o potencial químico do componente i no *bulk* e $\mu_{bm,i}$ é o potencial químico do componente i na interface da membrana e alimentação.

O transporte através da matriz da membrana pode ser expresso na Equação II.3:

$$J_i = L_m (\mu_{mb,i} - \mu_{mp,i}) / e \quad \text{Eq. II.3}$$

Em que o coeficiente de transferência de massa do componente i na membrana é L_m e $\mu_{mb,i}$ e $\mu_{mp,i}$ são os potenciais químicos do componente i da interface da alimentação-membrana e da interface membrana-permeado, respectivamente. e é a espessura da membrana.

Se for assumido o equilíbrio termodinâmico na interface da membrana a Equação II.4 é admitida:

$$\mu_{mb,i} = \mu_{mp,i} \quad \text{Eq. II.4}$$

A resistência da camada limite do lado permeado pode ser desprezada devido à baixa pressão parcial dos componentes da mistura deste lado da membrana, sendo considerada muito baixa comparada a pressão de saturação dos componentes.

A Equação eII define o coeficiente de permeabilidade global ou aparente, Q_g em função dos potenciais químicos do componente i do seio da solução e do lado do permeado, $\mu_{mb,i}$ e $\mu_{p,i}$, respectivamente.

$$J_i = L_g (\mu_{b,i} - \mu_{p,i}) / e \quad \text{Eq. II.4}$$

Fazendo a relação entre as Equações II.2 e II.4, obtem-se a Equação II.5:

$$\frac{1}{L_g} = \frac{1}{L_b} + \frac{1}{L_m} \quad \text{Eq. II.5}$$

Segundo Raghunath e Hwang (1992), há um interesse prático em escrever a Equação II.5 em termos de coeficientes de transporte frequentemente empregados na pervaporação.

Na pervaporação, a diferença de potencial químico expressa na Equação II.1 pode ser relacionada com a diferença de pressão ou de concentração, assim a Equação II.6 é aplicada:

$$d\mu_i = RT d \ln(\gamma_i x_i) + v_i d P \quad \text{Eq. II.6}$$

Onde x_i é a fração molar do componente i , γ_i é o coeficiente de atividade, v_i é o volume molar do componente i e P é a pressão.

Integrando a Equação II.6, tem-se a Equação II.7, onde μ_i^0 é o potencial químico do componente puro i para uma pressão de referência ou pressão de saturação do vapor, P^{sat} :

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln(\gamma_i x_i) + v_i (P - P^{sat}) \quad \text{Eq. II.7}$$

Das Equações II.1 e II.7, tem-se a Equação II.8:

$$J_i = -\frac{L_i RT}{x_i} \frac{dx_i}{dz} - L_i v_i \frac{dP}{dz} \quad \text{Eq. II.8}$$

Considerando o Modelo de Solução-difusão (BAKER, 2004), a Equação II.8 pode ser aplicada dentro dos limites da membrana e a Equação II.9 é obtida:

$$J_i = \frac{L_m RT}{l} \ln \left(\frac{x_{mb,i}}{x_{mp,i}} \right) \quad \text{Eq. II.9}$$

em que $x_{mb,i}$ e $x_{mp,i}$ são as frações molares de i na membrana nas fases de interações membrana-alimentação e membrana-permeado, respectivamente.

Admitindo a Lei de Fick e considerando que o coeficiente de difusão do componente i , D_i , seja independente da concentração, o fluxo permeado pode ser escrito conforme a Equação II.10:

$$J_i = \rho_m D_i \left(\frac{x_{mb,i} - x_{mp,i}}{l} \right) \quad \text{Eq. II.10}$$

ρ_m = densidade da membrana.

O coeficiente de transferência de massa na membrana, mostrado na Equação II.11, é obtido da comparação das Equações II.9 e II.10:

$$L_m = \frac{c_{m,i} D_i}{RT} \quad e \quad c_m = \frac{\rho_m (x_{mb,i} - x_{mp,i})}{\ln \left(\frac{x_{mb,i}}{x_{mp,i}} \right)} \quad \text{Eq II.11}$$

Da Equação gII, a diferença de potencial químico entre o seio da solução de alimentação e o permeado pode ser expressa pela Equação II.12:

$$\mu_{b,i} - \mu_{p,i} = RT \ln \left(\frac{\gamma_i x_{b,i}}{x_{p,i}} \right) + v_i (P_1 - P_2) \quad \text{Eq. II.12}$$

Onde $x_{b,i}$ e $x_{p,i}$ são as frações molares do componente i no *bulk* e no permeado, respectivamente e, P_1 e P_2 são pressão no lado da alimentação e pressão no lado permeado, respectivamente.

Usando as Equações II.4 e II.12, obtem-se a relação de fluxo e o coeficiente global de transferência de massa, conforme a Equação II.13:

$$J_i = \frac{L_g RT}{l} \left[\ln \left(\frac{\gamma_i x_{b,i}}{x_{p,i}} \right) + \frac{v_i}{RT} (P_1 - P_2) \right] \quad \text{Eq.II.13.}$$

Em trabalhos envolvendo pervaporação (RAGHUNATH e HWANG, 1992, BAKER, et al., 1995) observaram que o termo $\frac{v_i}{RT} (P_1 - P_2)$ pode ser negligenciado.

Na pervaporação, o fluxo global pode ser expresso em termos de diferença de fugacidade entre o lado no seio da alimentação, $f_{b,i}$ e a fugacidade do lado permeado, $f_{p,i}$, como visto na Equação II.14:

$$J_i = q_i \frac{f_{b,i} - f_{p,i}}{l} = q_i \frac{(P_i^{sat} \gamma_i x_i - P_2 x_{p,i})}{l} \quad \text{Eq. II.14.}$$

q_i é a permeabilidade aparente do componente i .

Das Equações II.13 e II.14, obtém-se o coeficiente de transferência de massa global, Q_g , conforme mostrado na Equação II.15:

$$L_g = \frac{\bar{P}_i q_i}{RT} \quad \text{Eq. II.15}$$

E a Equação II.16 é igual a :

$$\bar{P}_i = \frac{(P_i^{sat} \gamma_i x_{b,i} - P_2 y_{b,i})}{\ln \left(\frac{P_i^{sat} \gamma_i x_{b,i}}{P_2 - y_{b,i}} \right)} \quad \text{Eq. II.16}$$

Das Equações II.4, II.12 e II.14, obtém-se a Equação II.17:

$$q_i = L_g \left[\frac{RT}{\bar{P}_i} \right] \quad \text{Eq. II.17}$$

Finalmente a Equação II.5 pode ser escrita como a Equação II.18:

$$\frac{1}{q_i} = \frac{1}{k_i l} + \frac{1}{D_i S_i} \quad \text{sendo} \quad k_i = \frac{RTL_b}{\bar{P}_i} \quad \text{Eq. II.18}$$

k_i é o coeficiente de transferência de massa na camada limite, correlacionado da diferença de fugacidade e S_i é o coeficiente de solubilidade do componente i na membrana que é determinado conforme a Equação II.19:

$$S_i = \frac{c_{m,i}}{\bar{P}_i} \quad \text{Eq. II.19}$$

Cálculo dos coeficientes de Transferência de Massa - MeOH
 espessura $20 \cdot 10^{-6}$ m

$$R := 8314.42 \quad (\text{Pa} \cdot \text{m}^3) / (\text{kmol} \cdot \text{K})$$

$$T := 298.15 \quad \text{K}$$

$$l := 20 \cdot 10^{-6} \quad \text{m}$$

$$x_a := 0.407 \quad \text{fração molar na alimentação}$$

$$y_a := 0.566 \quad \text{fração molar no permeado}$$

$$v := 40.7 \cdot 10^{-3} \quad \text{volume molar componente, m}^3/\text{kmol}$$

$$p_1 := 10^5 \quad \text{pressão da alimentação, Pa}$$

$$p_2 := 133 \quad \text{pressão do permeado, Pa}$$

$$\gamma := \exp \left(0.8554 \cdot x_a^4 - 2.5627 \cdot x_a^3 + 3.8749 \cdot x_a^2 - 3.4947 \cdot x_a + 1.3236 \right)$$

$$\gamma = 1.483 \quad \text{Coeficiente de atividade}$$

$$j := 2.06 \cdot 10^{-4} \quad \text{fluxo mássico de MeOH, kg/m}^2 \cdot \text{s}$$

$$p_{\text{sat}} := 1000 \cdot 10^{7.025886 - \frac{(1474.078)}{(T - 44.020)}}$$

$$p_{\text{sat}} = 1.68 \times 10^4$$

$$q_i := j \cdot \frac{1}{(p_{\text{sat}} \cdot \gamma \cdot x_a - p_2 \cdot y_a)}$$

$$q_i = 4.094 \times 10^{-13}$$

$$p_m := \frac{(p_{\text{sat}} \cdot \gamma \cdot x_a - p_2 \cdot y_a)}{\ln \left(\frac{p_{\text{sat}} \cdot \gamma \cdot x_a}{p_2 - y_a} \right)}$$

$$p_m = 2.32 \times 10^3$$

$$W := \left[\frac{(32 \cdot p_m)}{R \cdot T} \right]$$

$$W = 0.03$$

$$L_g := (q_i \cdot W)$$

$$L_g = 1.226 \times 10^{-14} \quad \text{coeficiente de transferência de massa aparente de MEOH}$$

Cálculo dos coeficientes de Transferência de Massa - MEOH
 espessura $50 \cdot 10^{-6}$ m

$$R := 8314.42 \quad (\text{Pa} \cdot \text{m}^3) / (\text{kmol} \cdot \text{K})$$

$$T := 298.15 \quad \text{K}$$

$$l := 50 \cdot 10^{-6} \quad \text{m}$$

$$x_a := 0.407 \quad \text{fração molar na alimentação}$$

$$y_a := 0.673 \quad \text{fração molar no permeado}$$

$$v := 40.7 \cdot 10^{-3} \quad \text{volume molar componente, m}^3/\text{kmol}$$

$$p_1 := 10^5 \quad \text{pressão da alimentação, Pa}$$

$$p_2 := 133 \quad \text{pressão do permeado, Pa}$$

$$\gamma := \exp \left(0.8554 \cdot x_a^4 - 2.5627 \cdot x_a^3 + 3.8749 \cdot x_a^2 - 3.4947 \cdot x_a + 1.3236 \right)$$

$$\gamma = 1.483 \quad \text{Coeficiente de atividade}$$

$$j := 1.192 \cdot 10^{-4} \quad \text{fluxo mássico de MeOH, kg/m}^2 \cdot \text{s}$$

$$p_{\text{sat}} := 1000 \cdot 10^{7.025886 - \frac{(1474.078)}{(T - 44.020)}}$$

$$p_{\text{sat}} = 1.68 \times 10^4$$

$$q_i := j \cdot \frac{1}{(p_{\text{sat}} \cdot \gamma \cdot x_a - p_2 \cdot y_a)}$$

$$q_i = 5.93 \times 10^{-13}$$

$$p_m := \frac{(p_{\text{sat}} \cdot \gamma \cdot x_a - p_2 \cdot x_a)}{\ln \left(\frac{p_{\text{sat}} \cdot \gamma \cdot x_a}{p_2 - y_a} \right)}$$

$$p_m = 2.324 \times 10^3$$

$$W := \left[\frac{(32 \cdot p_m)}{R \cdot T} \right]$$

$$W = 0.03$$

$$L_g := (q_i \cdot W)$$

$$L_g = 1.779 \times 10^{-14} \quad \text{coeficiente de transferência de massa aparente de MeOH}$$

Cálculo dos coeficientes de Transferência de Massa - MeOH
 espessura $30 \cdot 10^{-6}$ m

$$R := 8314.42 \quad (\text{Pa} \cdot \text{m}^3) / (\text{kmol} \cdot \text{K})$$

$$T := 298.15 \quad \text{K}$$

$$l := 30 \cdot 10^{-6} \quad \text{m}$$

$$x_a := 0.393 \quad \text{fração molar na alimentação}$$

$$y_a := 0.900 \quad \text{fração molar no permeado}$$

$$v := 40.7 \cdot 10^{-3} \quad \text{volume molar componente, m}^3/\text{kmol}$$

$$p_1 := 10^5 \quad \text{pressão da alimentação, Pa}$$

$$p_2 := 133 \quad \text{pressão do permeado, Pa}$$

$$\gamma := \exp \left(0.8554 \cdot x_a^4 - 2.5627 \cdot x_a^3 + 3.8749 \cdot x_a^2 - 3.4947 \cdot x_a + 1.3236 \right)$$

$$\gamma = 1.512 \quad \text{Coeficiente de atividade}$$

$$j := \left(8.58 \cdot 10^{-5} \right) \quad \text{fluxo mássico de MeOH, kg/m}^2 \cdot \text{s}$$

$$p_{\text{sat}} := 1000 \cdot 10^{7.025886 - \frac{1474.078}{T - 44.020}}$$

$$p_{\text{sat}} = 1.68 \times 10^4$$

$$q := j \cdot \frac{1}{(p_{\text{sat}} \cdot \gamma \cdot x_a - p_2 \cdot y_a)}$$

$$q = 2.609 \times 10^{-13}$$

$$p_m := \frac{(p_{\text{sat}} \cdot \gamma \cdot x_a - p_2 \cdot y_a)}{\ln \left(\frac{p_{\text{sat}} \cdot \gamma \cdot x_a}{p_2 \cdot y_a} \right)}$$

$$p_m = 2.281 \times 10^3$$

$$W := \left[\frac{(32 \cdot p_m)}{R \cdot T} \right]$$

$$W = 0.029$$

$$L_g := (q \cdot W)$$

$$L_g = 7.682 \times 10^{-15} \quad \text{coeficiente de transferência de massa aparente de MEOH}$$

Cálculo dos coeficientes de Transferência de Massa - MEOH
 espessura $60 \cdot 10^{-6}$ m

$$R := 8314.42 \quad (\text{Pa} \cdot \text{m}^3) / (\text{kmol} \cdot \text{K})$$

$$T := 298.15 \quad \text{K}$$

$$l := 60 \cdot 10^{-6} \quad \text{m}$$

$$x_a := 0.407 \quad \text{fração molar na alimentação}$$

$$y_a := 0.694 \quad \text{fração molar no permeado}$$

$$v := 40.7 \cdot 10^{-3} \quad \text{volume molar componente, m}^3/\text{kmol}$$

$$p_1 := 10^5 \quad \text{pressão da alimentação, Pa}$$

$$p_2 := 133 \quad \text{pressão do permeado, Pa}$$

$$\gamma := \exp \left(0.8554 \cdot x_a^4 - 2.5627 \cdot x_a^3 + 3.8749 \cdot x_a^2 - 3.4947 \cdot x_a + 1.3236 \right)$$

$$\gamma = 1.483 \quad \text{Coeficiente de atividade}$$

$$j := \left(8.79 \cdot 10^{-5} \right) \quad \text{fluxo mássico de MeOH, kg/m}^2 \cdot \text{s}$$

$$p_{\text{sat}} := 1000 \cdot 10^{7.025886 - \frac{(1474.078)}{(T - 44.020)}}$$

$$p_{\text{sat}} = 1.68 \times 10^4$$

$$q_i := j \cdot \frac{1}{(p_{\text{sat}} \cdot \gamma \cdot x_a - p_2 \cdot y_a)}$$

$$q_i = 5.249 \times 10^{-13}$$

$$p_m := \frac{(p_{\text{sat}} \cdot \gamma \cdot x_a - p_2 \cdot y_a)}{\ln \left(\frac{p_{\text{sat}} \cdot \gamma \cdot x_a}{p_2 \cdot y_a} \right)}$$

$$p_m = 2.138 \times 10^3$$

$$W := \left[\frac{(32 p_m)}{R \cdot T} \right]$$

$$W = 0.028$$

$$L_g := (q_i \cdot W)$$

$$L_g = 1.449 \times 10^{-14} \quad \text{coeficiente de transferência de massa aparente de MeOH}$$

Cálculo dos coeficientes de Transferência de Massa - MeOH
 espessura $50 \cdot 10^{-6}$ m

$$R := 8314.42 \quad (\text{Pa} \cdot \text{m}^3) / (\text{kmol} \cdot \text{K})$$

$$T := 298.15 \quad \text{K}$$

$$l := 50 \cdot 10^{-6} \quad \text{m}$$

$$x_a := 0.414 \quad \text{fração molar na alimentação}$$

$$y_a := 0.953 \quad \text{fração molar no permeado}$$

$$v := 40.7 \cdot 10^{-3} \quad \text{volume molar componente, m}^3/\text{kmol}$$

$$p_1 := 10^5 \quad \text{pressão da alimentação, Pa}$$

$$p_2 := 133 \quad \text{pressão do permeado, Pa}$$

$$\gamma := \exp \left(0.8554 \cdot x_a^4 - 2.5627 \cdot x_a^3 + 3.8749 \cdot x_a^2 - 3.4947 \cdot x_a + 1.3236 \right)$$

$$\gamma = 1.468 \quad \text{Coeficiente de atividade}$$

$$j := 7.67 \cdot 10^{-5} \quad \text{fluxo mássico de MeOH, kg/m}^2 \cdot \text{s}$$

$$p_{\text{sat}} := 1000 \cdot 10^{7.025886 - \frac{(1474.078)}{(T - 44.020)}}$$

$$p_{\text{sat}} = 1.68 \times 10^4$$

$$q := j \cdot \frac{l}{(p_{\text{sat}} \cdot \gamma \cdot x_a - p_2 \cdot y_a)}$$

$$q = 3.801 \times 10^{-13}$$

$$p_m := \frac{(p_{\text{sat}} \cdot \gamma \cdot x_a - p_2 \cdot y_a)}{\ln \left(\frac{p_{\text{sat}} \cdot \gamma \cdot x_a}{p_2 \cdot y_a} \right)}$$

$$p_m = 2.32 \times 10^3$$

$$W := \left[\frac{(32 \cdot p_m)}{R \cdot T} \right]$$

$$W = 0.03$$

$$L_g := (q \cdot W)$$

$$L_g = 1.138 \times 10^{-14} \quad \text{coeficiente de transferência de massa aparente de MEOH}$$

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)