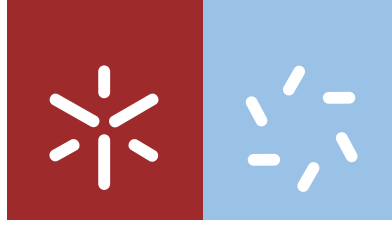


Universidade do Minho
Escola de Ciências

João Luís Rodrigues Teixeira

**DESENVOLVIMENTO DE MEMBRANAS
POLIMÉRICAS BASEADAS EM POLI(FLUORETO
DE VINILIDENO) PARA A FILTRAÇÃO DE
MATERIAIS BIOLÓGICOS**

outubro de 2015



Universidade do Minho
Escola de Ciências

João Luís Rodrigues Teixeira

**DESENVOLVIMENTO DE MEMBRANAS
POLIMÉRICAS BASEADAS EM POLI(FLUORETO
DE VINILIDENO) PARA A FILTRAÇÃO DE
MATERIAIS BIOLÓGICOS**

Dissertação de Mestrado
Mestrado em Biofísica e Bionanossistemas

Trabalho efetuado sob a orientação do
Prof. Doutor Senentxu Lanceros-Mendez
e da
Doutora Vanessa Cardoso

outubro de 2015

DECLARAÇÃO

Nome: **João Luís Rodrigues Teixeira**

Endereço electrónico: jlteixeira87@gmail.com

Número do Bilhete de Identidade: 13230078

Título dissertação:

DESENVOLVIMENTO DE MEMBRANAS POLIMÉRICAS BASEADAS EM POLI(FLUORETO DE VINILIDENO) PARA A FILTRAÇÃO DE MATERIAIS BIOLÓGICOS

Orientador(es): Prof. Doutor Senentxu Lanceros-Mendez / Doutora Vanessa Cardoso

Ano de conclusão: 2015

Designação do Mestrado: **Mestrado em Biofísica e Bionanossistemas**

É AUTORIZADA A REPRODUÇÃO INTEGRAL DESTA DISSERTAÇÃO APENAS PARA EFEITOS DE INVESTIGAÇÃO, MEDIANTE DECLARAÇÃO ESCRITA DO INTERESSADO, QUE A TAL SE COMPROMETE

Universidade do Minho, 30/11/2015

Assinatura: _____

AGRADECIMENTOS

Gostaria de começar por agradecer aos meus pais, pois sem o seu apoio incondicional e sem os seus valores nunca me conseguiria ter tornado o homem que me tornei, nem teria chegado a este ponto na minha vida académica.

Também gostaria de agradecer a todos os amigos e especialmente à minha namorada Liliana, que me apoiou ao longo do meu percurso, nos dias bons e sobretudo nos dias maus e sem os quais nada disto seria possível.

Uma palavra também à Dra. Vanessa Cardoso, que sempre se mostrou disponível e disposta a colaborar em tudo o que eu precisasse e fosse necessário. Foi um prazer trabalhar com uma pessoa assim.

Uma palavra também para o Dr. António Morão da Universidade da Beira Interior e a técnica foi realizada no polo de Medicina da mesma Faculdade na Covilhã por nos ter permitido gentilmente utilizar as suas instalações e materiais. Sentimo-nos imensamente bem recebidos e foi uma experiência muito gratificante.

É necessário salutar também o grupo de *Electroactive Smart Materials* da Universidade do Minho, pelo espetacular ambiente de trabalho proporcionado.

Gostaria por fim de realizar um agradecimento especial ao Dr. Senentxu Lanceros-Méndez por toda a sua orientação ao longo deste tempo em que trabalhei sob sua supervisão, e sobretudo por ter acreditado nas minhas capacidades quando se calhar outros não o fariam. O seu incentivo e acompanhamento fizeram-me crescer enquanto investigador e cientista e ajudaram-me a ser mais determinado e independente na minha vida científica. Sem o seu apoio certamente nada disto seria possível.

DESENVOLVIMENTO DE MEMBRANAS POLIMÉRICAS BASEADAS EM POLI(FLUORETO DE VINILIDENO) PARA A FILTRAÇÃO DE MATERIAIS BIOLÓGICOS

RESUMO

No decorrer dos últimos anos os materiais poliméricos têm vindo a ser bastante utilizados numa vasta gama de aplicações em setores industriais, como por exemplo a indústria ambiental, eletrónica ou biotecnológica. Um dos polímeros que tem vindo a receber muita atenção é o poli(fluoreto de vinilideno) – PVDF. Este polímero tem propriedades adequadas à produção de membranas poliméricas, como apresentar uma tensão superficial reduzida quando em membrana, ser hidrofóbicos, ter boa resistência química e mecânica, e apresentar a possibilidade de controlar a sua porosidade e o tamanho de poro, o que o torna muito importante para a realização do presente trabalho. Tendo por base este enquadramento, nesta tese foram produzidas e caracterizadas membranas poliméricas de PVDF para aplicação em filtração de materiais biológicos. Para atingir o objetivo proposto foram produzidas membranas através de um processo de separação de fase pela adição de um não-solvente (NIPS do inglês *Non solvent induced phase separation*). A preparação das membranas foi realizada variando as seguintes condições: tempo de dissolução, temperatura de dissolução e tempo de secagem antes da imersão no banho de coagulação (nomenclatura: a/b/c). As membranas foram sistematicamente caracterizadas por várias técnicas que visaram determinar o seu tamanho de poro, porosidade, fase polimérica, estrutura química e cristalina bem como as suas propriedades mecânicas. Finalmente, foi avaliada a eficiência da filtração das membranas pelo uso de uma bomba peristáltica. Foram obtidas eficiências de filtração de ~46%, 44% e 51% para partículas com tamanho definido de 500 nm com as membranas 4h/25°C/0min, 4h/75°C/0min e 4h/100°C/0min respetivamente, o que torna estas membranas promissoras para a realização de estudos futuros acerca da produção de membranas por NIPS, com o objetivo de filtrar materiais biológicos.

DEVELOPMENT OF POLYVINYLIDENE FLUORIDE MEMBRANES FOR FILTRATION OF BIOLOGICAL MATERIALS

ABSTRACT

Over the last few years, polymer materials have been extensively used in a wide range of applications in industrial sectors such as the environmental, electronics and biotechnology. One of the polymers that has been receiving much attention is poly(vinylidene fluoride) - PVDF. This polymer has properties suitable for the production of polymer membranes, such as its low surface tension when in membrane form, its hydrophobicity, good chemical resistance, mechanical strength, and the ability to control the porosity and pore size, which makes it very important for the present work.

Based on this background, this work reports on the production and characterization of PVDF membranes for filtering biological materials.

Thus, membranes were produced by non-solvent induced phase separation (NIPS), varying parameters such as dissolution time, dissolving temperature and drying time before the coagulation bath (indicated as: a/b/c). Further, a systematic characterization of the membranes was achieved by various techniques aimed at determining their pore size, porosity, polymer phase chemistry and crystal structure as well as their mechanical properties. The filtration efficiency of the membranes was evaluated by the use of a peristaltic pump. Filtration efficiencies of ~46%, 44% and 51% were obtained for particles with defined size of 500 nm using the membranes 4h/25°C/0min, 4h/75°C/0min and 4h/100°C/0min respectively, which makes these membranes promising for future studies on the production of NIPS membranes for the filtering of biological materials.

ÍNDICE

Agradecimentos	iii
RESUMO.....	v
ABSTRACT	vii
Índice	ix
Lista de figuras	xi
Lista de tabelas	xiii
1. Introdução.....	1
1.1. Enquadramento	3
1.2. Motivação	3
1.3. Objetivos.....	4
1.4. Planificação do trabalho e estruturação da tese	4
2. Membranas poliméricas	7
2.1. Membranas e aplicações	9
2.2. Membranas de poli(flúoreto de vinilideno)	10
2.3. Poli(flúoreto de vinilideno).....	11
2.3.1 – Estrutura molecular e cristalina	12
2.3.2 – Fase α	13
2.3.3 – Fase β	14
3. Materiais, Métodos de processamento e Técnicas de Caracterização.....	17
3.1. Introdução	19
3.2. Materiais	19
3.3. Técnicas de preparação	19
3.4. Técnicas de caracterização.....	21

3.4.1. Microscopia eletrônica de varrimento	21
3.4.2. Picnometria.....	22
3.4.3. Medidas de ângulo de contacto	22
3.4.4. Espectroscopia de infravermelhos com transformada de Fourier	23
3.4.5. Calorimetria diferencial de varrimento	25
3.4.6. Ensaios mecânicos de tensão/deformação.....	26
3.4.7. Filtração por uso de uma bomba peristáltica.....	28
3.4.8. Espectroscopia de absorção UV-Vis.....	28
4. Resultados Experimentais e Discussão.....	33
4.1. Caracterização morfológica	35
4.2. Picnometria.....	41
4.3. Medidas de hidrofobicidade	42
4.4. Avaliação da fase cristalina	44
4.5. Temperatura de fusão e grau de cristalinidade	47
4.6. Propriedades mecânicas.....	48
4.7. Prova de conceito.....	51
5. Conclusões e Trabalho Futuro	57
5.1. Conclusões.....	59
5.2. Trabalho futuro	60
Referências bibliográficas.....	61

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Representação do monómero de fluoreto de vinilideno e a respetiva polimerização em PVDF [26].....	12
Figura 2 – Representação esquemática de uma esferulite de PVDF [30].	13
Figura 3 – Representação esquemática das cadeias de PVDF na fase α (em cima) e da sua célula unitária (em baixo), bem como do seu momento dipolar [32].	14
Figura 4 - Representação esquemática das cadeias de PVDF na fase β (em cima) e da sua célula unitária (em baixo), bem como do seu momento dipolar [32].	15
Figura 5 - Esquema ilustrativo do método NIPS [34].	19
Figura 6 – Imagem esquemática do procedimento adotado para a técnica de picnometria de sólidos [39].	22
Figura 7 – Imagem esquemática de uma medição de ângulo de contacto.....	23
Figura 8 - Relação entre as deformações elástica e plástica [37].	26
Figura 9 – Exemplo de um dos estiramentos realizados nos ensaios mecânicos.	27
Figura 10 - Aparato experimental do método da bomba peristáltica: (a) bomba peristáltica; (b) célula de filtração; (c) placa de agitação; (d) eppendorf de recolha do filtrado.	28
Figura 11 - Representação esquemática dos níveis de energia de uma molécula [53]...	29
Figura 12 – Tamanho de poro das membranas em função da temperatura e tempo de dissolução.	40
Figura 13 – Porosidade em função da temperatura e tempo de dissolução.	42
Figura 14 – Variação do ângulo de contacto em função da temperatura e do tempo de dissolução.	43
Figura 15 - Transmitância das membranas produzidas em função das diferentes temperaturas e tempos de dissolução.....	44

Figura 16 – Percentagens de fase β em função das diferentes temperaturas de dissolução.	45
Figura 17 – Percentagens de fase β em função dos diferentes tempos de secagem.	46
Figura 18 – Curvas de fluxo de calor das diferentes membranas de PVDF.	47
Figura 19 – Curva representativa de uma análise de tensão-deformação.	48
Figura 20 – Módulo de Young em função das diferentes temperaturas e tempos de dissolução.	49
Figura 21 – Ponto de cedência para membranas preparadas a diferentes temperaturas de dissolução.	50
Figura 22 – Ponto de rutura para as membranas preparadas a diferentes temperaturas de dissolução.	50
Figura 23 – Espectro UV-Vis da solução padrão e dos filtrados de três membranas distintas.	52
Figura 24 – Eficiência de filtração para as diferentes membranas testadas.	53

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Bandas de absorção típicas das fases α e β do PVDF [45-47].	24
Tabela 2 – Imagens representativas das imagens obtidas por SEM para as diferentes condições de preparação das membranas.	36
Tabela 3 – Valores da entalpia de fusão e grau de cristalinidade para diferentes amostras preparadas com 4 h de dissolução.	48
Tabela 4 – Absorvância dos filtrados para as diferentes membranas avaliadas e respectiva eficiência de filtração.....	52
Tabela 5 – Exemplos de alguns elementos biológicos e respectivos tamanhos [55].	54

1. INTRODUÇÃO

1.1. Enquadramento

Desde que na década de 60 se começou a utilizar membranas poliméricas para uso comercial, estas têm vindo a desempenhar um papel cada vez mais preponderante na nossa sociedade atual.

Face ao constante desenvolvimento científico, as tecnologias envolvendo membranas poliméricas já se expandiram para praticamente todos os sectores industriais, sejam eles ambientais, eletrónicos ou biotecnológicos [1], sendo que algumas das principais utilizações das membranas passam pela micro e nanofiltração, a ultrafiltração e a osmose inversa [1-5], até à utilização para eletrólitos poliméricos em baterias [6-8].

Um material que apresenta propriedades interessantes na produção de membranas poliméricas é o poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF). Este material possui uma energia superficial reduzida, é relativamente hidrofóbico, possui alta resistência mecânica e uma elevada resistência química [4-5], mostra uma boa processabilidade em filmes, fibras ocas ou membranas tubulares o que faz dele uma escolha adequada para a realização do estudo da produção das membranas para a aplicação na filtração de materiais biológicos. Para este trabalho foi escolhido o PVDF 1010 da *Solvay* que é um polímero semicristalino termoplástico. Este polímero possui uma boa estabilidade quando sujeito a ambientes extremos, além de ser quimicamente inerte à maioria dos ácidos, compostos orgânicos alifáticos e aromáticos, solventes clorinados e álcoois, possui um alto grau de pureza e pode ser usado numa vasta gama de temperaturas [9,10]

Para a produção das membranas em estudo, de entre os vários processos para esta mesma produção, foi utilizado o método NIPS (do inglês *Non solvent induced phase separation*). Nesta técnica, uma solução polimérica é colocada em contacto com um não solvente, induzindo então a separação em duas fases distintas, uma rica e outra pobre em polímero, que dará origem à microestrutura porosa da membrana [1, 10-11].

1.2. Motivação

A motivação para a realização deste trabalho parte da necessidade de produzir membranas poliméricas para a filtração de materiais biológicos controlando as propriedades finais das mesmas, nomeadamente, a morfologia, tamanho de poro e porosidade. Deste modo, pretende-se tornar replicável a produção de membranas de PVDF, através da técnica NIPS, inovando no que respeita à monitorização dos

parâmetros de processamento e, conseqüentemente, nas propriedades físico-químicas e morfológicas das membranas produzidas.

1.3. Objetivos

O objetivo primordial desta tese é produzir e caracterizar membranas poliméricas de PVDF para a aplicação na filtração de materiais biológicos.

Para concretizar este objetivo serão produzidas membranas recorrendo à técnica NIPS e será efetuado um estudo sistemático da influência da temperatura e tempo de dissolução do polímero, bem como o tempo de secagem antes da imersão dos filmes no banho do não-solvente.

Será estudado o efeito e a relação das condições de processamento na morfologia, propriedades estruturais, térmicas e mecânicas das membranas produzidas. A eficiência de filtração será também alvo de estudo com vista à aplicação pretendida.

1.4. Planificação do trabalho e estruturação da tese

No enquadramento anteriormente descrito e para a concretização dos objetivos definidos, o trabalho foi subdividido em vários estudos que seguem a ordem dos capítulos apresentados na presente tese:

Capítulo 1 – Introdução

Neste capítulo expõe-se o problema em estudo e os objetivos a atingir.

Capítulo 2 – Membranas poliméricas

Neste capítulo dá-se a conhecer características gerais das membranas poliméricas e do polímero utilizado, bem como os principais métodos de fabrico de membranas, com ênfase na inversão de fase por uso de um não solvente.

Capítulo 3 – Materiais, métodos de processamento e técnicas de caracterização

Aqui estão indicados os materiais que foram utilizados, bem como o procedimento experimental adotado para a produção de membranas e as técnicas usadas para caracterizar as mesmas.

Capítulo 4 – Resultados experimentais e discussão

Neste capítulo analisam-se e discutem-se as propriedades das membranas produzidas com base nos resultados obtidos pelas técnicas referidas no capítulo 3.

Capítulo 5 – Conclusões e trabalhos futuros

Finalmente tecem-se as conclusões e considerações sobre o trabalho realizado, bem como as futuras aplicações ou futuras formas de melhorar o trabalho já realizado.

2.MEMBRANAS POLIMÉRICAS

2.1. Membranas e aplicações

Uma membrana é uma barreira seletiva, que pode permitir a passagem ou não de vários tipos de substâncias sejam elas iões, moléculas, ou outras partículas de reduzidas dimensões [12].

O uso de membranas foi muito pouco explorado até ao fim da segunda guerra mundial, sendo que apenas nos anos 80 estas começaram a ser usadas em larga escala para aplicações em ultrafiltração e microfiltração. Desde esta altura até aos dias de hoje, estas aplicações tornaram-se habituais e são usadas habitualmente por grandes fábricas, sendo que já várias companhias as produzem para o mercado [12].

O grau de seletividade das membranas depende fortemente do tamanho de poro, sendo que o mesmo vai definir se a membrana se categoriza em membrana para ultrafiltração, microfiltração, nanofiltração ou osmose inversa. Podem ser sintéticas ou biológicas, de elevada ou baixa espessura, neutra ou carregada e o seu transporte pode ser ativo ou passivo [13].

A tecnologia de membranas tem vindo a tornar-se uma técnica popular para diversas aplicações ao longo das últimas décadas. Existem várias vantagens no uso de membranas para processos industriais, por exemplo, não existem mudanças de fase nem aditivos químicos, são simples de operar e possuem um consumo de energia relativamente baixo. Portanto, a tecnologia de membranas tem sido vastamente aplicada a vários campos como processamento alimentar [14, 15], proteção ambiental [16, 17] tratamento de águas [18-20], purificação de gases [21] e indústria farmacêutica [22].

Alguns exemplos representativos incluem a utilização de nylon-6 para produzir membranas nanofibras pela técnica de *electrospinning* para a remoção de bactérias e leveduras de água e cerveja. Pela análise microcalorimétrica e contagens de placa, demonstrou-se que as membranas foram capazes de remover completamente uma levedura (*Saccharomyces cerevisiae*) de uma mistura aquosa. Foram também capazes de remover duas estirpes de bactérias (*F. johnsoniae* e *I. fluviatilis*) quando as mesmas foram misturadas numa outra mistura aquosa. Os resultados obtidos foram então confirmados pela filtração de uma amostra de cerveja inoculada com *Saccharomyces cerevisiae*, *F. johnsoniae* e *I. fluviatilis* [15].

Vanangamudi et al. produziram membranas nanofibras de um compósito hidrofóbico híbrido de PVDF–Ag–Al₂O₃ para filtração de contaminantes biológicos do ar. Estas

membranas foram produzidas pela técnica de *electrospinning*, com uma concentração definida de Ag e diferentes concentrações de Al_2O_3 para testar sua capacidade de filtração e o seu efeito antibacteriano. A atividade antibacteriana provou que a adição de prata a estas membranas mostrou uma adequada desinfecção, resultando numa eficiência antibacteriana acima de 99.5 %. A eficiência de filtração das membranas preparadas foi avaliada utilizando partículas de um aerossol (Di-Ethyl-Hexyl-Sebacat (DEHS)) tamanho 0.36 μm ; a membrana de PVDF apresentou uma percentagem de rejeição de 94 %, enquanto que as membranas compósitas de Ag e Al_2O_3 a diferentes concentrações (de 0 a 8% de Al_2O_3) apresentaram eficiências situadas entre 95 e 99%. Foi também demonstrado que à medida que se aumentou a concentração de Al_2O_3 nas membranas aumentou também eficiência de rejeição [17].

Kim et al. utilizou um reator anaeróbio para o tratamento de águas residuais. Para avaliar a hipótese de utilizar membranas como técnica de separação de bioefluentes anaeróbios foram preparadas três membranas distintas de politetrafluoroetileno (PTFE), PVDF e polipropileno (PP). A longo termo, foi obtida uma total rejeição de fósforo com a membrana de PVDF, bem como uma rejeição acima de 98 % para carbono orgânico dissolvido. A matéria orgânica da água residual efluente foi completamente rejeitada utilizando a membrana de PVDF [20].

Um material que tem sido alvo de um elevado interesse no processamento de membranas para filtração é o PVDF, pois apresenta características que fazem dele uma escolha adequada para esta aplicação. Contudo, o controlo preciso das suas propriedades estruturais das membranas de PVDF, nomeadamente a porosidade e o tamanho de poro, através da monitorização das condições de processamento carece ainda de um estudo mais aprofundado, o que abre espaço para a realização deste trabalho.

2.2. Membranas de poli(fluoreto de vinilideno)

A pedra basilar das distintas aplicações referidas no capítulo anterior (tratamento de águas, purificação de gases, processamento alimentar, indústria farmacêutica e proteção ambiental) é efetivamente a membrana, e esta afeta diretamente a eficiência do processo, bem como o valor da sua aplicação. Atualmente, a maioria das membranas usadas em processos industriais são fabricadas em materiais inorgânicos ou polímeros orgânicos, e estes últimos dominam o mercado de membranas. Alguns exemplos destes

polímeros orgânicos são o PSF (Polisulfona), PES (Polietersulfona), PAN (Poliacrilonitrilo) PVDF e PTFE (Politetrafluoroetileno). Dentro destes o PVDF tem atraído a atenção de investigadores e fabricantes para o processamento de membranas em virtude das suas propriedades, tais como a capacidade de ser processado em morfologias variadas (membranas porosas, fibras, esferas, etc.), a hidrofobicidade, a elevada resistência química e a integridade mecânicas [23, 24]. O PVDF é um polímero semicristalino em que se repete a unidade $-(\text{CH}_2\text{CF}_2)_n$, solúvel em alguns dos solventes mais comuns, como é o caso da N,N-dimetilacetamida (DMAc), dimetilformamida (DMF) e N-metil-2-pirrolidona (NMP). O método utilizado neste trabalho para a produção das membranas foi a técnica de NIPS, como referido anteriormente. Esta técnica tem sido muito explorada na preparação de membranas, pois permite a obtenção de morfologias distintas de forma controlada e reprodutível. A somar a isto, as membranas de PVDF podem também ser processadas pelo método de separação de fase induzida por vapor (VIPS), separação de fase termicamente induzida (TIPS), *electrospinning*, entre outros [23].

Existem alguns trabalhos que abordam a aplicação de membranas de PVDF em sistemas de microfiltração, ultrafiltração, bioreatores de membranas, destilação, separação de gases, remoção de poluentes da água (boro, amónia, etc.), recuperação de biofuel e como separador em baterias de ião-lítio [14-22].

No entanto, as aplicações das membranas de PVDF estão sujeitas a algumas limitações como o *fouling* (fenómeno de colmatção). Este problema pode prejudicar o desempenho da separação e filtração membranar, e conseqüentemente reduzir a eficiência do processo. Deste modo, têm-se desenvolvido esforços no âmbito de contrariar esta problemática através de tratamentos de superfície das membranas ou a incorporação de *fillers* [23].

2.3. Poli(fluoreto de vinilideno)

Na literatura encontram-se diversas formas de representar as fases cristalinas do PVDF. No entanto aquela que é mais comum em trabalhos de âmbito científico e tecnológico é a que representa as diversas fases por letras gregas. As fases utilizadas passam então doravante a ser representadas pelas letras α , β , γ e δ [24]. Sendo que neste trabalho as fases preponderantes são as fases α e β , as mesmas irão ser então explicadas em maior detalhe mais à frente nesta tese.

O monómero de fluoreto de vinilideno (VDF) representado na figura 1 é um gás a condições normais de pressão e temperatura, sendo o seu ponto de ebulição de aproximadamente 85 °C [25,26].

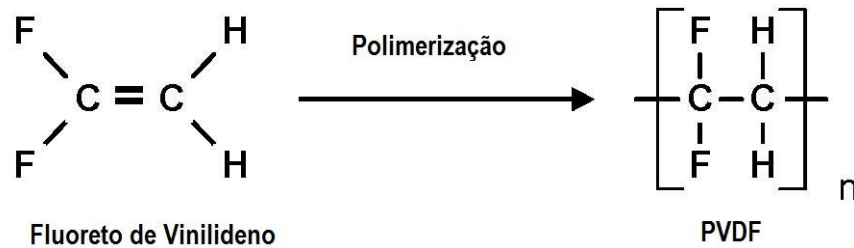


Figura 1 – Representação do monómero de fluoreto de vinilideno e a respetiva polimerização em PVDF [26].

O PVDF é um polímero semicristalino que exhibe quatro fases cristalinas distintas, sendo as fases α - e β - as mais utilizadas em aplicações. [26, 27].

A síntese comercial do VDF é feita através de pirólise gasosa, isto é, por reações de adição onde o monómero é adicionado numa base consecutiva a outras unidades monoméricas [28].

A temperatura de fusão, T_f , do PVDF ocorre entre os 160 e os 190 °C. Este “gap” de 30 °C existe porque a temperatura de fusão está fortemente ligada às condições de processamento e da fase cristalina em que o material se encontra [26, 28, 29].

2.3.1 – Estrutura molecular e cristalina

O PVDF cristaliza numa estrutura esferulítica, sendo esta constituída por um conjunto de lamelas que crescem radialmente a partir do centro desta [30].

Na figura 2 está representada uma destas esferulites onde é possível ver de forma esquemática a presença destas lamelas constituintes da região cristalina, entre as quais se pode observar a região amorfa do material.

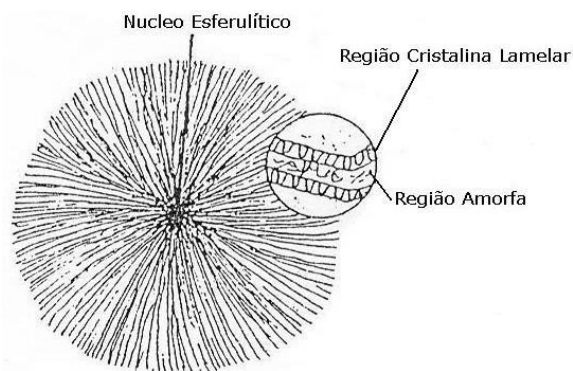


Figura 2 – Representação esquemática de uma esferulite de PVDF [30].

O PVDF é um polímero linear que apresenta dipolos elétricos permanentes, formados pela diferença de eletronegatividade entre os átomos de flúor e carbono [25-28].

O raio atômico do flúor é bastante reduzido, o que permite rearranjos conformacionais das macromoléculas, ajudando ao aparecimento de diferentes tipos de estruturas cristalinas [25, 28, 31].

Como dito anteriormente, o PVDF apresenta quatro fases cristalinas distintas, representadas pelas letras α , β , γ e δ , sendo que o aparecimento destas diferentes fases depende fortemente das condições de processamento, bem como do tratamento térmico, mecânico e elétrico realizado ao material [25-29].

2.3.2 – Fase α

A fase apolar α é obtida por arrefecimento a partir do fundido a velocidades moderadas ou elevadas. É também a fase termodinamicamente mais estável quando a cristalização ocorre a temperaturas mais elevadas, tipicamente superiores a 100 °C [25-28, 31].

Nesta fase as cadeias organizam-se como apresentado no esquema da figura 3, onde as moléculas assumem uma configuração helicoidal, o que favorece um afastamento maior dos átomos de flúor dispostos ao longo da cadeia [25-28]. Como consequência, esta fase é a que apresenta uma menor energia potencial quando comparada às restantes fases poliméricas do PVDF [25].

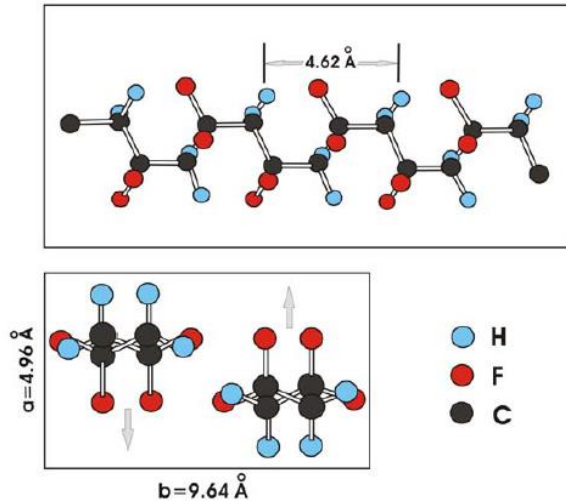


Figura 3 – Representação esquemática das cadeias de PVDF na fase α (em cima) e da sua célula unitária (em baixo), bem como do seu momento dipolar [32].

As moléculas desta fase são polares, sendo que a sua componente do momento dipolar do monómero normal às cadeias tem o valor de 4.0×10^{-28} C.cm, enquanto nessas mesmas cadeias o valor é de 3.4×10^{-28} C.cm.

A sua célula unitária é constituída por duas macromoléculas, sendo que o empacotamento das cadeias resulta num momento dipolar nulo, em virtude de estes se encontrarem dispostos num arranjo antiparalelo [26].

A célula unitária representada na figura 3 possui uma estrutura ortorrômbica com dimensões $A = 4.96 \text{ \AA}$, $B = 9.64 \text{ \AA}$ e $C = 4.62 \text{ \AA}$. A sua densidade é de 1.92 g.cm^{-3} e o seu valor de entalpia de fusão, ΔH_f , de 93.07 J.g^{-1} [26, 28].

2.3.3 – Fase β

A fase β é caracterizada por possuir as melhores propriedades eletroativas, sendo portanto a mais interessante sob o ponto de vista tecnológico, face à sua aplicação em diversas áreas como sensores, atuadores e transdutores [33].

Por norma, esta fase é obtida através do estiramento mecânico da fase α a temperaturas inferiores a $100 \text{ }^\circ\text{C}$ e com a razão deste estiramento maior ou igual a 5, pelo derretimento a condições específicas como alta pressão, pela aplicação de um campo elétrico externo ou por um arrefecimento extremamente rápido [28, 34-37].

A configuração desta fase caracteriza-se por todos os átomos de flúor estarem diametralmente dispostos aos de hidrogénio na cadeia polimérica (configuração “all-

trans planar zig-zag”) de acordo com a figura 4. Esta estrutura é por sua vez responsável pelas propriedades piro- e piezoelétricas do material, pois o momento dipolar das unidades monoméricas é elevado (7×10^{-28} C.cm) e é normal às cadeias poliméricas [25-28].

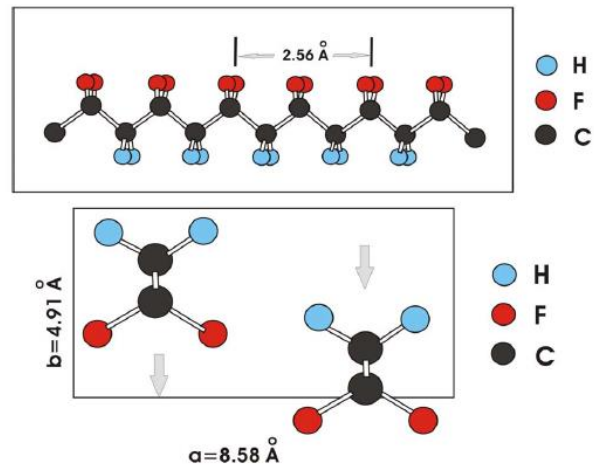


Figura 4 - Representação esquemática das cadeias de PVDF na fase β (em cima) e da sua célula unitária (em baixo), bem como do seu momento dipolar [32].

3. MATERIAIS, MÉTODOS DE PROCESSAMENTO E TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

3.1. Introdução

Neste capítulo abordam-se os materiais utilizados, a técnica de preparação, bem como as diversas técnicas de caracterização das diferentes amostras, apontando as características de cada uma das técnicas bem como o porquê da sua utilização.

3.2. Materiais

O polímero PVDF 1010 em pó foi obtido na *Solvay*. O solvente dimetilformamida (DMF, 99.5 %) foi adquirido na *Merck*. As partículas de titanato de bário com 100 e 500 nm de diâmetro e grau de pureza 99.9 % foram adquiridas à *NanoAmor*. A água desionizada utilizada no banho de coagulação foi preparada no laboratório. Todos os solventes foram utilizados sem qualquer tratamento adicional.

3.3. Técnicas de preparação

Para a preparação das membranas de PVDF foi utilizado o método de separação de fases por indução de um não-solvente (NIPS – “*Non-solvent induced phase separation*”), como identificado na figura 5.

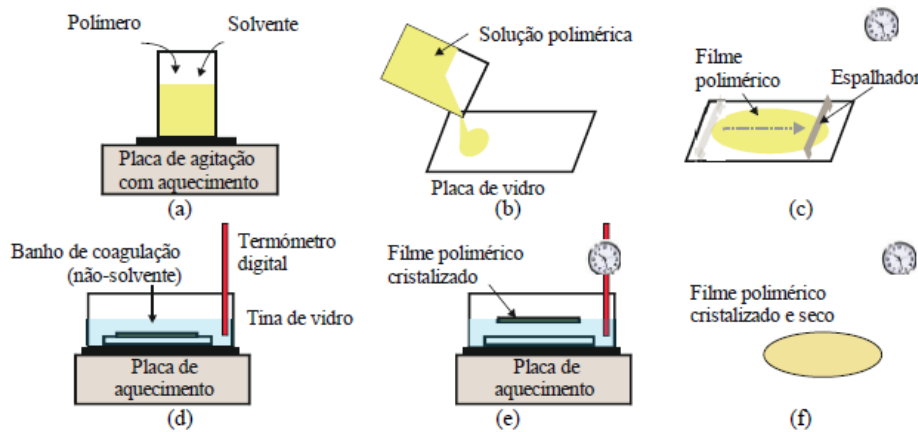


Figura 5 - Esquema ilustrativo do método NIPS [34].

Adicionaram-se 6.92 g do polímero PVDF a 40 mL (9% V/V) do solvente DMF e colocou-se a mistura sobre uma placa de aquecimento com agitação *Ika C-Mag HS7* a diferentes temperaturas (25, 50, 75, 100, 125 e 150 °C) (a); após a dissolução completa do polímero depositou-se solução numa placa de vidro (b); seguidamente, e através do

uso de um espalhador com 450 μm de espessura, espalhou-se a solução ao longo da placa de forma a obter um filme uniforme (c); de seguida mergulhou-se a placa de vidro numa tina com água a 75 °C (não-solvente) com o intuito de proceder à separação de fases pela reação deste não-solvente com o solvente DMF (d), o tempo entre as etapas (c) e (e) foi controlado e variado, sendo estes: 0, 2.5, 5 e 10 minutos; após a cristalização do polímero a membrana desprende-se do vidro (e); para finalizar, as amostras produzidas foram deixadas a secar durante 24 h à temperatura ambiente (f).

É de notar que foi utilizada uma placa de vidro como substrato, por este ser um material amorfo e portanto não contribuir para a cristalização de nenhuma fase do PVDF.

Durante a produção das amostras variou-se a temperatura (entre 25 e 150 °C) e o tempo de dissolução (de 4 e 24 h) do PVDF no solvente DMF, bem como o tempo de secagem que mediou entre o espalhamento no vidro e a imersão no banho de coagulação (entre 0 e 10 min). Estes parâmetros são variados sistematicamente para se estudar o seu efeito nas propriedades morfológicas, estruturais, térmicas e mecânicas das membranas. O banho de coagulação foi mantido sempre a 75 °C pois a esta temperatura obtêm-se membranas com superfícies uniformes e homogêneas, enquanto que a temperaturas superiores as membranas ficam enrugadas e com a superfície irregular [36].

Para este trabalho foram variados diversos parâmetros no processamento das membranas, portanto é útil e necessário criar uma notação simples para identificar cada uma delas. Em diante as amostras passarão a ser identificadas por $a/b/c$, onde a representa o tempo de dissolução em h, b a temperatura de dissolução em °C e c o tempo de secagem entre o espalhamento no vidro e a imersão no banho de coagulação em min.

3.4. Técnicas de caracterização

3.4.1. Microscopia eletrônica de varrimento

Para efetuar uma análise por imagem das amostras preparadas recorreu-se ao uso da microscopia eletrônica de varrimento (SEM do inglês *Scanning Electron Microscopy*).

Esta técnica permite obter uma imagem da morfologia da superfície das amostras.

Ao analisar por SEM, irradia-se uma determinada área da amostra com um feixe de elétrons que, através da interação com a área a analisar, produz vários tipos de radiação, como é o caso de elétrons retrodifundidos e secundários, elétrons de Auger e raios-X.

Esta radiação permite então obter a informação acerca da topografia (através dos elétrons retrodifundidos e secundários) e da estrutura química da amostra (elétrons de Auger e Raios-X) [37,38].

Esta caracterização é importante, pois permite compreender a relação entre processamento/microestrutura/morfologia do material analisado. No âmbito desta tese de mestrado, as imagens de SEM foram obtidas recorrendo a um microscópio eletrónico de varrimento da marca *Quanta 650 FEG* com energia de 15 kV e ampliação de 7000× para as imagens da secção transversal e 10000× para as imagens da superfície. A análise do tamanho de poro das imagens obtidas foi realizada com o recurso ao software ImageJ, sendo efetuadas 40 medições por cada imagem.

Foram feitas análises de superfície e em corte transversal da amostra. Para a análise transversal das amostras, as mesmas foram inicialmente mergulhadas em azoto líquido, com o objetivo de partir as amostras sem ocorrer a deformação das mesmas. Para ser possível a visualização das amostras em SEM foi realizada a deposição de uma fina camada de ouro nas amostras através de “*sputtering*”. Esta deposição é essencial quando se analisam amostras não condutoras, pois permite obter uma boa quantidade de elétrons secundários, que por sua vez fornecem informação de alta resolução sobre a topografia da amostra [37].

3.4.2. Picnometria

A porosidade da amostra foi medida recorrendo à técnica de picnometria de sólidos, utilizando para isso o procedimento representado na figura 6 e tendo por base a equação 1.

$$\varepsilon = \frac{w_2 - w_3 - w_s}{w_1 - w_3} \quad \text{Equação 1}$$

onde w_s é a massa da amostra utilizada, w_1 é a massa do picnómetro com etanol, w_2 é a massa do picnómetro com etanol em conjunto com a amostra e w_3 é a massa do picnómetro com o etanol sem a amostra.

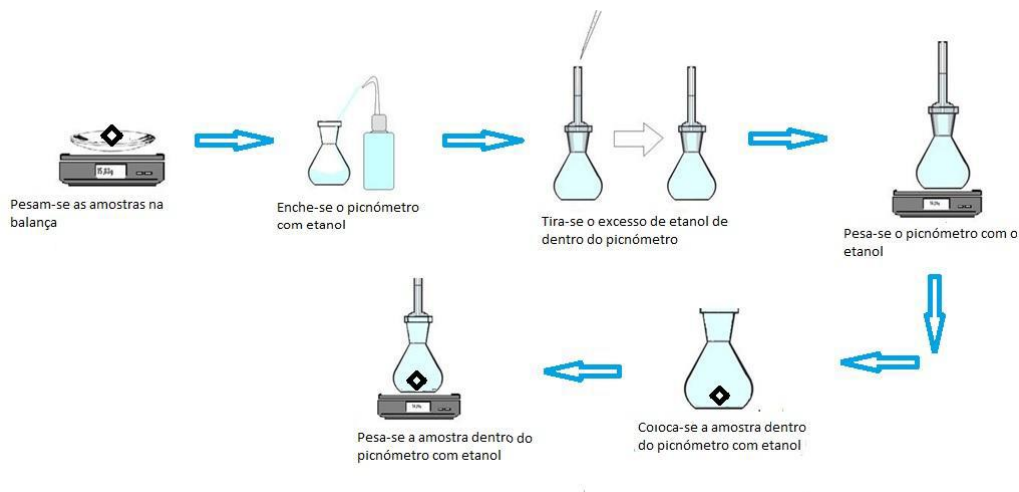


Figura 6 – Imagem esquemática do procedimento adotado para a técnica de picnometria de sólidos [39].

Para cada amostra foram realizadas três medições e apresenta-se o valor médio com os respetivos desvios.

3.4.3. Medidas de ângulo de contacto

Uma das propriedades relevantes das membranas poliméricas para a aplicação em estudo é a hidrofobicidade.

Para determinar o ângulo de contacto (θ_c) uma gota de água com volume definido é depositada sobre a superfície da membrana polimérica. Se a membrana for hidrofóbica, o ângulo de contacto da gota com a superfície (θ_c) será elevado, tipicamente superior a

90°. Se a hidrofobicidade for baixa então este ângulo de contacto será baixo, com valores inferiores a 90° [40].

De referir que foram realizadas as medições para as duas superfícies da membrana, sendo a superfície inferior a que cristalizou junto ao vidro e a superior a oposta.

Neste trabalho as medidas foram efetuadas com recurso a um equipamento *Dataphysics Contact Angle System OCA* e as gotas de 3 μL depositadas com uma agulha *Hamilton SYR 500 μL 1750N*.

Este equipamento incorpora uma câmara que permite a análise do ângulo de contacto de forma fotográfica. A figura 7 representa uma dessas imagens esquemáticas que se podem obter nestas medições.

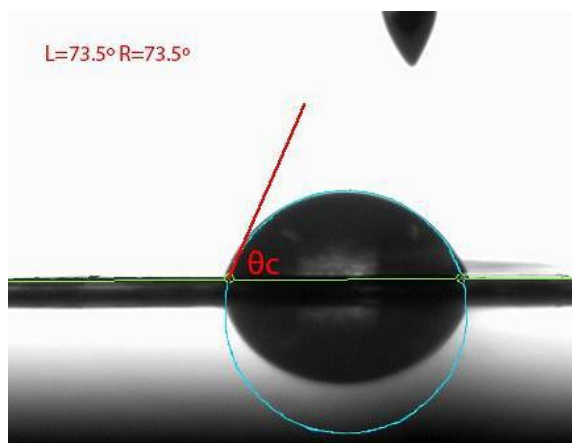


Figura 7 – Imagem esquemática de uma medição de ângulo de contacto.

O estudo da hidrofobicidade das membranas é importante, uma vez que, por exemplo, em aplicações de filtração por gravidade é conveniente que o ângulo de contato das mesmas esteja compreendido entre 80 e 90°. Com membranas muito hidrofílicas, a membrana colmata e os poros ficam obstruídos, comprometendo a eficiência da filtração [24].

3.4.4. Espectroscopia de infravermelhos com transformada de Fourier

A espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) é uma técnica usada habitualmente para caracterizar materiais poliméricos [41,42].

O espectro de radiação infravermelho (IV) corresponde a comprimentos de onda que variam entre os 0.8 e os 1000 μm (correspondente a números de onda entre $1.4 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ e 10 cm^{-1}).

A absorção desta radiação por uma molécula conduz a variações no movimento vibracional e rotacional das ligações químicas da mesma.

O espectro da amostra a analisar é então gerado pela absorção da radiação IV, que está intimamente ligada às ligações químicas de certos grupos funcionais da membrana polimérica. No entanto, para que as vibrações apareçam no espectro IV, é necessário que o momento dipolar da molécula a analisar seja alterado. Algumas destas vibrações são então fulcrais para se conseguir compreender a relação estrutura-espectro, nomeadamente as vibrações que ocorrem na gama situada entre os 400 cm^{-1} e 1000 cm^{-1} , zona denominada por “impressão digital do material” [42-44].

Esta técnica é das mais utilizadas para a identificação das fases cristalinas presentes nas membranas poliméricas de PVDF e seus copolímeros. Isto deve-se ao facto de estas membranas poliméricas apresentarem fases cristalinas com distintos modos de vibração molecular que favorecem ou restringem determinados modos de vibração dos grupos de átomos constituintes das cadeias poliméricas. Consequentemente, cada fase cristalina apresenta bandas de absorção bem definidas que permitem a sua identificação, como apresentado na tabela 1 [45-47].

Tabela 1 - Bandas de absorção típicas das fases α e β do PVDF [45-47].

Fase	Bandas de absorção características (cm^{-1})
α	532, 612, 763, 796, 854, 870 e 970
β	442, 468, 510, 839

De acordo com as bandas de absorção características a 763 e 839 cm^{-1} da fase α e β respetivamente. A fração da fase β pode ser calculada por um método referido em [48]. Tendo por base a Lei de Lambert-Beer e os coeficientes de absorção K_α e K_β ($6.1 \times 10^4 \text{ cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ e $7.7 \times 10^4 \text{ cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ a 763 e 839 cm^{-1} , respetivamente), a fração da fase β , $F(\beta)$, pode ser calculada pela equação 2:

$$F(\beta) = \frac{A_\beta}{\left(\frac{K_\beta}{K_\alpha}\right) \times A_\alpha + A_\beta} = \frac{A_\beta}{1.26A_\alpha + A_\beta} \quad (\text{Equação 2})$$

onde A_α e A_β representam as absorvâncias a 763 e 839 cm^{-1} respetivamente.

Para a realização deste trabalho os espectros foram obtidos com o auxílio de um espectrofotómetro *Jasco FT/IR-4100 FTIR spectra* dotado de um sistema de reflexão total atenuada (FTIR-ATR) constituído por um cristal de diamante/sulfeto de zinco.

Todos os espectros foram obtidos num intervalo compreendido entre os 600-4000 cm^{-1} com uma resolução de 4 cm^{-1} . Para cada amostra realizou-se 32 varrimentos.

3.4.5. Calorimetria diferencial de varrimento

A calorimetria diferencial de varrimento (DSC) é uma técnica que permite determinar as propriedades térmicas das amostras através da variação da entalpia em função do tempo ou temperatura [48].

A análise por esta técnica é dinâmica, pois a estrutura da amostra estudada pode sofrer alterações durante a avaliação da mesma, isto é, recorrendo a esta análise térmica o historial prévio poderá ser eliminado [48].

O grau de cristalinidade (χ_c) está diretamente ligado à variação da entalpia (ΔH_f) e foi calculado através da entalpia do pico de fusão (ΔH_f) e da entalpia de fusão de uma amostra 100% cristalina, utilizando a equação 3:

$$\chi_c (\%) = \frac{\Delta H_f}{x\Delta H_\alpha + y\Delta H_\beta} \times 100 \quad (\text{Equação 3})$$

onde x é a fração da fase α e y é a fração da fase β determinado pelas medições de FTIR-ATR. ΔH_α e ΔH_β são a entalpia de fusão das fases α e β do PVDF 100% cristalino e têm valores de 93.04 J.g^{-1} e 103.4 J.g^{-1} , respetivamente [49].

Foram efetuados varrimentos entre 25 e 200 $^\circ\text{C}$, a uma taxa de 20 $^\circ\text{C min}^{-1}$ para o aquecimento usando um calorímetro *Perkin-Elmer DSC 8000*, sob fluxo de nitrogénio. Todos os testes foram realizados utilizando cadinhos de alumínio de 30 μL perfurados para permitir a libertação e remoção dos produtos decompostos [50,51].

3.4.6. Ensaio mecânicos de tensão/deformação

As propriedades mecânicas das membranas produzidas foram estudadas através de ensaios de tensão/deformação. A partir destes ensaios determinou-se o módulo de Young, o ponto de rutura e o ponto de cedência, à semelhança da representação da figura 8 [52].

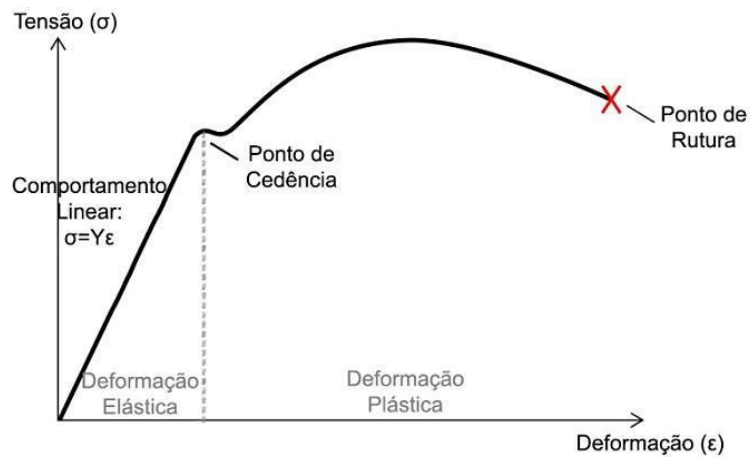


Figura 8 - Relação entre as deformações elástica e plástica [37].

Ao estirar a membrana, isto é, ao aplicar uma força no sentido do comprimento da mesma origina-se uma tensão elástica σ que corresponde à força por unidade de área transversa à membrana. Este valor é dado por:

$$\sigma = \frac{dF}{dA} \quad \text{(Equação 4)}$$

Ao realizar o estiramento obtém-se também uma deformação, ε , que é originada pelo aumento do comprimento da membrana. Este valor é dado por:

$$\varepsilon = \frac{dx}{x} \quad \text{(Equação 5)}$$

Pela Lei de Hooke observa-se que estes dois valores têm um comportamento praticamente linear numa fase inicial do estiramento da membrana, sendo que o módulo de Young traduz a constante de proporcionalidade entre eles. Nesta fase o material encontra-se no regime elástico, onde a sua forma volta ao estado inicial quando se termina a aplicação da força. No entanto, chega-se uma zona (ponto de cedência) em

que o material já não consegue retornar às suas dimensões de comprimento e largura iniciais, e onde as deformações impostas ao material se tornam permanentes, denominando-se essa fase por regime plástico. Se o estiramento continuar, a membrana atingirá então o ponto em que rasga completamente, atingindo o chamado ponto de ruptura [37].

Conforme representado na figura 8 através da medição experimental dos valores de tensão para diferentes deformações obtêm-se os valores dos pontos de cedência e ruptura. Para determinar o valor do módulo de Young deve-se escolher um intervalo que garanta que o material está na região elástica, ajustar a equação 5 aos pontos obtidos e determinar o valor do declive da reta correspondente.

Neste trabalho amostras com 2.5×1 cm foram testadas num *AG-IS Shimadzu* com célula de carga de 50 N, como representado na figura 9. As amostras foram estiradas a uma taxa de $1 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ e foram efetuados 3 ensaios por amostra.

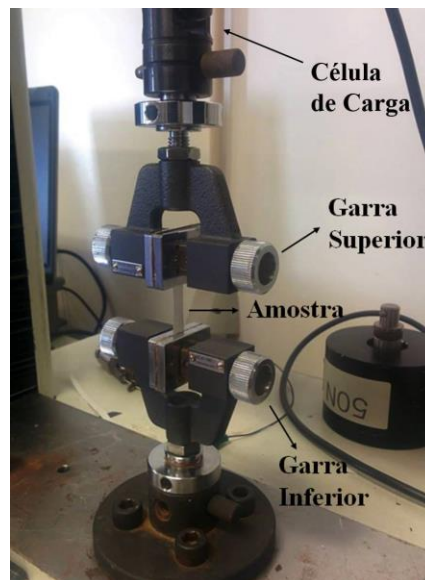


Figura 9 – Exemplo de um dos estiramentos realizados nos ensaios mecânicos.

3.4.7. Filtração por uso de uma bomba peristáltica

O método utilizado para analisar a capacidade das membranas filtrarem efetivamente materiais sintéticos ou biológicos foi a filtração pelo uso de uma bomba peristáltica *Watson Marlow 403U/VM2*.

Neste ensaio colocou-se a solução a filtrar numa célula de filtração *Amicon* de 10 mL sob agitação magnética a 300 rpm. A célula foi ligada a uma bomba peristáltica *Watson Marlow 403U/VM2* a 40 rpm por forma a resultar num fluxo de 40 L/h.m².

A solução foi filtrada, por sucção da bomba peristáltica, para eppendorfs. O 1º mL de filtrado foi desprezado e foram considerados os 4 mL seguintes. Através da análise por espectroscopia UV-Vis da solução padrão e dos filtrados determinou-se a eficácia de filtração (rejeição das partículas em solução).

Na figura 10 apresenta-se o aparato experimental do método.

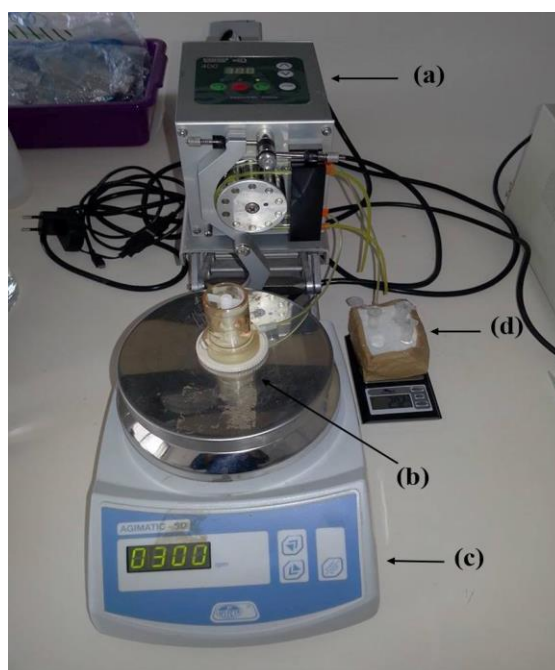


Figura 10 - Aparato experimental do método da bomba peristáltica: (a) bomba peristáltica; (b) célula de filtração; (c) placa de agitação; (d) eppendorf de recolha do filtrado.

3.4.8. Espectroscopia de absorção UV-Vis

A espectroscopia de absorção é uma técnica amplamente utilizada no estudo de sistemas biológicos [53].

A absorção de radiação na região do ultravioleta e visível dá origem a uma transição eletrónica, desde o estado eletrónico fundamental para um estado de energia superior,

designado estado excitado. A transição eletrónica entre o estado fundamental e um estado excitado, observada no espectro de absorção, surge como uma banda, apresentando por vezes picos na sua estrutura. Para cada estado eletrónico, existe um conjunto de níveis vibracionais e rotacionais, como se encontra esquematizado na figura 10 [53].

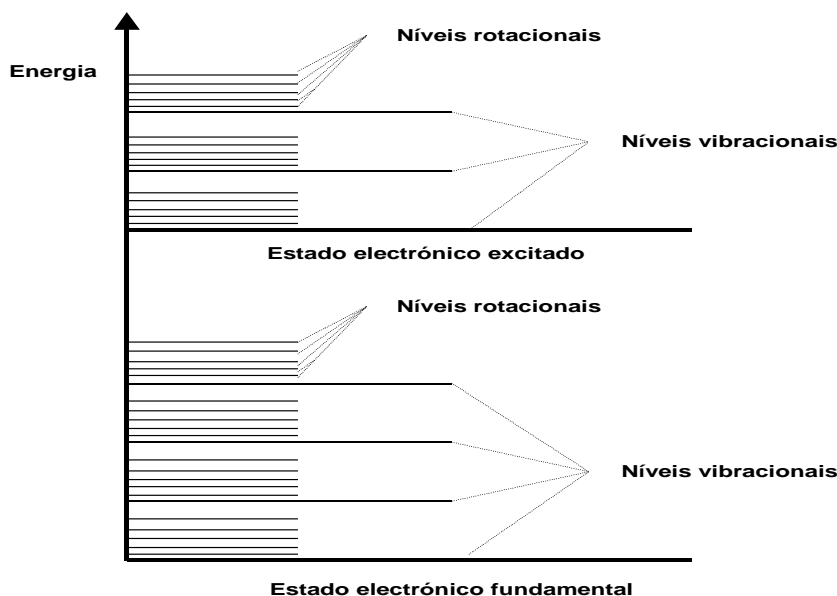


Figura 11 - Representação esquemática dos níveis de energia de uma molécula [53].

À temperatura ambiente, a maioria das moléculas estão no seu nível de energia vibracional mais baixo do estado eletrónico fundamental e, por isso, as transições para o estado excitado dão-se a partir deste nível. Uma vez que as várias transições correspondem a intervalos de energia diferentes, irão obter-se picos de absorção de diferentes comprimentos de onda. Estes comprimentos de onda correspondem à absorção de radiação na região do UV e visível [53].

A intensidade das bandas de absorção relacionam-se com a probabilidade de ocorrência de uma transição, ou seja, quanto maior for a probabilidade da transição, mais intensa é a banda, o que revela uma transição permitida.

Já a intensidade de um feixe luminoso diminui, ao atravessar qualquer meio absorvente, de acordo com uma lei exponencial,

$$I(\lambda) = I_0 \exp(-\alpha_\lambda b) \quad \text{(Equação 6)}$$

em que I_0 e I são, respetivamente, as intensidades do feixe incidente e do feixe transmitido, α_λ é o coeficiente de absorção (cm^{-1}) e b é o comprimento do meio absorvente (cm).

Define-se transmitância como

$$T_\lambda = \frac{I_\lambda}{I_0} \quad (\text{Equação 7})$$

e absorvância, A_λ (ou densidade óptica), como

$$A_\lambda = -\log_{10} T_\lambda \quad (\text{Equação 8})$$

Quando o meio é uma solução com uma dada concentração, C , de espécies absorventes, pode relacionar-se α_λ com a concentração, sendo

$$\alpha_\lambda = 2.303 \varepsilon_\lambda C \quad (\text{Equação 9})$$

em que ε_λ é o coeficiente de extinção molar (ou absorvidade molar), que constitui uma medida da intensidade da banda de absorção.

Usando as relações anteriores, pode chegar-se a

$$A_\lambda = \varepsilon_\lambda b C \quad (\text{Equação 10})$$

expressão que traduz a lei de Lambert-Beer.

Esta lei prevê, para soluções diluídas e em que exista apenas uma espécie absorvente, uma proporcionalidade direta entre a absorvância e a concentração [53].

Através da equação 10 relacionou-se as absorvâncias da solução padrão de partículas comerciais de BaTiO_3 com tamanhos bem definidos de 100 e 500 nm e da solução das mesmas partículas, após ser filtrada pelas membranas por forma a conhecer a relação entre as respetivas concentrações e calcular a eficácia de filtração.

Os espectros de UV-Vis das soluções referidas foram efetuados num espectrofotómetro *Jasco V-670*, os espectros foram adquiridos numa célula de quartzo de com caminho ótico de 1 cm, à temperatura ambiente na gama de comprimentos entre 200 e 900 nm.

A rejeição (R) das partículas em solução foi determinada pela seguinte expressão:

$$R = 1 - \left(\frac{A_f}{A_p} \right) \times 100 \quad (\text{Equação 11})$$

onde A_f é a absorvância do filtrado e A_p é a absorvância da solução padrão.

4.RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÃO

4.1. Caracterização morfológica

O estudo da morfologia das amostras produzidas é importante para analisar de que forma os parâmetros de processamento vão afetar as características físicas da superfície e corte transversal da membrana no que diz respeito à sua microestrutura porosa.

Na tabela 2 são apresentadas as imagens de superfície e de corte obtidas por SEM.

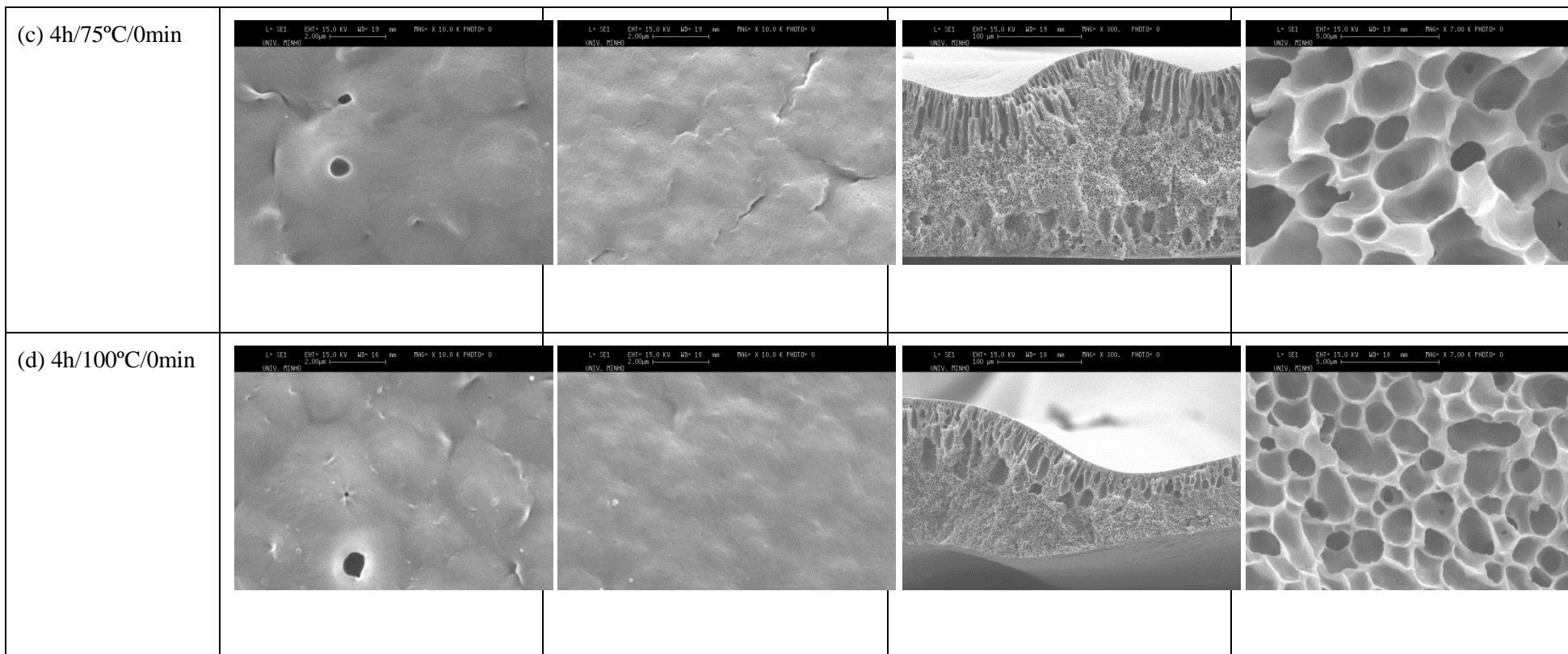
Pela análise das imagens obtidas observa-se que todas as membranas são caracterizadas por uma elevada porosidade ao longo da sua secção transversal. É de notar que tanto na superfície superior como na inferior a membrana apresenta poros definidos, no entanto quando analisadas as imagens em conjunto com as imagens obtidas em corte, observam-se “macroporos” na superfície inferior.

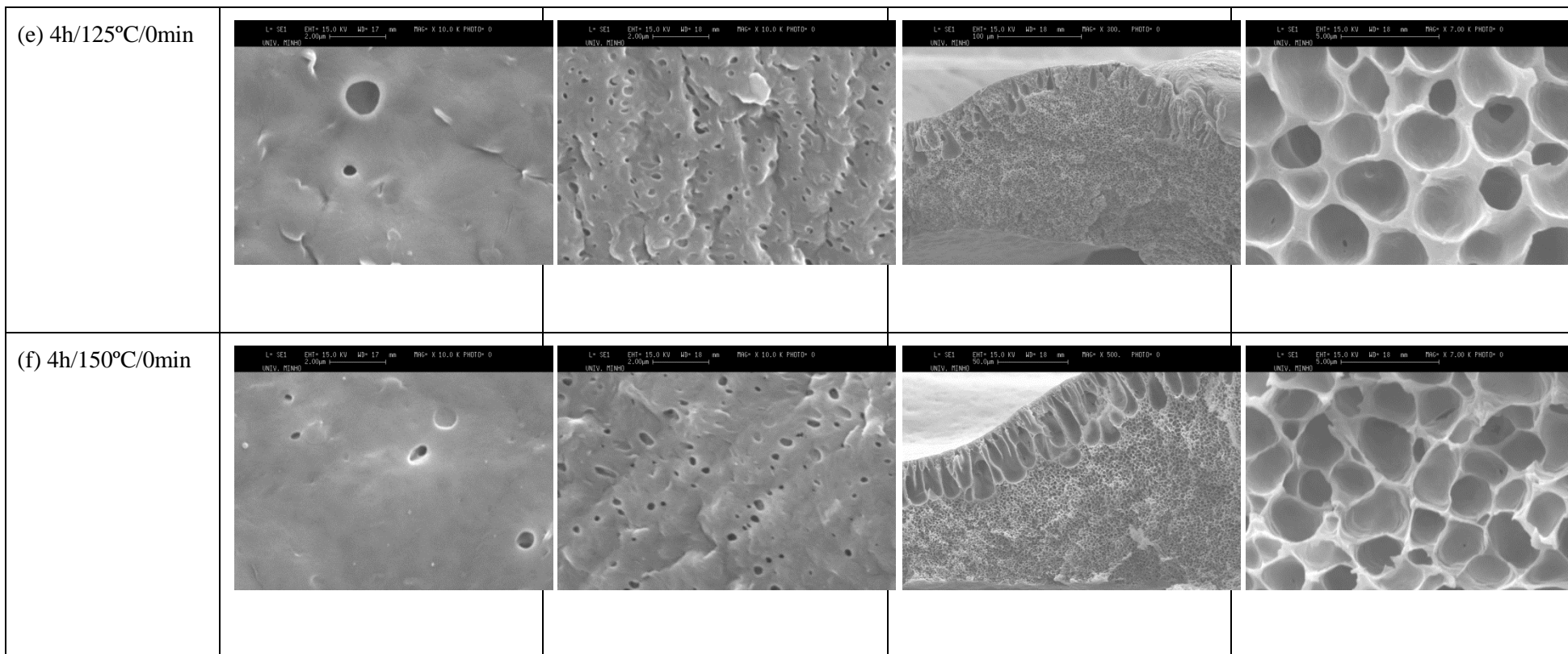
Estes “macroporos” são um resultado típico do uso da técnica de NIPS. Como indicado anteriormente, nesta técnica uma solução homogénea de polímero+solvente é espalhada num substrato (placa de vidro) e seguidamente colocada num banho de coagulação. A morfologia das membranas depende fortemente da cinética de difusão e taxa de transferência entre solvente e não-solvente. Esta difusão entre solvente e não solvente leva a que a solução fique num estado termicamente instável, o que resulta na separação de fases observada seja por separação líquido-líquido (l-l) e/ou sólido-líquido (s-l), dependendo do tipo de polímero e das condições de precipitação usadas [54]. Quando o não-solvente possui uma grande afinidade com o solvente, como acontece com a água e a DMF, ocorre então uma separação l-l instantânea quando a solução é colocada no banho de coagulação. O não-solvente difunde-se pela solução polimérica, primeiro pela superfície que fica a secar ao ar de forma muito rápida, e depois pela parte mais interior do filme de forma mais lenta, o que resulta na secção em corte assimétrica e na existência dos macroporos referidos anteriormente.

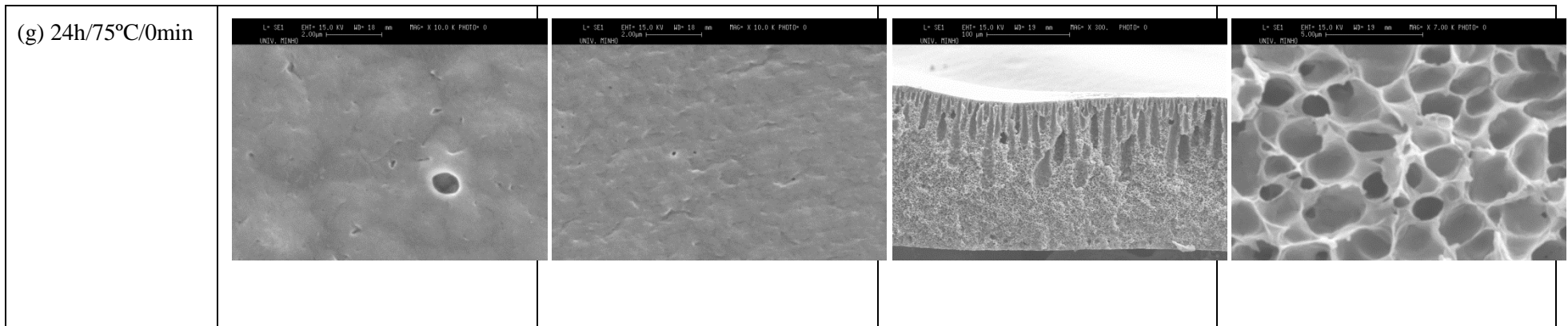
Optou-se neste estudo por analisar de que forma os efeitos da temperatura e tempo de dissolução afetam a morfologia das membranas, pois estes são aqueles que se mostram resultados mais representativos do comportamento das mesmas.

Tabela 2 – Imagens representativas das imagens obtidas por SEM para as diferentes condições de preparação das membranas.

	Superfície Superior	Superfície Inferior	Corte	
(a) 4h/25°C/0min				
(b) 4h/50°C/0min				







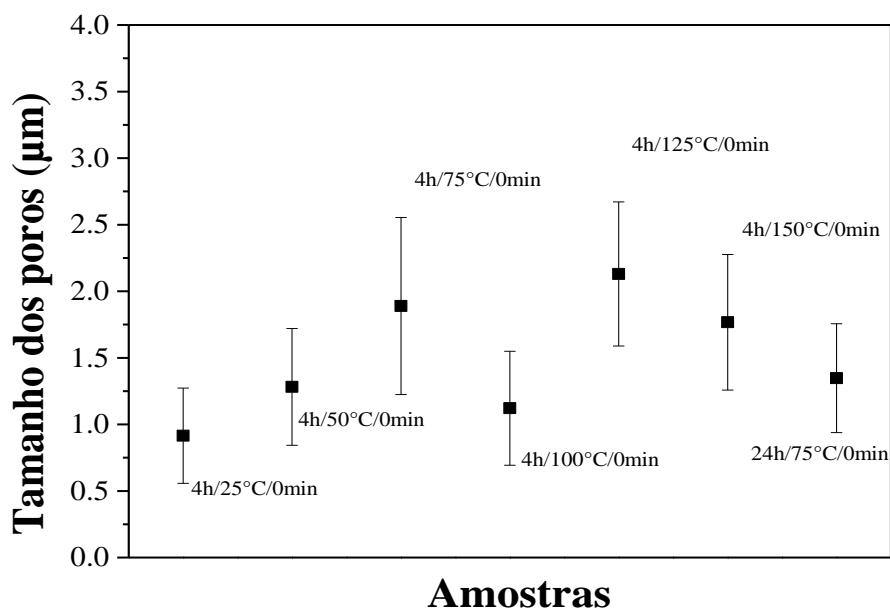


Figura 12 – Tamanho de poro das membranas em função da temperatura e tempo de dissolução.

A figura 12 mostra o tamanho medio dos poros medido nas amostras da Tabela 2 e observa-se que a temperatura de dissolução do polímero tem um papel importante no tamanho médio de poro da membrana.

Analisando as amostras do ponto de vista da sua superfície superior, obtém-se uma membrana rugosa (Tabela 2a) enquanto todas as restantes (Tabela 2b a 2g) apresentam uma superfície superior lisa e pouco porosa. A sua superfície inferior apresenta-se lisa em todas as amostras, com exceção das amostras da 4h/125°C/0min e 4h/150°C/0min (Tabela 2e e 2f, respetivamente) que apresentam maior rugosidade. O número de poros da superfície inferior é maior que na superfície superior, salvo nas amostras 2c e 2d onde não é possível distinguir poros. Nestas duas amostras e apesar de os poros não serem visíveis nas figuras referidas (Tabela 2c e 2d), não é possível afirmar que estes não existem, uma explicação para este resultado pode ser a reduzida ampliação utilizada para a obtenção destas imagens (10000×).

Denota-se uma tendência para o aumento do tamanho de poro em função da temperatura de dissolução, com a exceção da amostra 4/100°C/0min (Figura 12). Face ao comportamento anormal desta membrana, a mesma terá de ser abordada em maior profundidade e pormenor num estudo posterior. Podemos relacionar o aumento do

tamanho de poro devido ao efeito da temperatura. O aumento da temperatura aumenta a cinética de todo o sistema, o que aparentemente leva a um maior tamanho poro.

A membrana que apresenta poros menores é a membrana 4h/25°C/0min, apresentando um tamanho médio de poro de $0.92 \pm 0.36 \mu\text{m}$. É de notar que dentro destes poros existem poros mais pequenos (imagens em corte na Tabela 2b, c, d e f) situados entre ~ 0.31 e $0.45 \mu\text{m}$, que são importantes na eficácia e capacidade de filtração de uma membrana, pois permitem a interconexão entre os poros internos, permitindo então a existência de um fluxo membranar, o que é fundamental no processo de filtração.

A superfície superior das diferentes imagens obtidas por SEM não apresenta uma quantidade de poros relevante para que se possa estabelecer um valor médio do tamanho de poro, no entanto pelo que é possível discernir nas figuras, os poros existentes situam-se entre ~ 0.3 e $0.7 \mu\text{m}$.

Não se conseguem descortinar poros definidos na superfície inferior das imagens apresentadas com a exceção das amostras 4h/125°C/0min e 4h/150°C/0min. Nestas amostras o tamanho de poro das superfícies situa-se entre $\sim 0.3 \mu\text{m}$ na amostra 4h/150°C/0min e $\sim 0.5 \mu\text{m}$ na amostra 4h/125°C/0min.

O tempo de dissolução tem uma influência reduzida no tamanho de poro ($1.89 \pm 0.66 \mu\text{m}$ com 4 h de dissolução a $75 \text{ }^\circ\text{C}$ vs. $1.35 \pm 0.41 \mu\text{m}$ com 24 h de dissolução a $75 \text{ }^\circ\text{C}$) estando a variação observada dentro do erro experimental.

É importante referir que existe um desvio padrão alto nestas medições, face à heterogeneidade dos poros nas membranas. Esta heterogeneidade é patente em todas as imagens em corte presentes na tabela 2, onde são observáveis duas zonas bem distintas: uma essencialmente constituída por “macroporos” e outra mais homogénea no seu tamanho de poro, com poros mais pequenos e homogéneos.

4.2. Picnometria

Apenas pelas imagens presentes na tabela 2, não é possível determinar com exatidão se ocorre um aumento ou diminuição da porosidade em função da temperatura de dissolução. Procedeu-se portanto à análise da porosidade de cada uma das membranas através da técnica da picnometria de sólidos. O gráfico apresentado na figura 13 representa os valores obtidos.

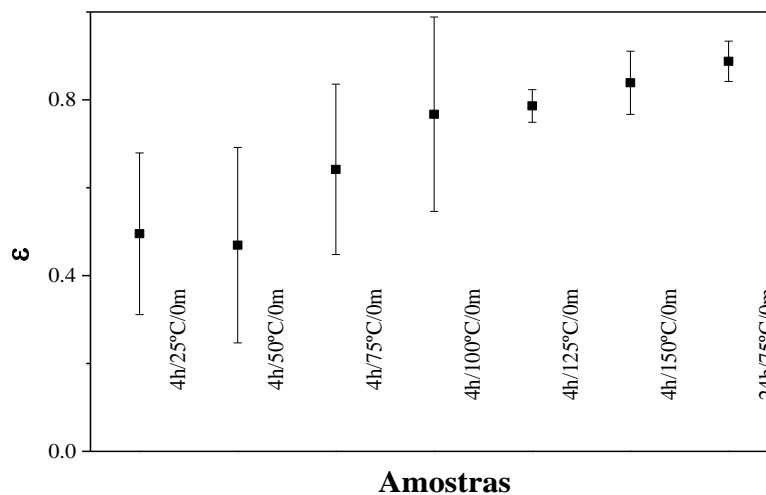


Figura 13 – Porosidade em função da temperatura e tempo de dissolução.

Pela análise da figura 13 pode perceber-se que de uma forma geral o valor da porosidade das membranas aumenta com o aumento da temperatura de dissolução, tendo-se registado entre 0.47 ± 0.22 e 0.85 ± 0.07 para as membranas 4h/50°C/0min e 4h/150°C/0min respetivamente.

O tempo de dissolução, mais uma vez, pouco influencia a porosidade das membranas em estudo.

O valor da porosidade da membrana obtida a 75 °C com 4 e 24 h de dissolução é diferente, sendo de 0.64 ± 0.19 na membrana 4h/75°C/0min e de 0.88 ± 0.05 na membrana 24h/75°C/0min.

4.3. Medidas de hidrofobicidade

A hidrofobicidade é também uma característica importante para membranas de filtração. Nestas aplicações não é conveniente ter membranas de cariz muito hidrofóbico ou muito hidrofílico. A figura 14 mostra a variação do ângulo de contacto nas duas superfícies das membranas estudadas.

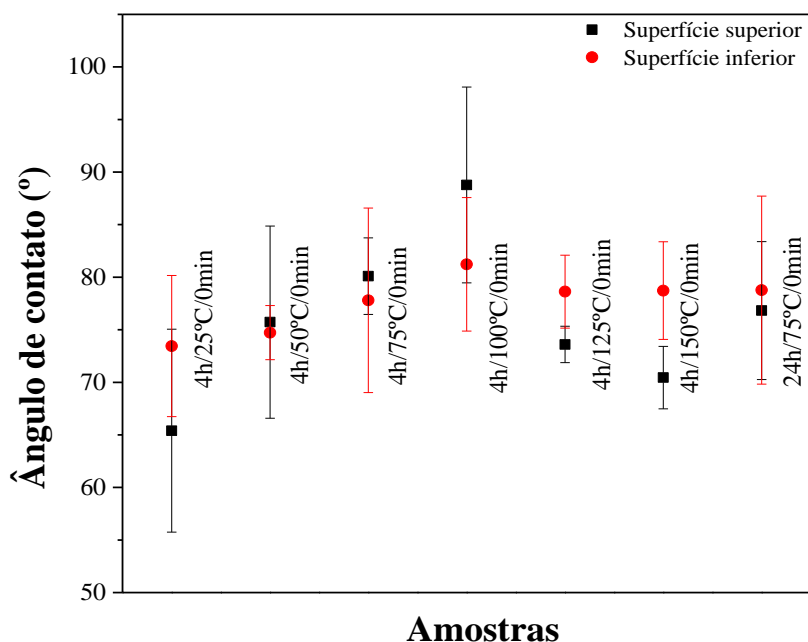


Figura 14 – Variação do ângulo de contacto em função da temperatura e do tempo de dissolução.

Os valores de ângulo de contato estão compreendidos entre ~60 e 90 ° para a superfície superior e entre 70 e 85 ° para a superfície inferior das membranas.

Os valores máximos de ângulo de contato para a superfície superior são obtidos quando a temperatura de dissolução é de 100 °C e o mesmo sucede para a superfície inferior. Já os valores mínimos são obtidos para a membrana 4h/25°C/0min.

As membranas produzidas por NIPS apresentam valores entre 60 e 84° [36], sendo que a diminuição do ângulo de contacto está relacionado com a maior capacidade de a gota de água manter o contacto com a superfície sólida da membrana, induzida por uma microestrutura de porosidade mais baixa, dentro das microestruturas obtidas neste trabalho.

Como se verifica na figura 14, a superfície inferior apresenta todos os valores de ângulo de contato dentro do intervalo de erro experimental associado à medição, o que mostra que a temperatura de dissolução não afeta de forma significativa a hidrofobicidade.

Já na superfície superior a tendência é o valor do ângulo de contato ir aumentando quanto maior a temperatura de dissolução, o que ocorre até aos 100 °C. No entanto para temperaturas de dissolução entre 125 e 150 °C o ângulo de contato diminui,

apresentando valores bastante inferiores aos obtidos até aos 100 °C, não se obtendo uma relação directa do ângulo de contato com a temperatura de dissolução.

Estes dados estão relacionados com as variações na morfologia das diferentes membranas.

4.4. Avaliação da fase cristalina

Apesar de a filtração presente neste trabalho ser puramente física (por sucção através de uma bomba peristáltica), a filtração pode também ser química (onde é necessário ter em consideração os efeitos de carga à superfície das membranas), e torna-se obter informação sobre as diferentes fases cristalinas das amostras produzidas.

As curvas da transmitância em função do número de onda foram obtidas para avaliar o efeito da temperatura de dissolução e do tempo de secagem antes do banho nas fases do polímero. Na figura 15 é possível identificar os números de onda com os picos característicos das fases α e β a 763 e 839 cm^{-1} , respetivamente, em todos os espectros apresentados.

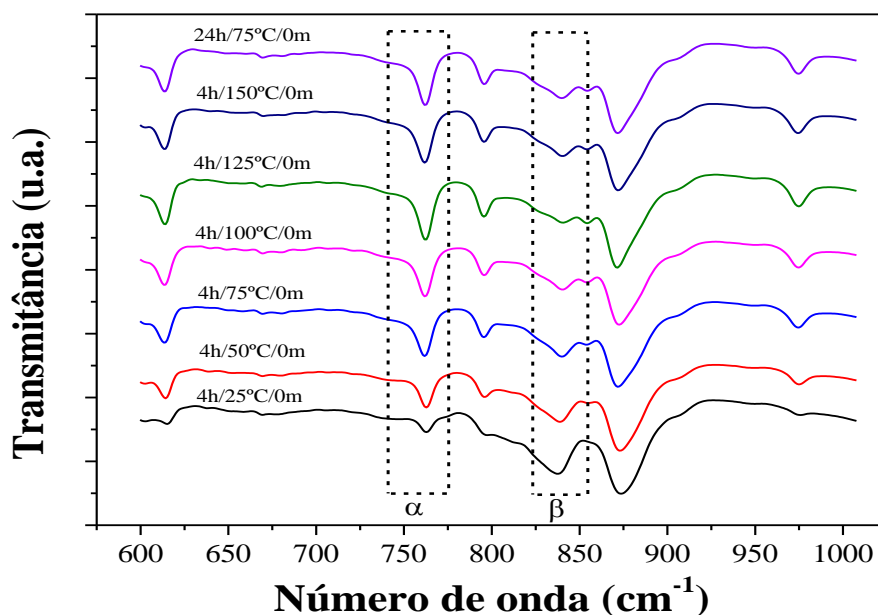


Figura 15 - Transmitância das membranas produzidas em função das diferentes temperaturas e tempos de dissolução.

A análise destes espectros permite determinar a quantidade de fases α e β presentes nas membranas através da equação 2. Foram analisados os espectros com 0 min de

secagem, bem como os de 2.5, 5 e 10 min, de forma a avaliar a quantidade de fase β nas diferentes condições de secagem. A figura 16 e 17 apresentam a quantidade de fase β em função da variação da temperatura de dissolução do polímero e do tempo de secagem antes do banho, respetivamente.

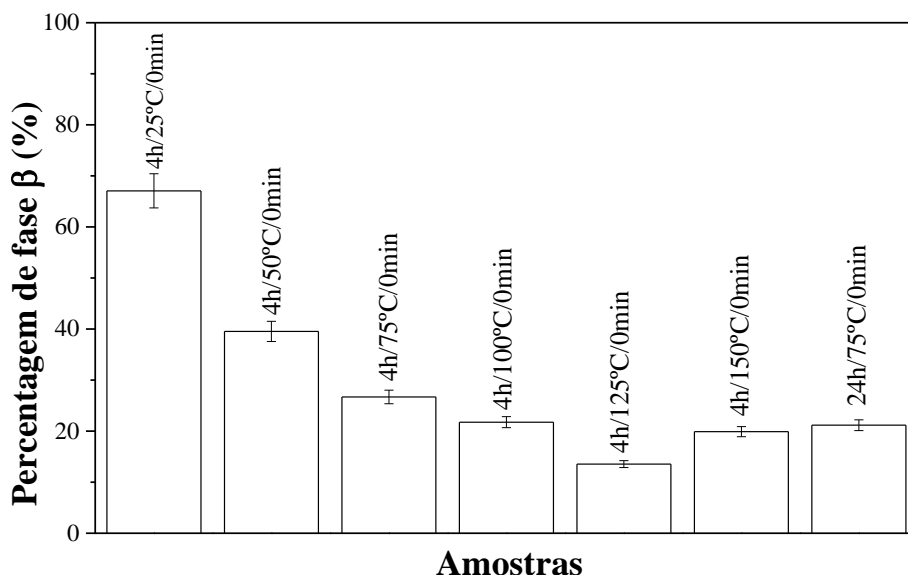


Figura 16 – Percentagens de fase β em função das diferentes temperaturas de dissolução.

Através da análise da figura 16 conclui-se que efetivamente a temperatura de dissolução do polímero afeta a quantidade de fase β das amostras, sendo a percentagem muito superior quando a dissolução é feita a 25 °C (~67 %) e diminuindo progressivamente com o aumento da temperatura até ~20 %. Isto sucede porque a fase β torna-se progressivamente menos estável a temperaturas mais elevadas, perdendo para as fases cristalina α do polímero [47].

É de notar que o efeito do tempo de dissolução (4 vs 24 h) se traduz numa diminuição da percentagem de fase β quase irrelevante.

Pode encontrar-se na literatura que na preparação de membranas de um copolímero de PVDF por esta técnica (NIPS), com a temperatura do banho de coagulação definida a 25 °C obteve-se uma membrana com uma alta percentagem de fase β [36]. Tal não aconteceu neste trabalho, o que pode ser explicado pela temperatura do banho de coagulação ser definido a 75 °C, onde se obteve menor percentagem da mesma fase cristalina.

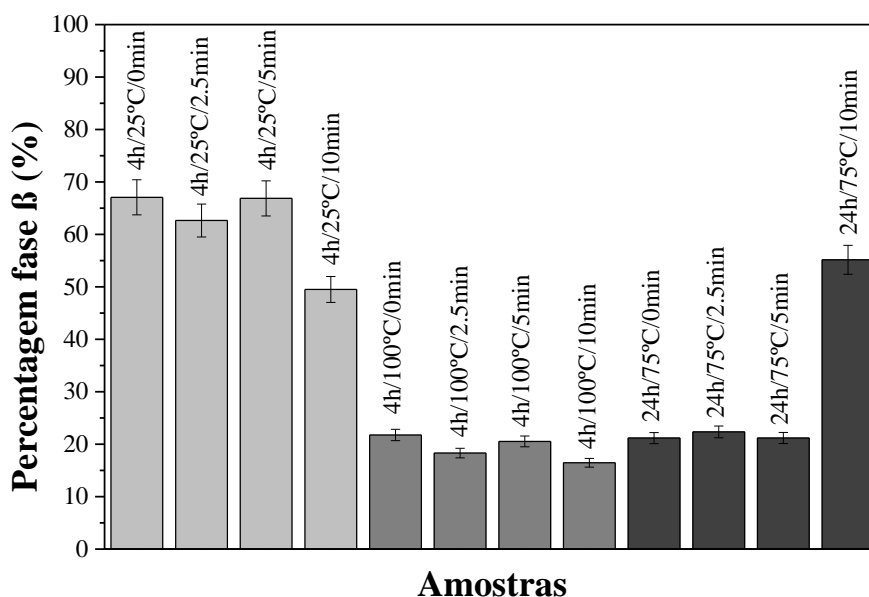


Figura 17 – Percentagens de fase β em função dos diferentes tempos de secagem.

Pela análise da figura 17 é possível inferir que o tempo de secagem de cada uma das amostras não tem uma importância relevante na variação da percentagem de cada uma das fases, pois as variações observadas para o mesmo tempo de secagem encontram-se dentro do erro experimental.

No entanto, nas amostras produzidas com 24 h de dissolução a uma temperatura de 75 °C verifica-se um aumento bem definido da percentagem de fase β quando a membrana fica a secar ao ar durante 10 min. Isto explica-se por dois fatores preponderantes: primeiro, porque o PVDF quando dissolvido com a temperatura de dissolução indicada (inferior a 100 °C) com um banho de coagulação de água com temperatura controlada e fixa a 75 °C, cristaliza usualmente em fase β ; segundo, porque com o aumento do tempo da secagem ao ar aumenta a percentagem de cristalização nesta mesma fase, pois atinge-se um limite em que o processo de separação de fases sólido-líquido se torna irreversível e sobrepõe-se a separação de fase líquida-líquida no interior de banho de coagulação e portanto o polímero permanece cristalizado na fase β .

4.5. Temperatura de fusão e grau de cristalinidade

Nesta secção analisam-se os dados obtidos por DSC. Foram realizados ensaios por forma a verificar a influência da temperatura, tempo de dissolução e tempo de secagem de algumas amostras previamente seleccionadas e que incorporam as variações mais significativas dos parâmetros de processamento.

Este estudo por esta técnica foi realizado pois é útil para perceber se o processamento da membrana irá afetar no grau de cristalinidade do polímero.

Através das curvas de fluxo de calor em função da temperatura (figura 18), retira-se o valor da entalpia de fusão, ΔH_f , assim como sucede com o grau de cristalinidade das amostras, que é obtido tendo em atenção a quantidade de fases α e β presentes na amostra e calculado a partir da equação 2. Pela figura, determina-se diretamente a temperatura de fusão através do máximo que cada curva de fluxo atinge.

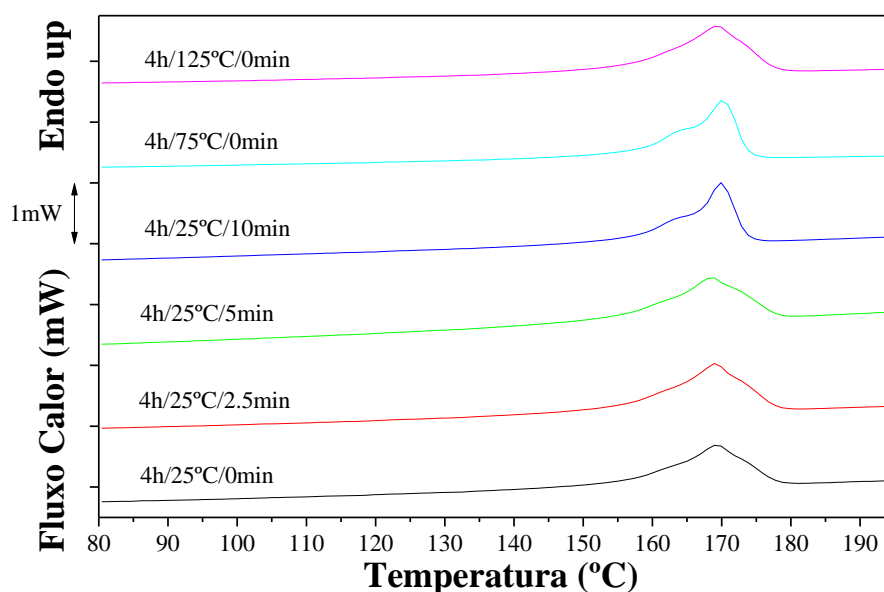


Figura 18 – Curvas de fluxo de calor das diferentes membranas de PVDF.

Analisando a figura 18, pode inferir-se que a temperatura de fusão do PVDF ocorre no intervalo situado entre os 160 e 180 °C, o que vai de encontro dos valores da literatura [26, 28, 29].

Já o valor da entalpia de fusão, ΔH_f , é obtido pela área de cada uma das curvas de fluxo no ponto de fusão. Os valores determinados apresentam-se na tabela 3:

Tabela 3 – Valores da entalpia de fusão e grau de cristalinidade para diferentes amostras preparadas com 4 h de dissolução.

	25°C/0min	25°C/2.5min	25°C/5min	25°C/10min	75°C/0min	125°C/0min
ΔH_f (J.g ⁻¹)	57.2±2.9	50±2.5	58.7±2.9	54.5±2.7	50.1±2.5	52.2±2.6
χ_c (%)	57.5±2.9	50.6±2.5	59.2±3	55.7±2.8	52.2±2.6	55.1±2.8

Pela análise da tabela 3 verificou-se que o grau de cristalinidade é similar em todas as membranas, embora se registem pequenas variações no intervalo entre ~50 e 60%. Este valor é concordante a cristalinidade do polímero (PVDF) indicado na literatura [24]. A membrana 4h/25 °C/5min foi aquela que apresentou a maior entalpia de fusão, com o valor de ~59 J.g⁻¹. Embora dentro do erro experimental, é importante referir que estas variações podem ocorrer devido à existência de diferentes fases cristalinas, com diferentes razões entre elas, como comprovado pelos dados obtidos no FTIR-ATR.

4.6. Propriedades mecânicas

Para avaliar o comportamento mecânico das membranas estudadas neste trabalho foram realizados ensaios mecânicos de estiramento.

Pela realização destes ensaios foi possível determinar o Módulo de Young, bem como o ponto de cedência e de rotura das membranas poliméricas.

A figura 19 é representativa do comportamento das membranas estudadas.

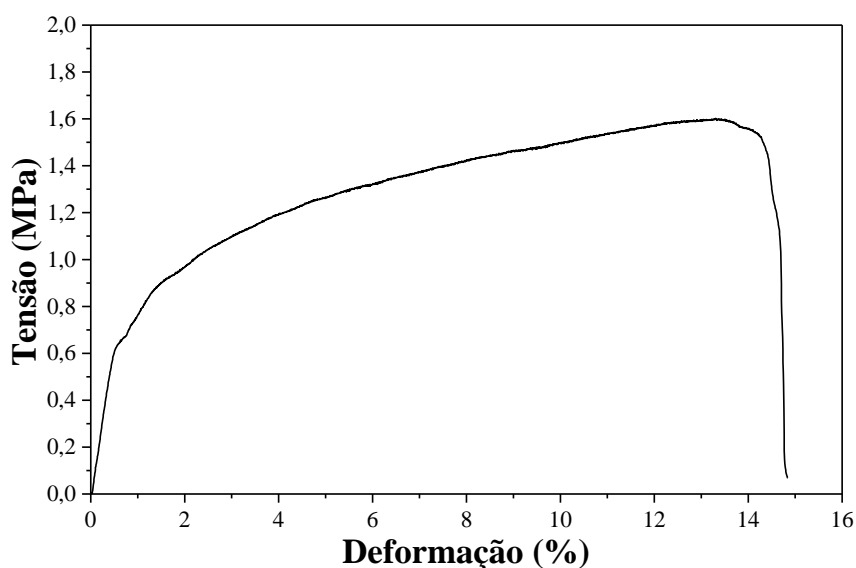


Figura 19 – Curva representativa de uma análise de tensão-deformação.

O Módulo de Young foi determinado pelo declive da reta de ajuste obtida para deformações inferiores a 1% (Equação 5). Esta gama de valores de deformação foi escolhida pois nela a relação entre os valores de tensão e deformação é linear, o que permite obter uma reta de ajuste de modo a poder retirar o declive. Os resultados obtidos são apresentados na figura 19.

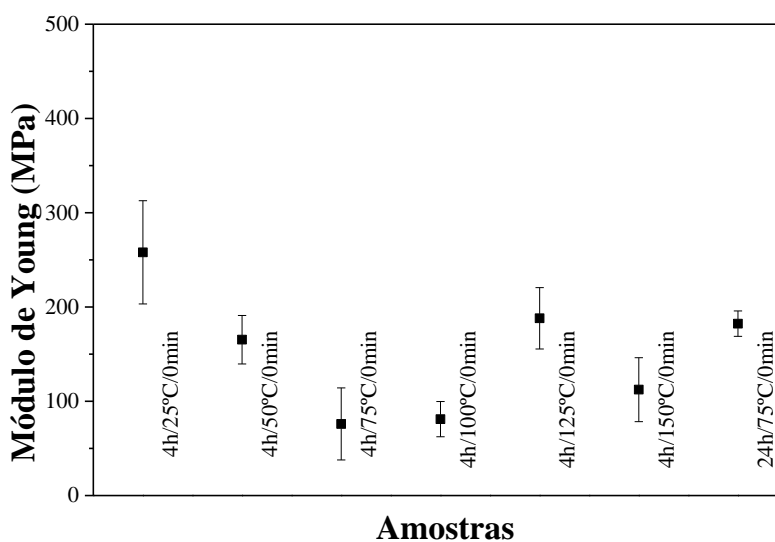


Figura 20 – Módulo de Young em função das diferentes temperaturas e tempos de dissolução.

A importância do estudo do módulo de rigidez das membranas prende-se com a necessidade das mesmas terem de ser capazes de suportar solicitações mecânicas durante a filtração.

Não é possível concluir ou relacionar o módulo de Young com a temperatura de dissolução, no entanto uma possível explicação para o valor mais elevado do módulo de rigidez da amostra 4h/25°C/0min poderá estar ligada com o menor tamanho de poro (que confere maior área superficial à membrana face à existência de mais polímero) e porosidade desta membrana, o que lhe confere uma rigidez superior.

É de notar que quando comparadas as amostras dissolvidas a 25, 75 e 125 °C as diferenças no módulo de Young estão concordantes com as pequenas variações registadas na cristalinidade, sendo maior para as membranas com cristalinidade mais elevada. Estes valores variam entre ~76 e 258 MPa (módulo de Young) para as membranas 4h/75°C/0min e 4h/25°C/0min, respetivamente.

Procedeu-se também à análise do ponto de cedência e de rutura das amostras estudadas, com os resultados obtidos apresentados nas figuras 20 e 21 respetivamente.

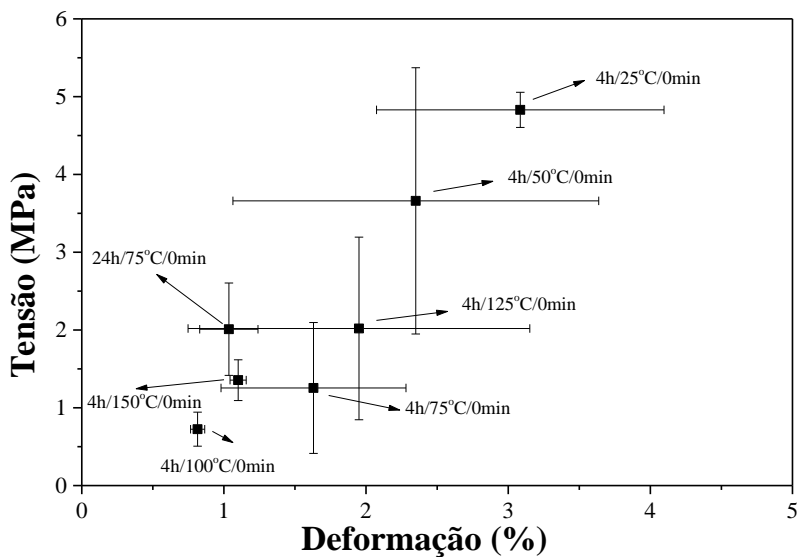


Figura 21 – Ponto de cedência para membranas preparadas a diferentes temperaturas de dissolução.

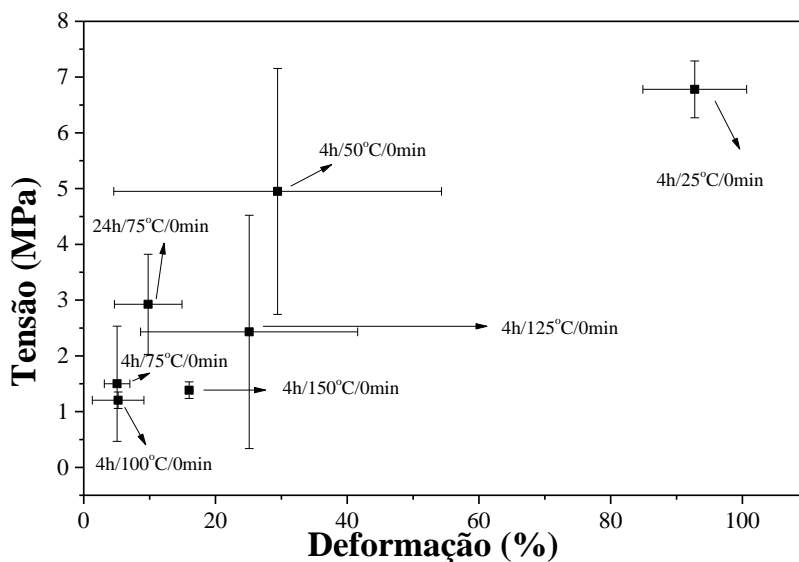


Figura 22 – Ponto de rutura para as membranas preparadas a diferentes temperaturas de dissolução.

Após a análise dos dados do ponto de cedência (figura 20) e de rutura (figura 21), pode verificar-se que na generalidade quanto menor a temperatura de dissolução do polímero, maiores são os valores de tensão de cedência e rutura. Registou-se o valor máximo de tensão de cedência ~5 MPa a uma deformação de ~3%, e um máximo de tensão de rutura de ~7 MPa para uma deformação de ~93% para a membrana 4h/25°C/0min.

É também possível afirmar que para tempos de dissolução diferentes (4 vs 24 h) a diferença obtida não é relevante, encontrando-se os valores muito próximos (sendo até coincidentes no seu desvio padrão).

As diferenças registadas ao nível das fases cristalinas não afetam de forma relevante as propriedades mecânicas das membranas em análise, o que leva a indicar que o comportamento mecânico geral das amostras é determinado pela microestrutura porosa. Constata-se que os valores de desvio padrão destas amostras são tipicamente elevados, o que torna complicado fazer uma análise conclusiva da influência dos parâmetros de processamento. Uma possível explicação para este facto prende-se com a heterogeneidade das amostras e das diferentes porosidades das mesmas. No entanto, e como referido anteriormente, é possível verificar uma tendência das maiores tensões de cedência e rutura ocorrerem em membranas processadas com menores temperaturas de dissolução do polímero no solvente.

Em qualquer caso é possível assegurar que as membranas serão capazes de suportar a pressão efetuada pela filtração por sucção por uso da bomba peristáltica.

4.7. Prova de conceito

A aplicação pretendida para as membranas processadas neste trabalho é a sua aplicação na filtração de materiais biológicos.

Depois de efetuada a caracterização das membranas percebeu-se de que forma são afetadas as suas propriedades morfológicas, estruturais, térmicas e mecânicas em função dos diferentes parâmetros estudados. Assim sendo, e para efetuar uma prova de conceito da aplicação pretendida, procedeu-se à filtração de partículas comerciais de BaTiO₃ com tamanhos bem definidos de 100 e 500 nm, seguida de uma análise do filtrado por espectroscopia de absorção UV-Vis, para avaliar a eficiência de filtração e/ou capacidade de rejeição das mesmas.

Para proceder a esta análise traçaram-se espectros de absorção de 2 soluções padrão de 100 ppm de BaTiO₃ de 100 e 500 nm, obtendo-se os valores de absorvância de 2.80 e 0.34, respetivamente. Um exemplo representativo dos espectros que foram traçados e utilizados no cálculo das eficiências de filtração está apresentado na figura 22:

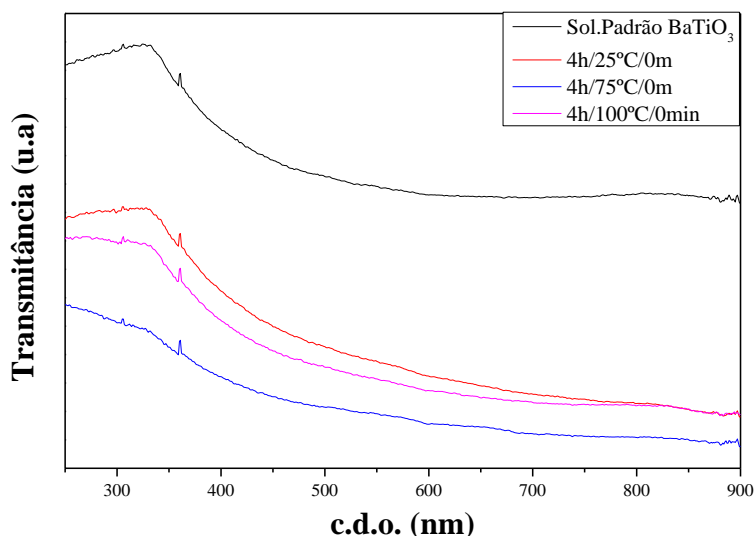


Figura 23 – Espectro UV-Vis da solução padrão e dos filtrados de três membranas distintas.

Efetuiu-se então a filtração das soluções referidas através de três membranas diferentes, procedendo depois à análise espectroscópica do filtrado.

Foram seleccionadas as membranas 4h/25°C/0min, 4h/75°C/0min e 4h/100°C/0min de modo a verificar o efeito da temperatura de dissolução na eficiência de filtração, visto ser este o parâmetro que mais influenciou as propriedades finais das membranas.

Os valores obtidos são mostrados na tabela 4:

Tabela 4 – Absorvância dos filtrados para as diferentes membranas avaliadas e respetiva eficiência de filtração.

	Absorvância		Eficiência Filtração	
	100 nm	500 nm	100nm	500nm
4h/25°C/0min	2.16	0.18	22.88%	46.19%
4h/75°C/0min	2.31	0.19	17.77%	44.32%
4h/100°C/0min	2.70	0.16	3.58%	51.07%

A razão entre os máximos de absorvância do filtrado e da solução padrão, na zona linear entre absorvância e concentração, permite determinar a eficiência de filtração das referidas membranas, apresentada na tabela 4.

A figura 22 apresenta a eficiência de filtração (rejeição) para as membranas estudadas:

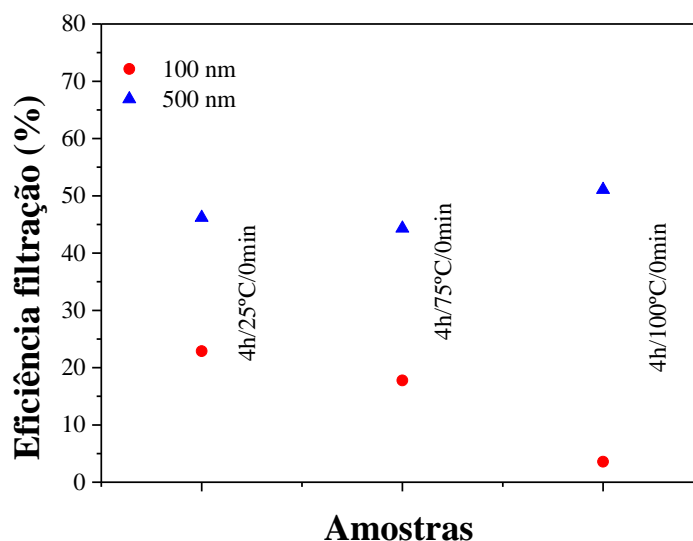
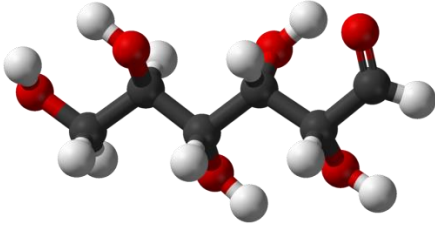
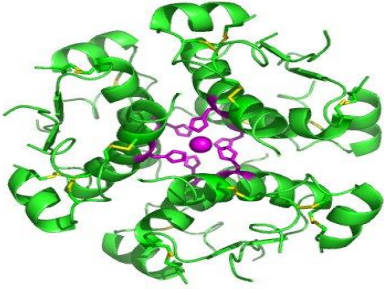

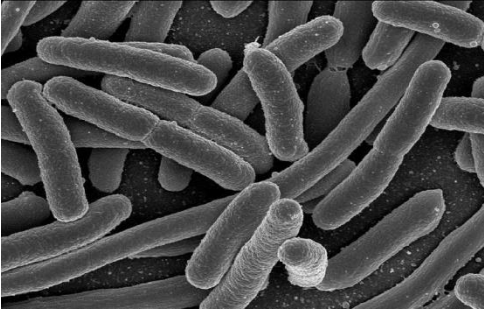
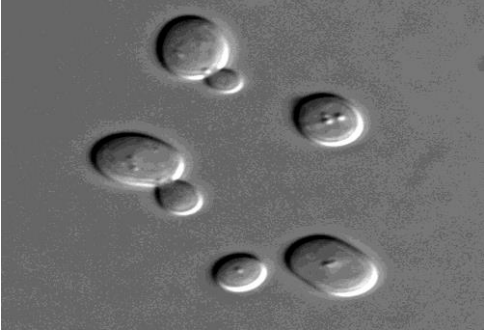


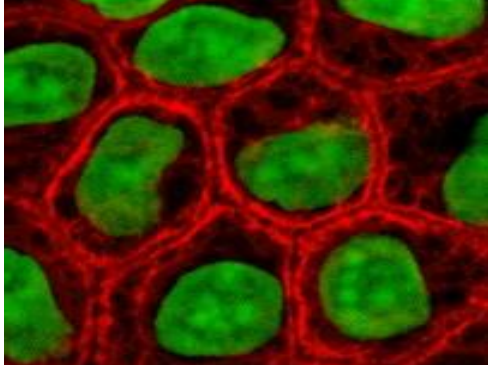
Figura 24 – Eficiência de filtração para as diferentes membranas testadas.

É possível observar que a eficiência de filtração é superior para as partículas de 500 nm, devido ao tamanho de poro das membranas, que apesar de reduzido, não é o suficiente para filtrar partículas na gama dos 100 nm. As partículas de 500 nm encontram-se na gama de tamanho dos poros das membranas, justificando assim os valores superiores da tabela 5.

Na tabela 6 encontram-se alguns exemplos de materiais biológicos que podem ser filtrados por estas membranas, bem como os respectivos tamanhos. Uma vez que membranas com propriedades mecânicas entre ~76 e 258 MPa, porosidade entre ~0.5 e 0.9 e tamanho de poro entre ~0.5 e 1.2 μm mostraram ser eficazes na aplicação em filtração de partículas de BaTiO_3 de 500 nm, pode daí inferir-se, e atendendo apenas ao tamanho de poro das membranas, que as mesmas serão efetivas na aplicação à filtração de materiais biológicos nestas gamas, tais como bactérias e leveduras e células (Tabela 6).

Tabela 5 – Exemplos de alguns elementos biológicos e respectivos tamanhos [55].

Material Biológico	Tamanho (μm)	
Glicose	8×10^{-4}	
Insulina	4×10^{-3}	
Albumina do soro humano	7×10^{-3}	
Bactérias	0.2 a 2	
Leveduras	2 a 30	

Células em cultura	2-10	
--------------------	------	--

Face a estes resultados, e ao facto de estas membranas já conseguirem filtrar materiais biológicos na gama das bactérias, leveduras e células, pode dizer-se que o estudo realizado nesta tese pode ser considerado um trabalho de base para futuros estudos na área das membranas para filtração de materiais biológicos.

5. CONCLUSÕES E TRABALHO FUTURO

5.1. Conclusões

Neste trabalho foram produzidas membranas poliméricas de PVDF através do método de separação de fase induzida por um não solvente (NIPS) para a aplicação em sistemas de filtração.

Parâmetros como o tempo de dissolução, temperatura de dissolução e tempo de secagem (nomenclatura: $a/b/c$, onde mais uma vez onde a representa o tempo de dissolução em h, b a temperatura de dissolução em °C e c o tempo de secagem entre o espalhamento no vidro e a imersão no banho de coagulação em min.) antes da imersão no banho de coagulação foram variados de modo a ser possível estudar o seu efeito na morfologia, fase polimérica, propriedades térmicas e mecânicas das membranas.

Foram obtidas membranas com morfologias distintas, com “macroporos” e com poros mais pequenos que permitem a ocorrência de um fluxo ao longo da membrana.

O tamanho de poro variou entre $0.92 \pm 0.36 \mu\text{m}$ e $2.13 \pm 0.54 \mu\text{m}$ para as membranas 4h/25°C/0min e 4h/125°C/0min respetivamente, verificando-se tendencialmente um aumento gradual dos tamanhos com o aumento da temperatura de dissolução.

Foi observado também que o valor da porosidade aumenta gradualmente com a temperatura de dissolução entre 0.47 ± 0.22 e 0.85 ± 0.07 para as membranas 4h/50°C/0min e 4h/150°C/0min, respetivamente.

Em relação à hidrofobicidade, o estudo do ângulo de contacto mostra valores entre os 59 e os 80° para a superfície superior (de secagem ao ar) e valores entre 73 e 81° para a superfície inferior (do vidro), o que permite concluir que a hidrofobicidade é tal que estas membranas podem efetivamente ser utilizadas na aplicação pretendida.

No tocante à fase cristalina, a percentagem de fase β diminui com a temperatura de dissolução do polímero.

Verificou-se também um grau de cristalinidade situado entre os 52 e 59 % para as diferentes membranas.

É possível afirmar que existe uma tendência para os valores da relação entre a tensão e a deformação serem bastante mais elevados quando a temperatura de dissolução do polímero é menor.

Pelos estudos realizados, foi possível estabelecer que o parâmetro que influenciou de forma mais relevante o processamento das membranas foi a temperatura de dissolução.

Por último testou-se a aplicabilidade das membranas através da filtração de partículas com tamanhos bem definidos. É possível concluir que efetivamente as membranas produzidas podem ser utilizadas para filtrar materiais biológicos, desde que estes se apresentem na gama de tamanhos superior a 500 nm.

5.2. Trabalho futuro

Um estudo mais aprofundado da variação de parâmetros como a temperatura do banho de coagulação e o não solvente utilizado poderá fornecer novos dados para verificar como varia a morfologia das membranas.

Como trabalho futuro e com o objetivo de tornar os poros mais pequenos para poder filtrar materiais biológicos de menores dimensões existem duas técnicas que seria interessante estudar para verificar como as mesmas influenciarão as membranas.

A primeira passa pela produção de membranas pelo método de extração química, utilizando nanopartículas de geometria e tamanho de poro definidos de forma a obter membranas com porosidade homogénea e tamanho de poros definido.

A segunda, passa pela produção de membranas pelo método de *freeze drying*. Esta técnica permite, a partir de uma adequada razão polímero/solvente obter porosidades e tamanho de poros menores aos obtidos no presente trabalho.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Liu F., H.N.A., Liu Y., Abed M. R. M., and Li K., *Progress in the production and modification of PVDF membranes*. Journal of Membrane Science, 2011. **375**(1–2): p. 1-27.
- [2] Buonomenna M. G., L.L.C., Favia P., d'Agostino R., Gordano A., and Drioli E., *New PVDF membranes: The effect of plasma surface modification on retention in nanofiltration of aqueous solution containing organic compounds*. Water Research, 2007. **41**(19): p. 4309-4316.
- [3] Sun A. C., K.W., Zhang Y., and Feng X., *A study of thermodynamics and kinetics pertinent to formation of PVDF membranes by phase inversion*. Desalination, 2013. **309**(0): p. 156-164.
- [4] Kuo C., L.H., Tsai H., Wang D., and Lai J., *Fabrication of a high hydrophobic PVDF membrane via nonsolvent induced phase separation*. Desalination, 2008. **233**(1–3): p. 40-47.
- [5] Sukitpaneemit P., C.T., *Molecular design of the morphology and pore size of PVDF hollow fiber membranes for ethanol–water separation employing the modified pore-flow concept*. Journal of Membrane Science, 2011. **374**(1–2): p. 67-82.
- [6] Vijayakumar G., K.S.N., and Subramania A., *A New Class of P(VdF-HFP)-CeO₂-LiClO₄-Based Composite Microporous Membrane Electrolytes for Li-Ion Batteries*. International Journal of Electrochemistry, 2011. **2011**.
- [7] Sousa R. E., N.-P.J., Costa C. M., Silva M. M., Lanceros-Méndez S., Hassoun J., Scrosati B. and Appetecchi G. B., *Influence of the porosity degree of poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) separators in the performance of Li-ion batteries*. Journal of Power Sources, 2014. **263**(0): p. 29-36.
- [8] Cao J.-h., Z.B.-k., Zuo D.-y., Xu Y.-y., and Li J.-d., *Microporous PVDF-HFP-based polymer membranes formed from supercritical CO₂ induced phase separation*. Chinese Journal of Polymer Science, 2008. **26**(01): p. 13-21.
- [9] <http://www.solvay.com/en/markets-and-products/featured-products/solef-pvdf.html>
- [10] Akbari A., H.M., Bojaran M., Lehi A. Y., and Jabbari V., *The Role of Solution and Coagulation Temperatures in Crystalline Structure, Morphology, Roughness, Pore Diameter Distribution, and Separation Properties of Nanoporous Membranes*

Fabricated Via Phase Inversion. Separation Science and Technology, 2012. **47**(13): p. 1866-1873.

[11] Feng C., W.R., Wu Y., and Li G., *Preliminary analysis of a linear pore pattern formed on poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoro propylene) porous membrane surfaces*. Journal of Membrane Science, 2010. **352**(1–2): p. 255-261.

[12] Membranes on Polyolefins Plants Vent Recovery, Improvement Economics Program" ISBN 978-0615678917, Q3 2012

[13] Mulder, Marcel (1996). Basic principles of membrane technology (2 ed.). Kluwer Academic: Springer. ISBN 0-7923-4248-8

[14] Elimelech, M. and W.A. Phillip, The Future of Seawater Desalination: Energy, Technology, and the Environment. Science, 2011. 333(6043): p. 712-717.

[15] Lemma, S.M., et al., Removal of bacteria and yeast in water and beer by nylon nanofibrous membranes. Journal of Food Engineering, 2015. 157: p. 1-6.

[16] Zhang, Y., et al., Current status and development of membranes for CO₂/CH₄ separation: A review. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2013. 12(0): p. 84-107.

[17] Vanangamudi, A., S. Hamzah, and G. Singh, Synthesis of hybrid hydrophobic composite air filtration membranes for antibacterial activity and chemical detoxification with high particulate filtration efficiency (PFE). Chemical Engineering Journal, 2015. 260: p. 801-808.

[18] Charcosset, C., Preparation of emulsions and particles by membrane emulsification for the food processing industry. Journal of Food Engineering, 2009. 92(3): p. 241-249.

[19] Pendergast, M.M. and E.M.V. Hoek, A review of water treatment membrane nanotechnologies. Energy & Environmental Science, 2011. 4(6): p. 1946-1971.

[20] Kim, H.-C., et al., Membrane distillation combined with an anaerobic moving bed biofilm reactor for treating municipal wastewater. Water Research, 2015. 71: p. 97-106.

[21] Ambashta, R.D. and M.E.T. Sillanpää, Membrane purification in radioactive waste management: a short review. Journal of Environmental Radioactivity, 2012. 105(0): p. 76-84.

[22] Zaviska, F., et al., Nanofiltration membrane bioreactor for removing pharmaceutical compounds. Journal of Membrane Science, 2013. 429(0): p. 121-129.

- [23] Kang, G.-d. and Y.-m. Cao, Application and modification of poly(vinylidene fluoride) (PVDF) membranes – A review. *Journal of Membrane Science*, 2014. 463(0): p. 145-165.
- [24] Martins, P., A.C. Lopes, and S. Lanceros-Mendez, *Electroactive phases of poly(vinylidene fluoride): Determination, processing and applications*. *Progress in Polymer Science*, 2014. **39**(4): p. 683-706.
- [25] A. J. Lovinger, *Developments in crystalline polymers*, Elsevier applied science, London (1982).
- [26] H. S. Nalwa, *Ferroelectric Polymers: Chemistry, Physics and Applications* Marcel Dekker, Inc, New York (1995).
- [27] V.F. Cardoso, G. Botelho, S. Lanceros-Méndez, Nonsolvent induced phase separation preparation of poly(vinylidene fluoride-co-chlorotrifluoroethylene) membranes with tailored morphology, piezoelectric phase content and mechanical properties, *Materials & Design*, Volume 88, 25 December 2015, Pages 390-397, ISSN 0264-1275
- [28] A. J. Lovinger and T. T. Wang, *Polymer* 20 (1979), p. 725.
- [29] R. Gregorio Jr. and R. C. Capitão, *Journal of Materials Science* 35 (2000), p. 299.
- [30] M. G. Broadhurst, G. T. Davis, J. E. McKinney and R. E. Collins, *Journal of Applied Physics* 49 (1978), p. 4992.
- [31] R. Gregorio Jr., Marcelo Cestari,, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 32 (1994), p. 859.
- [32] J. Scheinbeim Q. M. Zhang In: Y. Bar-Cohen, Editor, *Electroactive Polymer (EAP) Actuators as Artificial Muscles: Reality, Potential, and Challenges*, SPIE press, New York (2004).
- [33] K. Matsushige, K. Nagata, S. Imada and T. Takemura, *Polymer* 21 (1980), p. 1391.
- [34] A. Salimi and A. A. Yousefi, *Polymer Testing* 22 (2003), p. 699.
- [35] V. M. Moreira, V. Sencadas, S. Lanceros-Mendez, A. S. Pouzada, R. Gregorio Jr., *Materials Science Forum* 514 - 516 (2006), p. 872.
- [36] V. Sencadas, R. Gregorio Jr. and S. Lanceros-Mendez, *Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics* 48 (2009), p. 514.
- [37] Ferreira C.G., “*Preparação e caracterização de membranas porosas de poli(fluoreto de vinilideno)-(hexafluoropropileno)*”, Projeto de Investigação na Licenciatura em Física, 2014

- [36] Ferreira, C.G., et al., *Tailoring microstructure and physical properties of poly(vinylidene fluoride-hexafluoropropylene) porous films*. Journal of Materials Science, 2015. **50**(14): p. 5047-5058.
- [37] Smith, W.F., *Princípios de ciência e engenharia dos materiais* 1998, Lisboa: McGraw-Hill.
- [38] J. Godstein, D.E.N., D. C. Joy, P. Lyman, E. Lifshin, L. Sawyer, and J. R. Michael, *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis*. 3rd ed 2003, New York: Springer.
- [39] Lima A.C., "Preparação de membranas porosas de Compósitos de Fluoreto de Vinilideno- Trifluoretileno/Zeólito", Projeto de Investigação na Licenciatura em Física, 2013
- [40] Yildirim, M.S., et al., *Adherence of Candida albicans to glow-discharge modified acrylic denture base polymers*. Journal of Oral Rehabilitation, 2005. **32**(7): p. 518-525.
- [41] Y. A. Elabd, et al., "Time-resolved Fourier transform infrared/attenuated total reflection spectroscopy for the measurement of molecular diffusion in polymers," *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics*, vol. 41, pp. 2794-2807, Nov 2003.
- [42] J. L. Koenig, "Fourier-transform infrared-spectroscopy of polymers," *Advances in Polymer Science*, vol. 54, pp. 87-154, 1984.
- [43] C. Berthomieu and R. Hienerwadel, "Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy," *Photosynthesis Research*, vol. 101, pp. 157-170, Sep 2009.
- [44] J. A. Larrabee and S. H. Choi, "Fourier transform infrared spectroscopy " *Metallobiochemistry, Part C*, vol. 226, pp. 289-305, 1993.
- [45] K. Matsushige, et al., "The II-I crystal transformation of poly(vinylidene fluoride) under tensile and compressional stresses," *Polymer*, vol. 21, pp. 1391-1397, 1980.
- [46] D. T. Grubb and K. W. Choi, "The annealing of solution grown crystals of alpha-poly(vinylidene fluoride) and gamma-poly(vinylidene fluoride)," *Journal of Applied Physics*, vol. 52, pp. 5908-5915, 1981.
- [47] S. Lanceros-Mendez, et al., "FTIR and DSC studies of mechanically deformed beta-PVDF films," *Journal of Macromolecular Science-Physics*, vol. B40, pp. 517-527, 2001.
- [48] A. Salimi and A. A. Yousefi, "FTIR studies of beta-phase crystal formation in stretched PVDF films," *Polymer Testing*, vol. 22, pp. 699-704, Sep 2003.

- [49] G. Kampf, *Characterization of Plastics by Physical Methods*, Hanser Publishers, Vienna (1986).
- [50] D.C. Bassett, *Developments in crystalline polymers*, J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed. 20 (1982) 559-560.
- [51] S. Lanceros-Mendez, J.F. Mano, A.M. Costa, V.H. Schmidt, FTIR AND DSC studies of mechanically deformed b-PVDF films, J. Macromol. Sci. B 40 (2001) 517-527.
- [52] P., M.K., *Dynamic Mechanical Analysis: a practical introduction* 1999, Florida: CRC Press.
- [53] C. R. Cantor, P.R. Schimmel, "*Biophysical Chemistry*", Part II: "*Techniques for the study of biological structure and function*", Freeman and Co., New York, 1980
- [54] G.R. Guillen, et al. Preparation and characterization of membranes formed by nonsolvent induced phase separation: a review Ind. Eng. Chem. Res., 50 (7) (2011), pp. 3798–3817
- [55] www.monzirpal.net/Bioseparation/Contents/Characteristics%20of%20biological%20material.pdf