

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**NOVA ABORDAGEM PARA MODELAGEM DA FORMAÇÃO DE
MEMBRANAS POLIMÉRICAS POR INVERSÃO DE FASES**

TESE DE DOUTORADO

ERLÍ JOSÉ PADILHA JÚNIOR

PORTO ALEGRE

2023

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**NOVA ABORDAGEM PARA MODELAGEM DA FORMAÇÃO DE
MEMBRANAS POLIMÉRICAS POR INVERSÃO DE FASES**

ERLÍ JOSÉ PADILHA JÚNIOR

Tese de doutorado apresentada como requisito
parcial para obtenção do título de Doutor em
Engenharia Química

Área de concentração: Pesquisa e
Desenvolvimento de Processos

Orientadores:

Prof. Nilo Sérgio Medeiros Cardozo, D.Sc.

Prof. Isabel Cristina Tessaro, D.Sc.

Coorientadora:

Prof. Paula Bettio Staudt, D.Sc.

PORTO ALEGRE

2023

Resumo

A modelagem numérica da formação de membranas poliméricas via precipitação por imersão tem importância fundamental para prever a morfologia das estruturas obtidas. Neste trabalho, uma nova abordagem do modelo de campo de fases para prever as estruturas das membranas poliméricas foi desenvolvida, com as seguintes características pertinentes: (i) termodinamicamente consistente, por satisfazer a relação de Gibbs-Duhem e a restrição da fração volumétrica no cálculo da força motriz de difusão; (ii) uso de uma equação de fluxo difusivo que inclui a sua dependência com a fração volumétrica dos componentes; (iii) emprego de uma equação proposta para descrever os fenômenos de gelificação e vitrificação do polímero; (iv) utilização de uma equação para representar a cristalização do polímero. Além disso, os fluxos convectivos dos componentes foram examinados na modelagem através das equações de Navier-Stokes. A implementação desse modelo foi baseada no método de volumes finitos (FVM), utilizando uma biblioteca de código aberto, OpenFOAM. Para avaliar o modelo proposto, diversas análises foram realizadas: (i) comparação aos modelos de Doi-Onuki (DO) e de Cahn-Hilliard (CH); (ii) sensibilidade aos seus parâmetros; (iii) simplificação das equações difusivas; (iv) influência dos modelos de mobilidade mútua; (v) efeito do domínio computacional; (vi) comportamento dos fenômenos de gelificação e de vitrificação; (vii) aspectos da cristalização de polímeros; (viii) impactos dos fluxos convectivos dos componentes; (ix) comparação a estruturas de membranas experimentais. Através dessas análises, as seguintes conclusões podem ser destacadas: (i) o modelo proposto não possibilita fluxo de um componente sem que este esteja presente, como no caso do modelo CH; (ii) as diferentes mobilidades dos componentes foram respeitadas nas equações de difusão, não causando a formação de estruturas em camadas (*i.e.*, de origem não-física), como ocorre no caso do modelo DO; (iii) o coeficiente de energia de gradiente do solvente e as mobilidades cruzadas podem ser desconsiderados; (iv) a simplificação do modelo reduz o tempo de execução das simulações e mantém as suas principais características; (v) o parâmetro de interação entre o não-solvente e o polímero tem o maior impacto nas morfologias obtidas; (vi) as diferentes abordagens de mobilidade mútua geram influência na capacidade preditiva do modelo proposto; (vi) as condições do domínio computacional e ordem de grandeza do coeficiente de energia de gradiente do polímero

causam interferências nos resultados; (vii) a gelificação e a vitrificação do polímero devem ser consideradas, pois influenciam significativamente nas estruturas preditas; (viii) o modelo proposto tem a capacidade de simular diferentes morfologias cristalinas; (ix) foi possível acoplar adequadamente as equações de difusão dos componentes e de cristalização do polímero; (x) os fluxos convectivos dos componentes influenciam a dinâmica de separação de fases; (xi) os resultados numéricos apresentaram boa concordância com as estruturas das membranas poliméricas experimentais.

Palavras-chave: membranas poliméricas, evolução morfológica, processo de precipitação por imersão, separação de fases, modelo de campo de fases

Abstract

Numerical modeling of polymer membrane formation by immersion precipitation is fundamental in predicting the morphological characteristics of these materials. In this work, a new approach to the phase-field model was developed with the following distinguishing features: (i) thermodynamical consistency, by satisfying the Gibbs-Duhem relation and the volume fraction constraint in the calculation of the driving force for diffusion; (ii) use of a diffusive flux equation which includes the dependence of the flux on the volume fraction of the components; (iii) use of an equation that is proposed to describe the gelation and vitrification phenomena; (iv) use of an equation to represent the crystallization. In addition, the convective flow, through the Navier-Stokes equations, was examined in the modeling. The implementation of model was based on the finite volume method (FVM), using an open-source library, OpenFOAM. To appraise the proposed model, several analyzes were carried out: (i) comparison to the Doi-Onuki (DO) and classic Cahn-Hilliard (CH) models; (ii) sensitivity of its parameters; (iii) simplification of diffusive equations; (iv) influence of mutual mobility models; (v) computational domain effect; (vi) gelation and vitrification behavior; (vii) aspects of polymer crystallization; (viii) convective flow effects; (ix) comparison to experimental membrane structures. Through these analyses, the following conclusions can be highlighted: (i) the proposed model does not allow flux of a component when its volume fraction tends to zero, as in the case of the CH model; (ii) different mobilities in the components were respected in the diffusion equations, not causing the formation of layered structures (i.e., of non-physical origin), as in the case of the DO model; (iii) the gradient energy coefficient of solvent and the cross mobilities can be disregard; (iv) the simplification of the proposed model reduces the CPU time and keeps its main features; (v) the interaction parameter between the non-solvent and the polymer has the greatest impact on the model results; (vi) different mutual mobility approaches influence the predictive capacity of the proposed model; (vii) the computational domain conditions and the order of magnitude of the gradient energy coefficient of polymer interfere in the results; (viii) gelation and vitrification have significant influence on the predicted structures; (ix) the proposed model has the ability to simulate different crystalline morphologies; (x) it was possible to properly couple components diffusion and polymer

crystallization equations; (xi) convective flows influence phase separation dynamics; (xii) the numerical results showed good agreement with the experimental polymer membranes.

Keywords: polymer membrane; morphology evolution; immersion precipitation; phase separation; phase-field model

Sumário

Lista de Figuras	xiii
Lista de Tabelas	xxix
Lista de Símbolos	xxxv
1 Introdução	1
1.1 Motivação	1
1.2 Objetivos	4
1.3 Estrutura do Trabalho	4
2 Fundamentos Teóricos e Revisão Bibliográfica	7
2.1 Processos de Formação de Membranas Poliméricas	7
2.1.1 Processo de Inversão de Fases	8
2.1.1.1 Inversão de Fases por Precipitação por Imersão	10
2.2 Mecanismos de Separação de Fases	12
2.2.1 Separação de Fases Líquido-Líquido	13
2.2.1.1 Nucleação e Crescimento	13
2.2.1.2 Decomposição Espinodal	14
2.2.2 Processo de Solidificação	15
2.2.2.1 Cristalização	15
2.2.2.2 Transição Vítrea	16
2.2.2.3 Gelificação	16
2.3 Morfologia e Desenvolvimento das Fases	17
2.4 Modelos Matemáticos do Processo de Precipitação por Imersão	20
2.4.1 Abordagens Usuais do Modelo de Campo de Fases	26
2.4.1.1 Modelo Clássico de Cahn-Hilliard	26
2.4.1.2 Modelo de Doi-Onuki	29
2.4.2 Aspectos Complementares do Modelo de Campo de Fases	32
2.4.2.1 Energia de Helmholtz para um Sistema de Multicomponentes	32

2.4.2.2 Parâmetros	37
2.4.3 Abordagens Usuais para a Transição Vítreas	41
2.4.4 Modelo de Campo de Fases para o Fenômeno de Cristalização	42
2.4.4.1 Cristalização de um Polímero Semicristalino Puro	43
2.4.4.2 Cristalização de um Polímero Semicristalino em Solução	46
2.4.4.3 Parâmetros	47
2.4.4.4 Expressão para a Barreira de Energia Instável	50
2.4.5 Fluxos Convectivos	51
2.5 Considerações Finais	52
3 Metodologia	57
3.1 Abordagem Proposta para o Modelo de Campo de Fases para a Separação de Fases	57
3.2 Abordagem Proposta para a Transição Vítreas e Gelificação	60
3.3 Aspectos do Modelo de Campo de Fases para a Cristalização	61
3.3.1 Expressão para a Barreira de Energia Instável	61
3.3.2 Determinação da Temperatura de Fusão	62
3.3.3 Estimação do Parâmetro da Energia de Acoplamento entre a Separação de Fases e a Cristalização do Polímero	62
3.4 Implementação	63
3.5 Análise do Modelo de Campo de Fases para a Separação de Fases	64
3.5.1 Métricas Utilizadas	64
3.5.1.1 Análise da Fração Volumétrica Média de Polímero nas Fases Ricas ..	64
3.5.1.2 Análise do Aspecto Morfológico	64
3.5.2 Validação da Implementação	65
3.5.3 Teste de Independência de Malha	67
3.5.3.1 Refinamento da Malha para a Geometria do Teste VI1	67
3.5.3.2 Refinamento da Malha no Banho de Não-Solvente (Teste VI2)	68
3.5.4 Verificação da Consistência do Modelo Proposto	68
3.5.5 Análise Comparativa entre os Modelos	71
3.5.6 Análise de Sensibilidade	73
3.5.6.1 Índice de Sensibilidade Relativa	73

3.5.6.2 Gráfico de Dispersão	74
3.5.6.3 Sistemas Ternários Não-Solvente/Solvente/Polímero Misturados Uniformemente	77
3.5.6.4 Sistemas Ternários com a Presença de Banho de Não-solvente	79
3.5.6.5 Parâmetros Analisados	79
3.5.6.6 Detalhes do Procedimento Empregado	80
3.5.7 Análises para Verificar a Possibilidade de Simplificação do Modelo	81
3.5.8 Análise do Modelo Simplificado	82
3.5.9 Efeito do Domínio Computacional	84
3.6 Análise dos Fenômenos de Solidificação	86
3.6.1 Métricas Utilizadas	86
3.6.1.1 Determinação da Cristalização Média de Polímero	86
3.6.1.2 Análise do Aspecto Morfológico	87
3.6.2 Gelificação e Transição Vítreas	87
3.6.2.1 Comportamento da Equação Proposta	87
3.6.2.2 Comparação com Resultados Experimentais	91
3.6.3 Cristalização de um Polímero Semicristalino Puro	93
3.6.3.1 Validação da Implementação	94
3.6.3.2 Análise de Sensibilidade	95
3.6.3.3 Análise da Expressão para a Barreira de Energia Instável Proposta ..	96
3.6.3.4 Comparação com Resultados Experimentais	97
3.6.4 Cristalização de um Polímero Semicristalino em Solução	100
3.6.4.1 Análise do Comportamento do Acoplamento	100
3.6.4.2 Comparação com Resultados Experimentais	102
3.7 Análise dos Fluxos Convectivos	103
3.7.1 Métricas Utilizadas	103
3.7.2 Validação da Implementação	103
3.7.3 Simulações	104
3.8 Análise Estatística	105
4 Resultados e Discussão	109
4.1 Análise do Modelo de Campo de Fases para a Separação de Fases	109

4.1.1 Validação da Implementação	109
4.1.2 Teste de Independência de Malha	111
4.1.2.1 Refinamento da Malha	111
4.1.2.2 Refinamento da Malha no Banho de Não-Solvente	115
4.1.3 Consistência do Modelo Proposto	118
4.1.4 Análise da Fração Volumétrica Média de Polímero nas Fases Ricas	121
4.1.4.1 Evolução Morfológica	121
4.1.4.2 Análise da Fração Volumétrica Média de Polímero nas Fases Ricas ..	130
4.1.4.3 Análise do Aspecto Morfológico	133
4.1.4.4 Desenvolvimento das Fases	134
4.1.4.5 Considerações Finais da Análise Comparativa entre os Modelos ...	135
4.1.5 Análise dos Parâmetros do Modelo Proposto	136
4.1.5.1 Análise de Sensibilidade	136
4.1.5.2 Testes Adicionais para Simplificar o Modelo Proposto	145
4.1.6 Análise do Modelo Simplificado	150
4.1.6.1 Análise de Sensibilidade	150
4.1.6.2 Análise das Teorias para a Mobilidade Mútua	160
4.1.6.3 Comparação do Modelo Simplificado com os Modelos CH e DO ..	162
4.1.7 Efeito do Domínio Computacional	164
4.1.7.1 Teste de Independência de Malha	164
4.1.7.2 Sistema Ternário Não-solvente/Solvente/Polímero Misturados Uniformemente	166
4.1.7.3 Sistema Ternário com a Presença de Banho de Não-Solvente	168
4.1.7.4 Relação do Coeficiente de Energia de Gradiente e do Domínio Computacional	176
4.2 Análise dos Fenômenos de Solidificação	182
4.2.1 Gelificação e Transição Vítreá do Polímero	182
4.2.1.1 Análise do Comportamento da Equação Proposta	182
4.2.1.2 Análise da Gelificação e da Transição Vítreá na Formação de Membranas Poliméricas	191
4.2.1.3 Comparação com Resultados Experimentais	213
4.2.2 Cristalização de um Polímero Semicristalino Puro	230

4.2.2.1 Validação da Implementação	230
4.2.2.2 Análise de Sensibilidade	233
4.2.2.3 Análise da Expressão para a Barreira de Energia Instável Proposta ..	246
4.2.2.4 Comparação com Resultados Experimentais	252
4.2.3 Cristalização de um Polímero Semicristalino em Solução	262
4.2.3.1 Análise do Comportamento do Acoplamento dos Fenômenos de Separação de Fases e de Cristalização	262
4.2.3.2 Comparação com Resultados Experimentais	269
4.3 Análise dos Fluxos Convectivos	273
4.3.1 Validação da Implementação	273
4.3.2 Simulações	274
5 Conclusões e Sugestões	289
5.1 Conclusões	289
5.2 Sugestões para Trabalhos Futuros	291
Referências Bibliográficas	293
APÊNDICE I - Equação de Fluxo	313
APÊNDICE II - Modelo de Campo de Fases na Descrição da Cristalização de Polímeros	317
APÊNDICE III - Determinação dos Parâmetros de Interação de Flory-Huggins Usando os Parâmetros de Solubilidade e Dados de Pontos de Névoa	325
APÊNDICE IV - Resultados das Predições de Densidade de Energia Local pela Expressão Proposta	333

Lista de Figuras

2.1	Representação das diferentes morfologias das membranas	8
2.2	Técnicas de indução de separação de fases em sistemas poliméricos	8
2.3	Sequência de etapas envolvidas na formação de membranas por imersão em banho de não-solvente	10
2.4	Representação esquemática do processo de transferência de massa durante a exposição ao ambiente do filme polimérico	11
2.5	Representação esquemática do processo de transferência de massa entre o filme polimérico e o banho de precipitação	11
2.6	Representação de um diagrama de fases do sistema ternário não-solvente/solvente/polímero	13
2.7	Representação esquemática da morfologia de um polímero semicristalino	15
2.8	Representação do diagrama de fases de equilíbrio para a transição sólido-líquido	16
3.1	Malhas e geometrias consideradas na validação da implementação no OpenFOAM	67
3.2	Malha RA3 testada para a razão de aspecto do banho de não-solvente	68
3.3	Malha e geometria usadas na validação da consistência do modelo proposto	71
3.4	Representação esquemática das etapas para a análise de sensibilidade do modelo proposto	81
3.5	Representação esquemática das etapas para a análise de sensibilidade do modelo simplificado	83
3.6	Malha, geometria, condição inicial de ψ e de T usadas na validação da implementação do modelo de campo de fases para o crescimento de cristais	95
3.7	Exemplificação de um diagrama de caixa com as suas características indicadas	107
4.1	Resultados das morfologias obtidos para o modelo CH implementado no OpenFOAM e os publicados por Zhou e Powell (2006) para evolução de ϕ_p para o teste VI1	110
4.2	Resultados das morfologias obtidos para o modelo CH implementado no OpenFOAM e os publicados por Zhou e Powell (2006) para evolução de ϕ_p para o teste VI2	110

4.3	Resultados do refinamento da malha sobre a definição das interfaces das fases rica e pobre em polímero simulada pelo modelo CH para o teste TM1 e o teste TM2 para as diferentes malhas	112
4.4	Resultados do refinamento da malha sobre a definição das interfaces das fases rica e pobre em polímero simulada pelo modelo DO para o teste TM1 e o teste TM2 para as diferentes malhas	112
4.5	Resultados do refinamento da malha sobre a definição das interfaces das fases rica e pobre em polímero simulada pelo modelo TW para o teste TM1 e o teste TM2 para as diferentes malhas	112
4.6	Frequência normalizada da fração volumétrica de polímero na fase rica (ϕ_p^{frp}) gerada pelo modelo CH para as diferentes malhas testadas	113
4.7	Frequência normalizada da fração volumétrica de polímero na fase rica (ϕ_p^{frp}) gerada pelo modelo DO para as diferentes malhas testadas	113
4.8	Frequência normalizada da fração volumétrica de polímero na fase rica (ϕ_p^{frp}) gerada pelo modelo TW para as diferentes malhas testadas	113
4.9	Resultados do refinamento da malha na região do banho sobre a definição das interfaces das fases rica e pobre em polímero simulada pelo modelo CH para o teste VI2	116
4.10	Resultados do refinamento da malha na região do banho sobre a definição das interfaces das fases rica e pobre em polímero simulada pelo modelo DO para o teste VI2	116
4.11	Resultados do refinamento da malha na região do banho sobre a definição das interfaces das fases rica e pobre em polímero simulada pelo modelo TW para o teste VI2	116
4.12	Frequência normalizada da fração volumétrica de polímero na fase rica (ϕ_p^{frp}) para as malhas RA1 e RA3 gerada pelos modelos CH, DO e TW	117
4.13	Frações volumétricas no domínio de simulação como função do tempo calculadas pelo modelo proposto	118
4.14	Diagramas de fases ternários com as concentrações finais das fases em equilíbrio calculadas pelo modelo proposto e painéis que fornecem a evolução da fração volumétrica média de polímero	119
4.15	Resultados da consistência dos modelos CH e DO em relação à conservação dos componentes e ao comportamento termodinâmico através de diagrama de fases ternário, evoluções da fração volumétrica média de polímero e frações volumétricas no domínio de simulação como função do tempo	120

4.16	Distribuição do fluxo difusivo (vetores) e da fração volumétrica de polímero do teste A2 em diferentes tempos calculada pelos modelos CH e TW	122
4.17	Distribuição do fluxo difusivo (vetores) e da fração volumétrica de polímero do teste B2 em diferentes tempos calculada pelos modelos CH e TW	123
4.18	Morfologias do sistema água/acetona/CA com diferentes concentrações iniciais e mobilidades previstas pelo modelo DO.....	124
4.19	Evolução morfológica de ϕ_p na região do filme polimérico para o teste A1 prevista pelos modelos CH, mDO e TW.....	124
4.20	Evolução morfológica de ϕ_p na região do filme polimérico para o teste A2 prevista pelos modelos CH, mDO e TW	125
4.21	Evolução morfológica de ϕ_p na região do filme polimérico para o teste A3 prevista pelos modelos CH, mDO e TW	125
4.22	Evolução morfológica de ϕ_p na região do filme polimérico para o teste B1 prevista pelos modelos CH, mDO e TW	126
4.23	Evolução morfológica de ϕ_p na região do filme polimérico para o teste B2 prevista pelos modelos CH, mDO e TW	126
4.24	Evolução morfológica de ϕ_p na região do filme polimérico para o teste B3 prevista pelos modelos CH, mDO e TW	127
4.25	Evolução morfológica de ϕ_p na região do filme polimérico para o teste C1 prevista pelos modelos CH, mDO e TW	127
4.26	Evolução morfológica de ϕ_p na região do filme polimérico para o teste C2 prevista pelos modelos CH, mDO e TW	128
4.27	Evolução morfológica de ϕ_p na região do filme polimérico para o teste C3 prevista pelos modelos CH, mDO e TW	128
4.28	Fração volumétrica média de polímero na fase rica ($\langle\phi_p^{frp}\rangle$) em função do tempo (t) prevista pelos modelos CH, mDO e TW para os testes A1, A2 e A3	131
4.29	Fração volumétrica média de polímero na fase rica ($\langle\phi_p^{frp}\rangle$) em função do tempo (t) prevista pelos modelos CH, mDO e TW para os testes B1, B2 e B3	132
4.30	Fração volumétrica média de polímero na fase rica ($\langle\phi_p^{frp}\rangle$) em função do tempo (t) prevista pelos modelos CH, mDO e TW para os testes C1, C2 e C3.....	132
4.31	Frações volumétricas médias de solvente ($\langle\phi_s\rangle$) e ($\langle\phi_n\rangle$) não-solvente na região do filme ($\langle\phi_i^f\rangle$) e fração volumétrica média de polímero na fase rica ($\langle\phi_p^{frp}\rangle$) em função do tempo previstas pelo modelo TW para o teste A2.....	132

4.32	Gráfico de dispersão (<i>scatterplots</i>) da fração volumétrica média de polímero nas fases ricas ($\langle\phi_p^{frp}\rangle$) normalizada predita pelo modelo proposto versus a faixa de valores normalizada do parâmetro para o teste A4	138
4.33	Gráfico de dispersão (<i>scatterplots</i>) da fração volumétrica média de polímero nas fases ricas ($\langle\phi_p^{frp}\rangle$) normalizada predita pelo modelo proposto versus a faixa de valores normalizada do parâmetro para o teste B4	139
4.34	Gráfico de dispersão (<i>scatterplots</i>) da fração volumétrica média de polímero nas fases ricas ($\langle\phi_p^{frp}\rangle$) normalizada predita pelo modelo proposto versus a faixa de valores normalizada do parâmetro para o teste C4	140
4.35	Gráfico de dispersão (<i>scatterplots</i>) da fração volumétrica média de polímero nas fases ricas ($\langle\phi_p^{frp}\rangle$) normalizada predita pelo modelo proposto versus a faixa de valores normalizada do parâmetro para o teste D6	141
4.36	Morfologias da separação de fases preditas pelos modelos de campo de fases proposto original e simplificado	147
4.37	Frequências normalizadas da fração volumétrica de polímero nas fases ricas (ϕ_p^{frp}) geradas pelos modelos proposto original e simplificado	149
4.38	Gráficos da dispersão (<i>scatterplots</i>) da fração volumétrica média de polímero nas fases ricas ($\langle\phi_p^{frp}\rangle$) normalizada predita pelo modelo simplificado versus a faixa de valores normalizada do parâmetro para o teste A4	151
4.39	Gráficos da dispersão (<i>scatterplots</i>) da fração volumétrica média de polímero nas fases ricas ($\langle\phi_p^{frp}\rangle$) normalizada predita pelo modelo simplificado versus a faixa de valores normalizada do parâmetro para o teste B4	152
4.40	Gráficos da dispersão (<i>scatterplots</i>) da fração volumétrica média de polímero nas fases ricas ($\langle\phi_p^{frp}\rangle$) normalizada predita pelo modelo simplificado versus a faixa de valores normalizada do parâmetro para o teste C4	152
4.41	Gráficos da dispersão (<i>scatterplots</i>) da fração volumétrica média de polímero nas fases ricas ($\langle\phi_p^{frp}\rangle$) normalizada predita pelo modelo simplificado versus a faixa de valores normalizada do parâmetro para o teste D6	153
4.42	Morfologia da separação de fases e evolução temporal da fração volumétrica média de polímero na fase rica ($\langle\phi_p^{frp}\rangle$) predita pelo modelo simplificado com mudança de 10 e 20% no valor de χ_{np}	156
4.43	Morfologia da separação de fases e evolução temporal da fração volumétrica média de polímero na fase rica ($\langle\phi_p^{frp}\rangle$) predita pelo modelo simplificado com mudança de 10 e 20% no valor de χ_{ns}	157

4.44	Morfologia da separação de fases e evolução temporal da fração volumétrica média de polímero na fase rica ($\langle\phi_p^{frp}\rangle$) predita pelo modelo simplificado com mudança de 10 e 20% no valor de χ_{sp}	157
4.45	Morfologia da separação de fases e evolução temporal da fração volumétrica média de polímero na fase rica ($\langle\phi_p^{frp}\rangle$) predita pelo modelo simplificado com mudança de 10 e 20% no valor de D_n	158
4.46	Morfologia da separação de fases e evolução temporal da fração volumétrica média de polímero na fase rica ($\langle\phi_p^{frp}\rangle$) predita pelo modelo simplificado com mudança de 10 e 20% no valor de D_p	159
4.47	Morfologia da separação de fases e evolução temporal da fração volumétrica média de polímero na fase rica ($\langle\phi_p^{frp}\rangle$) predita pelo modelo simplificado com mudança de 10 e 20% no valor de D_s	159
4.48	Morfologia da separação de fases e evolução temporal da fração volumétrica média de polímero na fase rica ($\langle\phi_p^{frp}\rangle$) predita pelo modelo simplificado com diferentes abordagens para as mobilidades mútuas	161
4.49	Morfologia da separação de fases e evolução temporal da fração volumétrica média de polímero na fase rica ($\langle\phi_p^{frp}\rangle$) predita pelo modelo simplificado com diferentes abordagens para as mobilidades mútuas para o teste A1	162
4.50	Morfologias da separação de fases e evolução temporal da fração volumétrica média de polímero na fase rica ($\langle\phi_p^{frp}\rangle$) predita pelo modelo clássico Cahn-Hilliard (CH), Doi-Onuki (DO) e simplificado (SM)	163
4.51	Resultados do refinamento da malha sobre a definição das interfaces das fases rica e pobre em polímero simulada pelo modelo proposto para o sistema água/DMSO/PES para as diferentes malhas	165
4.52	Frequência normalizada da fração volumétrica de polímero na fase rica (ϕ_p^{frp}) gerada pelo modelo simplificado para o sistema água/DMSO/PES	165
4.53	Microestruturas desenvolvidas em simulações 2D e 3D do teste BT1	166
4.54	Microestruturas desenvolvidas em simulações 2D e 3D do teste BT2	167
4.55	Microestruturas desenvolvidas em simulações 2D e 3D do teste BT3	167
4.56	Diagrama de caixa das espessuras características (l) das fases ricas em polímero geradas nas simulações 2D e nas seções transversais (st) das simulações 3D	167
4.57	Frações volumétricas médias de polímero na fase rica ($\langle\phi_p^{frp}\rangle$) em função do tempo (t) geradas pelas simulações 2D e 3D	168

4.58	Porosidade (ρ) das membranas poliméricas em função do tempo (t) geradas pelas simulações 2D e 3D	168
4.59	Microestruturas desenvolvidas em simulações 2D-dme, 2D-dma e 3D para o teste BT4	169
4.60	Microestruturas desenvolvidas em simulações 2D-dme, 2D-dma e 3D para o teste BT5	170
4.61	Microestruturas desenvolvidas em simulações 2D-dme, 2D-dma e 3D para o teste BT6	171
4.62	Espessura característica da microestrutura (l) versus direção y obtida pela simulação 2D-dma (domínio maior)	172
4.63	Fração volumétrica média de polímero na fase rica ($\langle\phi_p^{frp}\rangle$) em função da direção y do filme polimérico calculada para simulações 2D-dma para os testes BT4, BT5 e BT6	173
4.64	Diagrama de caixa das espessuras características (l) das fases ricas em polímero obtidas pelas 2D-dme, 2D-dma e seções transversais de 3D	174
4.65	Fração volumétrica média de polímero na fase rica ($\langle\phi_p^{frp}\rangle$) em função do tempo (t) calculada para simulações 2D-dme, 2D-dma e 3D	174
4.66	Fração volumétrica média de solvente ($\langle\phi_s\rangle$) no domínio de simulação em função do tempo (t) calculada para o teste BT6	175
4.67	Evolução morfológica de ϕ_p para o teste BT4	176
4.68	Evolução morfológica de ϕ_p para o teste BT5	176
4.69	Estruturas simuladas com diferentes valores de coeficiente de energia de gradiente (κ_{pp}) e de domínio computacional (dc) para o sistema água/DMSO/PES (teste BT1)	177
4.70	Relação entre o coeficiente de energia de gradiente (κ_{pp}) e o domínio computacional (dc) conforme os resultados das médias das espessuras características das microestruturas para o sistema água/DMSO/PES (teste BT1)	179
4.71	Estruturas simuladas com diferentes valores de coeficiente de energia de gradiente (κ_{pp}) e de domínio computacional (dc) para o sistema água/DMSO/PES (teste BT3)	180
4.72	Estruturas simuladas com diferentes valores de coeficiente de energia de gradiente (κ_{pp}) e de domínio computacional (dc) para o sistema água/DMF/PVDF	180
4.73	Relação entre o coeficiente de energia de gradiente (κ_{pp}) e o domínio computacional (dc) conforme os resultados das médias das espessuras características das	

microestruturas para os sistemas água/DMSO/PES (teste BT3) e água/DMF/PVDF	181
4.74 Comportamento da equação proposta para descrever o processo de gelificação e de transição vítrea (Equação 3.12) em relação a mobilidade do polímero (M_p) em função da fração volumétrica de polímero (ϕ_p), com diferentes valores dos parâmetros .	182
4.75 Ajustes da equação proposta para descrever o processo de gelificação e de transição vítrea (Equação 3.12) para dados experimentais de mobilidades de polímeros (M_p)	183
4.76 Índices de sensibilidade relativa (Φ_{ij}^*) da mobilidade de polímero relativa aos parâmetros da equação proposta para descrever o processo de gelificação e de transição vítrea (Equação 3.12) em função da fração volumétrica de polímero (ϕ_p)	187
4.77 Índices de sensibilidade relativa (Φ_{ij}^*) da mobilidade de polímero relativa ao parâmetro w da Equação 3.12 em função do seu valor	188
4.78 Índices de sensibilidade relativa (Φ_{ij}^*) da mobilidade de polímero relativa ao parâmetro ϕ_p^{gel} da Equação 3.12 em função do valor do parâmetro w	188
4.79 Gráfico de dispersão (<i>scatterplots</i>) da mobilidade do polímero (M_p) normalizada predita pela equação proposta para descrever o processo de gelificação e de transição vítrea (Equação 3.12) versus a faixa de valores do parâmetro normalizada para o teste SCV1	189
4.80 Gráfico de dispersão (<i>scatterplots</i>) da mobilidade do polímero (M_p) normalizada predita pela equação proposta para descrever o processo de gelificação e de transição vítrea (Equação 3.12) versus a faixa de valores do parâmetro normalizada para o teste SCV2	190
4.81 Morfologias do sistema água/acetona/CA com diferentes concentrações iniciais da solução polimérica e mobilidades preditas pelo modelo DO acoplada com equação de transição vítrea proposta por Garcia et al. (2020)	192
4.82 Evolução morfológica de ϕ_p na região do filme polimérico predita pelo modelo simplificado sem e com os efeitos de gelificação e de transição vítrea, e evolução temporal de $\langle \phi_p^{frp} \rangle$ e de ϕ_p^{max} para o teste GVCI1	192
4.83 Evolução morfológica de ϕ_p na região do filme polimérico predita pelo modelo simplificado sem e com os efeitos de gelificação e de transição vítrea, e evolução temporal de $\langle \phi_p^{frp} \rangle$ e de ϕ_p^{max} para o teste GVCI2	193
4.84 Evolução morfológica de ϕ_p na região do filme polimérico predita pelo modelo simplificado sem e com os efeitos de gelificação e de transição vítrea, e evolução temporal de $\langle \phi_p^{frp} \rangle$ e de ϕ_p^{max} para o teste GVCI3	193

4.85	Evolução morfológica de ϕ_p na região do filme polimérico predita pelo modelo simplificado sem e com os efeitos de gelificação e de transição vítrea, e evolução temporal de $\langle\phi_p^{frp}\rangle$ e de ϕ_p^{max} para o teste GVCI4	193
4.86	Evolução morfológica de ϕ_p na região do filme polimérico predita pelo modelo simplificado sem e com os efeitos de gelificação e de transição vítrea, e evolução temporal de $\langle\phi_p^{frp}\rangle$ e de ϕ_p^{max} para o teste GVCI5	194
4.87	Evolução morfológica de ϕ_p na região do filme polimérico predita pelo modelo simplificado sem e com os efeitos de gelificação e de transição vítrea, e evolução temporal de $\langle\phi_p^{frp}\rangle$ e de ϕ_p^{max} para o teste GVCI6	194
4.88	Evolução morfológica de ϕ_p na região do filme polimérico predita pelo modelo simplificado sem e com os efeitos de gelificação e de transição vítrea, e evolução temporal de $\langle\phi_p^{frp}\rangle$ e de ϕ_p^{max} para o teste GVCI7	194
4.89	Evolução morfológica de ϕ_p na região do filme polimérico predita pelo modelo simplificado sem e com os efeitos de gelificação e de transição vítrea, e evolução temporal de $\langle\phi_p^{frp}\rangle$ e de ϕ_p^{max} para o teste GVCI8	195
4.90	Evolução morfológica de ϕ_p na região do filme polimérico predita pelo modelo simplificado sem e com os efeitos de gelificação e de transição vítrea, e evolução temporal de $\langle\phi_p^{frp}\rangle$ e de ϕ_p^{max} para o teste GVCI9	195
4.91	Mobilidade do polímero (M_p) calculada pela Equação 3.12	197
4.92	Evoluções temporais de fração volumétrica média de polímero na fase rica ($\langle\phi_p^{frp}\rangle$) e fração volumétrica máxima de polímero (ϕ_p^{max}) preditas pelo modelo simplificado com os efeitos de gelificação e de transição vítrea (CGTV) para diferentes composições iniciais da solução polimérica e do banho de coagulação	198
4.93	Diagramas de caixa das espessuras características (l) das fases ricas em polímero preditas pelo modelo simplificado considerando os efeitos de gelificação e de transição vítrea (CGTV) para diferentes composições iniciais da solução polimérica e do banho de coagulação	199
4.94	Morfologias da separação de fases do sistema água/DMSO/PES preditas pelo modelo simplificado com os efeitos de gelificação e de transição vítrea (CGTV) para diferentes valores dos parâmetros	200
4.95	Diagramas de caixa das espessuras características (l) das fases ricas em polímero preditas pelo modelo simplificado considerando os efeitos de gelificação e de transição vítrea (CGTV) para diferentes composições iniciais da solução polimérica e do banho de coagulação	201

4.96	Porosidade (φ) das membranas poliméricas em função da fração volumétrica de gelificação (ϕ_p^{gel}) preditas pelo modelo simplificado com os efeitos de gelificação e de transição vítrea (CGTV) para diferentes valores de parâmetros	201
4.97	Evoluções temporais de fração volumétrica média de polímero na fase rica ($\langle\phi_p^{frp}\rangle$) preditas pelo modelo simplificado com os efeitos de gelificação e de transição vítrea (CGTV) para diferentes valores de parâmetros	202
4.98	Evoluções temporais de fração volumétrica máxima de polímero (ϕ_p^{max}) preditas pelo modelo simplificado com os efeitos de gelificação e de transição vítrea (CGTV) para diferentes valores de parâmetros	203
4.99	Morfologias da separação de fases do sistema água/DMSO/PES preditas pelo modelo simplificado com os efeitos de gelificação e de transição vítrea (CGTV) para o teste GVP5 com diferentes valores do parâmetro ϕ_p^{tv}	204
4.100	Evoluções temporais de fração volumétrica média (fase rica) ($\langle\phi_p^{frp}\rangle$) e máxima de polímero (ϕ_p^{max}), diagramas de caixa das espessuras características (l) das fases ricas em polímero e as porosidades (φ) preditas pelo modelo simplificado com os efeitos de gelificação e de transição vítrea (CGTV) para diferentes valores do parâmetro ϕ_p^{tv} (teste GVP5)	205
4.101	Morfologias da separação de fases do sistema água/DMSO/PES preditas pelo modelo simplificado com os efeitos de gelificação e de transição vítrea (CGTV) para o teste GVP6 com diferentes valores do parâmetro ϕ_p^{tv}	205
4.102	Evoluções temporais de fração volumétrica média (fase rica) ($\langle\phi_p^{frp}\rangle$) e máxima de polímero (ϕ_p^{max}), diagramas de caixa das espessuras características (l) das fases ricas em polímero e as porosidades (φ) preditas pelo modelo simplificado com os efeitos de gelificação e de transição vítrea (CGTV) para diferentes valores do parâmetro ϕ_p^{tv} (teste GVP6)	206
4.103	Morfologias da separação de fases do sistema água/DMSO/PES preditas pelo modelo simplificado com os efeitos de gelificação e de transição vítrea (CGTV) para diferentes valores das mobilidades dos componentes (teste GVP7)	207
4.104	Evoluções temporais de fração volumétrica média (fase rica) ($\langle\phi_p^{frp}\rangle$) e máxima de polímero (ϕ_p^{max}) preditas pelo modelo simplificado com os efeitos de gelificação e de transição vítrea (CGTV) para diferentes valores das mobilidades dos componentes	208
4.105	Diagramas de caixa das espessuras características (l) das fases ricas preditas pelo modelo simplificado considerando os efeitos de gelificação e de transição vítrea (CGTV) para diferentes valores das mobilidades dos componentes	209
4.106	Porosidade (φ) das membranas poliméricas em função do tempo (t) preditas pelo modelo simplificado com os efeitos de gelificação e de transição vítrea (CGTV) para diferentes valores das mobilidades dos componentes	209

- 4.107 Morfologias da separação de fases do sistema água/DMSO/PES previstas pelo modelo simplificado com os efeitos de gelificação e de transição vítrea (CGTV) para diferentes valores das mobilidades dos componentes (teste GVP8) 210
- 4.108 Morfologias da separação de fases do sistema água/DMSO/PES previstas pelo modelo simplificado com os efeitos de gelificação e de transição vítrea (CGTV) com diferentes abordagens para as mobilidades mútuas 211
- 4.109 Evoluções temporais da fração volumétrica média de polímero na fase rica ($\langle \phi_p^{frp} \rangle$) previstas pelo modelo simplificado com os efeitos de gelificação e de transição vítrea (CGTV) para diferentes abordagens para as mobilidades mútuas 212
- 4.110 Evoluções temporais de fração volumétrica máxima de polímero (ϕ_p^{max}) previstas pelo modelo simplificado com os efeitos de gelificação e de transição vítrea (CGTV) para diferentes abordagens para as mobilidades mútuas 212
- 4.111 Diagramas de caixa das espessuras características (l) das fases ricas em polímero previstas pelo modelo simplificado com os efeitos de gelificação e de transição vítrea (CGTV) para diferentes abordagens para as mobilidades mútuas 213
- 4.112 Porosidade (ϕ) das membranas poliméricas em função da fração volumétrica de gelificação (ϕ_p^{gel}) previstas pelo modelo simplificado com os efeitos de gelificação e de transição vítrea (CGTV) para diferentes abordagens para as mobilidades mútuas 213
- 4.113 Comparação entre os resultados experimentais e numéricos para as seções transversais das membranas de PET em função do solvente: TFA puro; DCM e TFA em proporções volumétricas iguais 214
- 4.114 Diagramas de caixa das espessuras características (l) dos poros dos resultados experimentais e numéricos (simulação) das membranas de PET em função do solvente: TFA puro; DCM e TFA em proporções volumétricas iguais 215
- 4.115 Comparação entre os resultados experimentais e numéricos para as seções transversais e os diagramas de caixa das espessuras características (l) dos poros das membranas de PET utilizando como solvente DCM e TFA em proporções volumétricas iguais 216
- 4.116 Comparação entre os resultados experimentais, numéricos original (κ_{pp} igual a $1,12 \times 10^{-5} \text{ J m}^{-1}$), com κ_{pp} iguais a $5,6 \times 10^{-6}$ e a $1,12 \times 10^{-6} \text{ J m}^{-1}$ da membrana de PET utilizando como DCM e TFA em proporções volumétricas iguais 217
- 4.117 Diagramas de caixa das espessuras características (l) dos poros dos resultados experimentais e numéricos (com diferentes valores de κ_{pp}) das membranas de PET utilizando como solvente DCM e TFA em proporções volumétricas iguais 217
- 4.118 Comparação entre os resultados experimentais, numéricos original (M_s e w iguais a $1,440 \times 10^{-17} \text{ m}^5 \text{ J}^{-1} \text{ s}^{-1}$ e 54, respectivamente), com aumento dos valores de M_s e de

M_n (igual a $1,440 \times 10^{-18} \text{ m}^5 \text{ J}^{-1} \text{ s}^{-1}$) e com aumento do valor de w (igual a 54) da membrana de PET utilizando como solvente DCM e TFA em proporções volumétricas iguais	218
4.119 Diagramas de caixa das espessuras características (l) dos poros dos resultados experimentais e numéricos (com diferentes valores de M_s , M_n e w) das membranas de PET utilizando como solvente DCM e TFA em proporções volumétricas iguais	219
4.120 Comparação entre os resultados experimentais, numéricos com -10%, -20% e -30% do valor original de χ_{np} da membrana de PET preparado com DCM e TFA em proporções volumétricas iguais	219
4.121 Diagramas de caixa das espessuras características (l) dos poros dos resultados experimentais e numéricos (com diferentes valores de χ_{np}) das membranas de PET utilizando como solvente DCM e TFA em proporções volumétricas iguais	220
4.122 Gradientes iniciais de ϕ_p e ϕ_s na região do filme polimérico usadas nas comparações entre os resultados experimentais e numéricos das membranas de PET usando duas regiões com concentrações iniciais e gradiente inicial uniforme	221
4.123 Comparação entre os resultados experimentais, numéricos com duas regiões com concentrações iniciais e gradiente inicial uniforme na solução polimérica da membrana de PET preparado com TFA puro	221
4.124 Comparação entre os resultados experimentais, numéricos com duas regiões com concentrações iniciais e gradiente inicial uniforme na solução polimérica da membrana de PET preparado com DCM e TFA em proporções volumétricas iguais	222
4.125 Espessuras características (l) dos poros em relação a largura das membranas experimentais e simuladas de PET (com gradientes iniciais de ϕ_p e ϕ_s) e suas distribuições em função do solvente: TFA puro; DCM e TFA em proporções volumétricas iguais	223
4.126 Comparação entre os resultados experimentais (superior) e numéricos (inferior) para as seções transversais das membranas de PET em função das frações volumétricas iniciais da solução polimérica	224
4.127 Diagramas de caixa das espessuras características (l) dos poros dos resultados experimentais e numéricos (simulação) das membranas de PET das frações volumétricas iniciais da solução polimérica	225
4.128 Comparação entre os resultados experimentais, numéricos obtidos pelo modelo proposto e os obtidos por Cervellere et al. (2021) para as seções transversais das membranas de PES em função das frações volumétricas iniciais do banho de coagulação	226

4.129	Diagramas de caixa das espessuras características (l) dos poros dos resultados experimentais e numéricos (simulação) das membranas de PES em função das frações volumétricas iniciais do banho de coagulação	227
4.130	Comparação entre os resultados experimentais e numéricos com gradiente inicial uniforme na solução polimérica para as seções transversais das membranas de PES em função das frações volumétricas iniciais do banho de coagulação	228
4.131	Espessuras características (l) dos poros em relação a largura das membranas experimentais e simuladas de PES (com gradientes iniciais de ϕ_p e ϕ_s) e suas distribuições em função das frações volumétricas iniciais do banho de coagulação	229
4.132	Comparação entre os resultados experimentais, numéricos com e sem os efeitos de gelificação e vitrificação da membrana de PET preparado com TFA puro	230
4.133	Resultados das morfologias obtidos pelo modelo de campo de fases de cristalização implementado no OpenFOAM e os publicados por Kobayashi (1993) para a evolução de ψ	231
4.134	Estruturas cristalinas obtidas com diferentes conjuntos de valores dos parâmetros	233
4.135	Gráfico de dispersão (<i>scatterplots</i>) da região cristalina (ψ^{rc}) normalizada predita pelo modelo proposto versus a faixa de valores normalizada do parâmetro para o teste SC1	234
4.136	Gráfico de dispersão (<i>scatterplots</i>) da região cristalina (ψ^{rc}) normalizada predita pelo modelo proposto versus a faixa de valores normalizada do parâmetro para o teste SC2	235
4.137	Gráfico de dispersão (<i>scatterplots</i>) da região cristalina (ψ^{rc}) normalizada predita pelo modelo proposto versus a faixa de valores normalizada do parâmetro para o teste SC3	236
4.138	Gráfico de dispersão (<i>scatterplots</i>) da região cristalina (ψ^{rc}) normalizada predita pelo modelo proposto versus a faixa de valores normalizada do parâmetro para o teste SC4	237
4.139	Gráfico de dispersão (<i>scatterplots</i>) da região cristalina (ψ^{rc}) normalizada predita pelo modelo proposto versus a faixa de valores normalizada do parâmetro para o teste SC5	238
4.140	Resultados da influência da mobilidade de cristalização (Λ) na morfologia dos esferulitos no teste SC1	241
4.141	Resultados da influência do coeficiente que descreve a energia necessária para nucleação (W) na morfologia dos esferulitos no teste SC1	242

4.142	Resultados da influência d do coeficiente do gradiente da interface (ϵ) na morfologia dos esferulitos no teste SC1	242
4.143	Resultados da influência do parâmetro relacionado com o calor latente liberado no processo de solidificação (K) na morfologia dos esferulitos no teste SC1	243
4.144	Resultados da influência da difusividade térmica (γ) na morfologia dos esferulitos no teste SC1	243
4.145	Resultados da influência do fator de amplitude de ruído (ι) na morfologia dos esferulitos no teste SC1	244
4.146	Resultados da influência do parâmetro σ_k da expressão para a barreira de energia instável na morfologia dos esferulitos no teste SC1	244
4.147	Resultados da influência do parâmetro ζ_k da expressão para a barreira de energia instável na morfologia dos esferulitos no teste SC1	245
4.148	Resultados da influência da força da anisotropia (ϵ) na morfologia dos esferulitos no teste SC1	245
4.149	Curvas da densidade de energia local ($f_{local}(\psi, T)$) correlacionadas pela expressão da barreira de energia instável proposta com as curvas determinadas a partir da relação de Hoffman-Weeks	247
4.150	Barreira de energia instável ($\xi(T)$) em função da temperatura (T) determinada pela expressão da barreira de energia instável proposta e pelas utilizadas por Xu et al. (2005a) (a partir da relação de Hoffman-Weeks), Wang et al. (2013), Yang et al. (2017) e Bahloul et al. (2020) para o iPS	248
4.151	Barreira de energia instável ($\xi(T)$) em função da temperatura (T) determinada pela expressão da barreira de energia instável proposta e pelas utilizadas por Xu et al. (2005a) (a partir da relação de Hoffman-Weeks), Wang et al. (2013), Yang et al. (2017) e Bahloul et al. (2020) para o PET	248
4.152	Barreira de energia instável ($\xi(T)$) em função da temperatura (T) determinada pela expressão da barreira de energia instável proposta e pelas utilizadas por Xu et al. (2005a) (a partir da relação de Hoffman-Weeks), Wang et al. (2013), Yang et al. (2017) e Bahloul et al. (2020) para o PVDF	249
4.153	Curvas da densidade de energia local ($f_{local}(\psi, T)$) determinadas pela expressão da barreira de energia instável proposta e pelas utilizadas por Xu et al. (2005a) (a partir da relação de Hoffman-Weeks), Wang et al. (2013), Yang et al. (2017) e Bahloul et al. (2020)	250
4.154	Parâmetro W em função da temperatura (T) determinada pela expressão da barreira de energia instável proposta e pelas utilizadas por Xu et al. (2005a) (a partir da relação de Hoffman-Weeks), Wang et al. (2013), Yang et al. (2017) e Bahloul et al. (2020)	251

4.155	Comparação entre os resultados experimentais (Taguchi et al.; 2001a) e numéricos para o poliestireno isotático em função da temperatura de cristalização (T_c)	253
4.156	Estruturas cristalinas do iPS preditas pelo modelo de campo de fases para a temperatura de cristalização de 453 K em domínio de simulação com diferentes dimensões	254
4.157	Comparação entre os resultados experimentais e numéricos para o poliestireno isotático em função da espessura do filme	255
4.158	Comparação entre os resultados experimentais e numéricos de múltiplos cristais de poliestireno isotático em função do tempo	255
4.159	Regressão linear da temperatura de fusão (T_f) em função da temperatura de cristalização (T_c) do PVDF, baseado no método de Hoffman-Weeks	256
4.160	Resultados do refinamento da malha sobre a definição do esferulito do PVDF pelo modelo de campo de fases a 298 K	257
4.161	Comparação entre o resultado experimental e o numérico do PVDF na temperatura de cristalização (T_c) de 298 K	258
4.162	Relação entre a mobilidade de cristalização (Λ) e o tempo (t) de cristalização do PVDF	259
4.163	Resultados da definição do esferulito do PVDF simulado a 298 K em 180 s, com o uso de malha de refinamento com células quadradas de 0,2 μm , para diferentes valores do coeficiente do gradiente da interface (ϵ^2)	260
4.164	Resultados da definição do esferulito do PVDF simulado a 298 K em 180 s para diferentes valores do coeficiente do gradiente da interface (ϵ^2) e de tamanho das células quadradas da malha de refinamento	261
4.165	Estruturas cristalinas e composicionais (fração volumétrica em polímero) obtidas para o sistema 1-octanol/DMF/PVDF com diferentes frações volumétricas iniciais dos componentes	263
4.166	Estruturas cristalinas e composicionais (fração volumétrica em polímero) obtidas para o sistema 1-octanol/DMF/PVDF com diferentes do parâmetro de interação não-solvente/polímero	267
4.167	Comparação entre os resultados experimentais e numéricos de cristalização e de fração volumétrica do polímero (difusão dos componentes) para as seções transversais das membranas de PVDF preparado com diferentes não-solvente ..	270
4.168	Diagramas de caixa das espessuras características dos cristais (ℓ_{bp}) e dos poros (l) dos resultados experimentais e numéricos (simulação) das membranas de PVDF em função do não-solvente	271

4.169	Comparação entre os resultados experimentais (esquerda) e numéricos de cristalização (meio) e de fração volumétrica do polímero (difusão dos componentes) (direita) para as seções transversais das membranas de PVDF preparado 1-octanol como não-solvente, utilizando maior quantidade de núcleos de cristalização ...	272
4.170	Resultados da evolução morfológica de ϕ_p sem considerar os fluxos convectivos dos componentes para o modelo CH implementado no OpenFOAM e para os publicados por Yoshimoto e Taniguchi (2021)	273
4.171	Resultados da evolução morfológica de ϕ_p considerando os fluxos convectivos dos componentes para as equações de Cahn-Hilliard e de Navier-Stokes implementadas no OpenFOAM e para os publicados por Yoshimoto e Taniguchi (2021)	274
4.172	Resultados de evolução morfológica de ϕ_p sem e com fluxos convectivos e distribuição das velocidades (vetores) para o teste FC1	275
4.173	Resultados de evolução morfológica de ϕ_p sem e com fluxos convectivos e distribuição das velocidades (vetores) para o teste FC2	276
4.174	Resultados de evolução morfológica de ϕ_p sem e com fluxos convectivos e distribuição das velocidades (vetores) para o teste FC3	276
4.175	Resultados de evolução morfológica de ϕ_p sem e com fluxos convectivos e distribuição das velocidades (vetores) para o teste FC4	277
4.176	Resultados de evolução morfológica de ϕ_p sem e com fluxos convectivos e distribuição das velocidades (vetores) para o teste FC5	277
4.177	Evoluções temporais da fração volumétrica média de polímero na fase rica ($\langle\phi_p^{frp}\rangle$) preditas pelo modelo simplificado sem e com convecção para diferentes frações volumétricas iniciais	280
4.178	Evoluções temporais da magnitude da velocidade do polímero na fase rica ($\ \underline{v}_p^{frp}\ $) preditas pelo modelo simplificado sem (SC) e com convecção (CC) para o teste FC2	281
4.179	Evoluções temporais da magnitude da velocidade do polímero na fase rica ($\ \underline{v}_p^{frp}\ $) preditas pelo modelo simplificado sem (SC) e com convecção (CC) para o teste FC3	281
4.180	Morfologias da separação de fases do sistema água/TFA/PET preditas pelo modelo proposto acoplado às equações de Navier-Stokes para diferentes valores de multiplicador artificial da força devido a tensão interfacial	282
4.181	Evoluções temporais da fração volumétrica média de polímero na fase rica ($\langle\phi_p^{frp}\rangle$) preditas pelo modelo proposto acoplado às equações de Navier-Stokes para diferentes valores do multiplicador artificial da força devido a tensão interfacial	283

4.182	Distribuição das velocidades (vetores) para o sistema água/TFA/PET preditas pelo modelo proposto acoplado às equações de Navier-Stokes para diferentes valores de multiplicador artificial da força devido a tensão interfacial	284
4.183	Morfologias da separação de fases do sistema água/TFA/PET preditas pelo modelo proposto acoplado às equações de Navier-Stokes para diferentes valores de viscosidade dinâmica	285
4.184	Evoluções temporais de fração volumétrica média de polímero na fase rica ($\langle \phi_p^{frp} \rangle$) preditas pelo modelo proposto acoplado às equações de Navier-Stokes para diferentes valores de viscosidade dinâmica	286
4.185	Distribuição das velocidades (vetores) para o sistema água/TFA/PET preditas pelo modelo proposto acoplado às equações de Navier-Stokes para diferentes valores de viscosidade dinâmica	287

Lista de Tabelas

2.1	Valores de parâmetro de interação de Flory-Huggins não-solvente/polímero (χ_{np}) obtidos por diferentes técnicas	36
3.1	Sistema ternário do teste VI2 empregado na validação da implementação no OpenFOAM: componentes e composição	66
3.2	Valores dos parâmetros para os Testes VI1 e VI2 usados na validação da implementação no OpenFOAM	66
3.3	Tamanho das malhas confeccionadas para o teste de refinamento	67
3.4	Número de células e razão de aspecto para as malhas do banho de não-solvente testadas	68
3.5	Sistemas ternários analisados com os valores iniciais das frações volumétricas da solução polimérica	69
3.6	Valores dos parâmetros utilizados na verificação da consistência do modelo proposto para a temperatura de 300 K	70
3.7	Sistemas ternários analisados com os valores iniciais das frações volumétricas da solução polimérica	71
3.8	Valores dos parâmetros do sistema água/NMP/PEI a 300 K	78
3.9	Sistemas ternários avaliados na análise de sensibilidade com os valores iniciais das frações volumétricas da solução polimérica	78
3.10	Valores iniciais das frações volumétricas da solução polimérica do sistema água/NMP/PEI utilizado para a análise de sensibilidade paramétrica	79
3.11	Valores das mobilidades para os sistemas ternários sem a presença do banho de não-solvente a 300 K	80
3.12	Tamanho das malhas confeccionadas para o teste de refinamento do sistema água/DMSO/PES	84
3.13	Tamanhos e configurações dos domínios analisados em simulações 2D e 3D	85
3.14	Frações volumétricas iniciais para os testes dos diferentes domínios nas simulações 2D e 3D	85
3.15	Valores do coeficiente de energia do gradiente e domínio computacional utilizados para determinar a relação entre eles	86

3.16	Valores dos parâmetros para a análise de sensibilidade paramétrica da equação proposta para descrever o processo de gelificação e de transição vítrea	87
3.17	Frações volumétricas iniciais para os testes dos fenômenos de gelificação e de transição vítrea	89
3.18	Valores dos parâmetros da Equação 3.12 utilizados nos testes dos fenômenos de transição vítrea e de gelificação	90
3.19	Valores das mobilidades dos componentes utilizados nos testes dos fenômenos de transição vítrea e de gelificação	91
3.20	Valores iniciais das frações volumétricas das soluções poliméricas utilizadas para a comparação com resultados experimentais	92
3.21	Valores dos parâmetros dos sistemas químicos utilizados para a comparação com resultados experimentais	93
3.22	Valores dos parâmetros usados na validação da implementação do modelo de campo de fases para o crescimento de cristais no OpenFOAM	94
3.23	Valores dos parâmetros dos diferentes testes utilizados para a análise de sensibilidade paramétrica do modelo de campo de fases para o crescimento de cristais	96
3.24	Valores dos parâmetros para o modelo de campo de fases usados nas predições das estruturas cristalinas do iPS	98
3.25	Tamanho dos domínios confeccionados para as predições das estruturas cristalinas do iPS	99
3.26	Valores dos parâmetros do PVDF para a comparação com resultados experimentais da cristalização	100
3.27	Frações volumétricas iniciais para análise do comportamento do acoplamento ..	101
3.28	Valores dos parâmetros do sistema ternário 1-octanol/DMF/PVDF	101
3.29	Valores iniciais das frações volumétricas das soluções poliméricas utilizadas para a comparação entre as membranas de PVDF simuladas e experimentais	102
3.30	Valores dos parâmetros do sistema ternário água/DMF/PVDF	103
3.31	Valores dos parâmetros usados na validação da implementação das equações de Cahn-Hilliard e de Navier-Stokes acopladas no OpenFOAM	104
3.32	Frações volumétricas iniciais para análise da influência dos fluxos convectivos .	105

4.1	Resultados das espessuras características médias ($\langle l_m \rangle$) das microestruturas isoladas para o modelo CH implementado no OpenFOAM e os publicados por Zhou e Powell (2006)	110
4.2	Resultados dos tempos de execução das simulações (t_{es}), das espessuras características médias ($\langle l_m \rangle$) das microestruturas isoladas e das frações volumétricas médias de polímero na fase rica ($\langle \phi_p^{frp} \rangle$) para as diferentes malhas	114
4.3	Resultados dos tempos de execução das simulações (t_{es}), das espessuras características médias ($\langle l_m \rangle$) das microestruturas isoladas e das frações volumétricas médias de polímero na fase rica ($\langle \phi_p^{frp} \rangle$) para as diferentes configurações de malhas do banho de coagulação	117
4.4	Espessuras características médias ($\langle l_m \rangle$) das microestruturas no estágio final (em um estado quase-estacionário) preditas pelos modelos CH, mDO e TW	133
4.5	Constantes (δ) e expoentes (κ) da lei de potência ($\langle l \rangle = \delta t^\kappa$) relacionada ao crescimento das espessuras características dos microdomínios geradas pelos modelos CH, mDO e TW para o estágio final	134
4.6	Índices de sensibilidade relativa (Φ_{ij}^*) da fração volumétrica média de polímero na fase rica relativos aos parâmetros do modelo de campo de fases proposto	137
4.7	Coeficientes de correlação de classificação de Spearman ($PRCC$) e informações mútuas normalizadas (IN) relativos aos parâmetros do modelo de campo de fases proposto obtidos a partir dos resultados dos gráficos de dispersão	142
4.8	Índices de sensibilidade relativa (Φ_{ij}^*) da fração volumétrica média de polímero na fase rica relativos aos parâmetros do modelo de campo de fases proposto	144
4.9	Fração volumétrica média de polímero na fase rica ($\langle \phi_p^{frp} \rangle$) relativa à desconsideração de parâmetros do modelo de campo de fases proposto	146
4.10	Fração volumétrica média de polímero na fase rica ($\langle \phi_p^{frp} \rangle$) predita pelo modelo proposto original e simplificado	147
4.11	Espessura característica média ($\langle l_m \rangle$) das microestruturas predita pelo modelo proposto original e simplificado	148
4.12	Tempo de execução das simulações (t_{es}) relativo ao modelo proposto original e simplificado para 3 s de separação de fases	148
4.13	Índices de sensibilidade relativa (Φ_{ij}^*) da fração volumétrica média de polímero na fase rica relativos aos parâmetros do modelo de campo de fases simplificado	151
4.14	Coeficientes de correlação de classificação de Spearman ($PRCC$) e informações mútuas normalizadas (IN) relativos aos parâmetros do modelo de campo de fases proposto obtidos a partir dos resultados dos gráficos de dispersão	153

4.15 Índices de sensibilidade relativa (Φ_{ij}^*) fração volumétrica média de polímero na fase rica relativos aos parâmetros do modelo de campo de fases simplificado	154
4.16 Resultados dos tempos de execução das simulações (t_{es}), das espessuras características médias ($\langle l_m \rangle$) das microestruturas isoladas e das frações volumétricas médias de polímero na fase rica ($\langle \phi_p^{frp} \rangle$) para as diferentes malhas	166
4.17 Resultados das espessuras características médias ($\langle l \rangle$) das microestruturas isoladas e das frações volumétricas médias de polímero na fase rica ($\langle \phi_p^{frp} \rangle$) do teste BT1 para os diferentes coeficientes de energia de gradiente (κ_{pp}) e domínios computacionais (dc)	178
4.18 Resultados das espessuras características médias ($\langle l \rangle$) das microestruturas isoladas e das frações volumétricas médias de polímero na fase rica ($\langle \phi_p^{frp} \rangle$) do teste BT3 para os diferentes coeficientes de energia de gradiente (κ_{pp}) e domínios computacionais (dc)	180
4.19 Resultados das espessuras características médias ($\langle l \rangle$) das microestruturas isoladas e das frações volumétricas médias de polímero na fase rica ($\langle \phi_p^{frp} \rangle$) do sistema água/DMF/PVDF para os diferentes coeficientes de energia de gradiente (κ_{pp}) e domínios computacionais (dc)	181
4.20 Resultados estatísticos dos ajustes da equação proposta para descrever o processo de gelificação e de transição vítrea (Equação 3.12) aos dados experimentais de mobilidade	184
4.21 Valores dos parâmetros M_p^0 , ϕ_p^{gel} e w e seus respectivos desvios padrão percentuais - d) estimados da equação proposta para descrever o processo de gelificação e de transição vítrea (Equação 3.12)	184
4.22 Matriz de correlação entre os parâmetros estimados da equação proposta para descrever o processo de gelificação e de transição vítrea (Equação 3.12)	185
4.23 Resultados da estimação dos parâmetros (valores, desvios padrão percentuais e matriz de correlação) da equação proposta para descrever o processo de gelificação e de transição vítrea (Equação 3.12) com os pontos aleatórios adicionados para a solução polimérica DMAc/PSF	186
4.24 Coeficientes de correlação de classificação de Spearman ($PRCC$) e informações mútuas normalizadas (IN) relativos aos parâmetros da equação proposta para descrever o processo de gelificação e de transição vítrea (Equação 3.12) obtidos a partir dos resultados dos gráficos de dispersão.....	191
4.25 Resultados das médias das espessuras dos braços primários ($\langle \ell_{bp} \rangle$) e das áreas totais (A_c) dos esferulitos obtidos pelo modelo de campo de fases de cristalização implementado no OpenFOAM e os publicados por Kobayashi (1993)	233

4.26	Coeficientes de correlação de classificação de Spearman ($PRCC$) e informações mútuas normalizadas (IN) relativos aos parâmetros do modelo de campo de fases para descrever o processo de cristalização em polímeros obtidos a partir dos resultados dos gráficos de dispersão	239
4.27	Índices de sensibilidade relativa (Φ_{ij}^*) da região cristalina relativos aos parâmetros do modelo de campo de fases	240
4.28	Valores do parâmetro estimados da expressão da barreira de energia instável (Equação 3.12) e seus respectivos desvios padrão percentuais (d)	246
4.29	Resultados estatísticos dos ajustes da densidade de energia local ($f_{local}(\psi, T)$) pela expressão proposta	247
4.30	Resultados estatísticos das predições da densidade de energia local ($f_{local}(\psi, T)$) pela expressão proposta.....	247
4.31	Resultados estatísticos das predições da barreira de energia instável ($\xi(T)$) pela expressão proposta (Equação 3.12) e pelas utilizadas por Xu et al. (2005a) (a partir da relação de Hoffman-Weeks), Wang et al. (2013), Yang et al. (2017) e Bahloul et al. (2020)	250
4.32	Resultados estatísticos das predições do parâmetro W pela expressão proposta (Equação 3.12) e pelas utilizadas por Xu et al. (2005a) (a partir da relação de Hoffman-Weeks), Wang et al. (2013), Yang et al. (2017) e Bahloul et al. (2020) ..	252
4.33	Valores dos parâmetros usados nas simulações da cristalização do PVDF puro pelo modelo de campo de fases	256
4.34	Dimensões das células quadradas das malhas confeccionadas para o teste de refinamento	257
4.35	Resultados dos tempos de execução das simulações (t_{es}) e das áreas totais (A_c) dos esferulitos obtidos para as diferentes malhas examinadas	258
4.36	Tempos de crescimento de um esferulito de PVDF com diâmetro de 1,5 μm conforme os valores de mobilidade (Λ) pelo modelo de campo de fases	259
4.37	Resultados dos tempos de execução das simulações (t_{es}), das áreas totais (A_c) e das circularidades (\mathcal{C}) dos esferulitos obtidos para diferentes valores do parâmetro ϵ^2 e do tamanho das células quadradas da malha de refinamento	261
4.38	Valores do parâmetro de acoplamento ($\omega_{\phi\psi}$) usados nas simulações da cristalização do PVDF na formação de membranas poliméricas pelo modelo de campo de fases	262
4.39	Resultados das espessuras médias dos cristais ($\langle\ell_{bp}\rangle$) e das frações volumétricas médias de polímero na fase rica ($\langle\phi_p^{frp}\rangle$) gerados pela alteração das frações volumétricas iniciais dos componentes do sistema 1-octanol/DMF/PVDF	264

4.40	Resultados das espessuras médias dos cristais ($\langle \ell_{bp} \rangle$) e das frações volumétricas médias de polímero na fase rica ($\langle \phi_p^{frp} \rangle$) gerados pela alteração dos valores do parâmetro de acoplamento ($\omega_{\phi\psi}$) do sistema 1-octanol/DMF/PVDF	265
4.41	Resultados das espessuras médias dos cristais ($\langle \ell_{bp} \rangle$) e das frações volumétricas médias de polímero na fase rica ($\langle \phi_p^{frp} \rangle$) gerados pela alteração dos valores dos parâmetros de interação de Flory-Huggins entre os componentes do sistema 1-octanol/DMF/PVDF	266
4.42	Resultados das espessuras médias dos cristais ($\langle \ell_{bp} \rangle$) e das frações volumétricas médias de polímero na fase rica ($\langle \phi_p^{frp} \rangle$) gerados pela alteração dos valores dos parâmetros do sistema 1-octanol/DMF/PVDF	268
4.43	Resultados das espessuras médias dos cristais ($\langle \ell_{bp} \rangle$) e das frações volumétricas médias de polímero na fase rica ($\langle \phi_p^{frp} \rangle$) gerados pela alteração dos valores dos parâmetros do sistema 1-octanol/DMF/PVDF	269
4.44	Resultados das espessuras características médias ($\langle l \rangle$) dos microdomínios isolados obtidos pelo modelo de campo de fases implementado no OpenFOAM e as publicados por Yoshimoto e Taniguchi (2021)	274
4.45	Resultados das espessuras características médias ($\langle l \rangle$) dos microdomínios isolados e das frações volumétricas médias de polímero na fase rica ($\langle \phi_p^{frp} \rangle$) gerados pelo modelo de campo de fases sem e com convecção para diferentes frações volumétricas iniciais dos componentes.....	279
4.46	Resultados das espessuras características médias ($\langle l \rangle$) dos microdomínios isolados e das frações volumétricas médias de polímero na fase rica ($\langle \phi_p^{frp} \rangle$) gerados pela alteração do valor de multiplicador artificial (\mathcal{U}) da força devido a tensão interfacial	283
4.47	Resultados das espessuras características médias ($\langle l \rangle$) dos microdomínios isolados e das frações volumétricas médias de polímero na fase rica ($\langle \phi_p^{frp} \rangle$) gerados pela alteração do valor de viscosidade dinâmica (η)	286

Lista de Símbolos

a_i	Parâmetros de acoplamento entre concentração e cristalização (J m^{-3})
A	Área de seção transversal de um cristal (m^2)
A_c	Áreas dos cristais (m^2)
B	Matriz jacobiana
B_c	Parâmetro auxiliar de $\omega_{\phi\psi}$ (adimensional)
c	Concentração (g L^{-1})
C_p	Capacidade calorífica ($\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$)
d	Desvio padrão percentual (%)
$d_{\min i}$	Diâmetro mínimo (m)
d_t	Tamanho médio do domínio (m)
dp	Desvio percentual (%)
D_i	Coefficiente de difusão ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)
D_i^0	Coefficiente de difusão de uma molécula do componente i em solução (limite de diluição infinita) ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)
DAM	Desvio absoluto médio (-)
$DRM\%$	Desvio relativo médio percentual (%)
E_{ij}	Relação entre as diferenças na expansividade térmica (entre as fases líquida e vítrea) do solvente e do polímero (-)
f	Energia de Helmholtz (J ou J m^{-3})
f_0	Densidade de energia homogênea (J ou J m^{-3})
F	Energia de Helmholtz total (J ou J m^{-3})
\dot{F}	Derivada do tempo da energia de Helmholtz de mistura (J s^{-1})
F_m	Força motriz (-)
\underline{E}_s	Força devido a tensão interfacial (N m^{-3})
G	Restrição lagrangiana ($\text{m}^3 \text{s}^{-1}$)
G_{mis}	Energia de Gibbs de mistura (J)
h	Perturbação da derivada numérica (-)

H	Entropia das variáveis (bit)
H_{mis}	Entalpia de mistura (J)
H_u	Calor latente de fusão por unidade de repetição do polímero (J kg ⁻¹ ou J mol ⁻¹)
I	Informação mútua (-)
IN	Informação mútua normalizada (-)
iqr	Intervalo interquartil
\underline{j}_i	Fluxo difusivo da espécie i (m s ⁻¹)
k	Coefficiente adimensional inversamente proporcional ao super-resfriamento
k_T	Condutividade térmica (J m ⁻¹ s ⁻¹ K ⁻¹)
K	Relacionado com o calor latente liberado no processo de solidificação (K)
l	Espessura característica (m)
\hat{l}	Espessura característica predita (m)
li	Limite inferior
ls	Limite superior
n	Número de mols
n_{md}	Quantidade total de microdomínios (-)
N_i	Número de moléculas do componente i
ni	Número infinitesimal
np	Número de parâmetros
p	p -valor (probabilidade de significância) (-)
p	Distribuição de probabilidade de conjunto de dados aleatórios (-)
pa	Número de pontos analisados
P	Pressão (Pa)
$PRCC$	<i>Partial rank correlation coefficient</i> - coeficiente de correlação de classificação de Spearman
q	Número de modo da anisotropia
qi	Quartil inferior
qs	Quartil superior

\underline{r}	Posição de referência (m ³)
R	Constante universal dos gases (J mol ⁻¹ K ⁻¹)
R_{G_i}	Raio de giro do componente i (m)
\bar{R}^2	Coeficiente de determinação ajustado (-)
S	Função objetivo (-)
S_{mis}	Entropia de mistura (J K ⁻¹)
t	Tempo (s)
t	Referente ao teste t (-)
t_c	t calculado (teste t) (-)
t_{es}	tempo de execução da simulação (h)
t_t	t tabelado (teste t) (-)
T	Temperatura (K)
T_c	Temperatura de cristalização (K)
T_f	Temperatura de fusão (K)
T_f^0	Temperatura de fusão de equilíbrio (K)
T_g	Temperatura vítrea (K)
v	Volume molar (m ³ mol ⁻¹)
v_i	Volume molar do componente i (m ³ mol ⁻¹)
v_0	Volume da cadeia molecular do monômero (m ³)
v_r	Volume molar de referência (m ³ mol ⁻¹)
V	Volume (m ³)
V_α	Matriz de covariância dos parâmetros (-)
V_y	Variância dos dados experimentais
w	Constante que controla a largura da função sigmoide (-)
W	Coeficiente que descreve a energia necessária para nucleação (adimensional ou J m ⁻³)
Y	Métrica (-)
\bar{Y}	Média da métrica (-)

Símbolos de Letras

α	Parâmetro estimado para ajustar dados experimentais (modelo de Phillies) (-)
\mathcal{C}	Circularidade (-)
δ	Constante da lei de potência (m s^n)
\mathcal{F}	Vetor de saída do método de gráfico de dispersão
ℓ	Espessura de um cristal (m)
n	Expoente de crescimento da lei de potência (-)
\mathcal{M}	Matriz de entrada do método de gráfico de dispersão
σ	Parâmetro ajustável da relação entre temperaturas de fusão e de cristalização (-)
\mathcal{R}	Variacional de Rayleigh (J s^{-1})
ν	Parâmetro estimado para ajustar dados experimentais (modelo de Phillies) (-)

Letras Gregas

α_i	Expansividade térmica (K^{-1})
α_j	Parâmetro (-)
β	Função do ângulo de orientação θ
$\Delta\alpha_i$	Diferença na expansividade térmica entre as fases líquida e sólida do componente i (K^{-1})
γ	Difusividade térmica ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)
ε	Força da anisotropia (-)
ϵ	Coefficiente do gradiente da interface (m ou $\text{J}^{1/2} \text{m}^{-1/2}$)
ζ	Densidade do coeficiente de fricção total (Pa s m^{-2})
ζ_i	Densidade do coeficiente de fricção (Pa s m^{-2})
ζ_0	Coefficiente de fricção do monômero (Pa s m)
η	Viscosidade dinâmica (Pa s)
η_r	Viscosidade dinâmica da solução (Pa s)
θ	Ângulo de orientação (radiano)
ι	Fator de amplitude de ruído (-)
κ_{ij}	Coefficiente de energia de gradiente (J m^{-1})

λ	Multiplicador (variacional de Rayleigh) (Pa)
Λ	Mobilidade de cristalização (s^{-1} ou $m^3 J^{-1} s^{-1}$)
μ_i	Potencial químico do componente i (J ou $J m^{-3}$)
$\hat{\mu}_j$	Potencial de difusão do componente j (J ou $J m^{-3}$)
M_i	Mobilidade do componente i puro ($m^5 J^{-1} s^{-1}$)
M_{ij}	Mobilidade da espécie i devido a um gradiente de potencial de difusão em relação à espécie j ($m^5 J^{-1} s^{-1}$)
M_p^0	Mobilidade quando a fração volumétrica de polímero na solução tende a zero ($m^5 J^{-1} s^{-1}$)
\underline{v}	Velocidade média ($m s^{-1}$)
\underline{v}_d	Velocidade de deriva ($m s^{-1}$)
\underline{v}_i	Velocidade do componente i ($m s^{-1}$)
\underline{v}_m	Velocidade “média” ($m s^{-1}$)
ξ	Barreira de energia instável (-)
ξ_0	Potencial de solidificação estável (-)
o_k	Parâmetro da expressão para a barreira de energia instável (-)
ρ	Massa específica ($kg m^{-3}$)
σ	Tensão superficial ($J m^{-2}$)
σ^2	Variância da espessura característica (m^2)
σ_e	Energia da interface sólido-líquido por unidade de área ($J m^{-2}$)
σ_i^2	Variância do parâmetro
$\sigma_{i,i}^2$	Covariância entre os parâmetros
$\hat{\sigma}_y^2$	Estimativa escalar da variância obtida por mínimos quadrados
$\underline{\underline{\sigma}}^{(v)}$	Tensor tensão viscosa ($kg m^{-1} s^{-2}$)
ς_k	Parâmetro da expressão para a barreira de energia instável (-)
τ	Número aleatório
T_{inst}	Termo fonte de instabilidade na formação das estruturas esferulíticas (-)
v_t	Grau de liberdade (-)
v_ψ	Velocidade da interface ($m s^{-1}$)

ϕ_i	Fração volumétrica do componente i (-)
ϕ_p^{gel}	Fração volumétrica de polímero na gelificação (-)
ϕ_p^{tv}	Fração volumétrica de polímero na transição vítrea (-)
Φ	Potencial de dissipação ($J s^{-1}$)
Φ	Matriz de sensibilidade (-)
Φ^*	Matriz de sensibilidade normalizada (-)
χ_{ij}	Parâmetros de interação de Flory-Huggins entre os componentes i e j (-)
ψ	Parâmetro de ordem não-conservado (cristal) (-)
$\omega_{\phi\psi}$	Parâmetro de acoplamento entre concentração e cristalização ($J m^{-3}$)

Sobrescritos

T	Transposta
cip	Concentração inicial de polímero
fpp	Fase pobre em polímero
frp	Fase rica em polímero
gel	Gelificação
rc	Região cristalina
tv	Transição vítrea

Subscritos

0	Quantidade em condições homogêneas
0	Monômero
$acop$	Relativo ao acoplamento
bp	Braços primários
c	Calculado
c	Cristalização
$conc$	Relativo à concentração
$cris$	Relativo à cristalização
f	Fusão

<i>fp</i>	Fase pobre
<i>fr</i>	Fase rica
<i>grad</i>	Relativo à densidade de energia não-local
<i>i</i>	Relativo à espécie <i>i</i>
<i>H</i>	Entalpia
<i>j</i>	Relativo à espécie <i>j</i>
<i>k</i>	Relativo à espécie <i>k</i>
<i>local</i>	Relativo à densidade de energia local
<i>m</i>	Média
<i>m</i>	Monômero
<i>min</i>	Mínimo
<i>mis</i>	Mistura
<i>mod</i>	Modelo
<i>n</i>	Não-solvente
<i>p</i>	Polímero
<i>r</i>	Referência
<i>ref</i>	Referência
<i>s</i>	Solvente
<i>S</i>	Entropia
<i>t</i>	Tabela
<i>test</i>	Teste
<i>u</i>	Relativo à unidade de repetição do polímero

Operadores matemáticos

δ	Derivada variacional
∂	Derivada parcial
<i>d</i>	Derivada
∇	Diferencial

Acrônimos e abreviações

1D	Unidimensional
2D	Bidimensional
3D	Tridimensional
AFM	<i>Atomic force microscopy</i> - microscopia de força atômica
AS	Análise de sensibilidade
CA	Acetato de celulose
CH	Cahn-Hilliard (modelo)
CP	<i>Critical point</i> - ponto crítico
dc	Dependente da concentração
DCM	Diclorometano
dma	Domínio maior
DMAc	N,N-dimetilacetamida
dme	Domínio menor
DMF	Dimetilformamida
DMSO	Dimetilsulfóxido
DO	Doi-Onuki (modelo)
DSC	Calorimetria diferencial exploratória
ELL	Equilíbrio líquido-líquido
FVM	<i>Finite volume method</i> - método de volumes finitos
ic	Independente da concentração
iPS	Poliestireno isotático
KO	Kobayashi (aplicação do modelo de campo de fases)
LSW	Lifshitz, Slyozov e Wagner (teoria de crescimento de microestruturas)
mDO	<i>Modified Doi-Onuki model</i> - modelo de Doi-Onuki modificado
MPO	Modelo proposto original
ms	Modelo simplificado
MS	Modelo simplificado

NG	<i>Nucleation and growth</i> – nucleação e crescimento
NIPS	<i>Non-solvent-induced phase separation</i> – separação de fases induzida por não-solvente
NMP	N-metilpirrolidona
NS	Navier-Stokes (equação)
OF	OpenFOAM (<i>software</i>)
PA6	Poli(ϵ -caprolactama)
PC	Policarbonato
PEI	Polieterimida
PES	Polietersulfona
PET	Poli(tereftalato de etileno)
PP	<i>Polymer poor phase</i> – fase pobre em polímero
PR	<i>Polymer rich phase</i> – fase rica em polímero
PS	Poliestireno
PSF	Polisulfona
PVDF	Poli(fluoreto de vinilideno)
PVP	Polivinilpirrolidona
RAM	<i>Random access memory</i> - memória de acesso aleatório
SD	<i>Spinodal decomposition</i> – decomposição espinodal
SDPS	<i>Surface-directed phase separation</i> – separação de fases direcionada à superfície
TFA	Ácido trifluoracético
TIPS	<i>Thermal-induced phase separation</i> – separação de fases induzida termicamente
TW	<i>This work</i> - este trabalho
um	Uniformemente misturado
VFTH	Vogel-Fulcher-Tamman-Hesse (equação)
WLF	Williams-Landel-Ferry (equação)
ZP	Zhou-Powell (aplicação do modelo de campo de fases)

Capítulo 1

Introdução

1.1 Motivação

Nos últimos anos, membranas poliméricas têm sido amplamente utilizadas para uma variedade de aplicações industriais, como microfiltração, ultrafiltração, osmose inversa e separação de gases. Cada aplicação necessita de requisitos específicos sobre a estrutura da membrana. Em geral, as membranas poliméricas podem ser formadas por processos de separação de fases gerados por uma condição de instabilidade termodinâmica de uma solução polimérica inicialmente homogênea. Essa instabilidade pode ser produzida por perturbações na temperatura (*e.g.*, resfriamento) ou na composição (*e.g.*, evaporação do solvente ou introdução de um não-solvente). Dessa forma, de modo a minimizar a energia da mistura, a separação de fases (formação de duas fases de composições diferentes) ocorrerá quando se atingir um estado termodinamicamente instável (MULDER, 1996).

As membranas poliméricas são produzidas principalmente por inversão de fases via precipitação por imersão, por se tratar de uma técnica relativamente simples. Neste processo, uma solução polimérica inicialmente homogênea é espalhada em um suporte, formando um filme de espessura uniforme, que é transformado em uma estrutura sólida através da imersão em um banho de não-solvente (*non-solvent induced phase separation* – NIPS). O solvente difunde-se no banho de coagulação, enquanto o não-solvente se difunde na solução polimérica. Após um determinado período, a troca de solvente e não-solvente torna a solução termodinamicamente instável, causando a separação de fases. Essa instabilidade gera a separação da solução em duas fases: uma com maior e outra com menor concentração de polímero. A fase concentrada, denominada fase rica, solidifica logo após (ou quase simultaneamente) à separação de fases formando a membrana (matriz sólida). O processo de solidificação da fase rica pode ocorrer por cristalização, gelificação ou vitrificação. A fase com baixa concentração de polímero, designada fase pobre, gerará os poros da membrana quando esta for removida do banho

de coagulação (MULDER, 1996; VAN DE WITTE et al., 1996). Como a morfologia da membrana varia significativamente conforme as propriedades dos componentes do sistema e das condições do processo, uma compreensão da dinâmica do processo de formação da membrana polimérica é essencial para prever e controlar o desenvolvimento da morfologia. A modelagem numérica pode ser utilizada para esta finalidade.

A primeira descrição teórica de transferência de massa entre o filme polimérico e o banho de coagulação foi proposta por Cohen et al. (1979). O modelo propõe que o potencial químico é a força motriz para o processo, relacionando o fluxo através de equações fenomenológicas. Diversos trabalhos posteriores (YILMAZ; MCHUGH, 1986a; 1988; REUVERS et al., 1987a; 1987b; TSAY; MCHUGH, 1990; RADOVANOVIC et al. 1992a; 1992b; CHENG et al., 1994; FERNANDES et al., 2001; KIM et al., 2001; LEE et al., 2010; KHANSARY et al., 2017; AHMAD et al., 2020) revisaram e aperfeiçoaram alguns aspectos do modelo de Cohen et al. (1979). Entretanto, a capacidade de extrair informações sobre a microestrutura da membrana desses modelos é limitada, devido ao fato deles não tratarem diretamente o processo de separação de fases. Esses modelos assumem que o perfil de composição no filme polimérico, antes de iniciada a precipitação, explicaria completamente as morfologias obtidas. No entanto, para esclarecer e prever as estruturas das membranas é necessário compreender os fenômenos envolvidos na separação de fases.

Com esse intuito, mais recentemente, alguns pesquisadores voltaram sua atenção para um tratamento explícito do processo de separação de fases por uma grande variedade de métodos. O modelo de campo de fases (CAHN; HILLIARD, 1958; 1959; CAHN, 1961) tem recebido uma especial atenção dos pesquisadores nos últimos anos (BARTON; MCHUGH, 1999; SAXENA; CANEBA, 2002; ZHOU; POWELL, 2006; TREE et al., 2017; HOPP-HIRSCHLER; NIEKEN, 2018; GARCIA et al., 2020; CERVELLERE et al., 2021; FANG et al., 2021; YOSHIMOTO; TANIGUCHI, 2021), pois é uma excelente opção para simular sistemas de separação de fases.

O método de campo de fases baseia-se na ideia de que as interfaces na microestrutura são difusas e podem ser representadas por um ou mais parâmetros de ordem que variam suavemente (*e.g.*, concentração). Esse modelo apresenta as seguintes vantagens: (i) descreve sistemas não homogêneos sem a necessidade de resolver elevados graus de liberdade, como em métodos baseados em simulação de partículas; (ii) não necessita acompanhar explicitamente as interfaces das fases como em métodos multifásicos convencionais, o que exige definir condições de limite e derivar equações de evolução para cada interface; (iii) incorpora implicitamente a física baseada em curvatura e manipula a criação, destruição e fusão de interfaces, fenômenos que são difíceis de capturar em um método multifásico convencional; (iv) não gera anisotropia numérica (*i.e.*, de origem não-física) no sistema, como no método de Lattice-Boltzmann, que pode

predizer uma morfologia com orientação não-física na direção diagonal; (v) captura o comportamento que ocorre longe das interfaces. Em relação à modelagem de formação de membranas poliméricas por inversão de fases via precipitação por imersão, o método de campo de fases apresenta as seguintes vantagens em relação aos demais modelos: (i) um conjunto de equações pode modelar a difusão inicial e a separação de fases; (ii) não pressupõe que o polímero tenha que permanecer na solução polimérica, pois a barreira de energia e a baixa mobilidade do polímero automaticamente proíbem o polímero de entrar no banho de coagulação; (iii) não há suposição das concentrações ou potenciais químicos na interface da solução de polímero e do banho de coagulação, enquanto a maioria dos modelos anteriores precisam especificar a condição nessa interface; (iv) é facilmente estendido a três dimensões.

Há na literatura duas formulações do modelo de campo de fases desenvolvidas para a modelagem do processo de formação de membranas poliméricas por NIPS: o modelo clássico de Cahn-Hilliard (CAHN; HILLIARD, 1958; 1959; CAHN, 1961) estendido para sistemas de multicomponentes empregado nos trabalhos de Barton e McHugh (1999), Saxena e Caneba (2002), Zhou e Powell (2006), Hopp-Hirschler e Nieken (2018), Cervellere et al. (2021), Fang et al. (2021) e Yoshimoto e Taniguchi (2021); e o formalismo de Doi-Onuki (DOI; ONUKI, 1992) expandido para multicomponentes por Tree et al. (2017), e utilizado no trabalho de Garcia et al. (2020). Apesar de suas inquestionáveis contribuições e características excepcionais em relação à simulação da separação de fases, esses modelos levam a resultados diferentes e ainda não fornecem uma elucidação física definitiva da complexidade e diversidade morfológica das membranas poliméricas.

Uma deficiência importante dessas formulações é que elas assumem a derivada variacional da energia de Helmholtz em relação à fração volumétrica ($\delta F / \delta \phi_i$) como a força motriz da difusão. Isto é incorreto para um sistema multicomponente, que deve obedecer à restrição de fração volumétrica e a relação de Gibbs-Duhem (que afirma que quando os componentes são restritos, seus potenciais químicos também são limitados) (NAUMAN; HE, 1994; 2001; COGSWELL; CARTER, 2011). A forma correta da força motriz do processo difusivo será discutida no Capítulo 3.

Além disso, apenas Garcia et al. (2020) e Cervellere et al. (2021) incluíram na modelagem a etapa de solidificação do polímero, restringindo-se, no entanto, à solidificação causada pela transição vítrea do polímero. Os fenômenos de solidificação da membrana por gelificação e cristalização ainda não foram avaliados em trabalhos da literatura.

1.2 Objetivos

Este estudo, motivado pelos estudos de Nauman e He (1994; 2001), Emmanuel et al. (2004) e Cogswell e Carter (2011), que examinaram a separação de fases envolvendo multicomponentes, tem como objetivo desenvolver uma nova abordagem do modelo de campo de fases para prever as morfologias de membranas poliméricas. As características distintas dessa nova abordagem são: (i) consistência termodinâmica, que satisfaz a relação de Gibbs-Duhem e a restrição da fração volumétrica; (ii) uma abordagem mais apropriada da equação do fluxo difusivo; e (iii) adição de uma equação para retratar a cristalização de polímeros. Além disso, uma expressão para descrever os fenômenos de gelificação e vitrificação do polímero foi acoplada ao modelo de campo de fases proposto. Após o desenvolvimento e implementação do modelo, estabeleceram-se seguintes objetivos específicos relacionados à validação deste: (i) avaliar a consistência do modelo proposto pela lei de conservação de massa e Termodinâmica; (ii) comparar suas previsões com as obtidas com os modelos de Doi-Onuki (DO) e de Cahn-Hilliard (CH) por decomposição espinodal de uma solução polimérica na presença de uma interface com um banho de não-solvente; (iii) analisar a sensibilidade da previsão da separação de fases aos parâmetros das equações difusivas utilizadas, a fim de enfatizar a capacidade preditiva do modelo e verificar a possibilidade de simplificá-lo; (iv) avaliar a influência dos modelos de mobilidade mútua; (v) analisar o efeito do domínio computacional; (vi) implementar e testar modelos para os mecanismos de solidificação (gelificação, vitrificação e cristalização), bem como avaliar a sensibilidade aos seus parâmetros; (vii) avaliar a influência dos fluxos convectivos, através da implementação das equações Navier-Stokes; (viii) comparar morfologias previstas pelo modelo com aquelas de membranas obtidas experimentalmente. Dessa maneira, baseado nas análises utilizadas, pretende-se constatar as principais características do modelo de campo de fases proposto, permitindo indicar se é apropriado para modelar a formação de membranas poliméricas por NIPS.

1.3 Estrutura do Trabalho

Este trabalho é dividido em cinco capítulos. Neste Capítulo foi apresentada a motivação e os objetivos do presente trabalho.

Para contextualizar o assunto abordado, no Capítulo 2 é exposta uma ampla revisão sobre o processo de formação de membranas poliméricas por NIPS e as principais teorias empregadas na modelagem desse processo.

No Capítulo 3 é apresentada uma nova abordagem do modelo de campo de fases na descrição da formação de membranas poliméricas pelo método de precipitação por

imersão. Além disso, neste capítulo são exibidas as metodologias utilizadas na implementação dos modelos, análise de sensibilidade, estimação de parâmetros, avaliação dos modelos no processo de separação de fases, implementação dos fenômenos de solidificação (gelificação, vitrificação e cristalização) de polímeros, comparação com membranas poliméricas obtidas experimentalmente e comparação estatística de resultados.

Os resultados e discussão sobre o assunto proposto são relatados no Capítulo 4 e as conclusões e as sugestões para estudos futuros estão apresentadas no Capítulo 5.

Capítulo 2

Fundamentos Teóricos e Revisão Bibliográfica

Neste capítulo são apresentadas informações sobre os processos de formação de membranas poliméricas, os mecanismos de separação de fases, as características morfológicas das membranas, e uma revisão bibliográfica sobre os principais modelos empregados para modelar o processo de formação de membranas poliméricas pelo método de precipitação por imersão.

2.1 Processos de Formação de Membranas Poliméricas

As membranas poliméricas são amplamente utilizadas em uma variedade de aplicações industriais para promover a separação de elementos de uma corrente de alimentação. No sentido mais geral, uma membrana é uma barreira seletiva, que restringe total ou parcialmente o transporte de um ou vários componentes químicos de uma maneira bastante específica (MULDER, 1996; HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006).

As membranas podem apresentar diferentes morfologias, podendo ser divididas em duas categorias: densas e porosas. Ambas podem ser classificadas como simétricas (isotrópicas) ou assimétricas. As membranas são consideradas simétricas quando apresentam as mesmas características morfológicas ao longo da seção transversal, e assimétricas, se houver variação morfológica nessa seção. As membranas assimétricas se caracterizam, normalmente, por possuírem uma região superior extremamente fina, denominada de pele, suportada em uma estrutura porosa. As membranas também são classificadas em relação ao material que a compõem: integrais, se forem constituídas por um único material, ou compostas, caso contrário (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006). Essas diferentes classificações são esquematizadas na Figura 2.1.

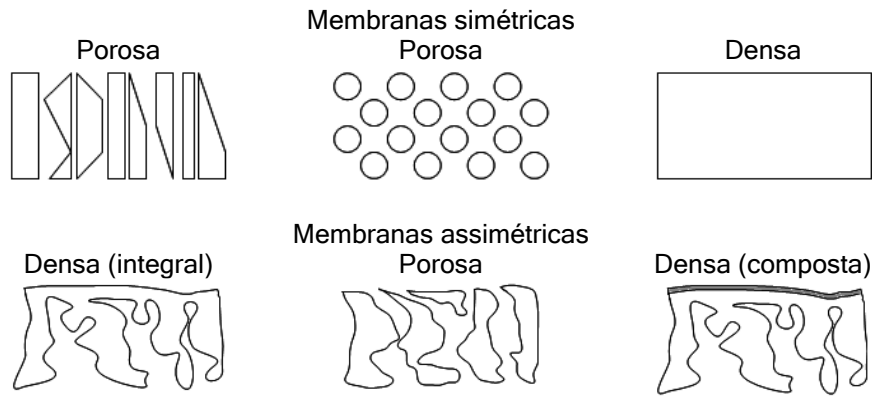


Figura 2.1. Representação das diferentes morfologias das membranas (adaptada de HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006).

Em relação à construção das membranas, podem ser dispostas em módulos e produzidas sob duas formas geométricas: planas ou cilíndricas. Os módulos planos podem ser do tipo em espiral ou placa/quadro e os módulos cilíndricos podem ser capilares, com fibras ocas ou tubulares.

Há diversas maneiras de preparar membranas poliméricas, como sinterização, estiramento, gravação e inversão de fases. A morfologia final das membranas varia muito, dependendo das propriedades dos materiais e das condições do processo. A maioria das membranas é produzida pelo processo de inversão de fases, por ser um processo relativamente simples e permitir extensa modificação morfológica a partir de alterações realizadas nos parâmetros empregados durante a preparação das membranas (VAN DE WITTE et al., 1996; HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006).

2.1.1 Processo de Inversão de Fases

As membranas poliméricas produzidas pelo processo de inversão de fases são geradas devido a uma instabilidade termodinâmica, que pode ser causada por mudanças na concentração ou na temperatura da solução, como ilustrado na Figura 2.2. Essa instabilidade gera a separação da solução em duas fases: uma rica e outra pobre em polímero. A fase rica em polímero forma a matriz sólida da membrana, enquanto a outra originará os poros (NUNES; PEINEMANN, 2006).

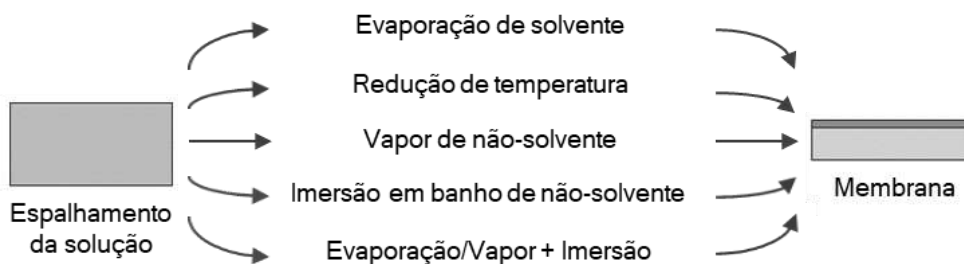


Figura 2.2. Técnicas de indução de separação de fases em sistemas poliméricos (adaptada de AMBROSI, 2012).

Dentre as diferentes técnicas de preparo de membranas por inversão de fases, destacam-se: precipitação por reação química, precipitação térmica (TIPS - *thermal-induced phase separation*), precipitação por evaporação controlada de solvente, precipitação na presença de vapores de não-solvente e precipitação por imersão (NIPS - *non-solvent-induced phase separation*) (MULDER, 1996).

Na técnica de precipitação por reação química, a solução polimérica é submetida a uma reação, a qual ocasionará a separação de fases. Uma solução polimérica formada por um monômero e um polímero ou outro monômero é inicialmente homogênea, mas quando ocorre a polimerização de um dos monômeros, o sistema torna-se instável. Esse método é normalmente empregado nos processos de cobrimento de membranas compostas. A polimerização *in-situ* e a polimerização iniciada por plasma são as principais técnicas desse tipo de processo de inversão de fases (KIM et al., 1995; OYANGUREN et al., 1996; SWIER; VAN MELE, 1999).

No processo de inversão de fases via precipitação térmica, a separação de fases ocorre através da diminuição da solubilidade do polímero no solvente por variação da temperatura da solução polimérica. Geralmente, a solução é preparada em temperaturas elevadas, tornando-se supersaturada em temperaturas mais baixas. O grau de supersaturação e a taxa de resfriamento utilizada influenciam na morfologia final da membrana resultante. Por esse processo pode-se obter membranas anisotrópicas com pele densa ou microporosas isotrópicas (MULDER, 1996; HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006).

O método de precipitação por evaporação controlada de solvente utiliza uma solução polimérica contendo um solvente volátil e um não-solvente menos volátil. É essencial que o solvente seja mais volátil que o não-solvente, de forma que a evaporação preferencial do solvente provoque aumento nas concentrações de polímero e não-solvente, criando condições necessárias para que a precipitação ocorra. Essa técnica permite condições favoráveis à formação de membranas anisotrópicas com pele densa (MULDER, 1996; HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006).

Na técnica de precipitação na presença de vapores de não-solvente, a solução polimérica é exposta a vapores de não-solvente. Desta forma tem-se a difusão de não-solvente na solução até que a precipitação ocorra. Normalmente esse método proporciona a formação de membranas microporosas isotrópicas (MULDER, 1996; HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006).

As membranas poliméricas são produzidas principalmente pelo método de inversão de fases via precipitação por imersão, a qual envolve diversos fenômenos que induzem a precipitação do polímero. Devido a sua relevância e ser o objetivo dessa

pesquisa modelá-lo, o processo de inversão de fases via precipitação por imersão será descrito mais detalhadamente na próxima seção.

2.1.1.1 Inversão de Fases por Precipitação por Imersão

O processo de inversão de fases por precipitação por imersão consiste, primeiramente, no espalhamento de um fino filme de solução polimérica sobre um suporte. Opcionalmente, o filme pode ser exposto ao ar ambiente. Em seguida, o filme polimérico é imerso em um banho de não-solvente (também denominado banho de precipitação ou coagulação). Posteriormente, o solvente residual presente na matriz polimérica é removido e a membrana obtida é mantida em uma solução conservante ou seca de forma controlada (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006). Essa sequência de etapas está resumida na Figura 2.3.

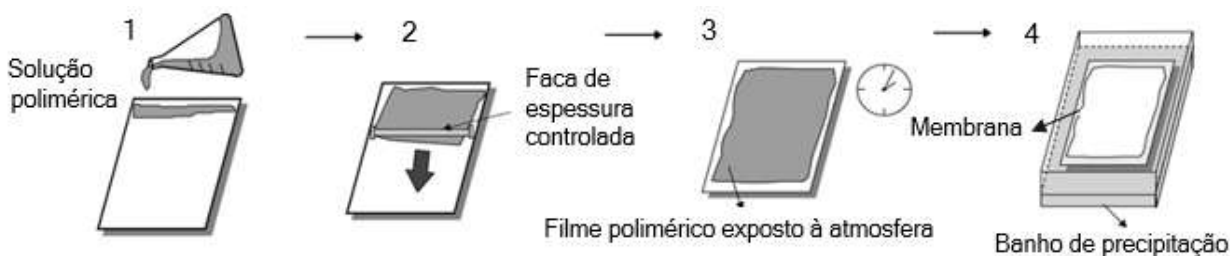


Figura 2.3. Sequência de etapas envolvidas na formação de membranas por imersão em banho de não-solvente (adaptada de HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006).

A solução empregada é formada por um polímero e um solvente, que possuem compatibilidade. Além desses dois componentes, pode haver a presença de uma terceira substância. Essa pode ser um não-solvente, um co-solvente, um segundo polímero, ou um aditivo, dependendo da finalidade que se deseja alcançar.

A elaboração do filme polimérico é realizada pelo espalhamento da solução sobre um suporte apropriado. A espessura desse filme pode variar de 50 a 500 μm . Os suportes podem ser placas de vidro, plásticas, metálicas ou de tecido não tecido.

O filme polimérico pode ser exposto ao ar ambiente por um determinado período, depois da sua formação. Essa etapa, dependendo da volatilidade do solvente utilizado, pode ser dispensável. Entretanto, essa etapa pode ser fator determinante para a obtenção da camada seletiva da membrana polimérica. Nessa etapa, ocorre a transferência de massa entre o solvente e a água do ar ambiente (umidade), como representado na Figura 2.4. A água nesse caso é o não-solvente. O processo de evaporação preferencial do solvente volátil durante a exposição ao ambiente causa um aumento na concentração de polímero nas camadas superficiais. Essa ação acarreta, por consequência, uma distribuição assimétrica de polímero ao longo da seção transversal do filme. O tempo de exposição pode ser controlado em função da densidade da camada seletiva que se deseja.

A umidade do ar pode afetar as propriedades da membrana obtida. A água do ar ambiente pode ser absorvida pelo filme polimérico. Essa absorção aproxima as camadas superficiais da separação de fases líquido-líquido, ocasionando a formação de camadas seletivas porosas (YOUNG et al., 2000).

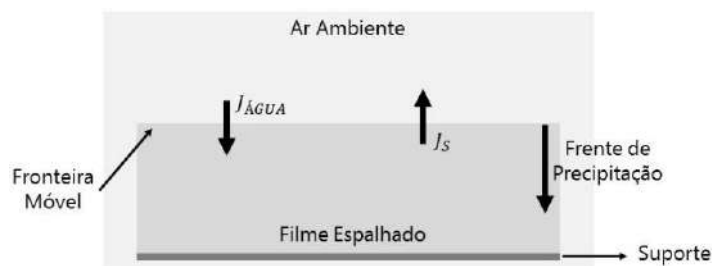


Figura 2.4. Representação esquemática do processo de transferência de massa durante a exposição ao ambiente do filme polimérico, onde J_s é o fluxo de solvente e $J_{\text{ÁGUA}}$ é o fluxo de água presente no ar ambiente (adaptada de CARVALHO, 2005; HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006).

Na próxima etapa, o filme polimérico é imerso em um banho de precipitação, que é constituído de um não-solvente para o polímero ou de uma mistura de solvente e não-solvente. Nessa etapa, sempre ocorre a transferência de massa entre a solução do banho de precipitação e a solução polimérica, sendo que a força motriz é a diferença de potencial químico entre os componentes do banho e da solução. Assim, um fluxo de solvente para o banho e um fluxo de não-solvente para o filme polimérico será constituído, como representado na Figura 2.5. Nesse processo, a interface entre o filme e o banho é móvel, e a composição do filme é função do tempo e da posição.

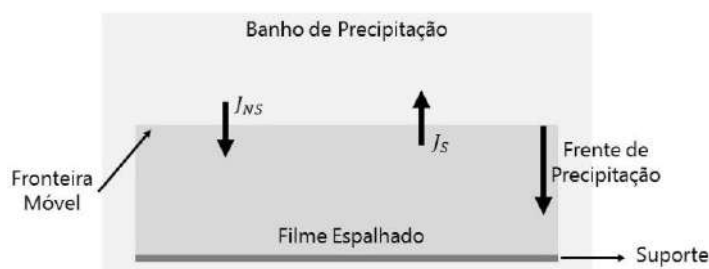


Figura 2.5. Representação esquemática do processo de transferência de massa entre o filme polimérico e o banho de precipitação, onde J_s é o fluxo de solvente e J_{NS} é o fluxo de não-solvente (adaptada de MULDER, 1996; CARVALHO, 2005; HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006).

O fluxo de solvente é, geralmente, maior do que o fluxo de não-solvente, ocasionando uma elevação gradativa da concentração do polímero na interface filme/banho. Isso, conseqüentemente, causa uma diminuição na transferência de massa, possibilitando o desenvolvimento de efeitos viscosos que podem impedir a separação de fases líquido-líquido. Neste caso, a membrana polimérica é formada pela separação de fases sólido-líquido, ou seja, por fenômenos de solidificação como gelificação, cristalização e/ou vitrificação. Dessa maneira, uma membrana densa poderá ser

formada. Essas membranas, que possuem “poros” com diâmetro menores que 10 Å, normalmente, são empregadas nos processos de nanofiltração, osmose inversa, permeação de gases e pervaporação (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006).

Em alguns casos, a presença de não-solvente no filme polimérico pode promover uma imediata separação de fases líquido-líquido, que se inicia nas camadas interfaciais, se propagando em direção ao suporte. A fase pobre em polímero pode crescer até que haja a solidificação da fase rica, produzindo membranas porosas. Essas membranas, que possuem poros com diâmetro entre 10 e 10⁵ Å, são aplicadas, principalmente, em processos de microfiltração e ultrafiltração (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006).

Por fim, as últimas etapas do método de precipitação por imersão são a lavagem e a secagem da membrana formada. Na etapa de lavagem, utiliza-se um não-solvente para a remoção do solvente residual; o não-solvente mais utilizado comercialmente é a água, devido ao seu baixo custo. No entanto, durante o processo de secagem pode ocorrer colapso dos poros das membranas em função da elevada tensão superficial da água. Dessa forma, é necessária uma troca de não-solvente com tensões superficiais decrescentes, antes da secagem ao ambiente (CARVALHO, 2005).

A técnica de precipitação por imersão pode ser utilizada em conjunto com outros métodos de inversão de fases como a precipitação por evaporação controlada de solvente e por precipitação na presença de vapores de não-solvente (YOUNG et al., 2000). Essas combinações de técnicas possibilitam alterar a magnitude do fluxo do solvente, ocasionando mudança do mecanismo de separação de fases. Desse modo, permite que a morfologia da membrana seja modificada.

2.2 Mecanismos de Separação de Fases

A formação das membranas poliméricas pode ocorrer pelos mecanismos de separação de fases líquido-líquido e/ou sólido-líquido. No processo de inversão de fases, a combinação entre os diferentes fenômenos de transição de fases é possível. As combinações mais relevantes no preparo de membranas através de um sistema ternário são as que envolvem o processo de separação de fases líquido-líquido com os fenômenos de solidificação da matriz polimérica (VAN DE WITTE et al., 1996).

Para o processo de inversão de fases via precipitação por imersão, é possível esboçar um diagrama de fases ternário constituído por polímero, solvente e não-solvente. Para cada temperatura, esses diagramas descrevem estados de equilíbrio termodinâmico, refletindo as condições nas quais o sistema está em fase homogênea ou em fases distintas. Na Figura 2.6 está apresentado um diagrama de fases ternário característico. Nesse diagrama estão representadas as regiões onde ocorrem os diferentes mecanismos de separação de fases e como estas fases se separam em cada mecanismo.

Nesse diagrama, a linha binodal delimita a região estável (miscibilidade total) da região metaestável (miscibilidade parcial). As linhas de amarração (*tieline*) conectam pontos na curva binodal que estão em equilíbrio, em que as substâncias da mistura têm o mesmo potencial químico; um ponto final da linha de amarração é rico (PR – *polymer-rich phase*) e o outro é pobre (PP – *polymer-poor phase*) em polímero. A linha espinodal separa a região de miscibilidade parcial (metaestável) e a região instável. O ponto crítico (CP – *critical point*) é a intersecção entre as linhas binodal e espinodal, que representa o local onde as composições das duas fases em equilíbrio são iguais.

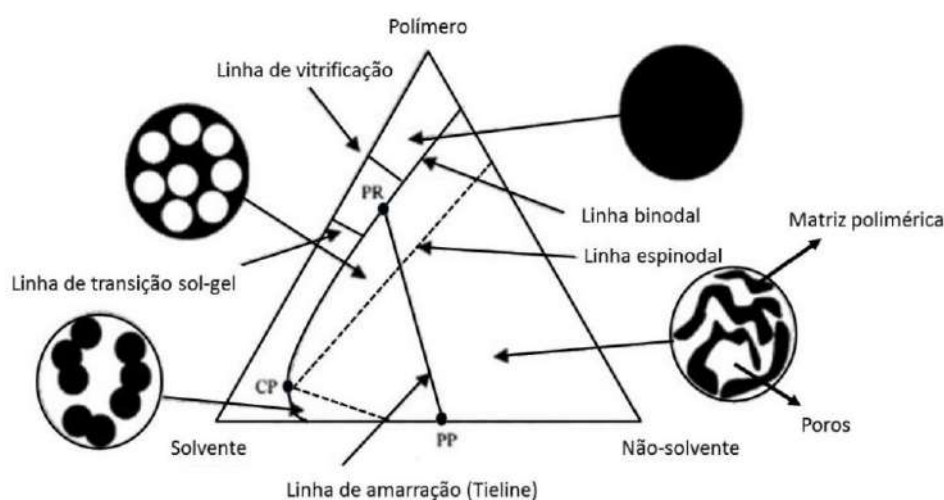


Figura 2.6. Representação de um diagrama de fases do sistema ternário não-solvente/solvente/polímero, onde CP é o ponto crítico, PP é a fase pobre em polímero, e PR é a fase rica em polímero (adaptada de NOGUEIRA, 2012).

2.2.1 Separação de Fases Líquido-Líquido

A separação de fases líquido-líquido em uma solução polimérica pode acontecer de duas maneiras distintas dependendo da faixa de temperatura ou de composição no diagrama de fases. Se ocorrer na região espinodal, a separação de fases acontece por decomposição espinodal (SD - *spinodal decomposition*). Caso aconteça entre as linhas binodal e espinodal, a separação de fases ocorre pelo mecanismo de nucleação e crescimento (NG - *nucleation and growth*) (MULDER, 1996; NUNES; INOUE, 1996; VAN DE WITTE et al., 1996; SCHUMACHER et al., 2001).

2.2.1.1 Nucleação e Crescimento

O mecanismo de nucleação e crescimento ocorre quando uma solução polimérica homogênea sofre uma perturbação, que causa o ingresso lento da solução na região entre as linhas binodal e espinodal.

A energia de ativação gerada pela perturbação no sistema permite que os primeiros núcleos sejam formados. Após essa etapa, haverá transferência de massa entre os núcleos

e a solução circundante, devido a diferenças de potencial químico entre as fases, com isso há o aumento do diâmetro dos núcleos. Esse crescimento dos núcleos acontece sem que a sua composição seja modificada. O crescimento dos núcleos acontece até que estes se toquem e coalesçam, ou até que seu crescimento seja interrompido por causa da solidificação do polímero (MULDER, 1996; NUNES, INOUE, 1996; VAN DE WITTE et al., 1996; SCHUMACHER et al., 2001).

No mecanismo de nucleação e crescimento existem duas possibilidades: (i) nucleação da fase rica em polímero, ou; (ii) nucleação da fase pobre em polímero. A maneira que o processo NG ocorrerá é função da concentração inicial do polímero na solução em relação ao ponto crítico. No caso de concentrações de polímero mais altas que a do ponto crítico, ocorre a nucleação da fase pobre em polímero, enquanto para concentrações inferiores acontece a nucleação da fase rica em polímero. A concentração polimérica crítica, normalmente, é de 1 a 5% em massa. Como, comumente, os processos de formação de membranas utilizam soluções com concentrações de polímeros maiores que 10%, a separação de fases ocorre via nucleação e crescimento da fase pobre em polímero (NOGUEIRA, 2012).

2.2.1.2 Decomposição Espinodal

O mecanismo de decomposição espinodal ocorre quando uma solução polimérica homogênea sofre uma perturbação severa que permite que a solução entre direto na região espinodal, passando rapidamente pela região metaestável, não deixando que os núcleos sejam formados. Esse mecanismo também pode ocorrer por um processo mais lento quando a solução polimérica cruza a região metaestável perto do ponto crítico. A solução torna-se instável com mínimas flutuações na concentração e separa-se espontaneamente (por difusão das moléculas) em regiões interligadas de maiores e menores concentrações de polímeros.

No primeiro momento, o mecanismo de separação de fases via decomposição espinodal é diferente daquele por nucleação e crescimento. No mecanismo NG, o crescimento dos domínios ocorre a uma taxa constante. Já o mecanismo SD deve ser tratado como um problema de difusão, no qual se observam três estágios de separação: inicial, intermediário e tardio (final). A morfologia observada no estágio inicial é de duas fases contínuas entrelaçadas. Nas etapas seguintes, pode evoluir por coalescência ou amadurecimento de Ostwald para uma morfologia do tipo matriz/domínios dispersos, mas com uma forte ligação entre os domínios (NUNES, INOUE, 1996; VAN DE WITTE et al., 1996; SCHUMACHER et al., 2001).

A morfologia final das membranas formadas pelo mecanismo de decomposição espinodal se caracteriza por uma alta interconectividade e uma superfície com estrutura

nodular. No caso das membranas obtidas pelo mecanismo de nucleação e crescimento da fase diluída, há pouca interconectividade entre os poros (células fechadas).

2.2.2 Processo de Solidificação

O processo de separação líquido-líquido pode evoluir até que efeitos do processo de solidificação da fase rica em polímero comecem a predominar. Esse fenômeno de solidificação pode ocorrer por cristalização, gelificação ou vitrificação.

O processo de solidificação pode ocorrer se a temperatura da solução estiver abaixo da temperatura de fusão ou de transição vítrea do polímero semicristalino ou amorfo, respectivamente (MULDER, 1996).

2.2.2.1 Cristalização

Os polímeros semicristalinos, constituídos de regiões cristalinas (segmentos de cadeias com certo grau de ordenação) em meio a regiões amorfas (segmentos de cadeias desorganizados), podem ser submetidos ao processo de transição cristalina (cristalização). A morfologia típica de um polímero semicristalino é mostrada esquematicamente na Figura 2.7. Essa transição de fase não depende somente das condições termodinâmicas do sistema, mas também da dinâmica de transferência de massa e de mobilidade molecular, pois as moléculas de polímero precisam de certo tempo para se ordenar, devido ao seu tempo de relaxação (MULDER, 1996; VAN DE WITTE et al., 1996).

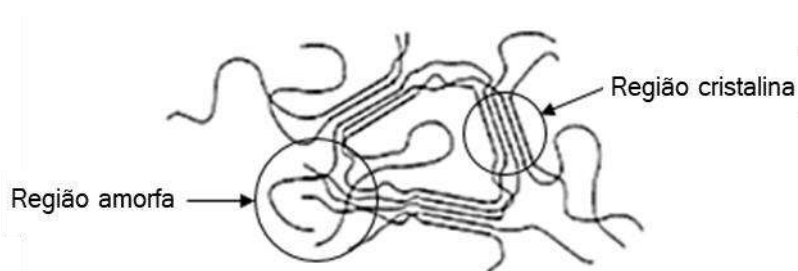


Figura 2.7. Representação esquemática da morfologia de um polímero semicristalino (adaptada de MULDER, 1996).

A concentração de polímero na solução é um parâmetro de fundamental importância. Em soluções muito diluídas as cadeias poliméricas podem formar cristais individuais do tipo lamelar, soluções com concentrações médias podem formar estruturas lamelares, enquanto em soluções concentradas ocorrem morfologias mais complexas, como a formação de dendritos e esferulitos (MULDER, 1996; VAN DE WITTE et al., 1996). Essa relação da concentração de polímero com estrutura resultante da membrana formada pode ser verificada na Figura 2.8.

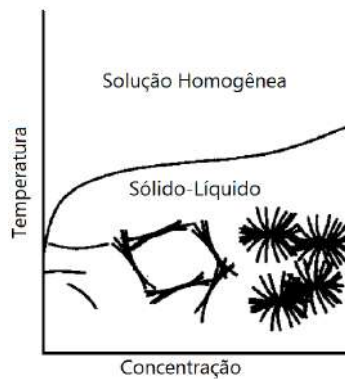


Figura 2.8. Representação do diagrama de fases de equilíbrio para a transição sólido-líquido. Morfologias de polímeros obtidas por cristalização (precipitação) de uma solução. Concentrações muito baixas de polímero: cristais individuais; concentrações baixas/moderadas: lamelas; concentrações altas: esferulitos (adaptada de VAN DE WITTE et al., 1996).

Como o processo de formação de membranas por inversão de fases é um processo rápido, apenas polímeros que são capazes de cristalização rápida podem exibir uma quantidade apreciável de cristalinidade (e.g., polietileno, polipropileno, poliamidas alifáticas) (MULDER, 1996).

2.2.2.2 Transição Vítreas

A transição vítrea para o polímero amorfo (ou em regiões amorfas de polímero semicristalino) em solução pode ser definida como o processo de solidificação que acontece pela redução drástica da mobilidade das cadeias poliméricas. Dessa forma, este fenômeno é caracterizado pelo aumento da viscosidade do sistema. A solução polimérica pode vitrificar-se por um resfriamento brusco ou pela saída do solvente (por evaporação ou pela incorporação de não-solvente). Esse processo apenas ocorre se a temperatura da solução polimérica for menor que a temperatura de transição vítrea do polímero (MULDER, 1996; VAN DE WITTE et al., 1996).

2.2.2.3 Gelificação

A gelificação é representada pela formação de uma rede tridimensional, originada a partir de interações físico-químicas entre os segmentos da cadeia polimérica e os componentes de baixa massa molar (MULDER, 1996; VAN DE WITTE et al., 1996). Vários tipos de interações intermoleculares podem induzir a formação de géis: interações iônicas, ligações de hidrogênio, interações dipolares, interações hidrofóbicas e ligações entre as moléculas de solvente (VAN DE WITTE et al., 1996). Da mesma maneira que o processo de vitrificação, a gelificação também é caracterizada pelo aumento gradual da viscosidade até que o ponto em que o polímero perde a capacidade de fluir (MULDER, 1996).

A gelificação não é propriamente um processo de separação de fases, pois pode ocorrer em sistemas homogêneos que consistem apenas de polímero e solvente. Alguns polímeros empregados na preparação de membranas exibem comportamento de gelificação, como por exemplo: acetato de celulose, poli(óxido de fenileno), poli(acrilonitrila), polimetilmetacrilato, poli(cloreto de vinila) e poli(álcool vinílico).

O fenômeno físico da gelificação pode ocorrer por vários mecanismos, dependendo do tipo do polímero, do solvente ou da mistura solvente/não-solvente utilizados. No caso de polímeros semicristalinos, a gelificação é frequentemente iniciada pela formação de micro cristais, que podem se conectar a várias cadeias poliméricas formando uma estrutura tridimensional.

Os polímeros amorfos também podem se solidificar via gelificação. A diferenciação entre os fenômenos de gelificação e de transição vítrea pode ser realizada através da análise de dados viscoelásticos em função de medidas de frequência, temperatura e composição da solução (MULDER, 1996; VAN DE WITTE et al., 1996).

2.3 Morfologia e Desenvolvimento das Fases

As membranas poliméricas podem apresentar duas morfologias, resultantes do processo de separação de fases: dispersa ou co-contínua. A morfologia dispersa se distingue por apresentar uma das fases dispersa na outra, geralmente, em forma de esferas, podendo estas exibir orientações elipsoidais. A morfologia co-contínua é caracterizada pelas duas fases apresentarem formas contínuas e entrelaçadas (ZHOU; POWELL, 2006).

As membranas podem apresentar em sua estrutura macrovazios (ou macroporos), que são poros alongados que podem se estender por toda a espessura da membrana. Esses macrovazios podem exibir morfologias diferentes (*finger-like* ou *sponge-like*), dependendo de fatores cinéticos e termodinâmicos. A presença de macroporos nas membranas tem vantagens e desvantagens. Os macrovazios tornam as membranas mais frágeis, pela susceptibilidade à compactação e/ou colapso da estrutura, limitando a aplicação em processos de alta pressão, como osmose inversa. Por outro lado, a presença de macroporos pode ser adequada para membranas de ultrafiltração (GUILLEN et al., 2011). A presença de macrovazios na estrutura das membranas poliméricas geralmente ocorre em sistemas que são formados por separação de fases instantânea (MULDER, 1996; MOHSENPOUR et al., 2016). A espessura do filme polimérico influencia a formação de macroporos: há uma espessura mínima, dependendo dos componentes do sistema, em que o desenvolvimento de macrovazios é possível (VOGRIN et al., 2002; LI et al., 2004; WIDJOJO; CHUNG, 2006; ZHOU et al., 2008; AZARI et al., 2010; TIAN et al., 2014; HUNG et al., 2016). Outro fator que influencia o desenvolvimento dos macroporos é a

concentração de polímero: quanto maior a concentração de polímero, mais distante da interface é a posição de iniciação. O aumento da concentração de polímero pode minimizar e até mesmo suprimir a formação dos macrovazios (HUNG et al., 2016).

Alguns mecanismos para a formação de macrovazios têm sido propostos por diferentes autores. As primeiras abordagens se baseavam em fenômenos na interface entre o filme polimérico e o banho de não-solvente. Matz (1972) e Frommer e Lancet (1972) sugeriram que a instabilidade interfacial causada por um gradiente de tensão superficial pode ser responsável pela iniciação de macrovazios. Strathman et al. (1975) propuseram que a taxa de precipitação determina a estrutura de macrovazios; em uma separação de fases instantânea, a fina camada superficial pode sofrer rupturas, que são responsáveis pela iniciação dos macrovazios. Broens et al. (1980) sugeriram que alguns poros da camada densa superior podem colapsar, possibilitando que ocorra difusão preferencial do solvente e do não-solvente para o interior desses poros, aumentando os seus tamanhos. Ray et al. (1985) postularam que um elevado gradiente de concentração próximo à interface, devido à transferência de massa entre o banho de coagulação e a solução polimérica, gera fluxos convectivos que possibilitam a formação de macrovazios. Krare et al. (2002) propuseram que o mecanismo de convecção soluto-capilar¹, que consiste na difusão e no efeito Marangoni² gerada por gradientes de tensão superficial, pode ser o responsável pela geração de macroporos na estrutura da membrana polimérica. Prakash et al. (2008) propuseram que os macroporos são formados devido à ruptura da rede da matriz polimérica, quando o polímero solidificado não suporta a tensão de tração a qual é submetido devido à perda de solvente para os macrovazios que estão se desenvolvendo.

A maioria dos mecanismos de formação dos macrovazios que se baseia nas variações da tensão interfaciais emprega o efeito Marangoni para explicá-los. Entretanto, como salientado por Smolders et al. (1992), a alta viscosidade da solução polimérica impossibilita a ocorrência do efeito Marangoni. As observações experimentais de Kosma e Beltsios (2012) corroboram com essa suposição. Smolders et al. (1992) também relataram que o encolhimento da estrutura devido à solidificação do polímero ou o fenômeno de colapso do filme polimérico não podem ser descartados como as forças motrizes para a formação dos macroporos, mas não encontraram evidências empíricas para a ocorrência de macrovazios por causa desses fenômenos. Além disso, as propostas que se baseiam em fenômenos na interface não explicam a presença de macrovazios distantes da

¹ Gradiente da tensão superficial é impulsionado pela variação de concentração.

² Caracteriza-se pela transferência de massa na região interfacial devido a gradientes de tensão superficial.

interface entre o banho de não-solvente e o filme polimérico (SMOLDERS et al., 1992; HUNG et al., 2016). Por esses motivos, Smolders et al. (1992) propuseram que o processo de separação de fases instantânea possibilita o surgimento de núcleos na fase pobre de polímero que podem crescer pelo fluxo de solvente da solução polimérica circundante. Essa abordagem divide o desenvolvimento dos macrovazios em duas etapas: nucleação e crescimento. Os núcleos (poros) são formados na fase pobre em polímero quando a composição permanece estável por um período de tempo. O crescimento ocorre pela difusão do solvente dos poros da solução polimérica periférica. As macromoléculas sofrem modificação em suas conformações pelo aumento da presença de não-solvente, tornando-se mais expandida, expulsando as moléculas de solvente. O crescimento do poro continuará enquanto não ocorrer a solidificação do polímero. McKelvey e Koros (1996) estenderam esse mecanismo para explicar o desenvolvimento de macrovazios de dimensões que ocupam toda a seção transversal da membrana. Entretanto, esses mecanismos consideram que a separação de fases da solução polimérica ocorre por nucleação e crescimento (NG), apesar da estrutura da membrana polimérica decorrente ser frequentemente bicontínua, que geralmente é esperado que resulte de um processo de separação de fases através de decomposição espinodal (KOSMA; BELTSIOS, 2012). Para tentar resolver essa limitação dos mecanismos propostos por Smolders et al. (1992) e McKelvey e Koros (1996), Hung et al. (2016) propuseram que a possibilidade de iniciação dos macroporos é uma competição entre o tempo de relaxamento das macromoléculas e o tempo para iniciar a separação de fases, independente do mecanismo pelo qual essa separação ocorra. Se a separação de fases ocorrer antes do relaxamento das macromoléculas, impossibilita o desenvolvimento dos macrovazios.

A configuração de equilíbrio da membrana polimérica consiste em duas fases conectadas por uma única interface. A decomposição espinodal de um sistema ternário (polímero, solvente e não-solvente) não gera uma configuração de equilíbrio. Em vez disso, fornece estruturas de não-equilíbrio que continuam a evoluir com o tempo. Porém nos estágios finais da decomposição espinodal, as concentrações das fases se aproximam das concentrações binodais (equilíbrio) e as distâncias interfaciais se tornam constantes. Nessa etapa da decomposição espinodal, os domínios das fases crescem em tamanho, mas conservam as formas adquiridas no estágio intermediário (NAUMAN; HE, 2001). O desenvolvimento das fases nesse estágio mais tardio do processo de separação de fases pode ser relacionado à coalescência ou ao amadurecimento de Ostwald (*Ostwald ripening*).

O processo de coalescência resulta da colisão entre dois ou mais domínios devido ao movimento browniano. Esse fenômeno pode ser dividido em quatro etapas: (i) abordagem dos domínios; (ii) remoção da fase contínua entre os domínios;

(iii) ruptura do restante da fase contínua; (iv) evolução do domínio formado (FORTELNÝ et al., 1999; CHENG; NAUMAN, 2004).

O fenômeno de amadurecimento de Ostwald consiste na difusão dos domínios dispersos menores através da fase contínua em direção aos domínios maiores, minimizando a área interfacial para que se atinja um sistema de maior estabilidade termodinâmica, o que acarreta o aumento do tamanho das fases dispersas. Os centros de gravidade dos domínios são estacionários, embora o processo de difusão possa ocasionar o desaparecimento dos domínios menores (FORTELNÝ et al., 1999; CHENG; NAUMAN, 2004).

O crescimento do tamanho médio dos domínios para ambos os fenômenos pode ser ajustado de acordo com a lei da potência:

$$d_t \propto t^\kappa \quad (2.1)$$

sendo que d_t é o tamanho médio do domínio, t é o tempo e κ é o expoente de crescimento (NAUMAN; HE, 2001; CHENG; NAUMAN, 2004). O processo de crescimento das microestruturas (*coarsening*) foi primeiramente formalizado por Lifshitz e Slyozov (1961) e Wagner (1961), formalmente conhecida como teoria LSW. Essa teoria considera que o expoente da lei da potência para o estágio final seja igual a 1/3. Entretanto, diferentes valores para esse expoente são relatados na literatura. A teoria LSW é válida apenas para longos tempos, no caso de um dos componentes estar diluído na solução e sua estrutura crescer de forma esférica (NAUMAN; HE, 2001; TREE et al., 2017).

2.4 Modelos Matemáticos para o Processo de Precipitação por Imersão

Existe um grande interesse no desenvolvimento de modelos matemáticos para prever a estrutura morfológica das membranas e aplicá-los à prática industrial. No caso da separação de fases induzida por não-solvente, os modelos baseiam-se em transferência de massa relativa ao processo de permuta entre solvente e não-solvente, bem como de interações termodinâmicas entre os componentes presentes no sistema (COHEN et al., 1979; YILMAZ; MCHUGH, 1986a; 1988; REUVERS et al., 1987a; 1987b; TSAY; MCHUGH, 1990; RADOVANOVIC et al. 1992a, 1992b; CHENG et al., 1994; BARTON; MCHUGH, 1999; FERNANDES et al., 2001; KIM et al., 2001; SAXENA; CANEBA, 2002; AKTHAKUL et al., 2005; ZHOU; POWELL, 2006; LEE et al., 2010; TREE et al., 2017; HOPP-HIRSCHLER; NIEKEN, 2018; GARCIA et al., 2020; CERVELLERE et al., 2021; FANG et al., 2021).

No final dos anos de 1970 foi iniciado o desenvolvimento de modelos matemáticos unidimensionais (1D) baseados em conceitos cinéticos e termodinâmicos, na tentativa de fornecer uma análise quantitativa do processo de inversão de fases.

Alguns modelos iniciais da transferência de massa eram centrados principalmente na etapa de evaporação (ANDERSON; ULLMAN, 1973; CASTELLARI; OTTANI, 1981; ATAKA; SASAKI, 1982; KRANTZ et al., 1986). Estes modelos assumiam que as características finais da membrana eram determinadas por esta etapa. A estrutura básica de todos os modelos de evaporação é semelhante. A fração volumétrica de solvente no filme é determinada pela solução de uma equação de difusão unidimensional em estado-instável, depois de especificar as condições iniciais e de contorno no filme. Entretanto, isso não explica a formação de membranas assimétricas de sistemas com solventes não-voláteis ou quando a etapa de evaporação não ocorre (REUVERS et al., 1987a). Apesar disso, é importante considerar a etapa de evaporação na modelagem do processo de inversão de fases via precipitação por imersão, pois influencia a morfologia final da membrana (YOUNG et al, 2000).

A primeira descrição teórica de transferência de massa entre o filme polimérico e o banho precipitante foi descrita por Cohen et al. (1979). O modelo propõe que o potencial químico é a força motriz para o processo, relacionando o fluxo através de equações fenomenológicas. Este modelo negligencia a transferência de massa no banho de coagulação e assume que a concentração de superfície do não-solvente no banho é constante durante todo o processo de coagulação. Entretanto, a transferência de massa no lado do banho pode ter uma forte influência sobre a estrutura da membrana (YILMAZ; MCHUGH, 1986a). Além disso, os resultados de seus cálculos são incorretos, principalmente devido à suposição de estado estacionário (WIJMANS et al., 1984; CHENG et al., 1994). Diversos trabalhos posteriores (YILMAZ; MCHUGH, 1986a, 1988; REUVERS et al., 1987a; 1987b; TSAY; MCHUGH, 1990; RADOVANOVIC et al. 1992a; 1992b; CHENG et al., 1994; FERNANDES et al., 2001; KIM et al., 2001; LEE et al., 2010) revisaram e aperfeiçoaram alguns aspectos do modelo de Cohen et al. (1979).

O modelo de Yilmaz e McHugh (1986a; 1988) foi baseado na premissa de que as principais influências na formação da estrutura da membrana, tanto a camada de topo e a subcamada, ocorrem durante a etapa de imersão. Eles simplificaram uma equação de difusão ternária tridimensional através de um modelo de difusão pseudo-binária unidimensional, negligenciando o movimento macroscópico das moléculas do polímero. Esse modelo contabiliza os efeitos das condições de contorno da superfície na formação da membrana assimétrica. Através da utilização de condições iniciais e de contorno adequadas, este modelo é capaz de projetar, no diagrama de fases ternário, os perfis de concentração de solvente e não-solvente do filme, determinando as condições sob as quais o perfil entra na região instável. Estes perfis de concentração ternária foram

utilizados para diferenciar as morfologias das membranas: densas, porosas e assimétricas.

Reuvers et al. (1987a; 1987b) refinaram o modelo de Cohen et al. (1979). O modelo proposto apresenta equações de transferência de massa não somente para a solução do filme, mas também para o banho de não-solvente. Além disso, Reuvers et al. (1987a; 1987b) apresentaram um método para a estimação do conjunto completo dos coeficientes fenomenológicos ternários. Entretanto, os seus resultados apresentam limitações, pois admitem que a espessura do filme polimérico seja infinita e consideram composição interfacial constante.

Tsay e McHugh (1990) desenvolveram um modelo semelhante aos trabalhos de Yilmaz e McHugh (1986a; 1988) e Reuvers et al. (1987a; 1987b). Neste modelo, considerou-se que a separação de fase ocorre sempre que o caminho de transferência de massa atravessa a curva binodal e atinge a região metaestável. Ao impor o caminho de transferência de massa no diagrama de fases ternário, este modelo calculou o tempo de precipitação, correlacionando-o com a morfologia da membrana. Diferentemente de Reuvers et al. (1987a; 1987b), Tsay e McHugh (1990) admitem espessura finita do filme polimérico. Tsay e McHugh (1991) também formularam um modelo para descrever a etapa de evaporação do processo de inversão de fases por precipitação por imersão.

Radovanovic et al. (1992a; 1992b) demonstraram que a solução da equação da difusão no banho de não-solvente feita por Reuvers et al. (1987a; 1987b) possui erros, e propuseram uma versão modificada.

Cheng et al. (1994) desenvolveram um modelo que incorpora as características essenciais das abordagens de Cohen et al. (1979), Reuvers et al. (1987a; 1987b) e Tsay e McHugh (1990). A principal diferença dessa formulação foi a inclusão da contribuição da convecção no banho de não-solvente. Além disso, estenderam os cálculos de perfis de composição depois da linha binodal, usando a suposição de que neste primeiro momento de separação de fases a composição do filme não muda. Esta suposição parece ser razoável na condição que a separação de fases ocorre via mecanismo de nucleação e crescimento. Entretanto, esta hipótese, conforme Kim et al. (2001), pode não ser aplicada para o caso da decomposição espinodal, pois neste processo de separação de fases ocorre a flutuação da concentração local do filme.

Fernandes et al. (2001) apresentaram um modelo matemático simples, usando a equação de difusão de Fick para descrever o processo de precipitação por imersão. Apesar da utilização de um método computacional avançado, esse modelo é excessivamente simplificado, uma vez que omite os efeitos de acoplamento de difusão e assume uma solução ideal.

Kim et al. (2001) empregaram o modelo proposto por Cheng et al. (1994), eliminando o pressuposto de equilíbrio na interface. Essa modificação possibilita que ocorra decomposição espinodal.

Saxena e Caneba (2002) desenvolveram um modelo de campo de fases unidimensional com base na equação de Cahn-Hilliard (CAHN; HILLIARD, 1958; 1959; CAHN, 1961), incorporando a teoria de Flory-Huggins para descrever a densidade de energia homogênea (ALTENA; SMOLDERS, 1982; YILMAZ; MCHUGH, 1986b; GEDDE, 2013). Assim, simularam a separação de fases por decomposição espinodal.

Lee et al. (2010) propuseram um modelo de transferência de massa que incorpora a convecção induzida por diferenças de massas específicas. A contribuição convectiva para o fluxo dos componentes pode surgir durante o processo de imersão devido a mudanças de massas específicas locais associadas com os gradientes de concentração criados pela transferência de massa.

Khansary et al. (2017) apresentaram um modelo termocinético, incorporando o modelo de solução regular compressível (RUZETTE; MAYES, 2001) para determinar a energia de Gibbs. Nesse modelo, a composição na interface móvel é considerada variável e a solução polimérica não é tida como homogênea (diferentes equações governantes são resolvidas para as fases rica e pobre em polímero).

Ahmad et al. (2020) desenvolveram um modelo resolvendo um problema de transporte de fronteira móvel, considerando o comportamento de difusão em estado pseudo-estacionário, concentração variável de não-solvente no banho de coagulação e encolhimento da membrana polimérica. Para isso, as seguintes suposições foram empregadas: (i) solução polimérica homogênea; (ii) encolhimento da membrana polimérica ocorre ao longo de apenas uma direção; e (iii) volume constante do banho de coagulação.

A capacidade de extrair informações sobre a microestrutura da membrana desses modelos unidimensionais é limitada, devido ao fato deles não tratarem diretamente o processo de separação de fases. Esses modelos assumem que o perfil de composição no filme polimérico, antes de iniciada a precipitação, explicaria completamente as morfologias obtidas. No entanto, para esclarecer e prever as estruturas das membranas é necessário compreender os fatores envolvidos na separação de fases.

Nos últimos anos, um tratamento explícito do processo de separação de fases está sendo utilizado por uma grande variedade de métodos, incluindo campo de fases (BARTON et al., 1998; BARTON; MCHUGH, 1999; 2000; SAXENA; CANEBA, 2002; ZHOU; POWELL, 2006; MINO et al., 2015; TREE et al., 2017; HOPP-HIRSCHLER; NIEKEN, 2018; GARCIA et al., 2020; CERVELLERE et al., 2021; FANG et al., 2021; YOSHIMOTO; TANIGUCHI, 2021), Lattice-Boltzmann (AKTHAKUL et al., 2005) e

simulação de partículas (TERMONIA, 1994; 1995; KOOLS, 1998; WANG et al., 2008; HE et al., 2011; LIU et al., 2013; LIN et al., 2018; HUO et al., 2019; MIYAMOTO et al., 2019; TANG et al., 2020).

Akthakul et al. (2005) empregaram o método de Lattice-Boltzmann para simular a formação de membranas assimétricas. Os autores realizam simulações de sistemas hipotéticos, gerando estruturas bidimensionais (2D) que representam qualitativamente sistemas reais. Entretanto, como relatado por Zhou e Powell (2006), o método de Lattice-Boltzmann é fortemente anisotrópico, o que causa uma morfologia final com tendência na direção diagonal. Além disso, o método de Lattice-Boltzmann requer uma estrutura regular, o que o torna difícil de aplicar no domínio de simulação irregular. Vale ressaltar que a extensão dessa metodologia para a análise tridimensional (3D) não é simples, pois não há rede regular que poderia produzir resultados isotrópicos.

Na literatura existem modelos que aplicam a simulação molecular no processo de inversão de fases utilizando o método de Monte Carlo (TERMONIA, 1994, 1995; KOOLS, 1998; HE et al., 2011; LIU et al., 2013), de dinâmica molecular (MIYAMOTO et al., 2019) e o método *dissipative particle dynamics* (WANG et al., 2008; LIN et al., 2018; HUO et al., 2019; TANG et al., 2020). Estes modelos baseiam-se nas energias de interação entre os componentes do sistema. Entretanto, há a necessidade de resolver elevados graus de liberdade para representar as moléculas. Outra desvantagem é que o processo simulado não pode ser avaliado em escalas de comprimento e de tempo adequadas.

O modelo de campo de fases (CAHN; HILLIARD, 1958; 1959; CAHN, 1961) tem recebido uma especial atenção dos pesquisadores nos últimos anos (BARTON; MCHUGH, 1999; SAXENA; CANEBA, 2002; ZHOU; POWELL, 2006; TREE et al., 2017; HOPP-HIRSCHLER; NIEKEN, 2018; GARCIA et al., 2020; CERVELLERE et al., 2021; FANG et al., 2021), pois é uma excelente opção para simular sistemas de separação de fases. O método de campo de fases baseia-se na ideia de que as interfaces na microestrutura são difusas e podem ser representadas por um ou mais parâmetros de ordem que variam suavemente (*e.g.*, concentração).

As duas formulações do modelo de campo de fases para formação de membranas por inversão de fases via precipitação por imersão existentes na literatura são apresentadas detalhadamente nas próximas seções. São elas: (i) o modelo clássico de Cahn-Hilliard (CAHN; HILLIARD, 1958; 1959; CAHN, 1961) estendido para sistemas de multicomponentes empregado nos trabalhos de Barton e McHugh (1999), Saxena e Caneba (2002), Zhou e Powell (2006), Hopp-Hirschler e Nieken (2018), Cervellere et al. (2021), Fang et al. (2021; 2022; 2023) e Yoshimoto e Taniguchi (2021); e (ii) o formalismo de Doi-Onuki (1992) expandido para multicomponentes por Tree et al. (2017; 2018; 2019) e usado no estudo de Garcia et al. (2020).

Barton e McHugh (1999) apresentaram os primeiros resultados de simulações bidimensionais da separação de fases no processo de inversão de fases usando o modelo de campo de fases de Cahn-Hilliard. Observaram que há uma diminuição significativa na dinâmica de formação da estrutura da membrana à medida que a concentração do polímero aumenta. Entretanto, as simulações foram realizadas com as concentrações iniciais dos componentes na região espinodal do diagrama de fases ternário e sem a presença do banho de coagulação.

Zhou e Powell (2006) realizaram simulações de campo de fases com a presença do banho de coagulação, possibilitando a análise da transferência de massa entre o banho e a solução polimérica. O modelo clássico de Cahn-Hilliard foi utilizado. Simulações tridimensionais foram efetuadas e as estruturas geradas foram comparadas qualitativamente com membranas experimentais do sistema água/DMF/PVDF. Além disso, avaliaram os efeitos hidrodinâmicos e da concentração inicial dos componentes nas morfologias das membranas.

Tree et al. (2017) estenderam o modelo de Doi-Onuki (1992) para multicomponentes. Simulações bidimensionais e tridimensionais foram realizadas para analisarem a influência dos fluxos de Marangoni (TREE et al., 2018) e da transferência de massa (TREE et al., 2019) no processo de inversão de fases.

Hopp-Hirschler e Nieken (2018) conduziram simulações bidimensionais com uma frente de precipitação móvel imposta e sob diferentes composições iniciais, empregando o modelo de Cahn-Hilliard. Estruturas dispersas, co-contínuas e em camadas foram obtidas.

Garcia et al. (2020) propuseram uma equação para a transição vítrea do polímero. Essa equação foi acoplada ao modelo de Doi-Onuki, vinculando a mobilidade do monômero à viscosidade do sistema.

Cervellere et al. (2021) realizaram simulações do sistema ternário água/NMP/PES com diferentes composições de solução polimérica e de banho de coagulação, e as compararam com membranas experimentais. As simulações foram efetuadas com o modelo de Cahn-Hilliard, com as seguintes modificações: (i) estabelecida uma relação entre as mobilidades dos componentes com as suas frações volumétricas, através do modelo de Phillies; (ii) utilizado um valor mais alto para o parâmetro κ_{pp} , com isso as dimensões das estruturas simuladas foram equivalentes as experimentais, e; (iii) estabelecido um valor máximo para ϕ_p , para retratar a transição vítrea do polímero. Apesar de obterem bons resultados qualitativos, Cervellere et al. (2021) simplificaram o sistema como se fosse composto por dois componentes, negligenciando interações entre diferentes constituintes; e ignoraram a transferência de massa entre o solvente e o não-solvente, ao desconsiderar o banho de coagulação.

Fang et al. (2021; 2022; 2023) simularam estruturas bidimensionais de membranas de PVDF e as compararam com morfologias experimentais. Simulações sem (FANG et al., 2021) e com efeito hidrodinâmico (FANG et al., 2022) para diferentes composições de solução polimérica e de banho de coagulação usando diferentes solventes (DMSO, DMAc e DMF) foram realizadas, empregando a água como não-solvente. A influência da temperatura do banho de coagulação na morfologia do sistema água/DMF/PVDF também foi avaliada (FANG et al., 2023). Em todos os trabalhos, o modelo clássico de Cahn-Hilliard e um domínio de simulação reduzido (menor que 1,8 μm de espessura do filme polimérico) foram utilizados. O modelo de Phillies para as difusividades mássicas dos componentes foi usado no primeiro estudo (FANG et al., 2021).

Yoshimoto e Taniguchi (2021) acoplaram o efeito viscoelástico do polímero no modelo clássico de Cahn-Hilliard. Simulações com parâmetros hipotéticos e os três componentes misturados uniformemente no domínio foram realizadas para verificar as influências dos efeitos difusivos, viscosos e viscoelásticos.

Fan et al. (2023) analisaram o efeito hidrodinâmico na estrutura da membrana formada pelo sistema água/DMAc/PVDF, empregando o modelo matemático e a metodologia usada por Fang et al. (2022). As influências da pressão, temperatura e composição da solução polimérica e do banho de não-solvente foram avaliadas.

2.4.1 Abordagens Usuais do Modelo de Campo de Fases

2.4.1.1 Modelo Clássico de Cahn-Hilliard

A equação clássica de Cahn-Hilliard (CAHN; HILLIARD, 1958; 1959; CAHN, 1961), precursora do modelo de campo de fases, é uma excelente opção para simular sistemas de separação de fases submetidos a um fluxo de massa. Por esse motivo, Barton e McHugh (1999), Saxena e Caneba (2002), Zhou e Powell (2006), Hopp-Hirschler e Nieken (2018), Cervellere et al. (2021), Fang et al. (2021) e Yoshimoto e Taniguchi (2021) empregaram esse modelo na descrição do processo de separação de fases que ocorre na formação de membranas poliméricas por inversão de fases. Entretanto, ao descrever um sistema de uma solução ternária de polímero, deve-se ter cuidado para que o modelo descreva com precisão a termodinâmica e a cinética do sistema de interesse.

Inicialmente, para deduzir a equação de Cahn-Hilliard, deve-se definir uma equação para o fluxo difusivo dos componentes do sistema. A lei de Fick afirma que o fluxo difusivo de uma espécie ($\underline{j}_i - \text{m s}^{-1}$) é proporcional ao gradiente de concentração (EMMANUEL et al., 2004):

$$\underline{j}_i = - \sum_{j=1}^{k-1} D_{ij} \underline{\nabla} \phi_j \quad i = 1, 2, \dots, k-1 \quad (2.2)$$

sendo que D_{ij} é o coeficiente de difusão ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$) e ϕ_i é a fração volumétrica do componente i . Esta equação de fluxo leva a um resultado particularmente simples para a equação de continuidade do componente em um sistema quiescente com densidade e temperatura constantes, resultando na segunda lei de Fick:

$$\frac{\partial \phi_i}{\partial t} = \sum_{j=1}^{k-1} \underline{\nabla} \cdot D_{ij} \underline{\nabla} \phi_j \quad (2.3)$$

Esta equação é linear quando o coeficiente de difusão é independente da composição; e pode-se afirmar que uma forma linear, embora com termos convectivos e reativos, é quase universalmente usada na solução de problemas práticos de difusão. Os motivos para manter essa suposição simplificada incluem facilidade matemática e computacional, mas a razão mais importante é a falta de dados sobre a dependência composicional de D_{ij} .

O modelo de campo de fases também descreve um processo de difusão, que pode ser considerado como uma extensão mais complexa da lei de Fick. A difusão de Fick com o gradiente da fração volumétrica ($\underline{\nabla} \phi_i$) como força motriz se aplica apenas ao caso especial de um sistema ideal onde não há entalpia de mistura, em que a difusão atua para suavizar as diferenças de concentração e impulsiona o sistema para um estado de equilíbrio onde as concentrações são uniformes em todas as regiões. Além disso, a difusão de Fick não pode ser considerada para um sistema multifásico, uma vez que, mesmo em equilíbrio, haverá diferenças de fração volumétrica entre as fases. Assim, essa abordagem não consegue modelar a separação de fases. Outro fato importante é que alguns sistemas submetidos à separação de fases exibem difusão ascendente (difusão de pelo menos um dos componentes ocorre na direção oposta ao seu gradiente de concentração), o que não pode ser modelado pela difusão Fickiana (NAUMAN; HE, 2001; ZHOU; POWELL, 2006; COGSWELL; CARTER, 2011). Com base nessas observações, outra força que impulse o fluxo difusional deve ser considerada. Cahn e Hilliard (1958) propuseram, para um sistema isotérmico, o gradiente do potencial químico, $\nabla \mu_i$, como a força motriz de difusão para a modelagem da separação de fases, já que, como mostrado por Gibbs, em uma mistura em equilíbrio, é o potencial químico que se torna uniforme. Portanto, o fluxo difusivo de um componente, \underline{j}_i , pode ser expresso como:

$$\underline{j}_i = - \sum_{j=1}^{k-1} M_{ij} \underline{\nabla} \hat{\mu}_j \quad i = 1, 2, \dots, n-1 \quad (2.4)$$

sendo $\hat{\mu}_j$ (J m^{-3}) denominado potencial de difusão do componente j (COGSWELL; CARTER, 2011), e M_{ij} ($\text{m}^5 \text{J}^{-1} \text{s}^{-1}$) a mobilidade da espécie i devido a um gradiente de potencial de difusão em relação à espécie j .

A dinâmica da difusão de componentes é regida por uma lei de conservação de massa:

$$\frac{\partial \phi_i}{\partial t} = - \underline{\nabla} \cdot \underline{j}_i \quad (2.5)$$

Essa expressão pode ser utilizada juntamente com a Equação 2.4 para produzir a equação de Cahn-Hilliard estendida para sistemas de multicomponentes apresentada nos trabalhos de Barton e McHugh (1999), Saxena e Caneba (2002), Zhou e Powell (2006), Hopp-Hirschler e Nieken (2018), Cervellere et al. (2021), Fang et al. (2021) e Yoshimoto e Taniguchi (2021):

$$\frac{\partial \phi_i}{\partial t} = \sum_{j=1}^{k-1} \underline{\nabla} \cdot (M_{ij} \underline{\nabla} \hat{\mu}_j) \quad (2.6)$$

Nesses trabalhos o potencial de difusão, $\hat{\mu}_j$, é definido como a derivada variacional da energia de Helmholtz total, F (J m^{-3}), em relação à fração volumétrica do componente j (ZHOU; POWELL, 2006):

$$\hat{\mu}_j = \frac{\delta F}{\delta \phi_j} \quad (2.7)$$

Considerando um sistema ternário, como no caso do processo de formação de membranas poliméricas por inversão de fases via precipitação por imersão, formado por um não-solvente (n), um solvente (s) e um polímero (p), existem apenas duas variáveis independentes. Escolhendo polímero e solvente como variáveis independentes, as equações de Cahn-Hilliard podem ser escritas da seguinte forma:

$$\frac{\partial \phi_s}{\partial t} = \underline{\nabla} \cdot \left(M_{ss} \underline{\nabla} \frac{\delta F}{\delta \phi_s} \right) + \underline{\nabla} \cdot \left(M_{sp} \underline{\nabla} \frac{\delta F}{\delta \phi_p} \right) \quad (2.8a)$$

$$\frac{\partial \phi_p}{\partial t} = \underline{\nabla} \cdot \left(M_{ps} \underline{\nabla} \frac{\delta F}{\delta \phi_s} \right) + \underline{\nabla} \cdot \left(M_{pp} \underline{\nabla} \frac{\delta F}{\delta \phi_p} \right) \quad (2.8b)$$

Apesar de sua importância, este modelo apresenta algumas inconsistências físicas relacionadas ao uso de mobilidades constantes, como assumido na maioria dos trabalhos, e ao acoplamento com a Equação 2.7 (SAXENA; CANEBA, 2002; ZHOU; POWELL, 2006; HOPP-HIRSCHLER; NIEKEN, 2018; YOSHIMOTO; TANIGUCHI, 2021). Primeiramente, se as mobilidades são assumidas constantes, o fluxo dos componentes não depende de suas frações volumétricas (Equação 2.4), o que leva à possibilidade de ter valores de fluxo diferentes de zero de um componente em regiões em que este não esteja presente. Em segundo lugar, a força motriz da difusão definida pela Equação 2.7 é incorreta para um sistema multicomponente porque não obedece a relação de Gibbs-Duhem e a restrição de fração volumétrica (NAUMAN; HE, 1994; 2001; COGSWELL; CARTER, 2011).

2.4.1.2 Modelo de Doi-Onuki

Se apenas os efeitos difusivos forem avaliados, a equação proposta por Tree et al. (2017) pode ser considerada como sendo uma segunda formulação do modelo de campo de fases para a modelagem da separação de fases no processo de formação de membranas poliméricas por NIPS. Tree et al. (2017) estenderam para sistema de multicomponentes o formalismo de Rayleigh desenvolvido por Doi e Onuki (1992).

Para determinar as equações de transporte do modelo de Doi-Onuki, precisa-se de: (i) uma expressão do princípio de conservação de massa; e (ii) um funcional de Rayleigh. Cada componente no sistema deve satisfazer a seguinte equação de conservação em massa:

$$\frac{\partial \phi_i}{\partial t} + \underline{v} \cdot \underline{\nabla} \phi_i = -\underline{\nabla} \cdot \underline{j}_i \quad (2.9)$$

sendo que \underline{v} (m s^{-1}) é a velocidade total:

$$\underline{v} = \sum_i^{n,s,p} \phi_i \underline{v}_i \quad (2.10)$$

e \underline{v}_i (m s^{-1}) é a velocidade do componente i . Para o caso de uma mistura incompressível, tem-se:

$$\underline{\nabla} \cdot \underline{v} = 0 \quad (2.11)$$

Para determinar \underline{v}_i , Tree et al. (2017) usaram o princípio variacional de Rayleigh:

$$\mathcal{R} = \dot{F} + \Phi - \lambda G \quad (2.12)$$

sendo que \mathcal{R} (J s^{-1}) é a variacional de Rayleigh, \dot{F} (J s^{-1}) é a derivada da energia de Helmholtz da mistura em relação ao tempo, Φ (J s^{-1}) é o potencial de dissipação, G ($\text{m}^3 \text{s}^{-1}$)

é uma restrição lagrangiana de incompressibilidade, e λ é um multiplicador (Pa) (DOI; ONUKI, 1992; TREE et al., 2017).

A derivada da energia de Helmholtz da mistura em relação ao tempo é expressa como:

$$\dot{F} = \int \left[\sum_i^{k-1} \frac{\delta F}{\delta \phi_i} \frac{\partial \phi_i}{\partial t} \right] d\mathbf{r} \quad (2.13)$$

sendo que \mathbf{r} (m^3) se refere à posição. Tree et al. (2017) usaram a Equação 2.9 para substituir a derivada em relação ao tempo da fração volumétrica e empregaram a mesma definição da derivada variacional da energia de Helmholtz total em relação à fração volumétrica que Zhou e Powell (2006). Realizando essas substituições na Equação 2.13 e a integração por partes, a seguinte expressão é obtida:

$$\dot{F} = \int \left[\sum_i^{s,p} \phi_i \mathbf{v}_i \cdot \nabla \hat{\mu}_i \right] d\mathbf{r} \quad (2.14)$$

O potencial de dissipação é definido como:

$$\Phi = \frac{1}{2} \int \left[\sum_i^{n,s,p} \zeta_i (\mathbf{v}_i - \mathbf{v}_m)^2 + \underline{\underline{\sigma}}^{(v)} : \nabla \mathbf{v} \right] d\mathbf{r} \quad (2.15)$$

sendo que ζ_i (Pa s m^{-2}) é a densidade do coeficiente de fricção do componente i (ZWANZIG, 1964), $\underline{\underline{\sigma}}^{(v)}$ ($\text{kg m}^{-1} \text{s}^{-2}$) é o tensor tensão viscosa, e \mathbf{v}_m (m s^{-1}) é a velocidade “média”, calculada pela seguinte equação:

$$\mathbf{v}_m = \frac{1}{\zeta} \sum_i^{n,s,p} \zeta_i \mathbf{v}_i \quad (2.16)$$

sendo ζ (Pa s m^{-2}) a densidade do coeficiente de fricção total ($\zeta = \sum_i^n \zeta_i$). A densidade do coeficiente de fricção do componente i é calculada como:

$$\zeta_i = v_0^{-1} \zeta_0 \phi_i \quad (2.17)$$

sendo que v_0 (m^3) é o volume da cadeia molecular do monômero e ζ_0 (Pa s m) é o coeficiente de fricção do monômero.

A restrição aplicada no princípio variacional de Rayleigh foi a restrição da incompressibilidade, com a pressão (P) como multiplicador:

$$\lambda G = \int P(\underline{\nabla} \cdot \underline{v}) d\underline{r} \quad (2.18)$$

Substituindo as Equações 2.14, 2.15 e 2.18 na Equação 2.12 tem-se a variacional de Rayleigh:

$$\mathcal{R} = \int \left[\sum_i^{n,s,p} \frac{\zeta_i}{2} (\underline{v}_i - \underline{v}_m)^2 + \frac{1}{2} \underline{\sigma}^{(v)} : \underline{\nabla} \underline{v} - P(\underline{\nabla} \cdot \underline{v}) + \sum_i^{s,p} \phi_i \underline{v}_i \cdot \underline{\nabla} \hat{\mu}_i \right] d\underline{r} \quad (2.19)$$

Minimizando a variacional de Rayleigh e substituindo as Equações 2.10 e 2.16 para eliminar \underline{v} e \underline{v}_m , tem-se:

$$\frac{\delta \mathcal{R}}{\delta \underline{v}_p} = \frac{\zeta_p \zeta_s}{\zeta} (\underline{v}_p - \underline{v}_s) + \frac{\zeta_p \zeta_n}{\zeta} (\underline{v}_p - \underline{v}_n) - \phi_p \underline{\nabla} \cdot \underline{\sigma}^{(v)} + \phi_p \underline{\nabla} P + \phi_p \underline{\nabla} \hat{\mu}_p \quad (2.20a)$$

$$\frac{\delta \mathcal{R}}{\delta \underline{v}_s} = \frac{\zeta_s \zeta_p}{\zeta} (\underline{v}_s - \underline{v}_p) + \frac{\zeta_s \zeta_n}{\zeta} (\underline{v}_s - \underline{v}_n) - \phi_s \underline{\nabla} \cdot \underline{\sigma}^{(v)} + \phi_s \underline{\nabla} P + \phi_s \underline{\nabla} \hat{\mu}_s \quad (2.20b)$$

$$\frac{\delta \mathcal{R}}{\delta \underline{v}_n} = \frac{\zeta_n \zeta_p}{\zeta} (\underline{v}_n - \underline{v}_p) + \frac{\zeta_n \zeta_s}{\zeta} (\underline{v}_n - \underline{v}_s) - \phi_n \underline{\nabla} \cdot \underline{\sigma}^{(v)} + \phi_n \underline{\nabla} P \quad (2.20c)$$

O fluxo difusivo do componente i pode ser definido por:

$$\underline{j}_i = \phi_i (\underline{v} - \underline{v}_i) \quad (2.21)$$

Utilizando a definição do coeficiente de atrito da Equação 2.17 e aplicando a restrição de fração (*e.g.*, volumétrica) em um sistema de multicomponentes:

$$\sum_{i=1}^{n,s,p} \phi_i = 1 \quad (2.22)$$

as Equações 2.20a-c podem ser relacionadas ao fluxo difusivo como:

$$\underline{j}_p = v_0 \zeta_0^{-1} \left(-\phi_p \underline{\nabla} \cdot \underline{\sigma}^{(v)} + \phi_p \underline{\nabla} P + \phi_p \underline{\nabla} \hat{\mu}_p \right) \quad (2.23a)$$

$$\underline{j}_s = v_0 \zeta_0^{-1} \left(-\phi_s \underline{\nabla} \cdot \underline{\sigma}^{(v)} + \phi_s \underline{\nabla} P + \phi_s \underline{\nabla} \hat{\mu}_s \right) \quad (2.23b)$$

$$\underline{j}_n = v_0 \zeta_0^{-1} \left(-\phi_n \underline{\nabla} \cdot \underline{\sigma}^{(v)} + \phi_n \underline{\nabla} P \right) \quad (2.23c)$$

As equações de difusão dos componentes podem ser obtidas combinando a Equações 2.23a-c com a Equação 2.9. Para eliminar os termos de tensão e de pressão, Tree et al. (2017) aplicaram a restrição de fração volumétrica (Equação 2.22) e o fato de o somatório dos fluxos dos componentes ser igual a zero ($\sum_{i=1}^k \underline{j}_i = 0$). Dessa forma,

desconsiderando os efeitos convectivos, a seguinte expressão para a equação de difusão para três componentes foi obtida por Tree et al. (2017):

$$\frac{\partial \phi_p}{\partial t} = v_0 \zeta_0^{-1} \underline{\nabla} \cdot [\phi_p (1 - \phi_p) \underline{\nabla} \hat{\mu}_p - \phi_p \phi_s \underline{\nabla} \hat{\mu}_s] \quad (2.24a)$$

$$\frac{\partial \phi_s}{\partial t} = v_0 \zeta_0^{-1} \underline{\nabla} \cdot [\phi_s (1 - \phi_s) \underline{\nabla} \hat{\mu}_s - \phi_s \phi_p \underline{\nabla} \hat{\mu}_p] \quad (2.24b)$$

Considerando a relação de Stokes-Einstein, pode-se definir a mobilidade do monômero (M_m):

$$M_m = v_0 \zeta_0^{-1} \quad (2.25)$$

e a definição da Equação 2.7, as equações de difusão para três componentes apresentadas por Tree et al. (2017), em termos do polímero e do solvente, podem ser escritas da seguinte forma:

$$\frac{\partial \phi_s}{\partial t} = \underline{\nabla} \cdot \left[M_m \phi_s (1 - \phi_s) \underline{\nabla} \frac{\delta F}{\delta \phi_s} - M_m \phi_s \phi_p \underline{\nabla} \frac{\delta F}{\delta \phi_p} \right] \quad (2.26a)$$

$$\frac{\partial \phi_p}{\partial t} = \underline{\nabla} \cdot \left[M_m \phi_p (1 - \phi_p) \underline{\nabla} \frac{\delta F}{\delta \phi_p} - M_m \phi_p \phi_s \underline{\nabla} \frac{\delta F}{\delta \phi_s} \right] \quad (2.26b)$$

Nas Equações 2.26a e 2.26b, como no modelo clássico de Cahn-Hilliard, a força motriz para a difusão é definida incorretamente pela Equação 2.7, porque ela não obedece à restrição de fração volumétrica e a relação de Gibbs-Duhem. Além disso, a consideração de apenas um único valor de mobilidade para todo o sistema pode causar erros, pois as mobilidades dos componentes podem ser significativamente diferentes. Como observado por Zhou (2006), uma baixa razão entre as mobilidades do solvente e do polímero pode causar a formação de estrutura em camadas, fato que não é verificado nas membranas poliméricas.

2.4.2 Aspectos Complementares do Modelo de Campo de Fases

2.4.2.1 Energia de Helmholtz para um Sistema de Multicomponentes

Cahn e Hilliard (1958) derivaram uma expressão para a energia de Helmholtz de um sistema binário não homogêneo, onde assumiram que a energia de Helmholtz de um volume infinitesimal em um sistema não uniforme depende tanto da sua composição quanto da composição do ambiente próximo. A energia de Helmholtz total não pode depender unicamente da composição local porque diferentes configurações espaciais

com a mesma fração volumétrica não são energeticamente equivalentes; uma configuração local heterogênea possui mais área interfacial e terá maior energia. Portanto, Cahn e Hilliard assumiram que a energia de Helmholtz depende da composição e das suas derivadas para um sistema não homogêneo. Além disso, esses autores propuseram que o gradiente de composição é pequeno em comparação com a distância intermolecular recíproca e que ϕ_i e suas derivadas são variáveis independentes.

Cahn e Hilliard (1958) iniciaram com a densidade de energia homogênea para um sistema binário $f_0(\phi)$ (J), e realizaram uma expansão de Taylor em termos das derivadas de composição para aproximar $f(\phi, \underline{\nabla}\phi, \underline{\nabla}^2\phi)$. Isso pode ser estendido para um sistema de multicomponentes (COGSWELL; CARTER, 2011).

A energia de Helmholtz para um sistema não homogêneo torna-se uma função de cada componente independente no sistema, bem como de suas derivadas:

$$f(\phi_1, \phi_2, \dots, \underline{\nabla}\phi_1, \underline{\nabla}\phi_2, \dots, \underline{\nabla}^2\phi_1, \underline{\nabla}^2\phi_2, \dots) \quad (2.27)$$

A expansão de Taylor de f sobre um ponto homogêneo $f_0 = f(\phi_1, \phi_2, \dots, 0, 0, \dots, 0, 0, \dots)$ para multicomponentes é:

$$\begin{aligned} & f(\phi_1, \phi_2, \dots, \underline{\nabla}\phi_1, \underline{\nabla}\phi_2, \dots, \underline{\nabla}^2\phi_1, \underline{\nabla}^2\phi_2, \dots) \\ &= f_0 + \left(\frac{\partial f}{\partial \underline{\nabla}\phi_1}\right)_0 \underline{\nabla}\phi_1 + \left(\frac{\partial f}{\partial \underline{\nabla}\phi_2}\right)_0 \underline{\nabla}\phi_2 + \dots + \left(\frac{\partial f}{\partial \underline{\nabla}^2\phi_1}\right)_0 \underline{\nabla}^2\phi_1 \\ &+ \left(\frac{\partial f}{\partial \underline{\nabla}^2\phi_2}\right)_0 \underline{\nabla}^2\phi_2 + \dots + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 f}{\partial (\underline{\nabla}\phi_1)^2}\right)_0 (\underline{\nabla}\phi_1)^2 \\ &+ \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 f}{\partial (\underline{\nabla}\phi_2)^2}\right)_0 (\underline{\nabla}\phi_2)^2 + \left(\frac{\partial^2 f}{\partial \underline{\nabla}\phi_1 \partial \underline{\nabla}\phi_2}\right)_0 \underline{\nabla}\phi_1 \cdot \underline{\nabla}\phi_2 + \dots \end{aligned} \quad (2.28)$$

Para simplificar a Equação 2.28, apenas os termos para dois componentes até a segunda ordem foram escritos. Termos de ordem superior e termos para componentes adicionais seguem o mesmo padrão. A realização da expansão de Taylor assume que a concentração é contínua em todo o sistema e é diferenciável para qualquer ordem que seja necessária. O subíndice 0 é usado para representar a avaliação de uma quantidade em condições homogêneas, onde ϕ_i é constante e todas as derivadas ($\underline{\nabla}\phi_i, \underline{\nabla}^2\phi_i, \dots$) são zero. Devido ao pressuposto de que a densidade de energia de Helmholtz é influenciada apenas pela concentração dentro de uma pequena vizinhança de um volume, é razoável truncar a expansão de Taylor até os termos de segunda ordem. Como apenas a simetria isotrópica de f é considerada, o termo $(\partial f / \partial \underline{\nabla}\phi_i)_0$, que reflete um vetor de polarização em um cristal polar, e os termos em $\underline{\nabla}\phi_i$ podem ser excluídos (CAHN; HILLIARD, 1958), pois a energia de Helmholtz deve ser invariante para as operações de simetria de reflexão e de rotação em torno de um eixo quádruplo. Por essa mesma alegação, os tensores

$(\partial^2 f / \partial (\nabla \phi_i)^2)_0$ podem ser substituídos por constantes. Cahn e Hilliard (1958) demonstraram através do teorema da divergência³ que os termos de derivadas com potências uniformes ($\nabla^2 \phi_i$, $\nabla^4 \phi_i$, $\nabla^6 \phi_i$, etc.) estão relacionados ao termo $(\nabla \phi_i)^2$, permitindo que as derivadas com potências uniformes sejam eliminadas. Dessa forma, a expansão de Taylor de f em termos de $k - 1$ componentes independentes e suas derivadas torna-se:

$$f(\phi_1, \phi_2, \dots, \nabla \phi_1, \nabla \phi_2, \dots) = f_0 + \sum_{i=1}^{k-1} \frac{1}{2} \kappa_{ii} (\nabla \phi_i)^2 + \sum_{j>i} \sum_{i=1}^{k-1} \kappa_{ij} \nabla \phi_i \cdot \nabla \phi_j \quad (2.29)$$

sendo que κ_{ij} (J m⁻¹) é o coeficiente de energia de gradiente que está relacionada a formação de interfaces entre as fases presentes no sistema. Uma forma mais simples da Equação 2.29 pode ser encontrada combinando os termos de soma:

$$f(\phi_1, \phi_2, \dots, \nabla \phi_1, \nabla \phi_2, \dots) = f_0 + \sum_{i,j=1}^{k-1} \frac{1}{2} \kappa_{ij} \nabla \phi_i \cdot \nabla \phi_j \quad (2.30)$$

Portanto, o funcional de energia de Helmholtz para sistemas multicomponentes pode ser expresso da seguinte forma:

$$F = \int_V \left[f_0(\{\phi\}) + \sum_{i,j=1}^{k-1} \frac{1}{2} \kappa_{ij} \nabla \phi_i \cdot \nabla \phi_j \right] dV \quad (2.31)$$

sendo que $\{\phi\}$ denota conjuntos de $k - 1$ campos de fração (*e.g.*, volumétrica) independentes e V (m³) é o volume do sistema.

A partir dessa funcional da energia de Helmholtz, pode-se empregar a equação de Euler-Lagrange⁴ para encontrar a derivada variacional ($\delta F / \delta \phi_i$) presente nas equações de difusão do modelo de campo de fases:

³ $\int_V (\kappa_{aux} \nabla^2 \phi_i) dV = - \int_V \left(\frac{d\kappa_{aux}}{d\phi_i} \right)_0 (\nabla \phi_i)^2 dV + \int_{Sup} (\kappa_{aux} \nabla \phi_i \cdot n) dSup$; sendo que κ_{aux} representa $(\partial f / \partial \nabla^2 \phi_i)_0$ e *Sup* é a superfície. Uma vez que não há efeitos na superfície externa, pode-se escolher um limite de integração na expansão de Taylor de forma que $\nabla \phi_i \cdot n$ seja zero na fronteira. Dessa forma, a integral de superfície desaparece.

⁴ A derivada variacional de um funcional $F(y) = \int_V L(y, \nabla y) dV$, onde y é um campo que varia espacialmente, é encontrada usando a equação de Euler-Lagrange: $\frac{\delta F}{\delta y} = \frac{\partial L}{\partial y} - \nabla \cdot \frac{\partial L}{\partial \nabla y}$.

$$\frac{\delta F}{\delta \phi_i} = \frac{\partial f_0}{\partial \phi_i} - \sum_{j=1}^{k-1} \kappa_{ij} \nabla^2 \phi_j \quad (2.32)$$

Densidade de Energia Homogênea

A densidade de energia homogênea, f_0 (J), pode ser calculada considerando o modelo de Flory-Huggins (ALTENA; SMOLDERS, 1982; YILMAZ; MCHUGH, 1986b; BARZIN; SADATNIA, 2007; GEDDE, 2013):

$$f_0 = RT \left(\sum_{i=1}^k n_i \phi_i \ln \phi_i + \sum_{j>i}^{k-1} \sum_{i=1}^{k-1} \chi_{ij} n_i \phi_i \phi_j \right) \quad (2.33)$$

Esta equação pode ser reescrita da seguinte forma para o sistema ternário em análise:

$$f_0 = RT (n_n \phi_n \ln \phi_n + n_s \phi_s \ln \phi_s + n_p \phi_p \ln \phi_p + \chi_{ns} n_n \phi_n \phi_s + \chi_{sp} n_s \phi_s \phi_p + \chi_{np} n_n \phi_n \phi_p) \quad (2.34)$$

sendo que R ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$) é a constante universal dos gases, T (K) é a temperatura, χ_{ij} são os parâmetros de interação de Flory-Huggins entre pares de componentes, e n_i ($i=n, s$ e p) (mol) é o número de mols do componente i . O apelo da teoria de Flory-Huggins reside na sua simplicidade e capacidade de explicar fenômenos fundamentais de forma direta. Essa teoria emprega um modelo de rede (*lattice model*) para descrever o comportamento termodinâmico de misturas poliméricas.

A densidade de energia homogênea calculada pelo modelo de Flory-Huggins é derivada da variação da energia de Gibbs de mistura:

$$f_0 = \Delta G_{mis} = \Delta H_{mis} - T \Delta S_{mis} \quad (2.35)$$

sendo que ΔH_{mis} (J) e ΔS_{mis} (J K^{-1}) denotam a variação de entalpia e entropia de mistura, respectivamente. O primeiro termo do lado direito da Equação 2.33 refere-se à contribuição da entropia de mistura, que em soluções será sempre positiva. O último termo na Equação 2.33 representa a contribuição do calor de mistura (entalpia).

Os parâmetros de interação, χ_{ij} , correspondem a interações entre os diferentes componentes. Apesar desses parâmetros serem dependentes da temperatura e composição, na maioria dos casos, as propriedades termodinâmicas podem ser descritas razoavelmente com os parâmetros de interação de Flory-Huggins constantes (CRUZ et al., 1994). Esses parâmetros podem ser positivos ou negativos, refletindo a natureza endotérmica ou exotérmica do processo de mistura, respectivamente (GEDDE, 2013). Em

consonância com a proposta original do modelo, χ_{ij} são considerados independentes da composição neste estudo.

O parâmetro χ_{np} reflete a interação entre o não-solvente e o polímero. Os valores de χ_{np} podem ser determinados diretamente por medição de sorção de vapor (SINGH et al., 1986; PERRIN et al., 1997; KARIMI et al., 2005; OKHOVAT et al., 2015), inchamento (ALTENA; SMOLDERS, 1982; WIJMANS et al., 1985; ZEMAN; TKACIK, 1988; SMOLDERS et al., 1992; LAI et al., 1998; BARTH; WOLF, 2000; HAO; WANG, 2000), dispersão de luz (ZEMAN; TKACIK, 1988) e viscosidade intrínseca (LI; JIANG, 2000; XU; QIU, 2014). Os valores de χ_{np} também podem ser medidos indiretamente pelo ajuste dos dados experimentais do ponto de nuvem (equilíbrio líquido-líquido - ELL) de sistemas ternários (CRUZ et al., 1994; KARIMI et al., 2005) e pelo cálculo a partir dos parâmetros de solubilidade (WEI et al., 2006; TAN et al., 2014). A combinação de diferentes métodos também pode ser usada (CRUZ et al., 1994; TAN et al., 2014; XU; QIU, 2014). Os valores de χ_{np} obtidos pelos diferentes métodos podem ser altamente diversos, como pode ser verificado na Tabela 2.1. A determinação do valor desse parâmetro é difícil devido às misturas homogêneas não-solvente/polímero serem altamente inacessíveis em testes experimentais diretos. A imprecisão ou valores diferentes podem ser creditadas a suposições do modelo de Flory-Huggins e a erros experimentais, como não atingir o estado de equilíbrio de sorção, problema de água aderida, concentração de polímero utilizada e faixa de validade do modelo de Flory-Huggins (KARIMI et al., 2005).

Tabela 2.1. Valores de parâmetro de interação de Flory-Huggins não-solvente/polímero (χ_{np}) obtidos por diferentes técnicas.

Sistema	Valor	Técnica	Referência
H ₂ O/PEI ^a	3,43	Sorção	KARIMI et al., 2005
	2,5 - 2,8	Ajuste do ELL com χ_{ns} e χ_{sp} conhecidos	KARIMI et al., 2005
	0,48	Ajuste do ELL	CRUZ et al., 1994
	1,129	Sorção/ajuste do ELL	CRUZ et al., 1994
	2,60	Parâmetro de solubilidade/ajuste do ELL	TAN et al., 2014
H ₂ O/PES ^b	2,5	Sorção	KARIMI et al., 2005
	2 - 2,2	Ajuste do ELL com χ_{ns} e χ_{sp} conhecidos	KARIMI et al., 2005
	2,66	Sorção	SINGH et al., 1986
	2,7	Inchamento	BARTH; WOLF, 2000
	2,73	Inchamento	ZEMAN; TKACIK, 1988
	1,6	Dispersão de luz	ZEMAN; TKACIK, 1988
	1,5	Viscosidade intrínseca	LI; JIANG, 2000
2,5	Viscosidade intrínseca/ajuste do ELL	XU; QIU, 2014	

^a Polieterimida

^b Polietersulfona

O parâmetro χ_{ns} expressa a interação entre o não-solvente e o solvente. Os valores de χ_{ns} geralmente são determinados por dados de atividade ou energia de Gibbs em excesso que são comumente obtidos de experimentos de equilíbrio líquido-vapor (ELV) (LAI et al., 1998; WEI et al., 2006). Já os valores de χ_{sp} , que representam a interação entre o solvente e o polímero, são estimados por medições de dispersão de luz (ZEMAN; TKACIK, 1988), viscosimetria (XU; QIU, 2014), sorção (LAI et al., 1998), osmometria de alta pressão (BOOM et al., 1994) ou de pressão de vapor (KARIMI et al., 2008). A determinação deste parâmetro também pode ser baseada nos parâmetros de solubilidade (WEI et al., 2006). Normalmente, os valores de χ_{ns} e χ_{sp} compilados na literatura são semelhantes. Possivelmente, como esses parâmetros refletem a interação de componentes com compatibilidade considerável, isso reduz a possibilidade de erros experimentais (KARIMI et al., 2005).

2.4.2.2 Parâmetros

Os parâmetros empregados no modelo de campo de fases são basicamente dois: a mobilidade (M_{ij}) e o coeficiente de energia do gradiente (κ_{ij}). Os demais parâmetros serão decorrentes da teoria escolhida para descrever a densidade de energia homogênea, e outros podem ser necessários se termos convectivos e/ou viscoelásticos (como no caso de materiais poliméricos) forem adicionados no modelo clássico de campo de fases difusivo de Cahn e Hilliard.

Mobilidade (M_{ij})

A mobilidade está relacionada ao movimento dos componentes do sistema, em que M_{ij} é a mobilidade do componente i devido ao gradiente de potencial de difusão generalizado do componente j , $\hat{\mu}_j$. A mobilidade em alguns estudos foi assumida constante (ZHOU; POWELL, 2006; TREE et al., 2017; HOPP-HIRSCHLER; NIEKEN, 2018). Entretanto, isso não é necessariamente verdade: a mobilidade é dependente da temperatura, concentração e massa molar do componente.

A difusão de multicomponentes em sistemas poliméricos não é totalmente compreendida, apesar de várias contribuições científicas; e os coeficientes de difusão/mobilidade são frequentemente difíceis de serem estimados experimentalmente. Normalmente, os valores do coeficiente de difusão são determinados por gravimetria, permeação em membrana, fluorescência, espalhamento de luz dinâmica (MASARO; ZHU, 1999), ressonância magnética nuclear (MASARO; ZHU, 1999; HÅKANSSON et al., 2000) e método de evaporação de solvente (CAI et al., 2018). A contribuição do movimento de cada componente nas mobilidades mútuas está relacionada às automobilidades dos componentes do sistema, e estas estão relacionadas aos coeficientes de autodifusão. A relação entre as automobilidades e as mobilidades mútuas tem sido

frequentemente descrita pelas teorias de modo lento (incompressível) (DE GENNES, 1980), modo rápido (vazio) (KRAMER et al., 1984) e Vrentas-Duda (baseado na teoria do volume livre) (VRENTAS; DUDA, 1977a; 1977b; DUDA; NI; VRENTAS, 1979; VRENTAS; VRENTAS, 1993; ALSOY; DUDA, 1999; ZIELINSKI; HANLEY, 1999; DABRAL et al., 2002; PRICE JR; ROMDHANE, 2003). Os coeficientes de autodifusão são geralmente determinados a partir da teoria do volume livre de Vrentas-Duda. Existem poucos dados experimentais de coeficientes de autodifusão de polímeros disponíveis na literatura.

A teoria de modo lento foi desenvolvida por de Gennes (1980). Nessa teoria, a aproximação da incompressibilidade é aplicada adicionando um potencial repulsivo ao potencial químico dos componentes. De acordo com essa teoria, M_{ij} podem ser calculadas independentes da concentração como (TAKENAKA; HASHIMOTO, 1996):

$$M_{pp} = \frac{M_p(M_s + M_n)}{M_p + M_s + M_n} \quad (2.36a)$$

$$M_{ss} = \frac{M_s(M_p + M_n)}{M_s + M_p + M_n} \quad (2.36b)$$

$$M_{ps} = M_{sp} = \frac{-M_p M_s}{M_p + M_s + M_n} \quad (2.36c)$$

sendo M_i a mobilidade do componente i puro. Já M_{ii} é a mobilidade do componente i em uma solução, que possui a influência dos demais componentes. Na teoria de modo lento, a mobilidade mútua (M_{ij}) é limitada pela autodifusão dos componentes mais lentos do sistema. Apesar da formulação original do modelo lento não contemplar as frações volumétricas dos componentes (DE GENNES, 1980; TAKENAKA; HASHIMOTO, 1996), muitos estudos na literatura usam uma modificação desse modelo com dependência da concentração (BINDER, 1983; BROCHARD et al., 1893 ; COMPOSTO et al., 1987; JILGE et al., 1990; BINDER et al., 1991; AKCASU et al., 1995; IMEL et al., 2017; MANZANAREZ et al., 2017), considerando a automobilidade proporcional à fração volumétrica do respectivo componente. Para um sistema ternário, composto por não-solvente, solvente e polímero, as seguintes equações podem ser usadas:

$$M_{pp} = \frac{\phi_p M_p [\phi_s M_s + (1 - \phi_p - \phi_s) M_n]}{\phi_p M_p + \phi_s M_s + \phi_n M_n} \quad (2.37a)$$

$$M_{ss} = \frac{\phi_s M_s [\phi_p M_p + (1 - \phi_p - \phi_s) M_n]}{\phi_p M_p + \phi_s M_s + \phi_n M_n} \quad (2.37b)$$

$$M_{ps} = M_{sp} = \frac{-\phi_p M_p \phi_s M_s}{\phi_p M_p + \phi_s M_s + \phi_n M_n} \quad (2.37c)$$

Por outro lado, na teoria de modo rápido, a mobilidade mútua é dominada pela autodifusão dos componentes mais rápidos do sistema. Essa teoria foi desenvolvida por Kramer et al. (1984), sendo baseada no conceito de velocidade do tubo, onde um termo advectivo é introduzido nas equações de fluxo dos componentes. M_{ii} e M_{ij} são determinadas pelas seguintes expressões (HUANG et al., 1995; TAKENAKA; HASHIMOTO, 1996; SHANG et al., 2011):

$$M_{ii} = (1 - \phi_i)^2 M_i + \phi_i^2 \sum_j^{n,s,p} M_j \quad i = s, p \mid j = n, s, p \mid i \neq j \quad (2.38a)$$

$$M_{ps} = M_{sp} = -(1 - \phi_p)\phi_s M_p - (1 - \phi_s)\phi_p M_s + \phi_p \phi_s M_n \quad (2.38b)$$

Os modelos baseados na teoria de volume livre de Vrentas e Duda foram desenvolvidos para descrever a separação de fases dos sistemas de polímero/solvente. A teoria do volume livre foi utilizada para determinar os coeficientes de autodifusão das espécies pequenas em uma matriz polimérica (VRENTAS; DUDA, 1977a; 1977b; DUDA; NI; VRENTAS, 1979; VRENTAS; VRENTAS, 1993; ALSOY; DUDA, 1999; ZIELINSKI; HANLEY, 1999; DABRAL et al., 2002; PRICE JR; ROMDHANE, 2003). Alguns desses modelos estão compilados no trabalho de Arya e Bhargava (2015).

A mobilidade do componente i puro geralmente pode ser conceituada pela relação de Nernst-Einstein (ZHOU; POWELL, 2006; SHANG et al., 2011):

$$M_i = \frac{D_i v_r}{RT} \quad i = n, s, p \quad (2.39)$$

sendo que v_r ($\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$) é o volume molar de referência (normalmente é considerado o menor volume molar dentre os componentes do sistema) e D_i é o coeficiente de difusão do componente i ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$).

Frequentemente, o coeficiente de difusão é considerado constante (ZHOU; POWELL, 2006; TREE et al., 2017; HOPP-HIRSCHLER; NIEKEN, 2018; GARCIA et al., 2020). Em alguns trabalhos (CERVELLERE et al., 2021; FANG et al., 2021), o coeficiente de difusão foi calculado pelo modelo de Phillies (PHILLIES, 1986; 1989):

$$D_i = D_i^0 \exp(-\alpha c^{\nu}) \quad i = n, s, p \quad (2.40)$$

sendo que D_i^0 é o coeficiente de difusão de uma molécula do componente i em solução (limite de diluição infinita), α e ν são parâmetros estimados para ajustar dados experimentais, e c é a concentração (g L^{-1}).

Coefficiente de Energia de Gradiente (κ_{ij})

O coeficiente de energia de gradiente (κ_{ij}) determina a influência do gradiente de composição na energia de Helmholtz total, e está relacionado à formação de interface entre os componentes do sistema. O valor de κ_{ij} é difícil de ser estimado experimentalmente, embora esforços tenham sido feitos por Saxena e Caneba (2002) para determinar o coeficiente de energia de gradiente em um sistema ternário, com polímero como um dos constituintes.

O coeficiente de energia de gradiente, como mostrado por van der Waals (1893), pode ser obtido a partir da medição da tensão superficial em um sistema binário macroscópico através da seguinte expressão:

$$\sigma = \int_{-\infty}^{\infty} \kappa_{ij} \left(\frac{d\phi}{dx} \right)^2 dx = \int_{\phi_{fp}}^{\phi_{fr}} \sqrt{2\kappa_{ij}\Delta f_0} d\phi \quad (2.41)$$

sendo σ (J m⁻²) a tensão superficial e

$$\Delta f_0 = f_0 - \frac{\phi (f_{0fr} - f_{0fp}) + (\phi_{fr}f_{0fp} - \phi_{fp}f_{0fr})}{\phi_{fr} - \phi_{fp}} \quad (2.42)$$

sendo que os subscritos *fr* e *fp* representam a fase rica e pobre de um determinado componente na binodal (CAHN; HILLIARD, 1958; NAUMAN; HE, 2001).

Teorias para prever κ_{ij} em um sistema microscópico com presença de polímero foram desenvolvidas por Debye (1959), de Gennes (1980), e Ariyapadi e Nauman (1990). O coeficiente de energia de gradiente é dividido entre contribuições entálpica (κ_{ij_H}) e entrópica (κ_{ij_S}):

$$\kappa_{ij} = \kappa_{ij_H} + \kappa_{ij_S} \quad (2.43)$$

A contribuição entálpica é devida a interações entre as diferentes moléculas do sistema. Já o termo entrópico é devido à conectividade das unidades de monômero dentro de uma molécula de polímero, portanto, é aplicável somente a sistemas poliméricos.

A contribuição entálpica do coeficiente de energia de gradiente para sistemas poliméricos foi obtida por Debye (1959), que assumiu que o intervalo de interação é da ordem do raio de giro da molécula de polímero. Para um sistema de solução polimérica ternária, a contribuição entálpica, em termos do polímero e do solvente, é calculada como (ARIYAPADI; NAUMAN, 1990; BARTON; MCHUGH, 1999):

$$\kappa_{ii_H} = \frac{RT\chi_{ni}R_{G_i}^2}{3v_r} \quad i = s, p \quad (2.44a)$$

$$\kappa_{sp_H} = \kappa_{ps_H} = \frac{RT \left[\chi_{np}R_{G_p}^2 + \chi_{ns}R_{G_s}^2 - \chi_{sp} \left(R_{G_p}^2 + R_{G_s}^2 \right) \right]}{6v_r} \quad (2.44b)$$

sendo que R_{G_i} (m) é raio de giro do componente i .

A forma do termo entrópico do coeficiente de energia de gradiente depende do tamanho relativo das moléculas dos componentes do sistema. Para um sistema de solução polimérica constituída de três componentes, a contribuição entrópica pode ser calculada como (ARIYAPADI; NAUMAN, 1990):

$$\kappa_{ii_S} = \frac{RTR_{G_i}^2}{3v_r} \left(\frac{1}{N_p\phi_p} + \frac{1}{N_s\phi_s} \right) \quad i = s, p \quad (2.45a)$$

$$\kappa_{sp_S} = \kappa_{ps_S} = \frac{RT}{6v_r\phi_n} \left(\frac{R_{G_p}^2}{N_p} + \frac{R_{G_s}^2}{N_s} \right) \quad (2.45b)$$

sendo que N_i é o número de moléculas do componente i .

A relativa importância de cada termo do coeficiente de energia de gradiente, κ_{ij_H} e κ_{ij_S} , é discutível. A maioria da literatura ignora o termo entrópico (BARTON; MCHUGH, 1999; NAUMAN; HE, 2001; SHANG et al.; 2011). Neste estudo, apenas o termo entálpico é utilizado, pois simulações de soluções poliméricas em que essa suposição foi empregada resultaram em muito boa concordância com observações experimentais (BARTON et al., 1998).

2.4.3 Abordagens Usuais para a Transição Vítreia

Com o avanço do processo de separação de fases líquido-líquido, o aumento da concentração local de polímero possibilita que este se solidifique por vitrificação. Como a transição vítrea é marcada pelo aumento da viscosidade, Garcia et al. (2020) optaram por adaptar o modelo de Doi-Onuki, vinculando a mobilidade do monômero à viscosidade do sistema. O coeficiente de fricção do monômero (Pa s m) da Equação 2.25 é relacionado com o comprimento do monômero, b (m), e a viscosidade dinâmica, η (Pa s):

$$\zeta_0 = b\eta \quad (2.46)$$

Portanto, a mobilidade pode ser reescrita em função da viscosidade (GARCIA et al., 2020):

$$M_m = \frac{b^2}{\eta} \quad (2.47)$$

Para explorar a variação da viscosidade conforme o processo de vitrificação evolui, Garcia et al. (2020) se basearam nas equações Vogel-Fulcher-Tamman-Hesse (VFTH) e Williams-Landel-Ferry (WLF), que são equações empíricas que relacionam a viscosidade com a temperatura. A viscosidade foi calculada como uma função sigmoide de ϕ_p empregando como referência a fração volumétrica de polímero de transição vítrea (ϕ_p^{tv}):

$$\eta = \eta_s + \frac{\eta_p - \eta_s}{1 + e^{\left(-\frac{1}{w}(\phi_p - \phi_p^{tv})\right)}} \quad (2.48)$$

sendo que η_p e η_s representam a viscosidade do polímero e do solvente (assumindo η_n igual a η_s), respectivamente, e w é uma constante que controla a largura da função sigmoide. Essa função imita o crescimento exponencial da viscosidade descrito pelas equações VFTH e WLF (GARCIA et al., 2020).

Para considerar a transição vítrea do polímero na simulação, Cervellere et al. (2021) usaram uma fração volumétrica máxima de polímero, com base em dados experimentais de vitrificação. Dessa maneira, a estrutura da fase rica em polímero é congelada quando ϕ_p atinge o valor estabelecido.

2.4.4 Modelo de Campo de Fases para o Fenômeno de Cristalização

Os polímeros semicristalinos, dependendo das condições termodinâmicas e cinéticas do processo de formação de membranas através de precipitação por imersão, podem se solidificar por cristalização. Como o processo de cristalização ocorre em condição de não-equilíbrio termodinâmico, a evolução da interface da microestrutura é instável. Em consequência, proeminências são geradas, dando origem a uma estrutura ramificada, denominada estrutura esferulítica (BAHLOUL et al., 2020). Uma estrutura esferulítica consiste em lamelas de cristais e regiões amorfas. As características dessas microestruturas dependem de diversos fatores, tais como: distribuição de temperatura, presença de impurezas, composição química e concentrações das fases (rica e pobre em polímero) (KOLB et al, 2001; SCHULTZ, 2012).

O processo de cristalização pode ser dividido em três etapas: nucleação, cristalização primária e secundária. A primeira etapa é a nucleação, que é o surgimento de núcleos no sistema, que podem ser criados de forma homogênea ou heterogênea. Os núcleos na nucleação homogênea são formados por agregações espontâneas das cadeias poliméricas, como resultado de flutuações térmicas ou de concentração. Na nucleação

heterogênea, os núcleos são criados pela presença de heterogeneidades no sistema, como impurezas. A cristalização primária é marcada pelo crescimento das dimensões do núcleo. O crescimento dos esferulitos é retardado à medida que esses encontram regiões que já estão cristalizadas (KOLB et al, 2001; BAHLOUL et al., 2020). A cristalização secundária é caracterizada pela reorganização das macromoléculas na estrutura esferulítica (KOLB et al, 2001; XU et al., 2005a).

Nos últimos anos, o modelo de campo de fases tem sido aplicado para simular o crescimento de cristais em polímeros, pois fornece uma metodologia robusta para explorar e compreender como as morfologias evoluem durante a cristalização (BAHLOUL et al., 2020). Diferentes abordagens têm sido propostas, mas a base teórica é a mesma: empregam a equação Allen-Cahn (ALLEN; CAHN, 1979) com a energia para cristalização descrita pelo potencial de poço duplo (KYU et al., 1999; MEHTA et al., 2004a; 2004b; 2004c; GRÁNÁSY et al., 2004; 2005; XU et al., 2005a; 2005b; 2006; MATKAR; KYU, 2006a; 2006b; PARK; KYU, 2008; ZHOU et al., 2008; RATHI et al., 2008; RATHI; KYU, 2009; WANG et al., 2013; 2014a; 2014b; 2016; 2017a; 2017b; YANG et al., 2017; GONG et al., 2019; BAHLOUL et al., 2020). Os parâmetros empregados são relacionados a dados experimentais e propriedades clássicas do material.

Para facilitar a compreensão da abordagem do modelo de campo de fases na descrição do processo de cristalização, primeiramente é apresentada a modelagem da cristalização de um polímero semicristalino puro.

2.4.4.1 Cristalização de um Polímero Semicristalino Puro

Na modelagem da cristalização de uma substância pura pelo modelo de campo de fases, a energia de Helmholtz total do sistema, $F(\psi, T)$ (J), pode ser descrita em termos de uma combinação da densidade de energia local, $f_{local}(\psi, T)$ (J), e uma densidade de energia não-local que representa o gradiente da interface, $f_{grad}(\psi)$ (J), que pode ser expressa como:

$$F(\psi, T) = \int f_{cristal}(\psi, T) dV = \int [f_{local}(\psi, T) + f_{grad}(\psi)] dV \quad (2.49)$$

A evolução temporal do parâmetro de ordem é expressa de acordo com a equação Allen-Cahn (também conhecida como equação de Ginzburg-Landau dependente do tempo):

$$\frac{\partial \psi(r, t)}{\partial t} = -\Lambda \frac{\delta F(\psi, T)}{\delta \psi(r, t)} \quad (2.50)$$

sendo que $\psi(r, t)$ é o parâmetro de ordem não-conservado (cristal) em um tempo t e uma posição r e Λ (s^{-1} ou $m^3 J^{-1} s^{-1}$) é a mobilidade de cristalização (XU et al., 2005a; 2005b;

YANG et al., 2017). O parâmetro de ordem não-conservado varia ininterruptamente de uma fase cristalina, podendo variar entre 1, para um cristal perfeito, e zero, para uma fase completamente amorfa (SCHULTZ, 2012).

A temperatura de fusão (T_f) dos cristais do polímero obtidos em uma dada condição de cristalização é sempre inferior à da temperatura de fusão de equilíbrio⁵ (T_f^0). Portanto, várias morfologias na solidificação do polímero são possíveis, de esferulitos imperfeitos a cristais únicos altamente ordenados. Para contabilizar essas variações, a densidade de energia local de Harrowell-Oxtoby (HARROWELL; OXTOBY, 1987) é empregada, possibilitando que o sistema seja descrito por um potencial de poço duplo assimétrico em relação à ψ da seguinte forma (XU et al., 2005a; 2005b):

$$\begin{aligned} f_{local}(\psi, T) &= W \int_0^\psi \psi[\psi - \xi(T)](\psi - \xi_0) d\psi \\ &= W \left[\frac{\xi(T)\xi_0}{2} \psi^2 - \frac{\xi(T) + \xi_0}{3} \psi^3 + \frac{\psi^4}{4} \right] \end{aligned} \quad (2.51)$$

sendo que W (adimensional ou $J m^{-3}$) é um coeficiente que descreve a energia necessária para nucleação, $\xi(T)$ é a barreira de energia instável e ξ_0 é o potencial de solidificação estável, e pode ser considerado como o grau de perfeição do cristal. Esse potencial de solidificação é estimado pela razão entre a temperatura de fusão e a temperatura de fusão de equilíbrio do polímero ($\xi_0 = T_f/T_f^0$). A cristalização do polímero não atinge o equilíbrio termodinâmico durante a solidificação devido às longas cadeias das macromoléculas (XU et al., 2005a; 2005b; YANG et al., 2017).

A densidade de energia não-local pode ser escrita em termos do coeficiente do gradiente da interface, ϵ (m ou $J^{1/2} m^{-1/2}$), conforme a seguinte equação:

$$f_{grad}(\psi) = \frac{1}{2} \epsilon^2 \beta^2(\theta) (\nabla\psi)^2 \quad (2.52)$$

sendo que $\beta(\theta)$ é uma função do ângulo de orientação θ , representando a anisotropia da interface. Esta função para um sistema bidimensional pode ser descrita da seguinte forma:

$$\beta(\theta) = 1 + \epsilon \cos(q\theta) \quad (2.53)$$

⁵ Temperatura hipotética de fusão do polímero formado por cristais perfeitos com as cadeias estendidas. Assume-se que os efeitos de superfície sejam desprezíveis, permitindo que os cristais estejam em equilíbrio com as regiões fundidas do polímero (CANEVAROLO JR, 2006).

sendo que ε é a força da anisotropia e q é o número de modos de anisotropia (controla o número de direções preferenciais de crescimento dos cristais). O ângulo de orientação θ é definido como ângulo entre a superfície normal e o eixo de referência (YANG et al., 2017):

$$\theta = \arctan\left(\frac{\partial\psi/\partial y}{\partial\psi/\partial x}\right) \quad (2.54)$$

Substituindo as Equações 2.51 e 2.52 em 2.50 (YANG et al., 2017), obtêm-se a equação de evolução temporal da cristalização:

$$\begin{aligned} \frac{\partial\psi(r,t)}{\partial t} = & -\Lambda \left\{ W\psi[\psi - \xi(T)](\psi - \xi_0) - \varepsilon^2 \nabla \cdot [\beta^2(\theta) \nabla \psi] + \varepsilon^2 \frac{\partial}{\partial x} \left[\beta(\theta) \beta'(\theta) \frac{\partial\psi}{\partial y} \right] \right. \\ & \left. - \varepsilon^2 \frac{\partial}{\partial y} \left[\beta(\theta) \beta'(\theta) \frac{\partial\psi}{\partial x} \right] \right\} \end{aligned} \quad (2.55)$$

sendo que $\beta'(\theta)$ é a derivada de $\beta(\theta)$.

No processo de cristalização polimérica, um campo de temperatura é gerado pela liberação de calor latente. Esse calor liberado influencia a morfologia do cristal em crescimento. Para determinar a distribuição de temperatura durante a cristalização, a seguinte equação de transferência de calor pode ser empregada (XU et al., 2005a; 2005b; WANG et al., 2013; YANG et al., 2017):

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} = k_T \nabla^2 T + \rho \Delta H_u \frac{\partial \psi}{\partial t} \quad (2.56)$$

sendo ρ (kg m^{-3}) a massa específica, C_p ($\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$) a capacidade calorífica, k_T ($\text{J m}^{-1} \text{s}^{-1} \text{K}^{-1}$) a condutividade térmica e ΔH_u (J kg^{-1} ou J mol^{-1}) o calor latente de fusão por unidade de repetição do polímero. Normalmente, essa equação é apresentada da seguinte forma:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \gamma \nabla^2 T + K \frac{\partial \psi}{\partial t} \quad (2.57)$$

sendo que $\gamma = k_T \rho^{-1} C_p^{-1}$ ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$) é a difusividade térmica e $K = \Delta H_u \cdot C_p^{-1}$ (K) está relacionado com o calor latente liberado no processo de solidificação.

As ramificações laterais dos braços primários das estruturas esferulíticas são geradas por instabilidades na interface de solidificação. No modelo de campo de fases, essas instabilidades são causadas por um termo fonte (T_{inst}) adicionado na Equação 2.55 (KOYABASHI, 1993):

$$T_{inst} = \nu \psi (\xi_0 - \psi) \tau \quad (2.58)$$

sendo que ι é o fator de amplitude do ruído e τ é o número aleatório gerado entre $-1/2$ e $1/2$. Pode-se observar que o ruído tem seu valor máximo quando ψ igual a $\xi_0/2$ e valor nulo quando ψ é igual a zero ou ξ_0 .

2.4.4.2 Cristalização de um Polímero Semicristalino em Solução

As interações entre os processos de separação de fases e cristalização estão geralmente presentes em um sistema de mistura, em que um dos componentes pode ser cristalizado. As equações da dinâmica desses dois fenômenos são acopladas e resolvidas simultaneamente (KYU et al., 1999; MEHTA et al., 2004a; 2004b; 2004c; XU et al., 2006; MATKAR; KYU, 2006a; 2006b; PARK; KYU, 2008; ZHOU et al., 2008; RATHI et al., 2008; RATHI; KYU, 2009). Para esse intuito, as funcionais de energia total das Equações 2.31 e 2.49 devem ser alteradas da seguinte forma (MATKAR; KYU, 2006a; 2006b; PARK; KYU, 2008; RATHI et al., 2008; RATHI; KYU, 2009):

$$F(\phi, \psi, T) = \int [f_{conc}(\phi) + f_{grad-conc}(\phi) + \phi f_{crist}(\psi, T) + \phi f_{grad-crist}(\psi) + f_{acop}(\phi, \psi)] dV \quad (2.59)$$

sendo que os subscritos *conc*, *crist* e *acop* referem-se a concentração, cristalização e acoplamento, respectivamente. O primeiro e o segundo termo do lado direito da Equação 2.59 representam a funcional de energia total da separação de fases (Equação 2.31). O terceiro e o quarto termo representam a densidade de energia local (Equação 2.51) e não-local (Equação 2.52) de cristalização, respectivamente. O quinto termo representa o acoplamento da separação de fases e da cristalização do polímero.

A energia de acoplamento reflete a competição entre os dois fenômenos. Diferentes equações têm sido utilizadas para representar esse acoplamento, uma maneira é através de funções polinomiais dos parâmetros de ordem (XU et al., 2006):

$$f_{acop}(\phi, \psi) = -a_1\psi\phi - a_2\psi^2\phi - a_3\psi\phi^2 \quad (2.60)$$

sendo que a_i (J m^{-3}) são parâmetros de acoplamento, que são normalmente fracos, *i.e.*, com valores muito inferiores ao da energia necessária para nucleação ($a_i \ll W$) (MEHTA et al., 2004c). Os parâmetros de acoplamento exercem efeitos significativos na termodinâmica e na cinética. Algumas características dessas funções polinomiais de acoplamentos podem ser observadas: (i) um termo de acoplamento linear (com a_2 e a_3 iguais a zero) permite que os dois parâmetros de ordem tenham relação direta entre si; (ii) uma dependência quadrática em relação a ψ não tem influência sobre a forma do poço duplo em ψ . Portanto, normalmente essa relação é desconsiderada; (iii) por outro lado, uma dependência quadrática em relação a ϕ afeta a tendência de cristalização diretamente, ou seja, afeta a taxa de nucleação.

Outra maneira de representar o acoplamento da separação de fases e da cristalização do polímero é através da seguinte equação (MATKAR; KYU, 2006a; 2006b; PARK; KYU, 2008; RATHI et al., 2008; RATHI; KYU, 2009):

$$f_{acop}(\phi, \psi) = \omega_{\phi\psi} \phi(1 - \phi)\psi^2 \quad (2.61)$$

sendo que $\omega_{\phi\psi}$ (J m^{-3}) é o parâmetro de acoplamento, que é considerado diretamente proporcional ao calor latente de fusão e inversamente proporcional à temperatura (PARK; KYU, 2008; RATHI; KYU, 2009):

$$\omega_{\phi\psi} = B_c \frac{\Delta H_u}{RT_f} \quad (2.62)$$

sendo $B_c = (1 - T_f/T_f^0)/(1 - \phi)$. O valor de B_c pode ser obtido a partir da inclinação da curva gerada pela plotagem de $(1 - T_f/T_f^0)$ versus $(1 - \phi)$, com base nos dados de depressão da temperatura de fusão.

2.4.4.3 Parâmetros

Os parâmetros Λ , W e ϵ podem ser obtidos de dados experimentais e de propriedades clássicas do material (MEHTA et al., 2004a). Esses parâmetros são associados às relações de Gibbs-Thompson e de Hoffman-Week, através da temperatura de cristalização, da área e da espessura do cristal.

Empregando a relação de Gibbs-Thompson, pode-se considerar que em uma determinada temperatura de cristalização T (K), um cristal, de espessura média ℓ (m) e área de seção transversal A (m^2), é formado devido a uma mudança na energia de Helmholtz:

$$\Delta f_{crist} = 2A\sigma_e - A\ell\Delta H_u \left(1 - \frac{T}{T_f^0}\right) \quad (2.63)$$

sendo que σ_e (J m^{-2}) é a energia da interface sólido-líquido por unidade de área. A energia por unidade de volume ocupado por um cristal pode ser expressa da seguinte forma (MEHTA et al., 2004a):

$$\frac{\Delta f_{crist}}{A\ell_z} = 2\frac{\sigma_e}{\ell_z} - \Delta H_u \left(1 - \frac{T}{T_f^0}\right) \psi \quad (2.64)$$

sendo que ψ determina a idealidade do cristal:

$$\psi = \frac{\ell}{\ell_z} \quad (2.65)$$

sendo que ℓ_z (m) é a espessura da lamela do cristal ideal. À temperatura de cristalização T , quando Δf_{crist} (J) pode ser considerada igual a zero, pode-se considerar que haja uma espessura de lamela ℓ^* ($< \ell_z$) (m) além da qual o cristal emergente se estabiliza. Com isso, a seguinte equação pode ser obtida:

$$2 \frac{\sigma_e}{\ell^*} - \Delta H_u \left(1 - \frac{T}{T_f^0} \right) = 0 \quad (2.66)$$

Conforme a relação de Hoffman-Weeks (HOFFMAN; WEEKS, 1962), o valor da temperatura de fusão T_f do cristal pode ser relacionado ao valor da espessura da lamela ℓ_z :

$$2 \frac{\sigma_e}{\ell_z} - \Delta H_u \left(1 - \frac{T_f}{T_f^0} \right) = 0 \quad (2.67)$$

Um parâmetro de ordem de estabilidade ψ^* pode ser determinado a partir das Equações 2.66 e 2.67, como descrito abaixo:

$$\psi^* = \frac{\ell^*}{\ell_z} = \frac{T_f^0 - T_f}{T_f^0 - T} \quad (2.68)$$

Ao inserir a Equação 2.68 na 2.51, $\xi(T)$ pode ser expressa em termos de ψ^* e ξ_0 , que são dependentes do super-resfriamento:

$$\xi(T) = \frac{4\xi_0\psi^* - 3\psi^{*2}}{6\xi_0 - 4\psi^*} \quad (2.69)$$

Por outro lado, a partir da Equação 2.51 pode-se expressar a mudança na densidade de energia local na temperatura de cristalização T como:

$$\Delta f_{crist}^{\psi} = f_{crist}(\psi_0) - f_{crist}(0) = \frac{W}{6} \left(\xi(T)\xi_0^3 - \frac{\xi_0^4}{2} \right) \quad (2.70)$$

Além disso, quando Δf_{crist}^{ψ} é igual a Δf_{crist} , pode-se obter das Equações 2.63 e 2.70 a seguinte expressão:

$$2 \frac{\sigma_e v}{\ell_z RT} - \frac{\Delta H_u v_u}{RT} \left(1 - \frac{T}{T_f^0} \right) = \frac{W}{6} \left(\xi(T)\xi_0^3 - \frac{\xi_0^4}{2} \right) \quad (2.71)$$

sendo que v_u ($\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$) é o volume molar por unidade repetitiva do polímero. A substituição da Equação 2.67 na 2.71 conduz à expressão para determinar o valor de W :

$$W = 6 \frac{\Delta H_u v_u}{RT \xi_0^3} \left(\frac{T_f - T}{T_f^0} \right) \left(\frac{\xi_0}{2} - \xi(T) \right)^{-1} \quad (2.72)$$

O excesso de energia de Helmholtz por unidade de área na região da interface das fases (sólido-líquido) foi estimada por Allen e Cahn (1979) como:

$$\frac{\sigma v_u}{RT} = \int_0^1 \sqrt{2f\psi} \, d\psi \quad (2.73)$$

Então, em $T = T_f$, tem-se (MEHTA et al., 2004a):

$$\frac{\sigma v_u}{RT} = \frac{\epsilon}{6} \sqrt{\frac{W}{2}} \quad (2.74)$$

Portanto, ϵ pode ser determinado pela seguinte expressão:

$$\epsilon = 6 \left(\frac{2}{W} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{\sigma v_u}{RT} \quad (2.75)$$

A mobilidade de cristalização foi relacionada à velocidade da interface (v_ψ) por Harrowell e Oxtoby (1987). Essa relação foi obtida analisando a propagação da interface a partir da forma unidimensional da Equação 2.55 (ao longo da superfície normal z). A mobilidade de cristalização foi considerada independente de ψ e assumiu-se superfície plana. Admitindo o perfil de ψ independente do tempo (t) e uma velocidade uniforme ($v_\psi = \partial\psi/\partial t$), a Equação 2.55 (forma unidimensional) pode ser transformada em (HARROWELL; OXTOBY, 1987):

$$\epsilon^2 \frac{d^2\psi}{dz^2} + \frac{v_\psi}{\Lambda} \frac{d\psi}{dz} - \frac{\partial f}{\partial \psi} = 0 \quad (2.76)$$

Essa equação pode ser resolvida sob as condições de contorno de ψ tendendo a ξ_0 quando z se aproxima a $-\infty$ e ψ tendendo a 0 quando z se aproxima a $+\infty$, assim Harrowell e Oxtoby (1987) obtiveram a seguinte solução em estado estacionário:

$$\psi(z) = \frac{\xi_0}{\left[1 + e^{\left(z \xi_0 \sqrt{\frac{W}{2\epsilon^2}} \right)} \right]} \quad (2.77)$$

Essa solução é verdadeira desde que a velocidade da interface satisfaça a seguinte equação (HARROWELL; OXTOBY, 1987):

$$v_{\psi} = -\Lambda \epsilon \sqrt{W} \left(\xi(T) - \frac{\xi_0}{2} \right) \quad (2.78)$$

Rearranjando a Equação 2.78, obtém-se a expressão para Λ :

$$\Lambda = \frac{v_{\psi}}{\epsilon \sqrt{W} \left(\frac{\xi_0}{2} - \xi(T) \right)} \quad (2.79)$$

2.4.4.4 Expressão para a Barreira de Energia Instável

Como observado por Wang et al. (2013), o uso da Equação 2.69 para determinar $\xi(T)$ ocasiona que o parâmetro W tende ao infinito quando a temperatura em que ocorre a cristalização se aproxima de T_f . Para evitar isso, diferentes expressões para $\xi(T)$ foram sugeridas para o processo de cristalização de polímero. Wang et al. (2013) utilizou a seguinte expressão:

$$\xi(T) = \frac{4\xi_0\psi^* - 3\psi^{*2}}{6\xi_0 - 4\psi^*} \left\{ 1 + \frac{2}{\pi} \arctan \left[k \left(\frac{T - T_f}{T_f - T_c} \right) \right] \right\} \quad (2.80)$$

sendo que k é um coeficiente adimensional inversamente proporcional ao super-resfriamento, normalmente considerado como igual a $K/(T_f - T_c)$.

Além do problema que a Equação 2.69 causa no valor de W , Yang et al. (2017) perceberam que os valores de $\xi(T)$ possuem oscilações em temperaturas acima de T_f , de valores negativos a extremamente positivos. Dessa maneira, em temperaturas menores que T_f , Yang et al. (2017) apresentaram a seguinte equação para $\xi(T)$:

$$\xi(T) = \left(0,5\xi_0 - \frac{3\xi_0^2 - 6\xi_0\psi^* + 3\psi^{*2}}{6\xi_0 - 4\psi^*} \right) \left\{ 1 + \frac{1}{\pi} \arctan \left[10 \left(\frac{T - T_f}{T_f - T_c} \right) \right] \right\} \quad (2.81)$$

Em temperaturas maiores ou igual a T_f , a seguinte expressão foi proposta por Yang et al. (2017):

$$\xi(T) = \left(0,5\xi_0 + \frac{3\xi_0^2 - 6\xi_0\psi^* + 3\psi^{*2}}{6\xi_0 - 4\psi^*} \right) \left\{ 1 + \frac{1}{\pi} \arctan \left[10 \left(\frac{T - T_f}{T_f - T_c} \right) \right] \right\} \quad (2.82)$$

sendo que nessa faixa de temperatura a forma de calcular ψ^* é alterada para:

$$\psi^* = \frac{T_f^0 - T_f}{T_f^0 - (2T_f - T)} \xi_0 \quad (2.83)$$

As Equações 2.80, 2.81 e 2.82 corrigem o problema de W ter um valor infinito quando a temperatura se aproxima de T_f , entretanto, distorcem o formato do potencial de poço duplo da densidade de energia local determinada a partir da relação de Hoffman-Weeks.

Bahloul et al. (2020) modificaram o termo entre parênteses da expressão proposta por Kobayashi (1993):

$$\xi(T) = 0,5 - \frac{o_k}{\pi} \arctan \left[\zeta_k \left(1 - \frac{T - T_c}{T_f - T_c} \right) \right] \quad (2.84)$$

sendo que o_k e ζ_k são parâmetros adimensionais. Bahloul et al. (2020) utilizaram os valores de 0,9 e 10 para o_k e ζ_k , respectivamente. Esses valores foram usados por Kobayashi (1993), que havia simulado a cristalização de uma substância hipotética. O uso da Equação 2.84 não gera valores inconsistentes de W e $\xi(T)$, entretanto não permite que as características do polímero sejam consideradas e, conseqüentemente, a aparência do potencial de poço duplo pode ser incoerente.

2.4.5 Fluxos Convectivos

Além da separação de fases causada pelos fluxos difusivos dos componentes, efeitos convectivos podem influenciar o sistema. Gradientes de concentração em uma mistura podem induzir fluxos convectivos (CHENG; NAUMAN, 2003). Dessa forma, um termo convectivo ($\underline{v} \cdot \nabla \phi_i$) (s^{-1}) deve ser adicionado nas equações de Cahn-Hilliard⁶ (Equações 2.8a-b) (ZHOU; POWELL, 2006):

$$\frac{\partial \phi_s}{\partial t} + \underline{v} \cdot \nabla \phi_s = \underline{\nabla} \cdot \left(M_{ss} \underline{\nabla} \frac{\delta F}{\delta \phi_s} \right) + \underline{\nabla} \cdot \left(M_{sp} \underline{\nabla} \frac{\delta F}{\delta \phi_p} \right) \quad (2.85a)$$

$$\frac{\partial \phi_p}{\partial t} + \underline{v} \cdot \nabla \phi_p = \underline{\nabla} \cdot \left(M_{ps} \underline{\nabla} \frac{\delta F}{\delta \phi_s} \right) + \underline{\nabla} \cdot \left(M_{pp} \underline{\nabla} \frac{\delta F}{\delta \phi_p} \right) \quad (2.85b)$$

O sistema deve satisfazer as leis de conservação de massa e de momento. Para um fluido incompressível, a equação de conservação de massa pode ser escrita como:

$$\nabla \cdot \underline{v} = 0 \quad (2.86)$$

⁶ Essas considerações também podem ser realizadas para as equações de Doi-Onuki (Equações 2.26a-b) (TREE et al., 2017).

e a equação de conservação da quantidade de movimento (equação de Navier-Stokes) pode ser expressa da seguinte maneira (NAUMAN; HE, 2001; ZHOU; POWELL, 2006; YOSHIMOTO; TANIGUCHI, 2021):

$$\rho \left(\frac{\partial \underline{v}}{\partial t} + \underline{v} \cdot \nabla \underline{v} \right) = -\nabla P + \nabla \cdot \underline{\underline{\sigma}}^{(v)} + \underline{F}_s + \rho \underline{g} \quad (2.87)$$

sendo que \underline{g} (m s^{-2}) é a aceleração da gravidade e \underline{F}_s (N m^{-3}) é a força devido à tensão interfacial, que é adicionada por causa das tensões na interface entre os fluidos. Essa força pode ser escrita da seguinte forma (ZHOU; POWELL, 2006):

$$\underline{F}_s = - \sum_i^{s,p} \phi_i \nabla \hat{\mu}_i \quad (2.88)$$

Para um fluido newtoniano, o tensor tensão viscosa pode ser determinado pela seguinte expressão (NAUMAN; HE, 2001; ZHOU; POWELL, 2006; YOSHIMOTO; TANIGUCHI, 2021):

$$\begin{aligned} \nabla \cdot \underline{\underline{\sigma}}^{(v)} &= \nabla \cdot \left[\eta \left(\nabla \underline{v} + (\nabla \underline{v})^T \right) \right] = \eta \left[\nabla \cdot \left(\nabla \underline{v} + (\nabla \underline{v})^T \right) \right] = \eta \left[\nabla^2 \underline{v} + \nabla (\nabla \cdot \underline{v}) \right] \\ &= \eta \nabla^2 \underline{v} \end{aligned} \quad (2.89)$$

sendo que η (Pa s) é a viscosidade dinâmica.

Para capturar os fluxos convectivos dos componentes, as Equações 2.85a-b, 2.86 e 2.87 devem ser resolvidas simultaneamente.

2.5 Considerações Finais

Como visto neste capítulo, diversos modelos para a descrição do processo de formação de membranas poliméricas pelo método de precipitação por imersão foram desenvolvidos. Apesar de esses modelos tentarem relacionar as características termodinâmicas e de difusão do processo/componentes com a morfologia final da membrana, nenhum modelo foi capaz de alcançar plenamente seu objetivo. Entretanto, com base na análise desses estudos, pode-se constatar que o modelo de campo de fases apresenta grande potencial para descrever a morfologia de membranas poliméricas.

No entanto, como discutido neste capítulo, os modelos de campo de fases (BARTON; MCHUGH, 1999; SAXENA; CANEBA, 2002; ZHOU; POWELL, 2006; TREE et al., 2017; HOPP-HIRSCHLER; NIEKEN, 2018; GARCIA et al., 2020; CERVELLERE et al., 2021; FANG et al., 2021; YOSHIMOTO; TANIGUCHI, 2021) utilizados na descrição do processo de formação de membranas por precipitação por imersão, definem

erroneamente a derivada variacional da energia de Helmholtz ($\delta F/\delta\phi_i$) como a força motriz para difusão, pois não obedece à restrição de fração volumétrica e a relação de Gibbs-Duhem. No caso específico do modelo clássico de Cahn-Hilliard, é possível ter fluxo de um componente sem que este esteja presente, porque nesse modelo o fluxo dos componentes não depende de suas frações volumétricas. E em relação ao modelo de Doi-Onuki, a consideração de apenas uma mobilidade para todo o sistema pode causar erros, pois as mobilidades dos componentes podem ser significativamente diferentes. Sendo assim, justifica-se a proposta de uma nova abordagem para as equações de difusão do modelo de campo de fases em uma solução ternária de polímero.

Outro fator importante na formação de membranas poliméricas é a modelagem da solidificação do polímero, que é pouco abordada na literatura. Apenas a transição vítrea foi considerada por Garcia et al. (2020) e Cervellere et al. (2021). A gelificação e a cristalização não são abordados por trabalhos na literatura. No entanto, esses fenômenos são fundamentais, pois influenciam significativamente as características da evolução do processo e da morfologia da membrana polimérica (YOUNG et al., 1999).

Os efeitos dos fluxos convectivos dos componentes foram analisados na literatura (ZHOU, 2006; ZHOU; POWELL, 2006; TREE et al., 2017; YOSHIMOTO; TANIGUCHI, 2021). Zhou (2006) relatou a dificuldade de convergência das simulações. Para minimizar esse problema, Zhou (2006) utilizou valores menores de viscosidade e de força devido à tensão superficial.

A influência de cada parâmetro do modelo de campo de fases na descrição do processo de formação de membranas poliméricas por NIPS não é analisada por trabalhos na literatura. Essa avaliação pode ser alcançada pela análise de sensibilidade. As informações dessa técnica podem auxiliar no nível de atenção que deve ser dado a um parâmetro específico, identificando os subconjuntos de parâmetros importantes e menos relevantes. A análise de sensibilidade fornece elementos para simplificação do modelo: parâmetros que não tenham impacto significativo nos resultados podem ser deixados em valores constantes ou eliminados (CAMPOLONGO; SALTELLI, 1997; FARRELL et al., 2015). Por outro lado, parâmetros notavelmente impactantes devem ter seus valores determinados experimentalmente ou modelados matematicamente com prudência, pois desconsiderar as incertezas geradas por tais parâmetros pode ter um grande impacto no resultado do modelo (SALTELLI et al., 2008). Apesar de faltar informações na literatura sobre a influência relativa dos parâmetros, em alguns trabalhos que empregam o modelo de campo de fases na predição das morfologias das membranas poliméricas (ZHOU; POWELL, 2006; TREE et al., 2017; HOPP-HIRSCHLER; NIEKEN, 2018; GARCIA et al., 2020; CERVELLERE et al., 2021; FANG et al., 2021; YOSHIMOTO; TANIGUCHI, 2021), com o intuito de simplificação do modelo, há desconsideração arbitrária de parâmetros.

A qualidade da simulação da estrutura morfológica é fundamental para prever adequadamente as membranas poliméricas. Normalmente, a estrutura morfológica tridimensional (3D) é examinada experimentalmente pela observação de seções transversais bidimensionais (2D) em microscópio eletrônico de varredura (MEV) (MULDER, 1996; VAN DE WITTE et al., 1996; HUNG et al., 2016). As simulações de formação de membranas poliméricas são frequentemente realizadas em 2D devido ao seu baixo custo computacional em comparação às simulações em 3D (ZHOU; POWELL, 2006; TREE et al., 2017; HOPP-HIRSCHLER; NIEKEN, 2018; GARCIA et al., 2020; CERVELLERE et al., 2021; FANG et al., 2021; YOSHIMOTO; TANIGUCHI, 2021). No entanto, a relação das características das microestruturas e da cinética de evolução previstas em simulações 2D e 3D permanece imprecisa. Outro ponto a ser considerado é o tamanho do domínio. Normalmente, as simulações de campo de fases para o processo de precipitação por imersão são realizadas em domínios pequenos (dimensões iniciais da solução polimérica menores que 5 μm) (ZHOU; POWELL, 2006; TREE et al., 2017; HOPP-HIRSCHLER; NIEKEN, 2018; GARCIA et al., 2020; FANG et al., 2021; YOSHIMOTO; TANIGUCHI, 2021) em relação às membranas poliméricas experimentais (em torno de 200 μm). Isso limita as observações, pois diferenças significativas podem ocorrer na separação de fases em domínios de diferentes tamanhos. Uma avaliação comparativa das previsões de características morfológicas de membranas poliméricas geradas por diferentes configurações e tamanhos de domínio 2D e 3D segue pendente na literatura.

A comparação das morfologias das membranas poliméricas experimentais com as simuladas pelo modelo de campo de fases foi realizada por poucos trabalhos. Zhou e Powell (2006) confrontaram as estruturas simuladas em 3D com a membrana experimental obtida por Cheng et al. (1999), formada do sistema ternário água/DMF/PVDF. Dois aspectos empobrecem essa comparação: (i) erros conceituais do modelo de campo de fases empregado; (ii) diferenças significativas nas dimensões dos domínios (1,8 e 200 μm da solução polimérica na simulação e no experimento, respectivamente). Cervellere et al. (2021) confrontaram as membranas simuladas e experimentais do sistema água/NMP/PES. Nesse estudo comparativo as dimensões foram equivalentes, ao utilizar um valor mais alto para o parâmetro κ_{pp} . Entretanto, apesar de obterem bons resultados qualitativos, alguns pontos devem ser ressaltados: (i) o modelo de campo de fases apresentado por Zhou e Powell (2006) foi utilizado; (ii) o sistema foi simplificado como se fosse composto por dois constituintes, ignorando interações entre diferentes componentes, e; (iii) o banho de coagulação não foi considerado, desprezando a influência da transferência de massa entre o não-solvente e o solvente nessa região (os fluxos de entrada de não-solvente e a saída de solvente da solução polimérica foram considerados constantes ao longo da simulação). Fang et al. (2021; 2022; 2023) e Fan et al. (2023) simularam estruturas 2D de membranas de PVDF

para comparar com morfologias experimentais. Fang et al. (2021; 2022; 2023) utilizaram diferentes solventes, DMSO, DMAc e DMF, e Fan et al. (2023) empregaram DMAc. Em todos os trabalhos, água foi usada como não-solvente. No entanto, as mesmas falhas cometidas por Zhou e Powell (2006) na comparação entre membrana simulada e experimental foram praticadas nos estudos de Fang et al. (2021; 2022; 2023) e Fan et al. (2023).

Como pode ser verificado a partir dessas observações, diversas questões relacionadas à aplicação do modelo de campo de fases na predição de morfologias de membranas poliméricas devem ser analisadas criteriosamente, melhoradas e expandidas. Com base nisso, esse estudo pretende contribuir na melhora do modelo de campo de fases e colaborar para um maior entendimento dos fenômenos que ocorrem na formação de membranas poliméricas por NIPS.

Capítulo 3

Metodologia

Este capítulo se destina à descrição da metodologia empregada no desenvolvimento deste trabalho de pesquisa, sendo descritos a abordagem proposta para o modelo de campo de fases e os procedimentos utilizados para análises estatísticas, implementações, simulações, verificação da consistência do modelo proposto, análises de sensibilidade e comparações com estruturas experimentais.

3.1 Abordagem Proposta para o Modelo de Campo de Fases para a Separação de Fases

A abordagem proposta para o modelo de campo de fases em um sistema de multicomponentes é baseada no modelo de Cahn-Hilliard, mas com as seguintes distinções: (i) satisfaz a relação de Gibbs-Duhem e a restrição de fração (*e.g.*, volumétrica) no cálculo da força motriz da difusão; e (ii) utiliza uma equação de fluxo difusivo que inclui a dependência do fluxo com a fração volumétrica dos componentes.

Avaliando o sistema ternário em estudo, a relação fundamental para a função de energia de Helmholtz, a temperatura e pressão constantes, pode ser escrita como:

$$F = -PV + \hat{\mu}_n \phi_n + \hat{\mu}_s \phi_s + \hat{\mu}_p \phi_p \quad (3.1)$$

Pode ser demonstrado que $\hat{\mu}_i$ obedece à relação de Gibbs-Duhem⁷, a temperatura constante:

$$\sum_i \phi_i d\hat{\mu}_i = VdP \quad (3.2)$$

⁷ A equação de Gibbs-Duhem para a definição de dF é: $\sum \phi_i d\mu_i = -SdT + VdP$

Aplicando a restrição de fração volumétrica em um sistema de multicomponentes (Equação 2.22) na Equação 3.1 para eliminar ϕ_n , tem-se que as derivadas variacionais de F em relação a ϕ_i estão relacionadas às diferenças entre os potenciais de difusão:

$$\left(\frac{\delta F}{\delta \phi_s}\right)_{T,V,\phi_p} = \hat{\mu}_s - \hat{\mu}_n \quad (3.3a)$$

$$\left(\frac{\delta F}{\delta \phi_p}\right)_{T,V,\phi_s} = \hat{\mu}_p - \hat{\mu}_n \quad (3.3b)$$

Se o equilíbrio termodinâmico local é assumido, pode-se relacionar os gradientes dos potenciais de difusão individuais, $\nabla \hat{\mu}_i$, com a equação de Gibbs-Duhem, para encontrar as equações de evolução das frações dos componentes do sistema. O pressuposto de equilíbrio local implica que os parâmetros intensivos globais variam tão lentamente que as pequenas vizinhanças em torno de um ponto podem ser consideradas em equilíbrio. Para um sistema que não está no equilíbrio global, o equilíbrio local é uma suposição necessária para o potencial de difusão a ser definido. Além disso, para sólidos e líquidos, VdP geralmente é muito pequeno e pode ser desprezado por simplicidade (COGSWELL; CARTER, 2011). A relação de Gibbs-Duhem para um sistema ternário não homogêneo torna-se então:

$$\phi_n \nabla \hat{\mu}_n + \phi_s \nabla \hat{\mu}_s + \phi_p \nabla \hat{\mu}_p = 0 \quad (3.4)$$

A restrição de fração volumétrica é usada para eliminar ϕ_n , e a Equação 3.4 é rearranjada para colocar $\nabla \hat{\mu}_s$ no lado esquerdo:

$$\begin{aligned} \nabla \hat{\mu}_s &= (\nabla \hat{\mu}_s - \nabla \hat{\mu}_n) - \phi_s (\nabla \hat{\mu}_s - \nabla \hat{\mu}_n) - \phi_p (\nabla \hat{\mu}_p - \nabla \hat{\mu}_n) \\ \nabla \hat{\mu}_s &= (1 - \phi_s) \nabla (\hat{\mu}_s - \hat{\mu}_n) - \phi_p \nabla (\hat{\mu}_p - \hat{\mu}_n) \end{aligned} \quad (3.5)$$

As diferenças de potencial de difusão podem ser substituídas pelas derivadas variacionais (Equação 3.3a e 3.3b), resultando em:

$$\nabla \hat{\mu}_s = (1 - \phi_s) \nabla \frac{\delta F}{\delta \phi_s} - \phi_p \nabla \frac{\delta F}{\delta \phi_p} \quad (3.6)$$

Similarmente:

$$\nabla \hat{\mu}_p = (1 - \phi_p) \nabla \frac{\delta F}{\delta \phi_p} - \phi_s \nabla \frac{\delta F}{\delta \phi_s} \quad (3.7)$$

A dinâmica da difusão dos componentes é regida por uma lei de conservação de massa:

$$\frac{\partial \phi_i}{\partial t} = -\nabla \cdot \underline{j}_i \quad (3.8)$$

Uma expressão para o fluxo, \underline{j}_i , é requerida para completar o modelo. Se as mobilidades são consideradas independentes da concentração, o fluxo difusivo descrito na Equação 2.4 pode gerar fluxo de um componente em regiões em que este não esteja presente. Dessa forma, para um sistema multifásico uma forma mais correta de descrever o fluxo de difusão é (NAUMAN; HE, 2001; EMMANUEL et al., 2004; BALLUFFI; ALLEN; CARTER, 2005):

$$\underline{j}_i = - \sum_{j=1}^{k-1} M_{ij} \phi_i \nabla \hat{\mu}_j \quad i = 1, 2, \dots, k-1 \quad (3.9)$$

Duas justificativas da forma dessa equação de fluxo são apresentadas no Apêndice I. É compreensível que o fluxo deve ser proporcional a ϕ_i , porque quando a fração (e.g., volumétrica) de um componente se aproxima de zero, o fluxo desse componente também deve se aproximar de zero. Se o fluxo não estivesse relacionado a ϕ_i , seria possível ter um fluxo de um componente sem que ele esteja presente, violando a conservação de massa (COGSWELL; CARTER, 2011). Os parâmetros M_{ii} devem necessariamente ser positivos, embora os parâmetros M_{ij} possam ser positivos ou negativos. As magnitudes dos termos cruzados refletem o grau de acoplamento relativo entre os dois fluxos (EMMANUEL et al., 2004). Essa expressão para o fluxo pode ser utilizada juntamente com as Equações 3.6, 3.7 e 3.8 para produzir as equações de Cahn-Hilliard modificadas para um sistema ternário:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \phi_s}{\partial t} = \nabla \cdot \left\{ M_{ss} \phi_s \left[(1 - \phi_s) \nabla \frac{\delta F}{\delta \phi_s} - \phi_p \nabla \frac{\delta F}{\delta \phi_p} \right] \right\} + \\ \nabla \cdot \left\{ M_{sp} \phi_s \left[(1 - \phi_p) \nabla \frac{\delta F}{\delta \phi_p} - \phi_s \nabla \frac{\delta F}{\delta \phi_s} \right] \right\} \end{aligned} \quad (3.10a)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \phi_p}{\partial t} = \nabla \cdot \left\{ M_{ps} \phi_p \left[(1 - \phi_s) \nabla \frac{\delta F}{\delta \phi_s} - \phi_p \nabla \frac{\delta F}{\delta \phi_p} \right] \right\} + \\ \nabla \cdot \left\{ M_{pp} \phi_p \left[(1 - \phi_p) \nabla \frac{\delta F}{\delta \phi_p} - \phi_s \nabla \frac{\delta F}{\delta \phi_s} \right] \right\} \end{aligned} \quad (3.10b)$$

rearranjando, têm-se:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \phi_s}{\partial t} = \underline{\nabla} \cdot \left\{ [M_{ss}\phi_s(1 - \phi_s) - M_{sp}\phi_s^2] \underline{\nabla} \frac{\delta F}{\delta \phi_s} \right\} + \\ \underline{\nabla} \cdot \left\{ [M_{sp}\phi_s(1 - \phi_p) - M_{ss}\phi_s\phi_p] \underline{\nabla} \frac{\delta F}{\delta \phi_p} \right\} \end{aligned} \quad (3.11a)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \phi_p}{\partial t} = \underline{\nabla} \cdot \left\{ [M_{ps}\phi_p(1 - \phi_s) - M_{pp}\phi_p\phi_s] \underline{\nabla} \frac{\delta F}{\delta \phi_s} \right\} + \\ \underline{\nabla} \cdot \left\{ [M_{pp}\phi_p(1 - \phi_p) - M_{ps}\phi_p^2] \underline{\nabla} \frac{\delta F}{\delta \phi_p} \right\} \end{aligned} \quad (3.11b)$$

3.4 Implementação

A solução numérica dos modelos de campo de fases foi realizada pelo método de volumes finitos (FVM - *finite volume method*), utilizando OpenFOAM versão 2.3.1 (*Open Field Operation and Manipulation*) (OPENFOAM, 2014). OpenFOAM é um pacote CFD de código aberto, escrito em C++. Os domínios de simulação foram criados usando o utilitário `blockMesh` do OpenFOAM. Para a discretização das equações governantes, as seguintes metodologias foram empregadas: método de Euler para as derivadas de tempo e esquema linear de Gauss para os termos gradientes, divergentes e laplacianos. A interpolação foi realizada de forma linear (diferenças finitas). Em geral, para resolver os sistemas de equações algébricas lineares resultantes da discretização das equações diferenciais, o gradiente conjugado pré-condicionado (PCG - *preconditioned conjugate gradient*) com Cholesky incompleto diagonal (DIC - *diagonal incomplete Cholesky*) foi usado para ϕ_i , ψ e T . Na resolução das equações de difusão e de Navier-Stokes acopladas, o gradiente conjugado pré-condicionado com DIC foi utilizado para p , e o gradiente biconjugado pré-condicionado (PBiCG - *preconditioned bi-conjugate gradient*) com LU incompleto diagonal (DILU - *diagonal incomplete lower upper*) foi empregado para ϕ_i e \underline{v} . A tolerância aplicada foi de $1,0 \times 10^{-7}$ para ϕ_i e ψ (sem tolerâncias para os resíduos), enquanto as tolerâncias para T , p e \underline{v} foram definidas como $1,0 \times 10^{-5}$ (com tolerâncias para os resíduos de 0,1). Em alguns casos, a decomposição de domínio foi utilizada: a geometria e os campos associados são divididos e alocados em processadores diferentes para a solução. A implementação da computação paralela de memória distribuída foi realizada com o OpenMPI (implementação de código aberto do padrão MPI - *message passing interface*) (OPENFOAM, 2014).

Em linhas gerais, para que os modelos de campo de fases sejam implementados na forma de código, o seguinte algoritmo necessita ser cumprido:

- (i) leitura dos valores dos parâmetros;
- (ii) resolução das equações dos modelos para obtenção de novos valores de ϕ_i , ψ , T , p e/ou \underline{v} ;
- (iii) evolução temporal do problema, que consiste no progresso das fases e/ou cristalização do polímero;
- (iv) retorno para a etapa (ii).

Os códigos para as equações de difusão dos componentes e cristalização do polímero foram desenvolvidos tendo como base o *solver* `laplacianFoam`, que resolve o problema da difusão pura de um campo escalar, sem considerar nenhum termo fonte. Esse *solver* foi escolhido pois soluciona um problema difusivo, como no caso das equações dos modelos de campo de fases.

O código desenvolvido para captar os fluxos difusivos e convectivos dos componentes teve como base o *solver* `icoFoam`, que resolve as equações de Navier-Stokes para um escoamento laminar e incompressível empregando o algoritmo PISO (*pressure implicit with splitting of operator*).

Em todas as simulações de separação de fases, uma perturbação nas condições iniciais é necessária para promovê-la. Uma distribuição normal gaussiana do valor médio das frações volumétricas iniciais (ϕ_i) com um desvio-padrão de 0,005 foi empregada.

Nas simulações do processo de cristalização, o modelo de campo de fases fornece apenas a evolução da interface líquido-sólido. Dessa forma, núcleos de cristalização são imprescindíveis como condições iniciais. Círculos e esferas em simulações 2D e 3D, respectivamente, foram utilizados, com ψ igual a $\xi(T)$. Nas demais regiões do domínio, ψ foi considerado igual a zero. A temperatura foi considerada uniforme em toda a região de simulação.

3.5 Análise do Modelo de Campo de Fases para a Separação de Fases

3.5.1 Métricas Utilizadas

3.5.1.1 Análise da Fração Volumétrica Média de Polímero nas Fases Ricas

A separação de fases predita nas simulações efetuadas foi avaliada quanto à fração volumétrica média de polímero nas fases ricas. Para mensurar essa métrica, foram consideradas como fases ricas em polímero (*frp*) aquelas apresentando fração volumétrica deste componente maior que a fração volumétrica inicial de polímero na solução (*ci*), *i.e.*, $\phi_p^{frp} > \phi_p^{ci}$.

3.5.1.2 Análise do Aspecto Morfológico

Para avaliar o aspecto morfológico da separação de fases, foi empregado o *software* ImageJ (IMAGEJ, 2012), um processador e analisador de imagens (de domínio público, escrito em Java). A espessura característica foi empregada para mensurar o aspecto morfológico (CAROLAN et al., 2015), a qual foi considerada como o menor diâmetro de uma microestrutura isolada. Essa métrica foi determinada diretamente no *software* ImageJ através do resultado de *minFeret*. A espessura característica (*l*) foi relacionada ao menor

diâmetro de cada microdomínio isolado (d_{mini}) com a quantidade total de microdomínios (n_{md}):

$$l_m = \frac{\sum_{i=1}^{n_{md}} d_{mini}}{n_{md}} \quad (3.17)$$

No caso de uma estrutura dispersa, a espessura característica corresponde ao diâmetro do microdomínio disperso, enquanto para uma estrutura co-contínua representa a espessura de cada microdomínio (CAROLAN et al., 2015).

A porosidade das estruturas também foi aferida. A porosidade (ϕ) pode ser definida como a relação entre o volume vazio (V_v) e o volume total da estrutura (V_t) (KLOBES et al., 2006):

$$\phi = \frac{V_v}{V_t} \quad (3.18)$$

Em uma análise bidimensional, a porosidade pode ser calculada pela relação entre a área vazia (A_{ev}) e área total da estrutura (A_t). Essa métrica foi determinada com o auxílio do *software* ImageJ, ou através dos dados gerados pelo OpenFOAM. As áreas vazias (ou volumes vazios) das estruturas simuladas foram consideradas as que possuem ϕ_p menores que ϕ_p^{ci} da solução polimérica.

3.5.2 Validação da Implementação

Para verificar se os modelos foram implementados corretamente no OpenFOAM, comparações das morfologias de separação de fases obtidas pela implementação das Equações 2.8a-b (modelo clássico de Cahn-Hilliard) e as publicadas por Zhou e Powell (2006) foram realizadas.

Dois sistemas foram testados. No primeiro caso (teste VI1) foi simulado um sistema ternário não-solvente/solvente/polímero hipotético misturado uniformemente, com fração volumétrica inicial de solvente e polímero igual a 0,2. O segundo caso simulado (teste VI2) foi realizado na presença de banho de não-solvente. O sistema ternário analisado e os valores iniciais das frações volumétricas do teste VI2 são apresentados na Tabela 3.1. Os valores dos parâmetros desses dois testes estão relacionados na Tabela 3.2. Em ambos os testes a temperatura é igual a 300 K.

Tabela 3.1. Sistema ternário do teste VI2 empregado na validação da implementação no OpenFOAM: componentes e composição.

	Nome	Sigla	ϕ_i - solução polimérica	ϕ_i - banho de não-solvente
Polímero	Poli(fluoreto de vinilideno)	PVDF	0,2	0,01
Solvente	Dimetilformamida	DMF	0,75	0,01
Não-solvente	Água	-	0,05	0,98

Tabela 3.2. Valores dos parâmetros^a para os testes VI1 e VI2 usados na validação da implementação no OpenFOAM.

Parâmetro	Valor		Unidade
	Teste VI1	Teste VI2	
M_{ss}^b	$7,22 \times 10^{-22}$	$7,22 \times 10^{-19}$	$m^5 J^{-1} s^{-1}$
M_{sp}	0	0	$m^5 J^{-1} s^{-1}$
M_{ps}	0	0	$m^5 J^{-1} s^{-1}$
M_{pp}	$7,22 \times 10^{-22}$	$7,22 \times 10^{-22}$	$m^5 J^{-1} s^{-1}$
κ_{ss}	2×10^{-08}	$1,25 \times 10^{-07}$	$J m^{-1}$
κ_{sp}^c	0	0	$J m^{-1}$
κ_{ps}	0	0	$J m^{-1}$
κ_{pp}	2×10^{-08}	$1,25 \times 10^{-07}$	$J m^{-1}$
χ_{ns}^d	0,2	$-0,058$	-
		$1 - 0,622\phi_s(1 - \phi_p)$	
χ_{sp}	0,3	$-1 + 0,5\phi_p$	-
χ_{np}	1	3,5	-
v_n^e	18×10^{-6}	18×10^{-6}	$m^3 mol^{-1}$
v_s	18×10^{-6}	18×10^{-6}	$m^3 mol^{-1}$
v_p	1152×10^{-6}	90×10^{-6}	$m^3 mol^{-1}$

^a Zhou e Powell (2006);

^b Mobilidade;

^c Coeficiente de energia de gradiente;

^d Parâmetros de interação de Flory-Huggins;

^e Volume molar.

As malhas dos domínios das simulações, representadas na Figura 3.1, foram idênticas às empregadas por Zhou e Powell (2006). No teste VI1, o domínio considerado foi um quadrado $3 \mu m \times 3 \mu m$, dividido em células hexaédricas quadradas de $0,02 \mu m$. O domínio avaliado no teste VI2 foi um retângulo $3 \mu m \times 6 \mu m$, também dividido em células hexaédricas quadradas de $0,02 \mu m$. Nesse caso, o filme polimérico representa 30% do domínio, ocupando a parte inferior.

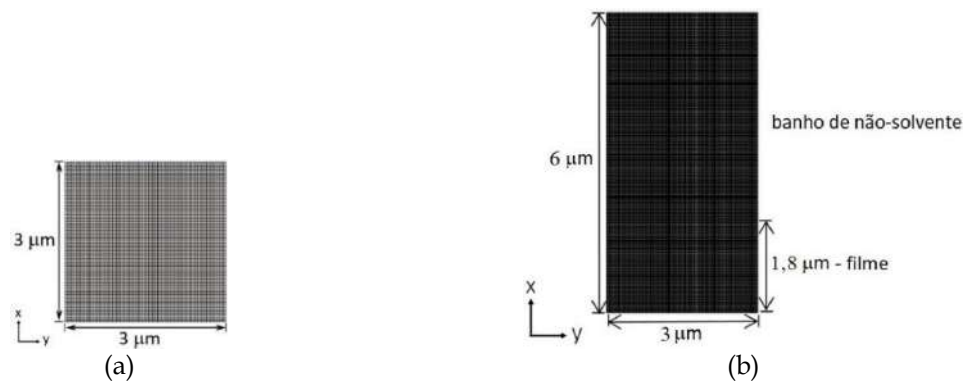


Figura 3.1. Malhas e geometrias consideradas na validação da implementação no OpenFOAM: (a) Malha M1, teste VI1; (b) Malha RA1, teste VI2.

As condições de contorno foram definidas como periódicas no teste VI1. No teste VI2, as condições de contorno foram consideradas periódicas nas laterais e simétricas ($\partial\phi_i/\partial y = 0$) no topo e na base.

3.5.3 Teste de Independência de Malha

Testes de independência de malha foram realizados visando definir qual o refinamento de malha adequado para realizar simulações com tempo otimizado. O modelo clássico de Cahn-Hilliard (CH), o modelo Doi-Onuki (DO) e o modelo proposto (TW - *this work*) foram empregados nessa etapa.

3.5.3.1 Refinamento da Malha para a Geometria do Teste VI1

Um teste de independência da malha foi efetuado para verificar a quantidade de volumes finitos necessários (que não gerem influência sobre os resultados). Os valores dos parâmetros, a geometria e as condições de contorno utilizadas foram as mesmas do teste VI1 da Seção 3.5.2. Dois testes foram executados com diferentes frações volumétricas iniciais: teste TM1 com 0,15 e 0,2 de ϕ_p e ϕ_s , respectivamente, e teste TM2 com ϕ_p e ϕ_s igual a 0,2. Foram realizadas simulações com cinco diferentes malhas. Utilizou-se o refinamento empregado por Zhou e Powell (2006) como referência. O número de células em cada malha usada está apresentado na Tabela 3.3.

Tabela 3.3. Tamanho das malhas confeccionadas para o teste de refinamento.

Malha	Número de células hexaédricas
M1 ^a	22500
M2	15625
M3	10000
M4	5625
M5	2500

^a Zhou e Powell (2006).

3.5.3.2 Refinamento da Malha no Banho de Não-Solvente (Teste VI2)

Como a separação de fases ocorre apenas na região do filme polimérico, a região do banho de não-solvente não necessita ter o mesmo refinamento. Portanto, pode-se utilizar células hexaédricas com tamanhos maiores no banho de coagulação. Um teste para examinar a influência do emprego de diferentes malhas na região do banho foi realizado. Os valores dos parâmetros, a geometria, as condições iniciais e de contorno utilizadas foram as mesmas do teste VI2, conforme apresentado na Seção 3.5.2.

Foram executadas simulações com três diferentes malhas, as quais são exibidas na Tabela 3.4. Empregou-se o refinamento do banho de não-solvente utilizado por Zhou e Powell (2006) como referência. O esquema de razão de aspecto testada é apresentado na Figura 3.2.

Tabela 3.4. Número de células e razão de aspecto para as malhas do banho de não-solvente testadas.

Malha	Número de células hexaédricas	Razão de aspecto
RA1 ^a	31500	1
RA2	3750	1
RA3	3750	22

^a Zhou e Powell (2006).

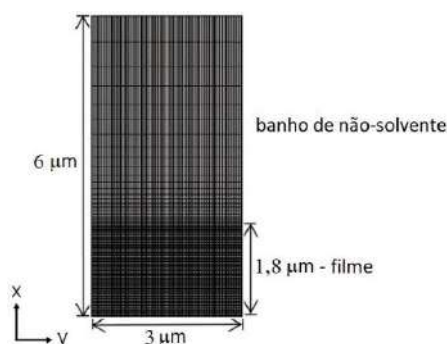


Figura 3.2. Malha RA3 testada para a razão de aspecto do banho de não-solvente.

3.5.4 Verificação da Consistência do Modelo Proposto

A complexidade do processo de formação da membrana polimérica (separação de fases de multicomponentes, viscoelasticidade, efeitos hidrodinâmicos, solidificação do polímero) e limitações computacionais tornam difícil descrever adequadamente a morfologia final. Portanto, para verificar a consistência do modelo proposto, dois testes foram realizados com os seguintes objetivos:

- (i) verificar se o modelo respeita a lei de conservação de massa (sem criação ou destruição espontânea de uma fração sobre outra);
- (ii) analisar o comportamento de equilíbrio. Simulações com condição inicial envolvendo um domínio homogêneo com concentração dentro da região espinodal foram realizadas, para verificar se as concentrações de equilíbrio estão de acordo com aquelas determinadas pelo conhecido modelo de Flory-Huggins.

Os sistemas ternários analisados com os valores iniciais das frações volumétricas são apresentados na Tabela 3.5.

Tabela 3.5. Sistemas ternários analisados com os valores iniciais das frações volumétricas da solução polimérica.

Sistema ^a	Frações volumétricas iniciais		
	ϕ_n	ϕ_s	ϕ_p
água/DMF ^b /PVDF ^c	0,4	0,1	0,5
	0,6	0,2	0,2
	0,3	0,3	0,4
	0,3	0,4	0,3
	0,4	0,5	0,1
	0,3	0,6	0,1
água/acetona/CA ^d	0,7	0,1	0,2
	0,55	0,25	0,2
	0,4	0,4	0,2
água/DMSO ^e /PES ^f	0,4	0,3	0,3
	0,2	0,5	0,3
	0,2	0,6	0,2

^a Não-solvente/solvente/polímero;

^b Dimetilformamida;

^c Poli(fluoreto de vinilideno);

^d Acetato de celulose;

^e Dimetilsulfóxido;

^f Polietersulfona.

A Tabela 3.6 mostra os valores utilizados para os parâmetros dos modelos. Os valores dos parâmetros de interação, difusividade e raio de giro foram retirados da literatura conforme nota na referida tabela. Além disso, as seguintes considerações foram realizadas na definição dos parâmetros utilizados:

- (i) χ_{ns} , χ_{np} e χ_{sp} foram considerados constantes;
- (ii) apenas o termo entálpico (Equações 2.44a e 2.44b) é considerado para calcular os coeficientes de energia de gradiente;

(iii) as mobilidades foram calculadas pelo modelo lento, representado pelas Equações 2.36a, 2.36b e 2.36c (mobilidade do não-solvente igual a do solvente).

Tabela 3.6. Valores dos parâmetros utilizados na verificação da consistência do modelo proposto para a temperatura de 300 K.

Parâmetro	Valor			Unidade
	água/DMF ^a /PVDF ^b	água/acetona/CA ^c	água/DMSO ^d /PES ^e	
M_{SS}	$3,61 \times 10^{-19}$	$3,61 \times 10^{-19}$	$3,61 \times 10^{-19}$	$\text{m}^5 \text{J}^{-1} \text{s}^{-1}$
M_{Sp}^f	$-3,61 \times 10^{-22}$	$-3,61 \times 10^{-22}$	$-3,61 \times 10^{-22}$	$\text{m}^5 \text{J}^{-1} \text{s}^{-1}$
M_{ps}^f	$-3,61 \times 10^{-22}$	$-3,61 \times 10^{-22}$	$-3,61 \times 10^{-22}$	$\text{m}^5 \text{J}^{-1} \text{s}^{-1}$
M_{pp}^f	$7,22 \times 10^{-22}$	$7,22 \times 10^{-22}$	$7,22 \times 10^{-22}$	$\text{m}^5 \text{J}^{-1} \text{s}^{-1}$
κ_{SS}	$1,25 \times 10^{-07} \text{ g}$	$1,85 \times 10^{-12} \text{ h}$	$4,99 \times 10^{-12} \text{ h}$	J m^{-1}
κ_{Sp}^c	$5,51 \times 10^{-08}$	$1,04 \times 10^{-08}$	$2,68 \times 10^{-08}$	J m^{-1}
κ_{ps}^c	$5,51 \times 10^{-08}$	$1,04 \times 10^{-08}$	$2,68 \times 10^{-08}$	J m^{-1}
κ_{pp}	$1,25 \times 10^{-07} \text{ g}$	$4,16 \times 10^{-08} \text{ h}$	$1,12 \times 10^{-07} \text{ h}$	J m^{-1}
χ_{ns}	$-0,06^i$	$0,2^i$	$-0,44^k$	-
χ_{sp}	$-0,85^i$	$0,5^i$	$-1,41^k$	-
χ_{np}	$3,5^g$	1^j	$2,7^l$	-
v_n	18×10^{-6}	18×10^{-6}	18×10^{-6}	$\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$
v_s	$18 \times 10^{-6} \text{ g}$	$73,43 \times 10^{-6}$	71×10^{-6}	$\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$
v_p	$90 \times 10^{-6} \text{ g, m}$	$900 \times 10^{-6} \text{ m}$	$181 \times 10^{-6} \text{ m}$	$\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$

^a Dimetilformamida;

^b Poli(fluoreto de vinilideno);

^c Acetato de celulose;

^d Dimetilsulfóxido;

^e Polietersulfona;

^f Os seguintes valores de coeficiente de difusão mássica foram usados: $D_n = 10^{-10} \text{ m}^2 \text{s}^{-1}$, $D_s = 10^{-10} \text{ m}^2 \text{s}^{-1}$ e $D_p = 10^{-13} \text{ m}^2 \text{s}^{-1}$ (ZHOU; POWELL, 2006);

^g Zhou e Powell (2006);

^h Os seguintes valores para os raios de giro foram considerados: $R_{g_s} = 0,2 \text{ nm}$ e $R_{g_p} = 30 \text{ nm}$. Ordem de magnitude encontrada na literatura (CANEBA; SOONG, 1985; SHANG et al., 2011; TREE et al., 2017);

ⁱ Valor estimado da equação utilizada por Zhou e Powell (2006);

^j Altena e Smolders (1982);

^k Valor estimado da equação utilizada por Barton e McHugh (1999);

^l Barton e McHugh (1999);

^m O grau de polimerização é escolhido para ser pequeno (em relação aos valores experimentais) nas simulações, a fim de otimizar o *trade-off* entre a eficiência do computador e a precisão do modelo. Mais detalhes em Zhou e Powell (2006) e Tree et al. (2017).

As simulações foram feitas em um domínio homogêneo de $1,5 \mu\text{m} \times 1,5 \mu\text{m}$, dividido em células hexaédricas com lados de $0,02 \mu\text{m}$. Esse esquema é exibido na Figura 3.3. As condições de contorno foram arbitradas como periódicas.

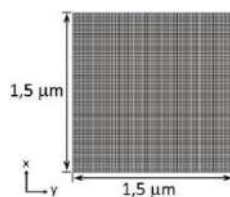


Figura 3.3. Malha e geometria usadas na validação da consistência do modelo proposto.

3.5.5 Análise Comparativa entre os Modelos

A separação de fases em sistema de multicomponentes foi avaliada para os três modelos: CH (modelo clássico de Cahn-Hilliard - BARTON; MCHUGH, 1999; SAXENA; CANEBA, 2002; ZHOU; POWELL, 2006; HOPP-HIRSCHLER; NIEKEN, 2018), DO (modelo Doi-Onuki - TREE et al., 2017) e TW (*this work* - este trabalho), representados pelas Equações 2.8a-b, 2.26a-b e 3.11a-b, respectivamente.

Os sistemas ternários analisados, com os valores iniciais das frações volumétricas da solução polimérica, são apresentados na Tabela 3.7. Os valores dos parâmetros são os mesmos da etapa anterior (Tabela 3.6).

Tabela 3.7. Sistemas ternários analisados com os valores iniciais das frações volumétricas da solução polimérica.

Sistema ^a	Nomenclatura	Frações volumétricas iniciais		
		ϕ_n	ϕ_s	ϕ_p
água/DMF ^b /PVDF ^c	A1	0,6	0,2	0,2
	A2	0,05	0,75	0,2
	A3	0,05	0,55	0,4
água/acetona/CA ^d	B1	0,1	0,7	0,2
	B2	0,05	0,55	0,4
	B3	0,2	0,4	0,4
água/DMSO ^e /PES ^f	C1	0,05	0,85	0,1
	C2	0,05	0,775	0,175
	C3	0,05	0,7	0,25

^a Não-solvente/solvente/polímero;

^b Dimetilformamida;

^c Poli(fluoreto de vinilideno);

^d Acetato de celulose;

^e Dimetilsulfóxido;

^f Polietersulfona.

O domínio considerado para as simulações foi um retângulo $3 \mu\text{m} \times 6 \mu\text{m}$. A região do filme polimérico representa 30% do domínio, ocupando a parte inferior, dividido em células hexaédricas quadradas de $0,02 \mu\text{m}$. A região do banho de não-solvente é dividida em 3750 células com um valor de razão de aspecto de 22 (Figura 3.2). As condições de

contorno foram definidas como periódicas nas laterais e como simétricas ($\partial\phi_i/\partial y = 0$) no topo e na base.

Os modelos foram avaliados em relação: (i) à evolução morfológica das fases, em termos das variações de morfologia observadas durante o processo; (ii) à fração volumétrica média de polímero nas fases ricas; (iii) ao aspecto morfológico da separação de fases, através da espessura das microestruturas, e; (iv) taxas observadas no processo de desenvolvimento das fases, com as respectivas variações morfológicas.

Em relação ao desenvolvimento das fases, pode-se considerar que as taxas de crescimento das espessuras características dos microdomínios na fase final podem ser relacionadas a uma lei de potência baseada na teoria LSW (LIFSHITZ; SLYOZOV, 1961; WAGNER, 1961):

$$l = \delta t^\kappa \quad (3.19)$$

As constantes δ (m s^κ) e expoentes κ (-) da lei de potência para o estágio final foram estimados pelo método dos mínimos quadrados não linear, com base na seguinte função objetivo (S):

$$S = \sum_{i=1}^{pa} (\hat{l}_i - l_i)^2 \quad (3.20)$$

sendo que pa é o número de pontos analisados, l_i e \hat{l}_i são as espessuras características dos microdomínios obtidos a partir dos modelos testados (CH, DO e TW) e os preditos pela Equação 3.19, respectivamente. A resolução do problema de otimização resultante foi realizada utilizando o algoritmo de Levenberg-Marquardt conforme implementado na função *lsqnonlin* do software Matlab (MATLAB, 2012).

A qualidade dos parâmetros estimados foi analisada em termos de sua matriz de covariância (V_α):

$$V_\alpha = (B^T V_y^{-1} B)^{-1} \quad (3.21)$$

sendo que B é a matriz jacobiana (matriz das primeiras derivadas do modelo em relação aos parâmetros) e V_y é a matriz de covariância dos pontos analisados. A matriz B foi obtida diretamente da função *lsqnonlin* do Matlab através da linha de comando *jacobian*. Considerando-se os resultados nos pontos analisados como não-correlacionados e variância uniforme das saídas, a matriz V_y foi substituída pela estimativa escalar da variância obtida por mínimos quadrados ($\hat{\sigma}_y^2$):

$$\hat{\sigma}_y^2 = \frac{\sum_{i=1}^{pa} (\hat{l}_i - l_i)^2}{pa - np} \quad (3.22)$$

sendo que np é o número de parâmetros do modelo avaliado e pa o número de pontos analisados.

Assim, o valor desvio padrão percentual (d) dos parâmetros estimados foi calculado como:

$$d = 100 \times \left(\frac{\sqrt{\sigma_{i,i}^2}}{|\alpha_i|} \right) \quad (3.23)$$

sendo que α_i é o parâmetro analisado e $\sigma_{i,i}^2$ é a variância do parâmetro (valor da diagonal da matriz de covariância).

3.8 Análise Estatística

Análise estatística foi empregada para comparar os resultados dos testes realizados. Para este fim, foi utilizado o desvio percentual (dp), calculado pela seguinte expressão:

$$dp = 100 \frac{(Y^{comp} - Y^{ref})}{Y^{ref}} \quad Y = \langle \phi_p^{prp} \rangle, \langle l \rangle, \langle \ell_{bp} \rangle, A_c \quad (3.40)$$

sendo que Y^{ref} e Y^{comp} são os valores dos dados de referência e em comparação, respectivamente. Y representa a fração volumétrica média de polímero nas fases ricas ($\langle \phi_p^{prp} \rangle$), a espessura característica média dos microdomínios ($\langle l \rangle$), a espessura média dos braços primários ($\langle \ell_{bp} \rangle$), a área do cristal (A_c), a circularidade do esferulito (\mathcal{C}) e o tempo de execução da simulação (t_{es}). Portanto, $\langle \phi_p^{prp} \rangle^{comp}$, $\langle l \rangle^{comp}$, $\langle \ell_{bp} \rangle^{comp}$, A_c^{comp} , \mathcal{C}^{comp} e t_{es}^{comp} referem-se aos resultados que são comparados aos resultados de referência $\langle \phi_p^{prp} \rangle^{ref}$, $\langle l \rangle^{ref}$, $\langle \ell_{bp} \rangle^{ref}$, A_c^{ref} , \mathcal{C}^{ref} e t_{es}^{ref} , respectivamente.

Análises estatísticas dos ajustes da lei de potência, da equação proposta para descrever o processo de gelificação e de transição vítrea e da expressão da barreira de energia instável sugerida foram realizadas. O desvio relativo médio percentual ($DRM\%$), o desvio absoluto médio (DAM) e o coeficiente de determinação ajustado (\bar{R}^2) foram utilizados. $DRM\%$ (CHIULLI, 1999; RASSAME; HIBIKI, 2021), DAM (CHIULLI, 1999) e \bar{R}^2 (MASON; GUNST; HESS, 2003) foram calculados, respectivamente, pelas seguintes expressões:

$$DRM\% = \frac{100}{pa} \sum_{i=1}^{pa} \frac{|y_i - \bar{y}|}{\bar{y}} \quad (3.41)$$

$$DAM = \frac{1}{pa} \sum_{i=1}^{pa} |y_i - \hat{y}_i| \quad (3.42)$$

$$\bar{R}^2 = 1 - \frac{(\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2) \cdot (pa - 1)}{(\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y}_i)^2) \cdot (pa - np - 1)} \quad (3.43)$$

sendo que y_i , \hat{y}_i e \bar{y}_i são o valor do dado de referência, do predito pela equação em análise e a média dos dados de referência, respectivamente. y representa a espessura característica dos microdomínios (l) da lei de potência, a mobilidade do polímero (M_p) da equação proposta para descrever o processo de gelificação e de transição vítrea, a densidade de energia local ($f_{local}(\psi, T)$), o parâmetro W e a barreira de energia instável ($\xi(T)$) calculados a partir da Equação 3.14 (expressão da barreira de energia instável proposta).

O teste t foi utilizado para verificar se a diferença observada entre duas médias obtidas é grande o suficiente para ser considerada estatisticamente significativa. Para isto calculou-se valor de referência t_c (t calculado) para o teste t , definido pela seguinte equação (KALPIĆ et al., 2011):

$$t_c = \frac{Y^{comp} - Y^{ref}}{\sqrt{\frac{\sigma^{2comp}}{pa^{comp}} + \frac{\sigma^{2ref}}{pa^{ref}}}} \quad Y = \langle \phi_p^{ppp} \rangle, \langle l \rangle \quad (3.44)$$

onde σ^2 refere-se à variância da métrica. O número de graus de liberdade (u_t) a ser empregado nesse teste foi determinado pela Equação Welch-Satterthwaite (KALPIĆ et al., 2011):

$$u_t = \frac{\left(\frac{\sigma^{2comp}}{pa^{comp}} + \frac{\sigma^{2ref}}{pa^{ref}} \right)^2}{\frac{\left(\frac{\sigma^{2comp}}{pa^{comp}} \right)^2}{pa^{comp}-1} + \frac{\left(\frac{\sigma^{2ref}}{pa^{ref}} \right)^2}{pa^{ref}-1}} \quad (3.45)$$

Então, a diferença entre as médias avaliadas foi considerada significativa quando o valor de t_c foi maior que t_t (t tabelado), que é o valor do argumento da distribuição t de Student. Outra forma de realizar essa análise é através do p -valor do teste t . O p -valor quantifica a probabilidade de errar ao rejeitar a hipótese de nulidade. Se o p -valor for menor que o nível de significância adotada na análise, a hipótese de nulidade é rejeitada.

Análises das distribuições de dados foram realizadas por meio de diagramas de caixa (*boxplot*). O diagrama de caixa é um método gráfico que representa a variação de dados de uma variável numérica através de quartis, fornecendo informações sobre algumas propriedades do conjunto de dados: localização, dispersão, assimetria e valores

discrepantes (*outliers*) (FERREIRA et al., 2016; NUZZO, 2017). Um diagrama de caixa típico está exibido na Figura 3.7.

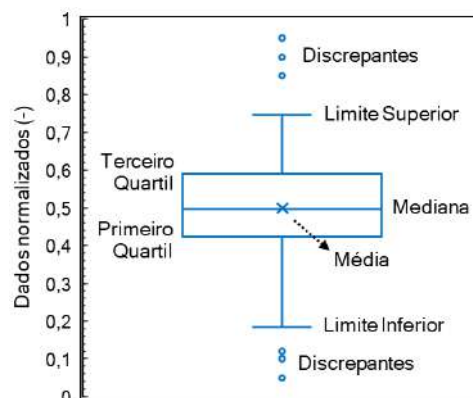


Figura 3.7. Exemplificação de um diagrama de caixa com as suas características indicadas (adaptado de NUZZO, 2017).

Na Figura 3.7, as seguintes características estão representadas: mediana (valor central dos dados), quartil inferior (ou primeiro quartil, corresponde a 25% das menores medidas), quartil superior (ou terceiro quartil, refere-se a 75% das menores medidas), limite inferior (reflete o extremo inferior da distribuição), limite superior (retrata o extremo superior da distribuição) e valores discrepantes (dados atípicos que se situam abaixo ou acima do limite inferior ou superior, respectivamente). A média dos dados também pode ser adicionada no gráfico (FERREIRA et al., 2016; NUZZO, 2017).

Os limites inferior (li) e superior (ls) foram calculados das seguintes maneiras:

$$li = qi - 1,5iqr \quad (3.46)$$

$$ls = qs + 1,5iqr \quad (3.47)$$

sendo que qi e qs representam o quartil inferior e superior, respectivamente, e iqr é intervalo interquartil (sendo a diferença absoluta entre o quartil inferior e superior) (FERREIRA et al., 2016; NUZZO, 2017).

Capítulo 4

Resultados e Discussão

Este capítulo se destina a apresentação e discussão dos resultados dos testes realizados: (i) validação da implementação no OpenFOAM; (ii) influência do refinamento da malha sobre a qualidade dos resultados; (iii) consistência do modelo proposto através do seu comportamento termodinâmico e pela lei de conservação de massa; (iv) comparação entre o modelo proposto e os disponíveis na literatura; (v) análises de sensibilidade paramétrica do modelo proposto; (vi) análises da simplificação do modelo; (vii) efeitos das características do domínio computacional (bidimensional, tridimensional e sua dimensão); (viii) análises dos fenômenos de solidificação do polímero (gelificação, vitrificação e cristalização); (ix) influência dos fluxos convectivos dos componentes; (x) comparações qualitativas entre resultados experimentais e numéricos do modelo proposto.

4.1 Análise do Modelo de Campo de Fases para a Separação de Fases

4.1.1 Validação da Implementação

Os resultados obtidos com a implementação do modelo CH (Equações 2.8a-b) no OpenFOAM foram comparados com os publicados por Zhou e Powell (2006). As comparações das morfologias das separações de fases dos testes VI1 e VI2 são apresentadas nas Figuras 4.1 e 4.2, respectivamente. Nessas figuras, pode-se verificar o processo de formação de uma fase rica em polímero (alto ϕ_p) e uma pobre em polímero (baixa ϕ_p). Observa-se em ambos os testes uma boa concordância entre os resultados obtidos pela implementação do modelo CH no OpenFOAM e os divulgados por Zhou e Powell (2006). Contudo, no teste VI2, aparentemente, as microestruturas isoladas das simulações do presente trabalho possuem uma melhor resolução.

Uma comparação em relação à espessura característica das microestruturas isoladas está apresentada na Tabela 4.1. Constata-se que as diferenças percentuais das médias das

espessuras características foram pequenas, menores que 5%. Corroborando com esse resultado, verifica-se pelo teste t que não existe diferença significativa entre as médias das espessuras características (probabilidades maiores que o nível de significância de 0,05). Esses resultados demonstram que a implementação no OpenFOAM foi adequada.

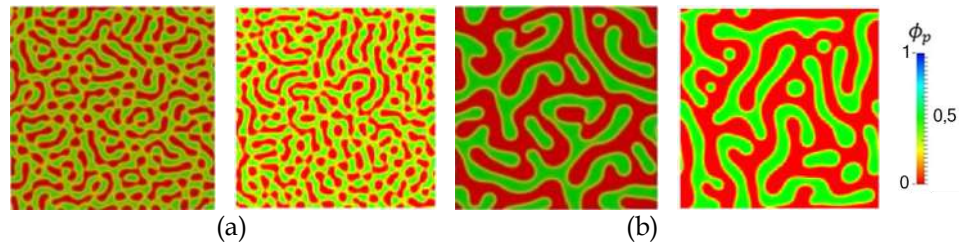


Figura 4.1. Resultados das morfologias obtidos para o modelo CH implementado no OpenFOAM (esquerda) e os publicados por Zhou e Powell (2006) (direita) para evolução de ϕ_p para o teste VI1: (a) 0,39 s; (b) 3,6 s.

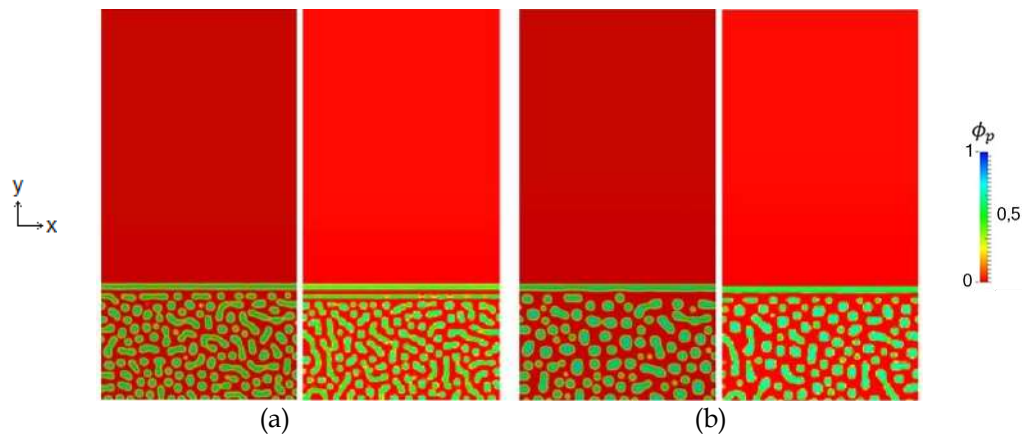


Figura 4.2. Resultados das morfologias obtidos para o modelo CH implementado no OpenFOAM (esquerda) e os publicados por Zhou e Powell (2006) (direita) para evolução de ϕ_p para o teste VI2: (a) 0,041 s; (b) 0,086 s.

Tabela 4.1. Resultados das espessuras características médias ($\langle l_m \rangle$) das microestruturas isoladas obtidos para o modelo CH implementado no OpenFOAM e os publicados por Zhou e Powell (2006).

Teste	Tempo (s)	Espessura característica (μm)		dp (%)	p -valor ^c
		CH ZP ^a	CH OF ^b		
VI1	0,39	0,089	0,092	3,37	0,7301*
	3,6	0,177	0,176	-0,56	0,9401*
VI2	0,041	0,121	0,124	2,48	0,5747*
	0,086	0,132	0,138	4,55	0,2839*

^a Zhou e Powell (2006);

^b Implementação no OpenFOAM;

^c Calculado pelo teste t . O asterisco (*) indica que não há diferenças significativas entre as médias pelo teste t bilateral ($p > 0,05$).

4.1.2 Teste de Independência de Malha

4.1.2.1 Refinamento da Malha

Um teste de independência da malha foi realizado, tendo-se a malha empregada por Zhou e Powell (2006) como referência. A influência do refinamento da malha na definição das interfaces das fases rica e pobre em polímero previstas pelos modelos CH (Equações 2.8a-b), DO (Equações 2.26a-b) e TW (Equações 3.11a-b) são apresentadas nas Figuras 4.3, 4.4 e 4.5, respectivamente. Percebe-se que o aumento do tamanho das células hexaédricas (diminuição do refinamento), causa um empobrecimento da qualidade da separação de fases. Entretanto, pode-se verificar que a redução do refinamento das malhas M2 e M3 não enfraqueceu a definição das interfaces simuladas pelos três modelos. As frequências normalizadas de fração volumétrica de polímero na fase rica, expostas nas Figuras 4.6, 4.7 e 4.8, confirmam essa observação.

Os tempos de execução das simulações, as médias das espessuras características das microestruturas isoladas e as médias de fração volumétrica de polímero na fase rica para as diferentes malhas testadas estão expostos na Tabela 4.2. Pode-se constatar que não há diferenças significativas entre as malhas em relação à fração volumétrica de polímero na fase rica para os três modelos utilizados. Verifica-se que as diferenças percentuais de $\langle \phi_p^{frp} \rangle$ das malhas testadas em comparação à M1 foram pequenas, menores que 8%, com os testes t ratificando esses resultados: probabilidades maiores que o nível de significância de 0,05. Isso demonstrou que $\langle \phi_p^{frp} \rangle$ não é uma métrica adequada para conferir o refinamento de malhas, pois apesar das definições das interfaces da separação de fases das malhas M4 e M5 serem carentes, essas malhas seriam adequadas pela análise da fração volumétrica média de polímero na fase rica. Em relação à espessura característica das microestruturas, as malhas M2 e M3 proporcionaram resultados satisfatórios. Apesar da malha M3 apresentar valores de dp acima de 10% em comparação à M1 para as simulações com os modelos DO e TW, não há diferença significativa nos resultados devido ao uso dessa malha, pois os valores dos p -valores (teste t) foram maiores que o nível de significância de 0,05.

Pelos resultados expostos na Tabela 4.2, pode-se também averiguar que as malhas M2 e M3 possibilitam uma redução do tempo de processamento da simulação em relação à M1, apresentando uma diferença percentual média, considerando as simulações com os diferentes modelos e testes (TM1 e TM2), de -20,9 e -43,5%, respectivamente. Esses testes demonstram que, independentemente do modelo de campo de fases utilizado, uma malha com as medidas dos lados das células quadradas menores que $0,03 \mu\text{m}$ é apropriada.

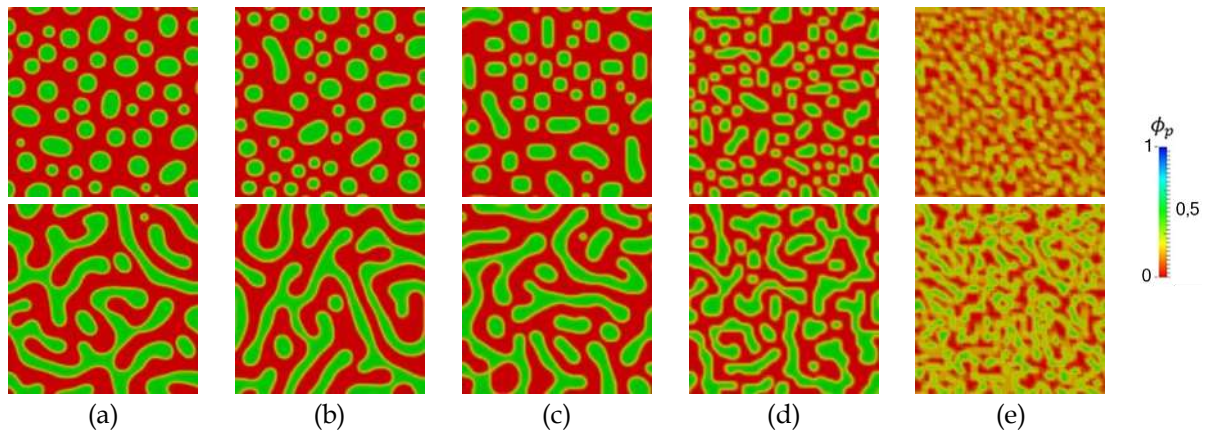


Figura 4.3. Resultados do refinamento da malha sobre a definição das interfaces das fases rica e pobre em polímero simulada pelo modelo CH para o teste TM1 ($\{\phi_s; \phi_p\} = \{0,2; 0,15\}$) (superior) e o teste TM2 ($\{\phi_s; \phi_p\} = \{0,2; 0,2\}$) (inferior) para as diferentes malhas: (a) M1; (b) M2; (c) M3; (d) M4; (e) M5.

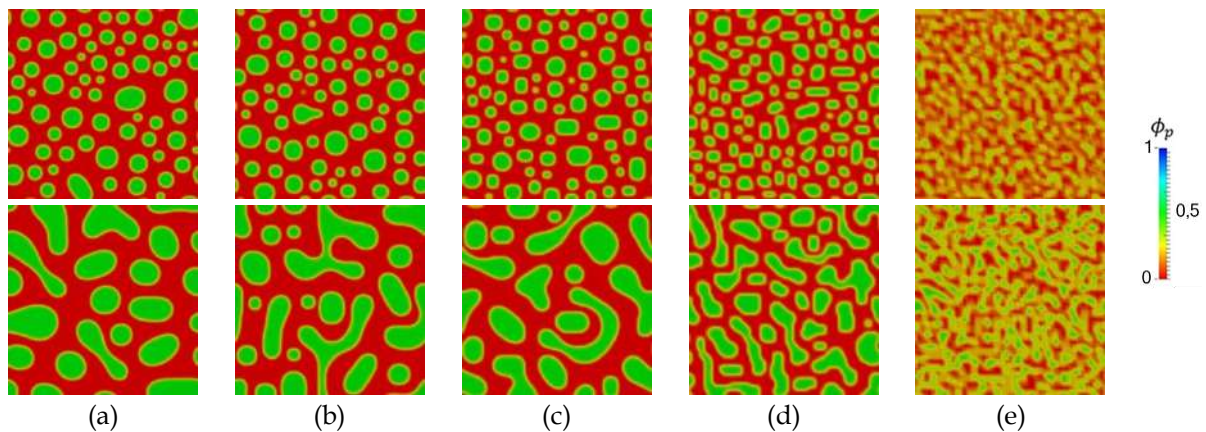


Figura 4.4. Resultados do refinamento da malha sobre a definição das interfaces das fases rica e pobre em polímero simulada pelo modelo DO para o teste TM1 ($\{\phi_s; \phi_p\} = \{0,2; 0,15\}$) (superior) e o teste TM2 ($\{\phi_s; \phi_p\} = \{0,2; 0,2\}$) (inferior) para as diferentes malhas: (a) M1; (b) M2; (c) M3; (d) M4; (e) M5.

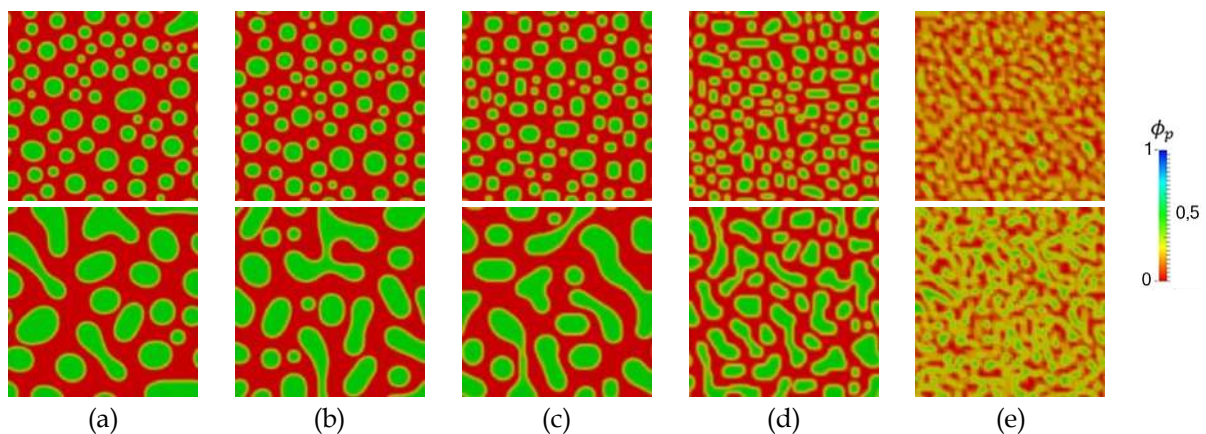


Figura 4.5. Resultados do refinamento da malha sobre a definição das interfaces das fases rica e pobre em polímero simulada pelo modelo TW para o teste TM1 ($\{\phi_s; \phi_p\} = \{0,2; 0,15\}$) (superior) e o teste TM2 ($\{\phi_s; \phi_p\} = \{0,2; 0,2\}$) (inferior) para as diferentes malhas: (a) M1; (b) M2; (c) M3; (d) M4; (e) M5.

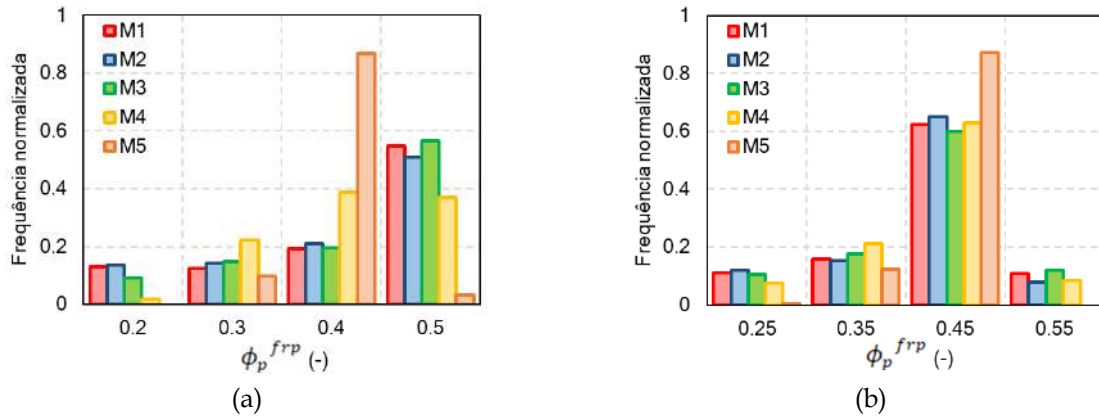


Figura 4.6. Frequência normalizada da fração volumétrica de polímero na fase rica (ϕ_p^{frp}) gerada pelo modelo CH para as diferentes malhas testadas: (a) Teste TM1 ($\{\phi_s; \phi_p\} = \{0,2; 0,15\}$); (b) Teste TM2 ($\{\phi_s; \phi_p\} = \{0,2; 0,2\}$).

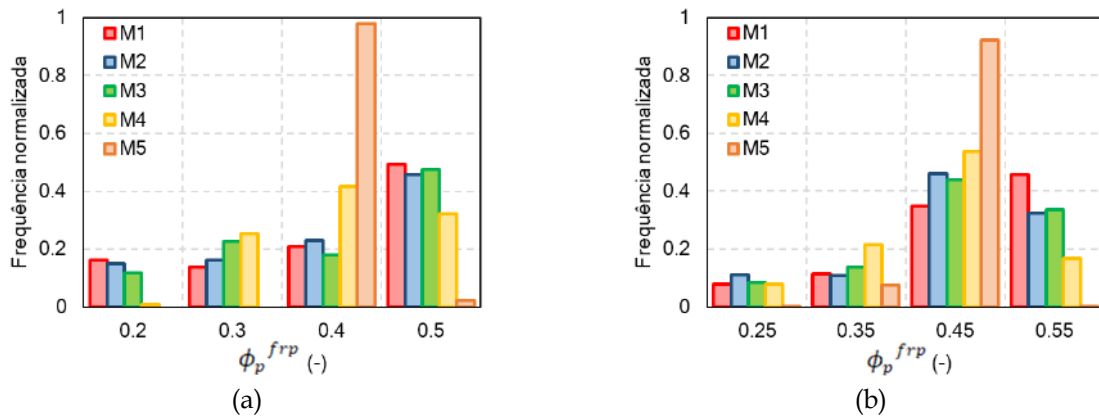


Figura 4.7. Frequência normalizada da fração volumétrica de polímero na fase rica (ϕ_p^{frp}) gerada pelo modelo DO para as diferentes malhas testadas: (a) Teste TM1 ($\{\phi_s; \phi_p\} = \{0,2; 0,15\}$); (b) Teste TM2 ($\{\phi_s; \phi_p\} = \{0,2; 0,2\}$).

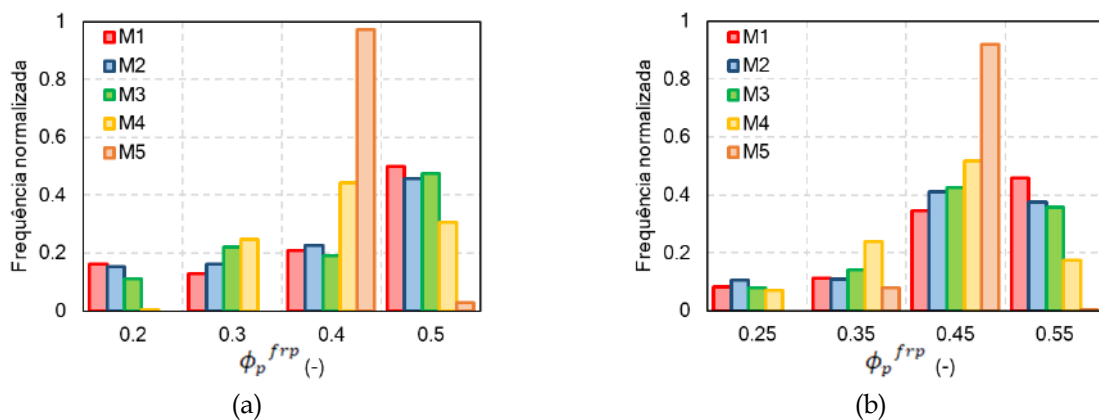


Figura 4.8. Frequência normalizada da fração volumétrica de polímero na fase rica (ϕ_p^{frp}) gerada pelo modelo TW para as diferentes malhas testadas: (a) Teste TM1 ($\{\phi_s; \phi_p\} = \{0,2; 0,15\}$); (b) Teste TM2 ($\{\phi_s; \phi_p\} = \{0,2; 0,2\}$).

Tabela 4.2. Resultados dos tempos de execução das simulações (t_{es}), das espessuras características médias ($\langle l_m \rangle$) das microestruturas isoladas e das frações volumétricas médias de polímero na fase rica ($\langle \phi_p^{frp} \rangle$) para as diferentes malhas.

		t_{es}^d (h)	dp (%)	$\langle l \rangle$ (μm)	dp (%)	p -valor ^d	$\langle \phi_p^{frp} \rangle$ (-)	dp (%)	p -valor ^d
CH ^f	M1 ^c	19,44	-	0,183	-	-	0,417	-	-
	M2	15,43	-20,6	0,177	-3,28	0,7056*	0,411	-1,44	0,9840*
	TM1 ^a M3	10,82	-44,3	0,165	-9,84	0,2759*	0,422	1,20	0,9920*
	M4	8,49	-56,3	0,106	-42,1	$3,1 \times 10^{-4}$	0,411	-1,44	0,9920*
	M5	5,47	-71,9	0,034	-81,4	$1,8 \times 10^{-6}$	0,398	-4,56	0,9920*
	M1 ^c	19,21	-	0,240	-	-	0,431	-	-
	M2	15,37	-20,0	0,243	1,25	0,9617*	0,429	-0,46	0,9988*
	TM2 ^b M3	10,99	-42,8	0,257	7,08	0,7223*	0,432	0,23	0,9992*
	M4	8,32	-56,7	0,220	-8,33	0,6441*	0,428	-0,7	0,9982*
	M5	5,50	-71,4	0,074	-69,2	0,0017	0,420	-2,55	0,9920*
DO ^g	M1 ^c	0,812	-	0,261	-	-	0,403	-	-
	M2	0,633	-22	0,278	6,51	0,7210*	0,402	-0,25	0,9999*
	TM1 ^a M3	0,462	-43,1	0,292	11,9	0,4148*	0,399	-0,99	0,9992*
	M4	0,353	-56,5	0,210	-19,5	0,1878*	0,411	1,99	0,9920*
	M5	0,257	-68,4	0,065	-75,1	0,0003	0,406	0,74	0,9984*
	M1 ^c	0,787	-	0,178	-	-	0,455	-	-
	M2	0,629	-20,1	0,164	-7,87	0,2795*	0,446	-1,98	0,9920*
	TM2 ^b M3	0,453	-42,4	0,159	-10,7	0,1112*	0,447	-1,76	0,9920*
	M4	0,353	-55,2	0,092	-48,3	$2,0 \times 10^{-5}$	0,431	-5,27	0,9840*
	M5	0,255	-67,6	0,032	-82,0	$8,2 \times 10^{-7}$	0,422	-7,25	0,9761*
TW ^h	M1 ^c	0,334	-	0,168	-	-	0,404	-	-
	M2	0,264	-20,7	0,159	-5,36	0,4610*	0,401	-0,74	0,9996*
	TM1 ^a M3	0,188	-43,5	0,147	-12,5	0,0651*	0,402	-0,5	0,9998*
	M4	0,142	-57,4	0,088	-47,6	$1,2 \times 10^{-5}$	0,412	1,98	0,9920*
	M5	0,097	-70,9	0,032	-81,0	$7,3 \times 10^{-8}$	0,408	0,99	0,9998*
	M1 ^c	0,342	-	0,268	-	-	0,455	-	-
	M2	0,267	-21,9	0,283	5,60	0,7572*	0,447	-1,76	0,9992*
	TM2 ^b M3	0,189	-44,7	0,300	11,9	0,4096*	0,449	-1,32	0,9992*
	M4	0,157	-54,1	0,199	-25,8	0,0590	0,431	-5,27	0,9840*
	M5	0,097	-71,6	0,069	-74,6	0,0002	0,422	-7,25	0,9761*

^a Sistema com as seguintes frações volumétricas iniciais: $\{\phi_s; \phi_p\} = \{0,2; 0,15\}$;

^b Sistema com as seguintes frações volumétricas iniciais: $\{\phi_s; \phi_p\} = \{0,2; 0,2\}$;

^c Malha de referência: Zhou e Powell (2006);

^d As simulações foram realizadas em um computador com processador Intel® Core™ i5 (modelo i5-2450M e 2,5 GHz de frequência), 8 GB de memória RAM e sistema operacional Linux (Ubuntu 14.04.6 LTS);

^e Calculado pelo teste t . O asterisco (*) indica que não há diferenças significativas entre as médias pelo teste t bilateral ($p > 0,05$);

^f 5 s de separação de fases com intervalo de tempo de 1×10^{-6} s;

^g 100 s de separação de fases com intervalo de tempo de 0,0005 s;

^h 100 s de separação de fases com intervalo de tempo de 0,001 s.

4.1.2.2 Refinamento da Malha no Banho de Não-Solvente

Um teste para verificar a influência do refinamento da malha na região do banho foi executado. Nas Figuras 4.9, 4.10 e 4.11 estão apresentadas as comparações da definição das interfaces das fases rica e pobre em polímero preditas pelos modelos CH, DO e TW, respectivamente. A mobilidade empregada no modelo DO foi de $9,83 \times 10^{-21} \text{ m}^5 \text{ J}^{-1} \text{ s}^{-1}$, valor intermediário à M_{pp} e M_{ss} utilizados nos outros modelos. Verifica-se que não há, visualmente, diferenças significativas na estrutura morfológica na região do filme polimérico simulada pelos três modelos devida às diferentes configurações das malhas testadas. No entanto, a malha RA2 causa uma distorção na definição da separação de fases na interface do banho de não-solvente e do filme polimérico no caso do uso dos modelos CH e TW. Além dessa distorção, constata-se que no modelo CH a dinâmica da separação de fases na interface banho/filme é modificada pelo emprego da malha RA2: a camada superior é separada em estruturas menores e a distribuição das microestruturas é mais uniforme (nas malhas RA1 e RA3 há uma região com apenas fase pobre em polímero entre a camada superior e as microestruturas inferiores). Em relação ao modelo DO, essa perturbação não ocorre devido à formação da fase rica em polímero acontecer distante da interface.

As frequências normalizadas de fração volumétrica de polímero na fase rica obtidas pelas malhas RA1, RA2 e RA3 também são exibidas na Figura 4.12. Pode-se constatar que não há diferença na separação de fases na região do filme polimérico usando essas malhas.

Os tempos de execução das simulações, as médias das espessuras características das microestruturas isoladas e as médias de fração volumétrica de polímero na fase rica para as diferentes malhas testadas são apresentados na Tabela 4.3. Pode-se averiguar que não há diferenças significativas entre as malhas RA3, RA2 e RA1 em relação à espessura característica das microestruturas e à fração volumétrica de polímero na fase rica. No caso do modelo DO, as diferenças percentuais das médias das espessuras características apresentaram valores altos, possivelmente devido as poucas microestruturas formadas e seus diferentes formatos (esferas e camadas).

Pela análise dos dados apresentados na Tabela 4.3, verifica-se também que a malha RA3 permite uma diminuição do tempo de processamento da simulação em relação à RA1, proporcionando uma diferença percentual média, considerando as simulações com os diferentes modelos, de -54,4%. Esses resultados evidenciam que, independentemente do modelo de campo de fases usado, a utilização da malha RA3 é satisfatória; demonstrando que as células do banho de não-solvente próximas à interface devem possuir tamanhos similares aos usados na região do filme polimérico.

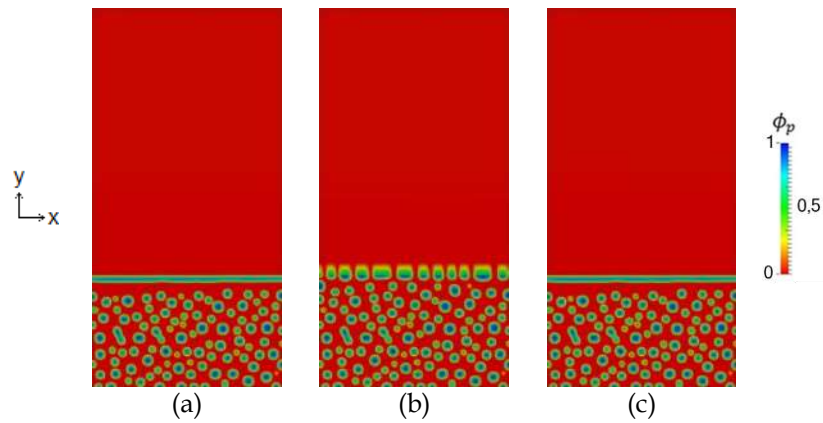


Figura 4.9. Resultados do refinamento da malha na região do banho sobre a definição das interfaces das fases rica e pobre em polímero simulada pelo modelo CH para o teste VI2: (a) RA1; (b) RA2; (c) RA3. Frações volumétricas iniciais: $\{\phi_s; \phi_p\} = \{0,75; 0,2\}$ na solução polimérica e $\{\phi_s; \phi_p\} = \{0,01; 0,01\}$ no banho de coagulação.

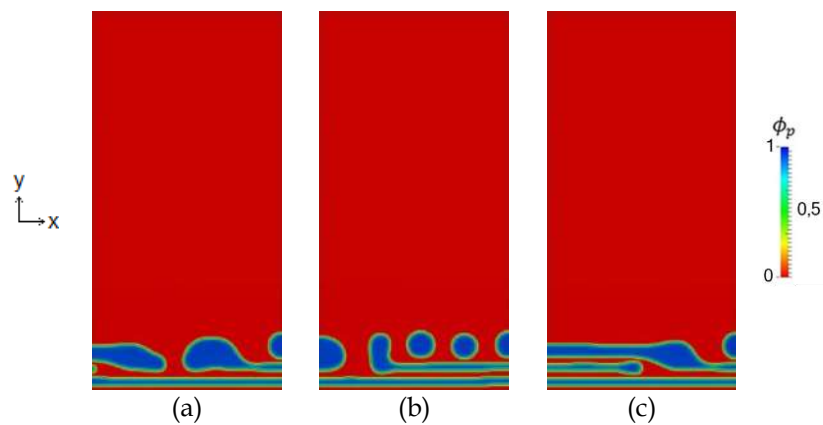


Figura 4.10. Resultados do refinamento da malha na região do banho sobre a definição das interfaces das fases rica e pobre em polímero simulada pelo modelo DO para o teste VI2: (a) RA1; (b) RA2; (c) RA3. Frações volumétricas iniciais: $\{\phi_s; \phi_p\} = \{0,75; 0,2\}$ na solução polimérica e $\{\phi_s; \phi_p\} = \{0,01; 0,01\}$ no banho de coagulação.

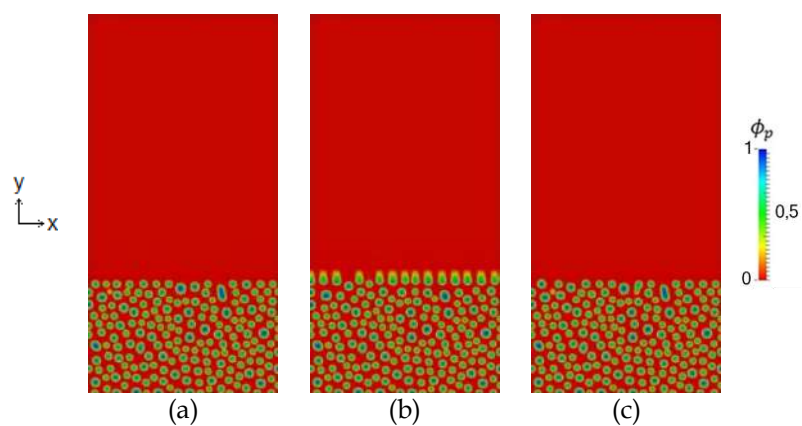


Figura 4.11. Resultados do refinamento da malha na região do banho sobre a definição das interfaces das fases rica e pobre em polímero simulada pelo modelo TW para o teste VI2: (a) RA1; (b) RA2; (c) RA3. Frações volumétricas iniciais: $\{\phi_s; \phi_p\} = \{0,75; 0,2\}$ na solução polimérica e $\{\phi_s; \phi_p\} = \{0,01; 0,01\}$ no banho de coagulação.

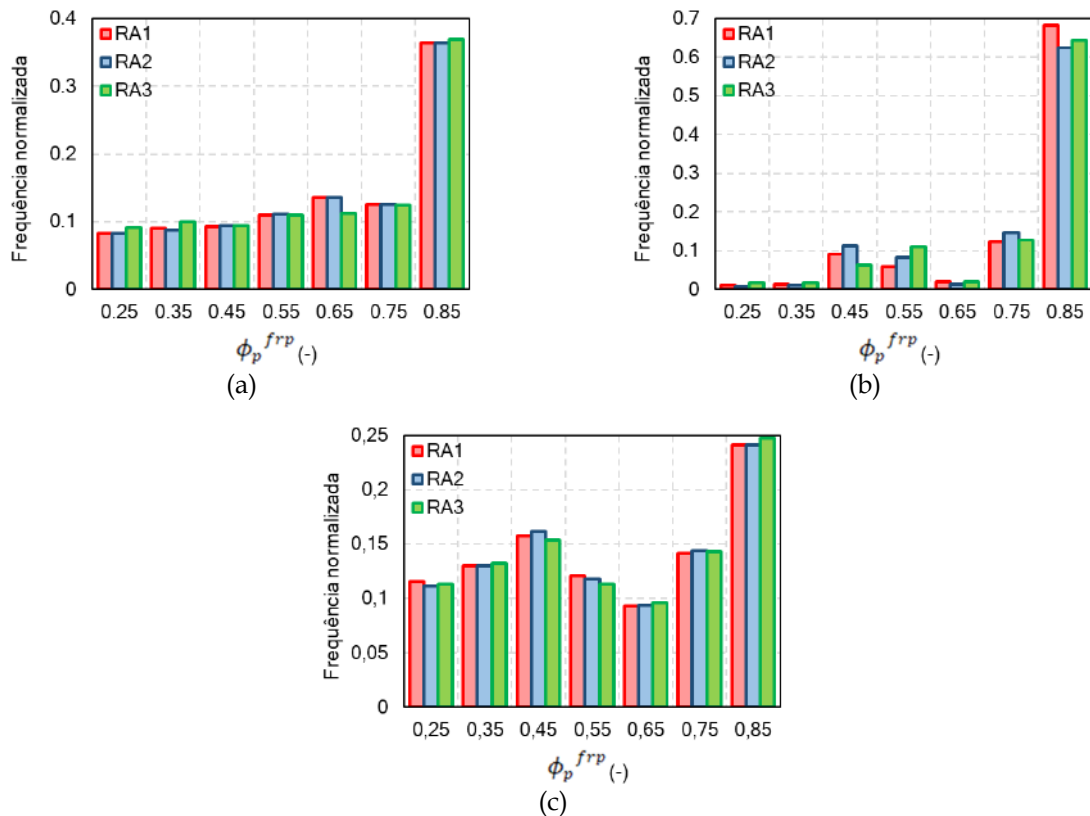


Figura 4.12. Frequência normalizada da fração volumétrica de polímero na fase rica (ϕ_p^{frrp}) para as malhas RA1 e RA3 gerada pelos modelos: (a) CH; (b) DO; (c) TW. Frações volumétricas iniciais: $\{\phi_s; \phi_p\} = \{0,75; 0,2\}$ na solução polimérica e $\{\phi_s; \phi_p\} = \{0,01; 0,01\}$ no banho de coagulação.

Tabela 4.3. Resultados dos tempos de execução das simulações (t_{es}), das espessuras características médias ($\langle l_m \rangle$) das microestruturas isoladas e das frações volumétricas médias de polímero na fase rica ($\langle \phi_p^{frrp} \rangle$) para as diferentes configurações de malhas do banho de coagulação^a.

	CH ^b			DO ^c			TW ^c		
	RA1 ^d	RA2	RA3	RA1 ^d	RA2	RA3	RA1 ^d	RA2	RA3
t_{es} ^e (h)	65,91	31,54	28,90	59,79	29,05	27,22	63,20	30,59	30,06
dp (%)	-	-52,2	-56,2	-	-51,4	-54,5	-	-51,6	-52,4
$\langle l_m \rangle$ (μm)	0,103	0,108	0,102	0,333	0,368	0,251	0,081	0,082	0,082
dp (%)	-	4,85	-0,97	-	10,5	24,6	-	1,23	1,23
p -valor ^f	-	0,3040*	0,8308*	-	0,7572*	0,5182*	-	0,8157*	0,8824*
$\langle \phi_p^{frrp} \rangle$ (-)	0,654	0,655	0,652	0,805	0,787	0,785	0,589	0,590	0,592
dp (%)	-	0,15	-0,31	-	-2,24	2,48	-	0,17	0,51
p -valor ^f	-	0,9997*	0,9978*	-	0,9840*	0,9840*	-	0,9992*	0,9976*

^a Sistema com as seguintes frações volumétricas iniciais: $\{\phi_s; \phi_p\} = \{0,75; 0,2\}$;

^b 0.1 s de separação de fases com intervalo de tempo de 1×10^{-8} s;

^c 1 s de separação de fases com intervalo de tempo de 1×10^{-6} s;

^d Malha de referência: Zhou e Powell (2006);

^e As simulações foram realizadas em um computador com processador Intel® Core™ i5 (modelo i5-2450M e 2,5 GHz de frequência), 8 GB de memória RAM e sistema operacional Linux (Ubuntu 14.04.6 LTS);

^f Calculado pelo teste t . O asterisco (*) indica que não há diferenças significativas entre as médias pelo teste t bilateral ($p > 0,05$).

4.1.3 Consistência do Modelo Proposto

O modelo proposto deve respeitar a conservação dos componentes. Em razão disso, as frações volumétricas dos componentes no domínio de simulação foram calculadas para verificar se foram conservadas durante o tempo. Na Figura 4.13 estão representadas as frações volumétricas dos componentes como uma função do tempo calculadas pelo modelo proposto (TW). Como pode ser verificado nessa figura, as frações volumétricas dos componentes são conservadas.

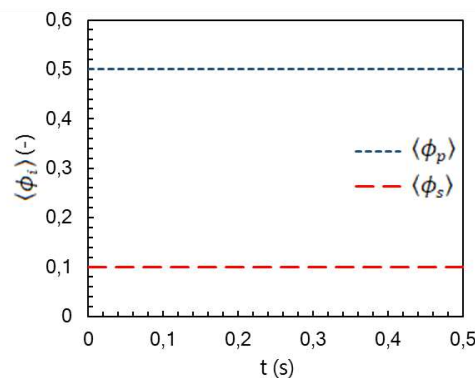


Figura 4.13. Frações volumétricas no domínio de simulação como função do tempo calculadas pelo modelo proposto. Sistema utilizado: água/DMF/PVDF - $\{\phi_s; \phi_p\} = \{0,1; 0,5\}$.

O modelo proposto também foi validado através do seu comportamento termodinâmico. Nas Figura 4.14 (a)-(c) estão apresentados os diagramas de fases ternários gerados pelo conhecido modelo de Flory-Huggins (YILMAZ; MCHUGH, 1986b) para os três sistemas analisados: água/DMF/PVDF, água/acetona/CA e água/DMSO/PES. Nestes diagramas de fases ternários foram plotadas a concentração inicial juntamente com as concentrações finais das fases de equilíbrio calculadas pelo modelo proposto (Equações 3.11a-b). Pode-se verificar que as concentrações finais de equilíbrio fornecem excelente concordância com as concentrações da curva binodal determinadas pelo modelo Flory-Huggins. A configuração de equilíbrio destes sistemas ternários envolve apenas dois domínios (uma fase rica e outra pobre em polímero) conectados por uma única interface. Inicialmente, a decomposição espinodal não causa um padrão de equilíbrio. Em vez disso, fornece estruturas de não-equilíbrio que permanecem evoluindo com o tempo. Esse processo de desenvolvimento é interrompido quando as concentrações do domínio atingem a linha binodal e as interfaces se tornam constantes em uma escala de distância absoluta. Nas Figuras 4.14 (d)-(f) estão ilustradas as evoluções da fração volumétrica de polímero nas fases rica e pobre para os três sistemas analisados. As frações volumétricas de polímero nessas fases tendem assintoticamente a valores próximos das concentrações de equilíbrio (valores binodais calculados pela teoria de Flory-Huggins).

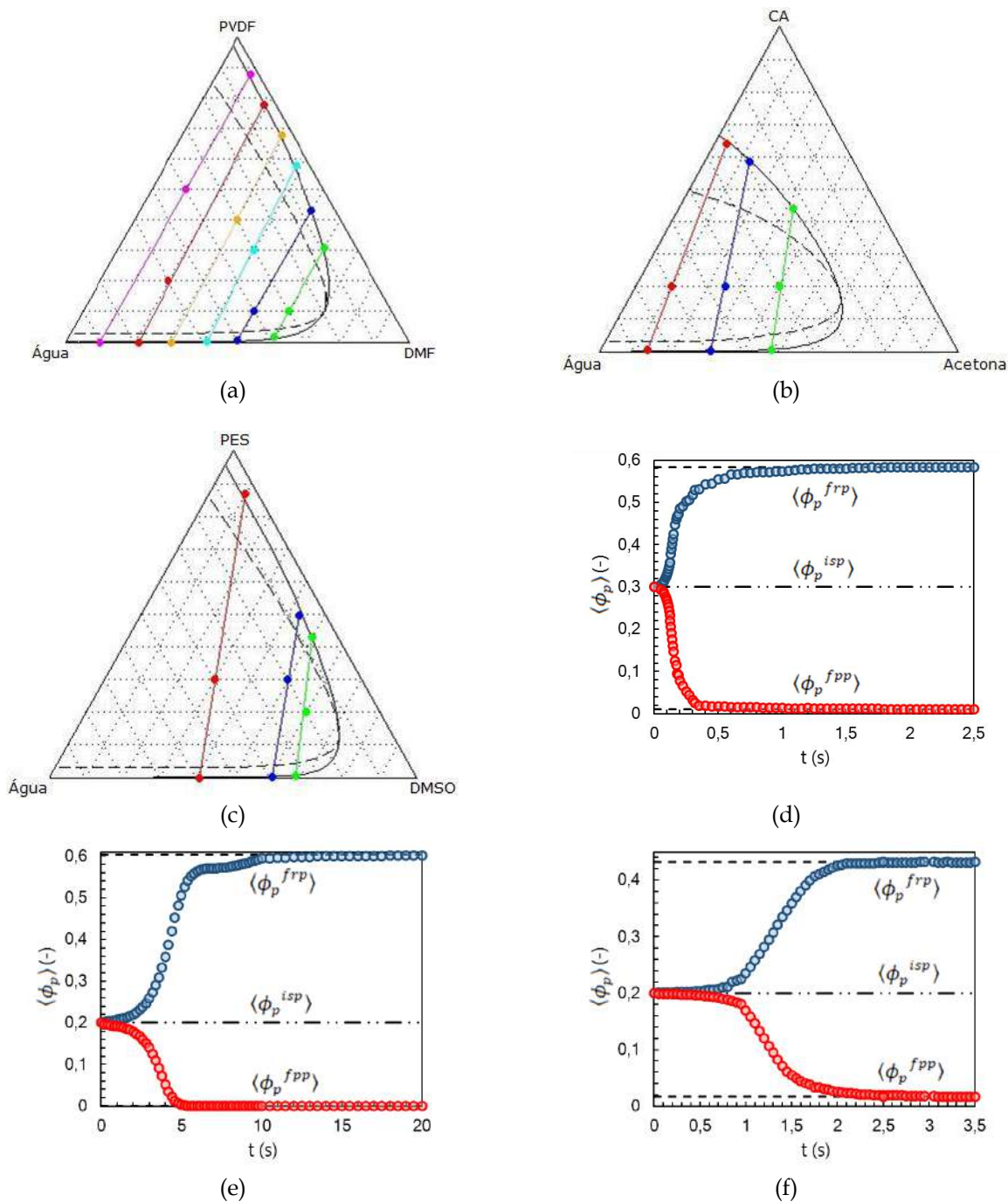


Figura 4.14. Diagramas de fases ternários com as concentrações finais das fases em equilíbrio calculadas pelo modelo proposto. Cada diagrama representa um sistema com diferentes concentrações iniciais: (a) água/DMF/PVDF - $\{\phi_s; \phi_p\} = \{0,1; 0,5\}$ (rosa), $\{0,2; 0,2\}$ (vermelho), $\{0,3; 0,4\}$ (laranja), $\{0,4; 0,3\}$ (azul), $\{0,5; 0,1\}$ (azul escuro), $\{0,6; 0,1\}$ (verde); (b) água/acetona/CA - $\{\phi_s; \phi_p\} = \{0,1; 0,2\}$ (vermelho), $\{0,25; 0,2\}$ (azul), $\{0,4; 0,2\}$ (verde); (c) água/DMSO/PES - $\{\phi_s; \phi_p\} = \{0,3; 0,3\}$ (vermelho), $\{0,5; 0,3\}$ (azul), $\{0,6; 0,2\}$ (verde). A linha contínua indica a binodal e a linha tracejada indica a espinodal calculadas pelo modelo de Flory-Huggins. Os painéis (d), (e) e (f) fornecem a evolução da fração volumétrica média de polímero, $\langle \phi_p \rangle$, nas fases rica (*frp*) e pobre (*fpp*) em polímero versus o tempo para os sistemas água/DMF/PVDF ($\{\phi_s; \phi_p\} = \{0,4; 0,3\}$), água/acetona/CA ($\{\phi_s; \phi_p\} = \{0,25; 0,2\}$) e água/DMSO/PES ($\{\phi_s; \phi_p\} = \{0,6; 0,2\}$), respectivamente. A linha tracejada indica a fração volumétrica do polímero próxima a binodal calculada pelo modelo de Flory-Huggins.

Assim, com base na conservação das frações volumétricas dos componentes e no fato de a solução estacionária corresponder às concentrações de equilíbrio próximas as determinadas pelo modelo de Flory-Huggins, pode-se afirmar que o modelo é consistente com relação à conservação de massa e do ponto de vista termodinâmico.

Os modelos CH e DO também foram avaliados em relação à conservação dos componentes e ao comportamento termodinâmico, para o sistema ternário água/DMSO/PES. Os valores dos parâmetros foram os mesmos utilizados no cálculo do modelo proposto, com exceção da mobilidade do modelo DO, que foi considerado o valor de $5,22 \times 10^{-20} \text{ m}^5 \text{ J}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Na Figura 4.15 são apresentados os resultados dessas análises.

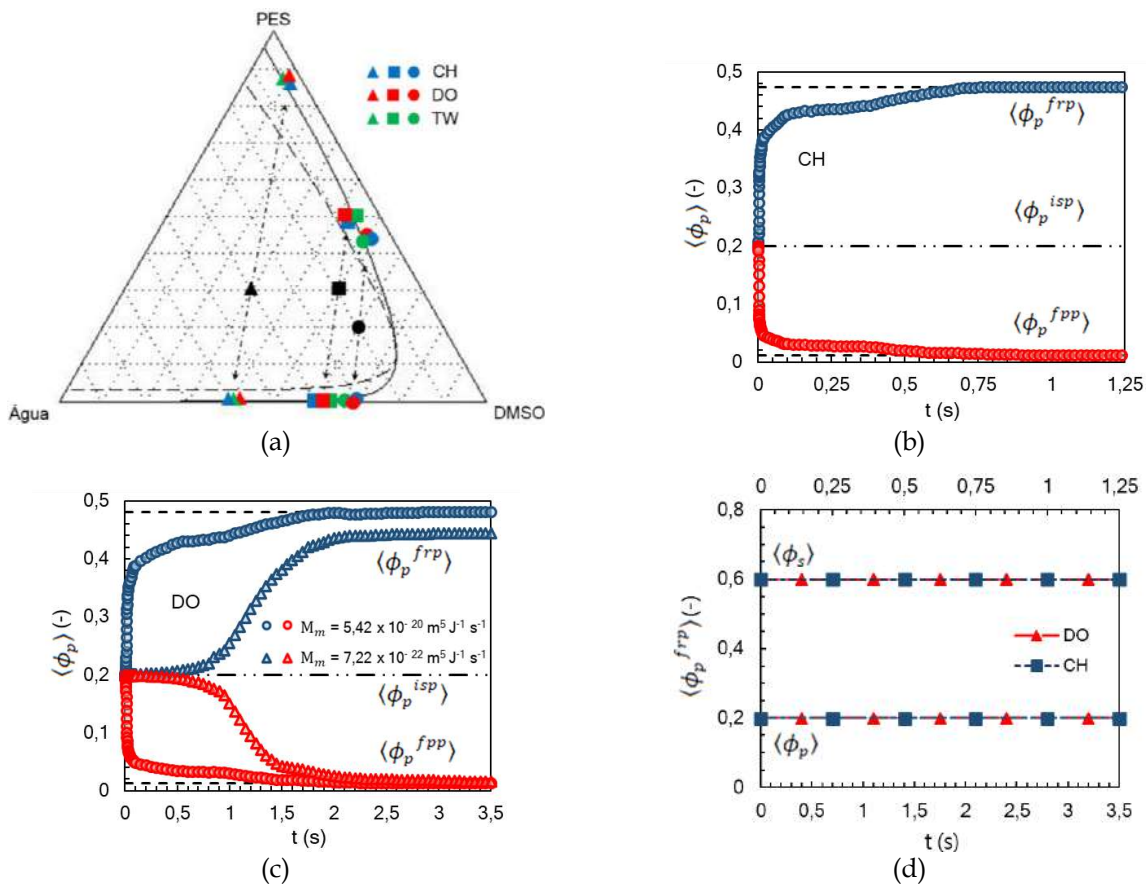


Figura 4.15. Resultados da consistência dos modelos CH e DO em relação à conservação dos componentes e ao comportamento termodinâmico. O painel (a) fornece o diagrama de fases ternário do sistema químico água/DMSO/PES com as concentrações finais das fases em equilíbrio calculadas pelos modelos CH (azul) e DO (vermelho), juntamente com as concentrações previstas pelo modelo proposto (TW) (verde). O diagrama possui três diferentes concentrações iniciais: $\{\phi_s; \phi_p\} = \{0,3; 0,3\}$ (triângulo), $\{0,5; 0,3\}$ (quadrado), $\{0,6; 0,2\}$ (círculo). A linha contínua indica a binodal e a linha tracejada indica a espinodal calculadas pelo modelo de Flory-Huggins. Nos painéis (b) e (c) são mostradas as evoluções da fração volumétrica média de polímero, $\langle \phi_p \rangle$, nas fases rica (frp) e pobre (fpp) em polímero versus o tempo para o sistema água/DMSO/PES ($\{\phi_s; \phi_p\} = \{0,6; 0,2\}$) previstas pelos modelos CH e DO, respectivamente. A linha tracejada indica a fração volumétrica do polímero próxima a binodal calculada pelo modelo de Flory-Huggins. O painel (d) fornece as frações volumétricas no domínio de simulação como função do tempo calculadas pelos modelos CH e DO. Sistema utilizado: água/DMSO/PES - $\{\phi_s; \phi_p\} = \{0,6; 0,2\}$.

Pode-se constatar pelo diagrama de fases ternário (Figura 4.15 (a)) que os modelos CH e DO proporcionaram concentrações finais de equilíbrio próximas aos resultados do modelo proposto. Nas Figuras 4.15 (b)-(c) são mostradas as evoluções da fração volumétrica de polímero nas fases rica e pobre preditas pelos modelos CH e DO, respectivamente. As frações volumétricas de polímero nessas fases geradas por esses modelos também tendem assintoticamente a valores próximos as concentrações de equilíbrio. Como os comportamentos das evoluções de $\langle \phi_p \rangle$ preditas pelos modelos CH e DO foram diferentes do modelo proposto, um teste para verificar se o valor da mobilidade influencia a dinâmica da separação de fases foi realizado. A evolução da fração volumétrica de polímero nas fases rica e pobre gerada pelo modelo DO empregando uma mobilidade com o valor de $7,22 \times 10^{-22} \text{ m}^5 \text{ J}^{-1} \text{ s}^{-1}$ é exibida na Figura 4.15 (c). Pode-se verificar que há uma influência da mobilidade na dinâmica da separação de fases, um valor de mobilidade menor resulta em um processo de separação de fases mais lento e em uma concentração de equilíbrio diferente. Em relação à conservação dos componentes, pode-se confirmar pela Figura 4.15 (d) que os modelos CH e DO também respeitam a conservação dos componentes durante o tempo.

4.1.4 Análise Comparativa entre os Modelos

4.1.4.1 Evolução Morfológica

Os modelos CH, DO e TW foram avaliados quanto à evolução morfológica das fases em simulações com presença de uma interface entre o banho de não-solvente e a solução polimérica.

Primeiramente, uma análise da inconsistência física ao utilizar mobilidades constantes e a Equação 2.4 para os fluxos dos componentes (não dependente das frações volumétricas), como assumido por Saxena e Caneba (2002), Zhou e Powell (2006) e Hopp-Hirschler e Nieken (2018), foi realizada. Os valores de fluxo difusivo e de fração volumétrica do polímero para os sistemas água/DMF/PVDF (teste A2) e água/acetona/CA (teste B2) foram calculados pelas Equações 2.4, 2.8a e 2.8b (conjunto de equações usadas por autores supracitados – modelo CH) e pela abordagem proposta (Equações 3.9, 3.11a e 3.11b). Os resultados obtidos para os testes A2 e B2 estão exibidos nas Figuras 4.16 e 4.17, respectivamente. Pode-se ver que o uso da Equação 2.4 gera fluxo difusivo de polímero em regiões em que este componente não está presente (no banho de coagulação, por exemplo). Apesar da Equação 2.4 ser considerada como uma forma geral para o cálculo do fluxo difusivo, pois M_{ij} pode ser uma função de ϕ_p e ϕ_s , o seu emprego não é adequado quando as mobilidades são assumidas constantes.

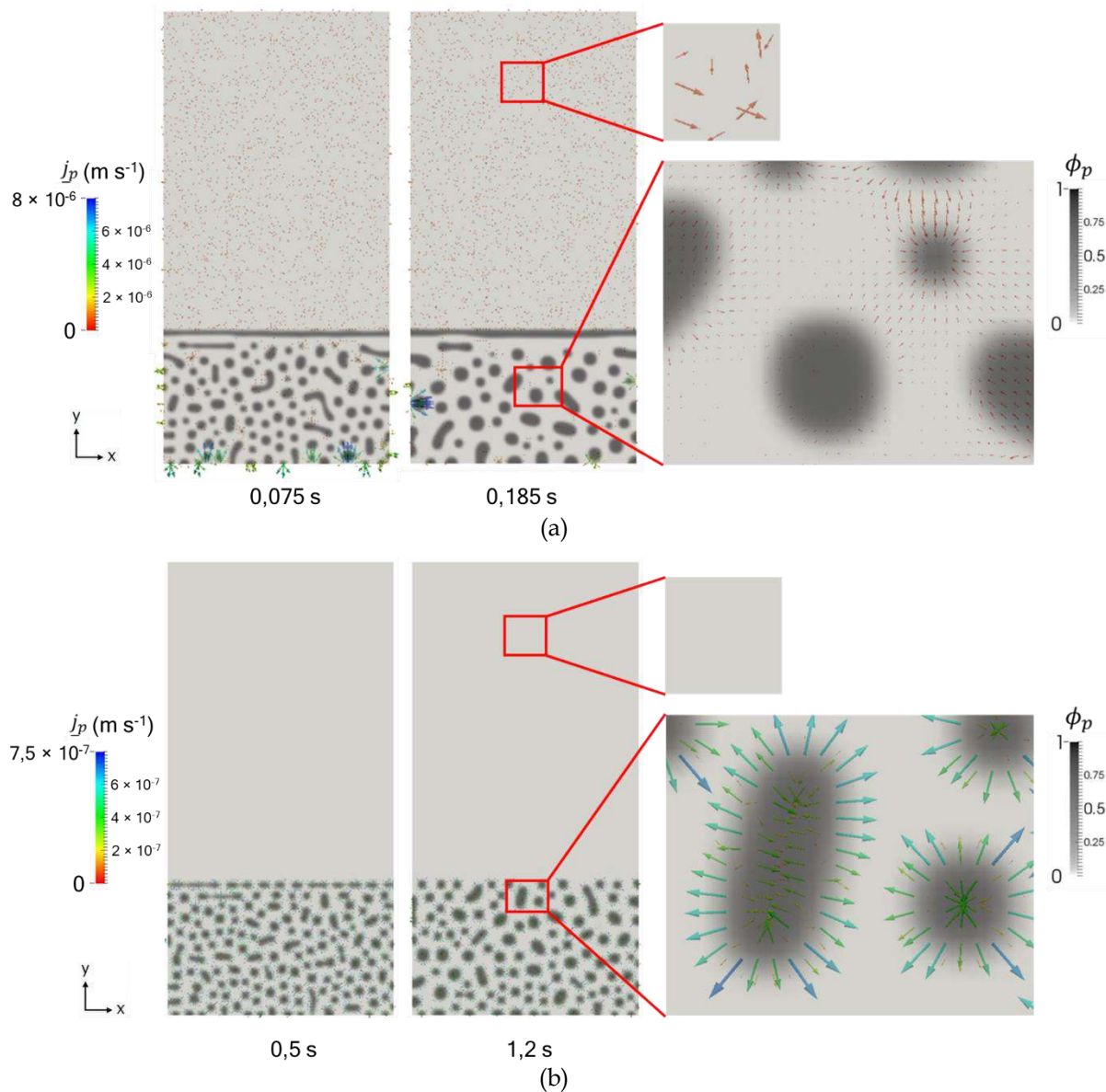


Figura 4.16. Distribuição do fluxo difusivo (vetores) e da fração volumétrica de polímero do teste A2 em diferentes tempos: (a) CH (Equações 2.4, 2.8a e 2.8b); (b) TW (Equações 3.9, 3.11a e 3.11b). Sistema analisado: água/DMF/PVDF. A concentração inicial do banho de coagulação é essencialmente não-solvente: $\{\phi_s; \phi_p\} = \{0,01; 0,01\}$. A concentração inicial da solução polimérica é: $\{\phi_s; \phi_p\} = \{0,75; 0,2\}$. Os comprimentos dos vetores são proporcionais às suas magnitudes.

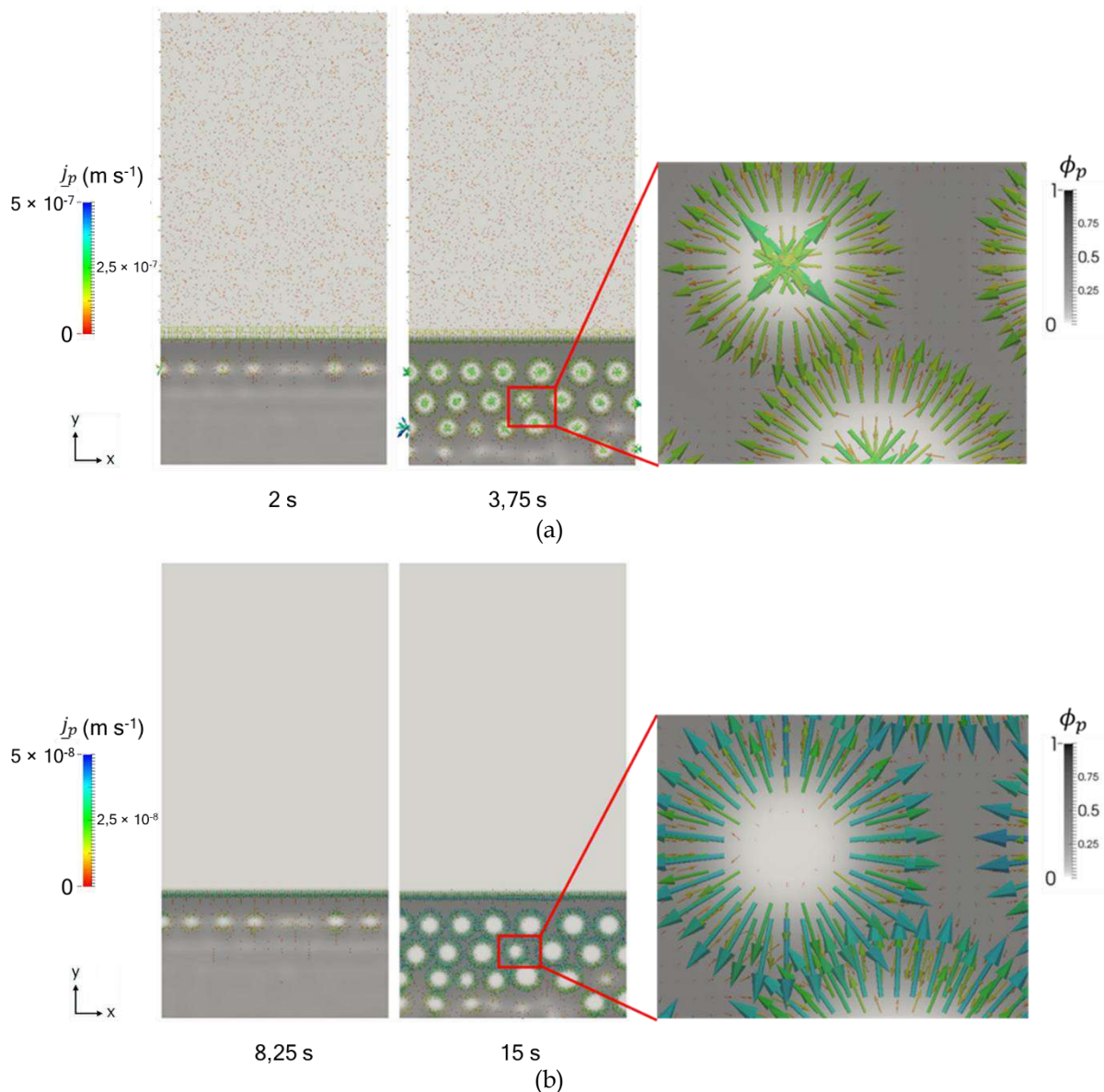


Figura 4.17. Distribuição do fluxo difusivo (vetores) e da fração volumétrica de polímero do teste B2 em diferentes tempos: (a) CH (Equações 2.4, 2.8a e 2.8b); (b) TW (Equações 3.9, 3.11a e 3.11b). Sistema analisado: água/acetona/CA. A concentração inicial do banho de coagulação é essencialmente não-solvente: $\{\phi_s; \phi_p\} = \{0,01; 0,01\}$. A concentração inicial da solução polimérica é: $\{\phi_s; \phi_p\} = \{0,55; 0,4\}$. Os comprimentos dos vetores são proporcionais às suas magnitudes.

O modelo de Doi-Onuki considera apenas uma mobilidade para o sistema. Esse fato permite a formação de estruturas em camadas. As predições do modelo DO para a morfologia do sistema água/acetona/CA com diferentes concentrações iniciais e mobilidades estão mostradas na Figura 4.18. O modelo DO oferece resultados de separação de fases adequados somente quando as concentrações iniciais da solução de polímero estão dentro da região espinodal (Figura 4.18 (a) e (b)). No caso em que as frações volumétricas iniciais estão na região estável no diagrama de fases ternário (Figura 4.18 (c) e (d)) observa-se a formação de estruturas em camadas, o que não é verificado nas membranas poliméricas. Por essa razão, sugere-se uma modificação neste modelo para adaptá-lo ao processo de formação da membrana: empregar a mobilidade

do solvente na equação de difusão da fração volumétrica de solvente. Com essa alteração, o modelo DO modificado (mDO) foi comparado aos outros modelos.

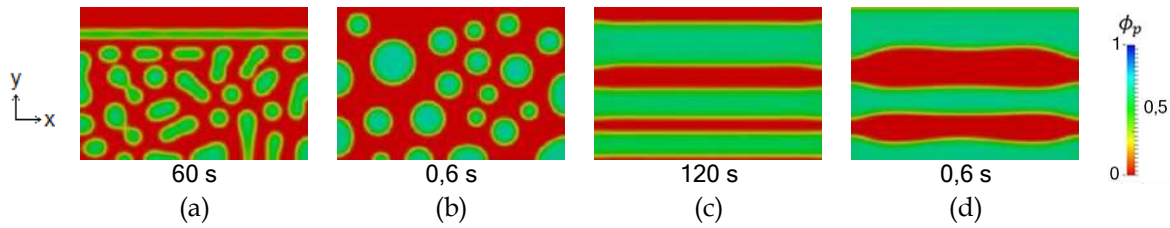


Figura 4.18. Morfologias do sistema água/acetona/CA com diferentes concentrações iniciais da solução polimérica e mobilidades previstas pelo modelo DO: (a) $\{\phi_s; \phi_p\} = \{0,2; 0,2\}$, $M_p = 7,22 \times 10^{-22} \text{ m}^5 \text{ J}^{-1} \text{ s}^{-1}$; (b) $\{\phi_s; \phi_p\} = \{0,2; 0,2\}$, $M_p = 3,61 \times 10^{-19} \text{ m}^5 \text{ J}^{-1} \text{ s}^{-1}$; (c) $\{\phi_s; \phi_p\} = \{0,55; 0,4\}$, $M_p = 7,22 \times 10^{-22} \text{ m}^5 \text{ J}^{-1} \text{ s}^{-1}$; (d) $\{\phi_s; \phi_p\} = \{0,55; 0,4\}$, $M_p = 3,61 \times 10^{-19} \text{ m}^5 \text{ J}^{-1} \text{ s}^{-1}$. O banho é constituído essencialmente de não-solvente: $\{\phi_s; \phi_p\} = \{0,01; 0,01\}$. O banho de não-solvente é ocultado para melhor clareza da região do filme polimérico.

Nas Figuras 4.19 a 4.27 são apresentadas as comparações entre a evolução morfológica de ϕ_p , na região do filme, entre os modelos avaliados. As simulações exibem uma morfologia com duas fases distintas: uma fase rica em polímero (com alto ϕ_p) e uma fase pobre em polímero (com baixo ϕ_p). Observa-se que a separação de fases prevista pelo modelo CH aconteceu mais rápido do que a dos demais modelos: em tempos menores já ocorre a formação de regiões ricas em polímero. Isso acontece porque nas Equações 2.8a-b as mobilidades não são multiplicadas pelas frações volumétricas dos componentes como nas Equações 2.26a-b e 3.11a-b.

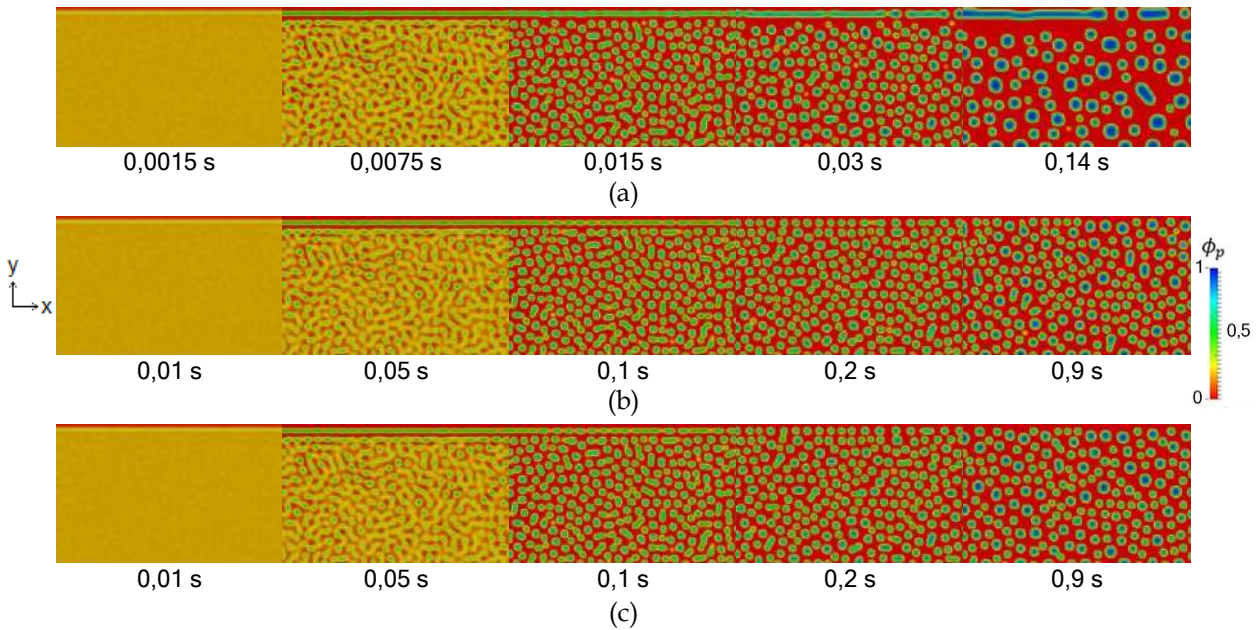


Figura 4.19. Evolução morfológica de ϕ_p na região do filme polimérico para o teste A1: (a) CH; (b) DO modificado; (c) TW. Sistema analisado: água/DMF/PVDF. A concentração inicial do banho de coagulação é essencialmente não-solvente: $\{\phi_s; \phi_p\} = \{0,01; 0,01\}$. A concentração inicial da solução polimérica é: $\{\phi_s; \phi_p\} = \{0,2; 0,2\}$. O banho de não-solvente é ocultado para melhor clareza da região do filme polimérico.

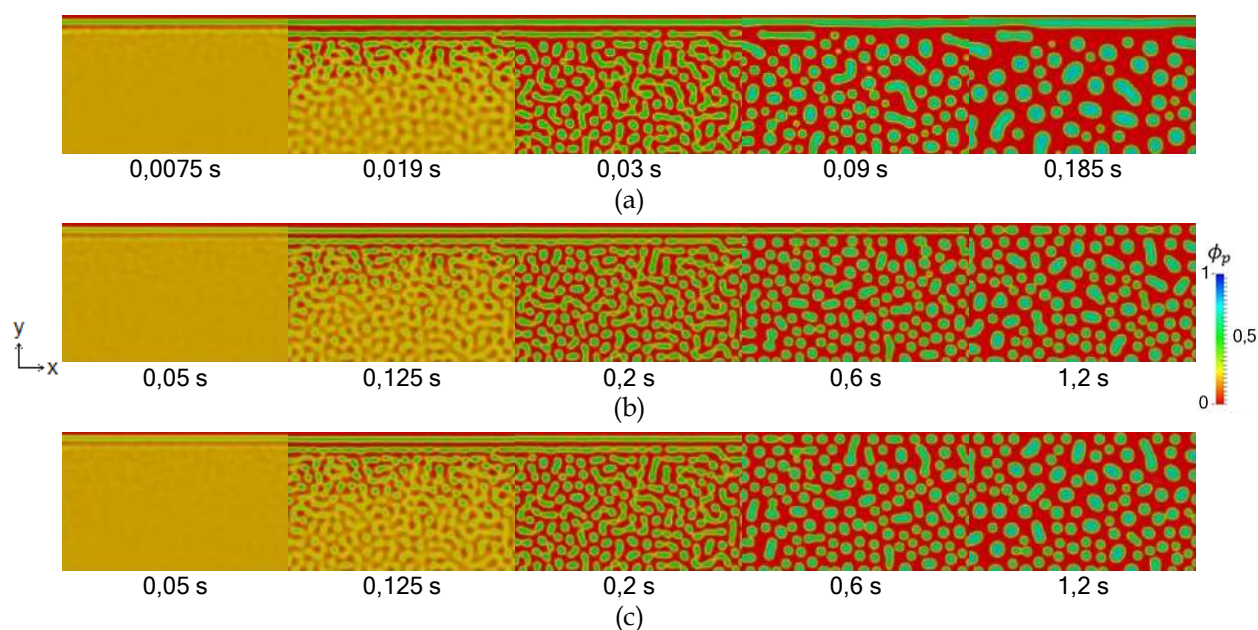


Figura 4.20. Evolução morfológica de ϕ_p na região do filme polimérico para o teste A2: (a) CH; (b) DO modificado; (c) TW. Sistema analisado: água/DMF/PVDF. A concentração inicial do banho de coagulação é essencialmente não-solvente: $\{\phi_s; \phi_p\} = \{0,01; 0,01\}$. A concentração inicial da solução polimérica é: $\{\phi_s; \phi_p\} = \{0,75; 0,2\}$. O banho de não-solvente é ocultado para melhor clareza da região do filme polimérico.

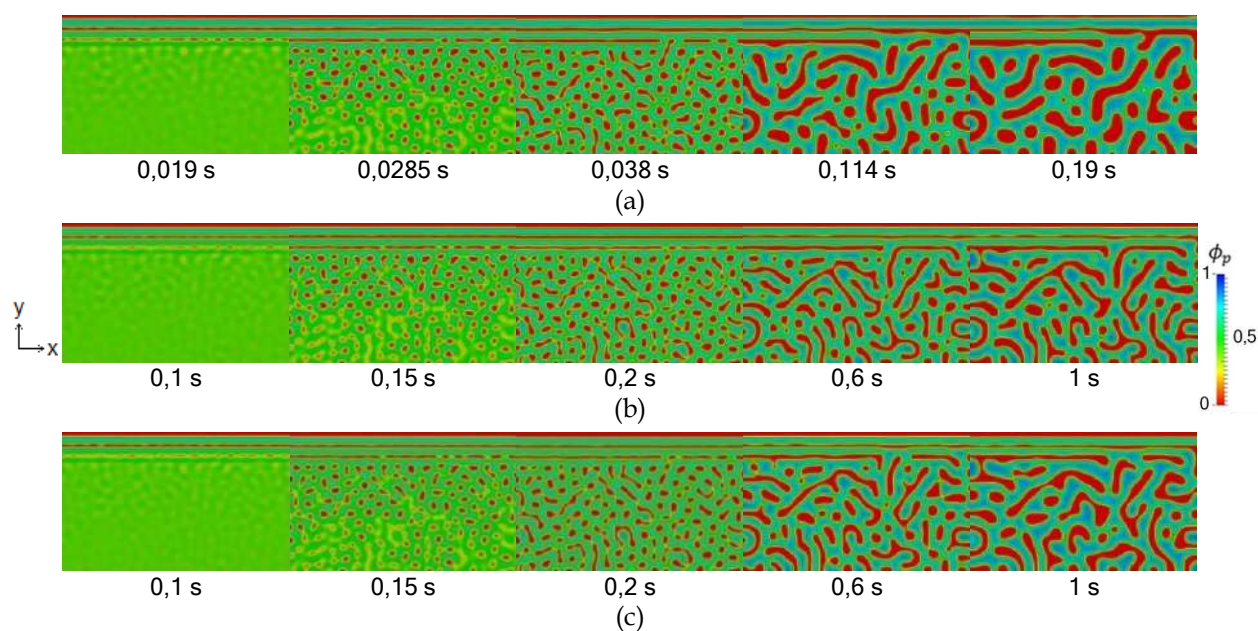


Figura 4.21. Evolução morfológica de ϕ_p na região do filme polimérico para o teste A3: (a) CH; (b) DO modificado; (c) TW. Sistema analisado: água/DMF/PVDF. A concentração do banho de coagulação é essencialmente não-solvente: $\{\phi_s; \phi_p\} = \{0,01; 0,01\}$. A concentração inicial da solução polimérica é: $\{\phi_s; \phi_p\} = \{0,55; 0,4\}$. O banho de não-solvente é ocultado para melhor clareza da região do filme polimérico.

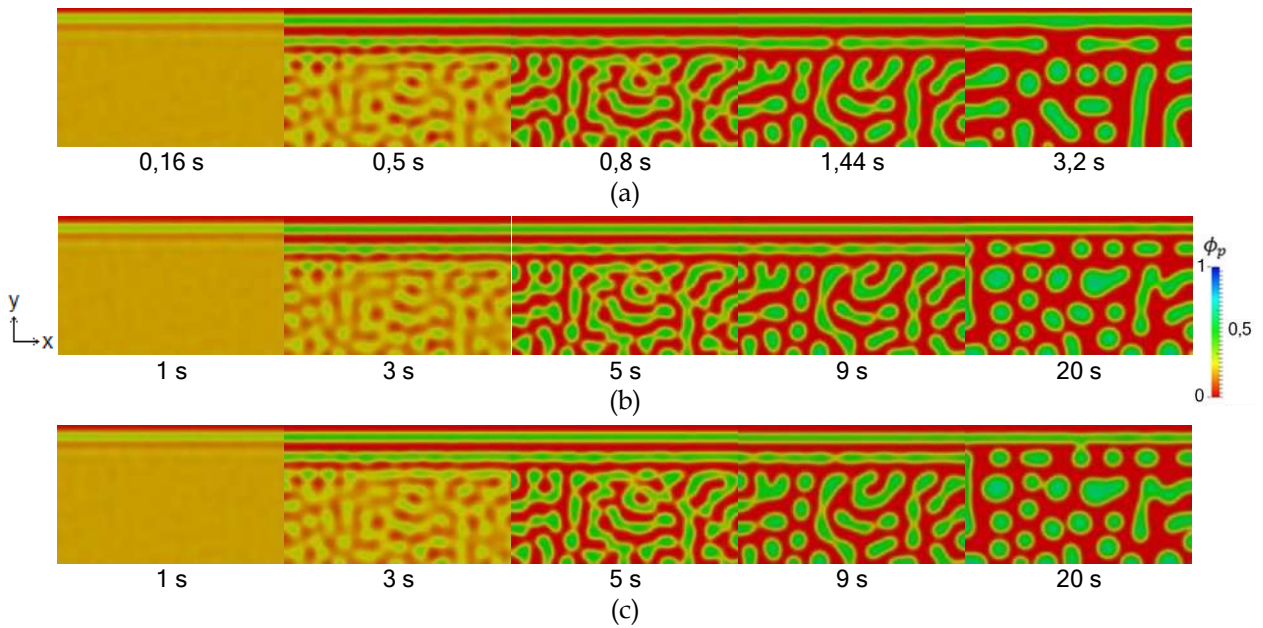


Figura 4.22. Evolução morfológica de ϕ_p na região do filme polimérico para o teste B1: (a) CH; (b) DO modificado; (c) TW. Sistema analisado: água/acetona/CA. A concentração inicial do banho de coagulação é essencialmente não-solvente: $\{\phi_s; \phi_p\} = \{0,01; 0,01\}$. A concentração inicial da solução polimérica é: $\{\phi_s; \phi_p\} = \{0,7; 0,2\}$. O banho de não-solvente é ocultado para melhor clareza da região do filme polimérico.

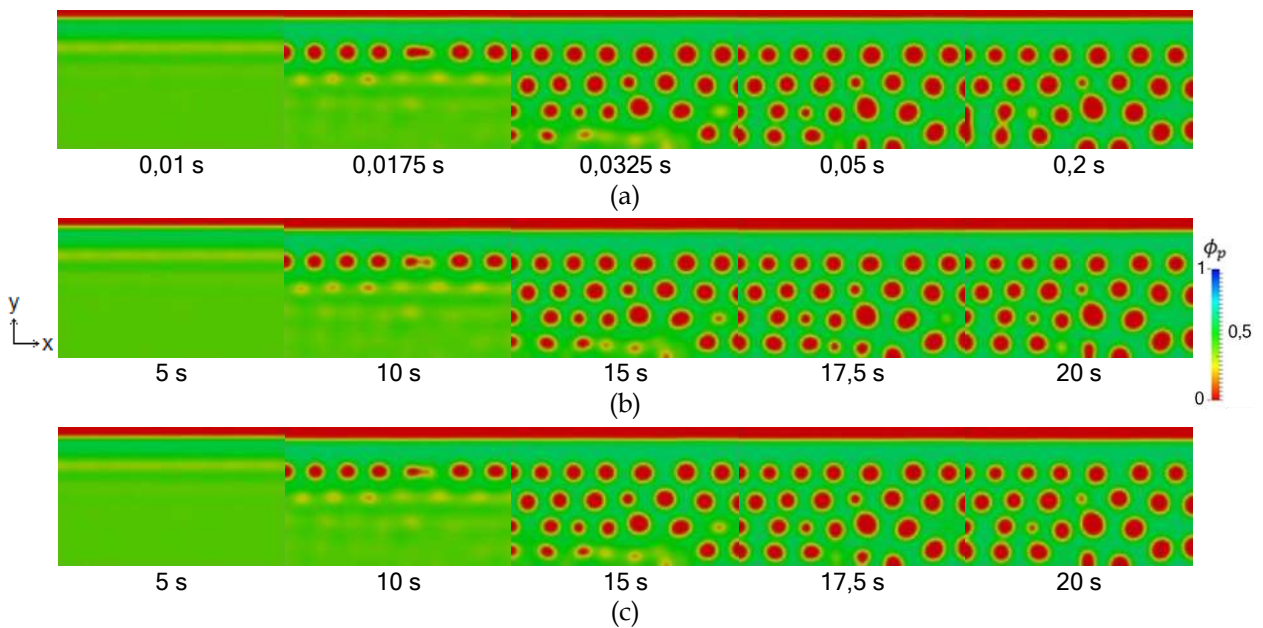


Figura 4.23. Evolução morfológica de ϕ_p na região do filme polimérico para o teste B2: (a) CH; (b) DO modificado; (c) TW. Sistema analisado: água/acetona/CA. A concentração inicial do banho de coagulação é essencialmente não-solvente: $\{\phi_s; \phi_p\} = \{0,01; 0,01\}$. A concentração inicial da solução polimérica é: $\{\phi_s; \phi_p\} = \{0,55; 0,4\}$. O banho de não-solvente é ocultado para melhor clareza da região do filme polimérico.

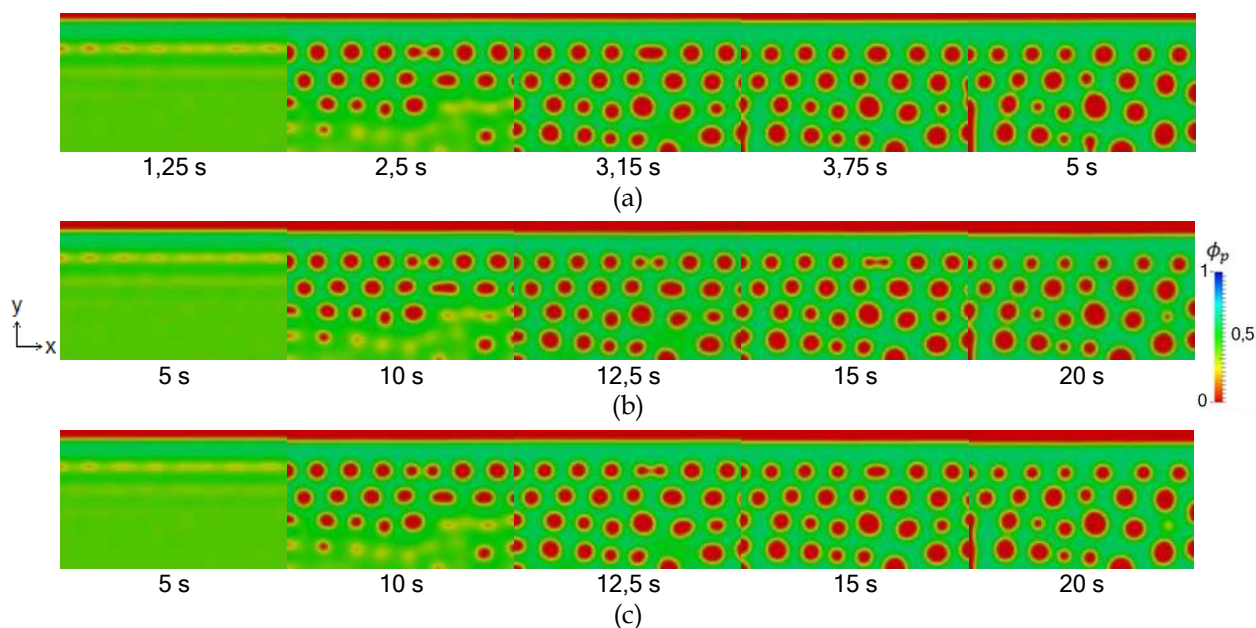


Figura 4.24. Evolução morfológica de ϕ_p na região do filme polimérico para o teste B3: (a) CH; (b) DO modificado; (c) TW. Sistema analisado: água/acetona/CA. A concentração inicial do banho de coagulação é essencialmente não-solvente: $\{\phi_s; \phi_p\} = \{0,01; 0,01\}$. A concentração inicial da solução polimérica é: $\{\phi_s; \phi_p\} = \{0,4; 0,4\}$. O banho de não-solvente é ocultado para melhor clareza da região do filme polimérico.

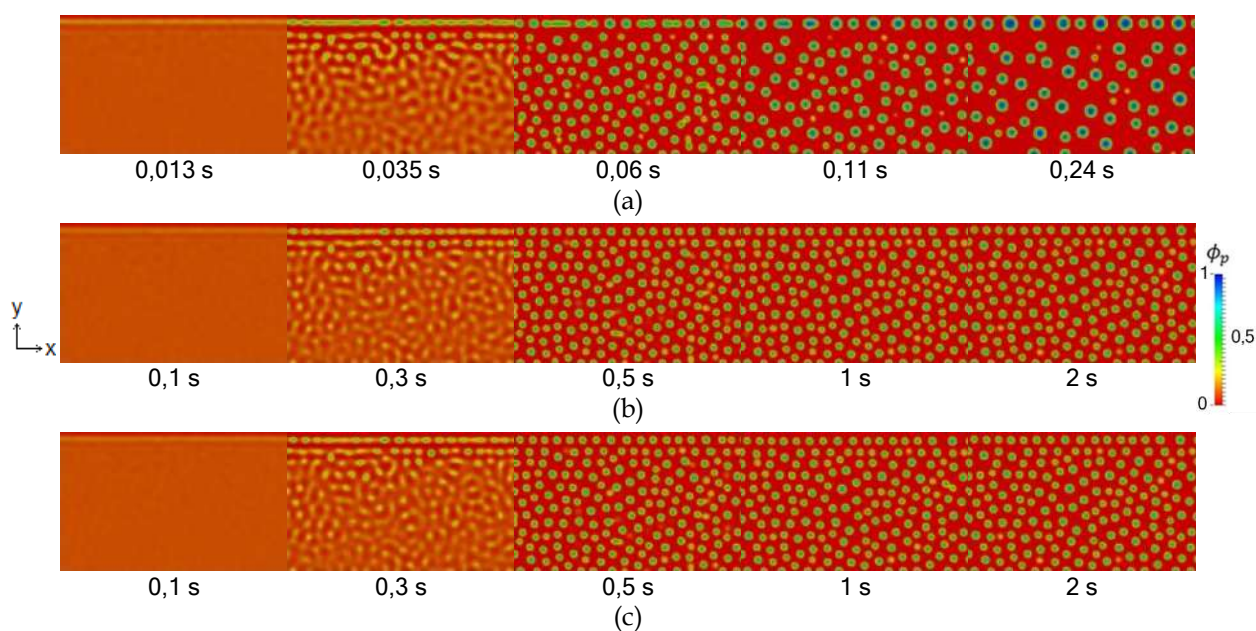


Figura 4.25. Evolução morfológica de ϕ_p na região do filme polimérico para o teste C1: (a) CH; (b) DO modificado; (c) TW. Sistema analisado: água/DMSO/PES. A concentração inicial do banho de coagulação é essencialmente não-solvente: $\{\phi_s; \phi_p\} = \{0,01; 0,01\}$. A concentração inicial da solução polimérica é: $\{\phi_s; \phi_p\} = \{0,85; 0,1\}$. O banho de não-solvente é ocultado para melhor clareza da região do filme polimérico.

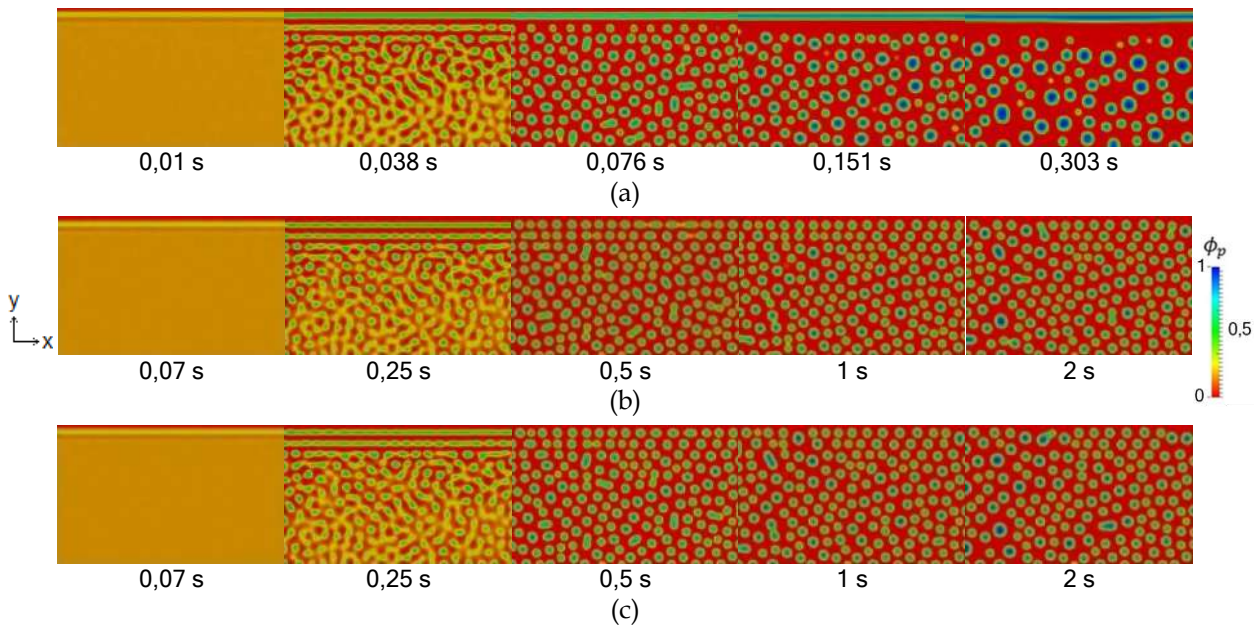


Figura 4.26. Evolução morfológica de ϕ_p na região do filme polimérico para o teste C2: (a) CH; (b) DO modificado; (c) TW. Sistema analisado: água/DMSO/PES. A concentração inicial do banho de coagulação é essencialmente não-solvente: $\{\phi_s; \phi_p\} = \{0,01; 0,01\}$. A concentração inicial da solução polimérica é: $\{\phi_s; \phi_p\} = \{0,775; 0,175\}$. O banho de não-solvente é ocultado para melhor clareza da região do filme polimérico.

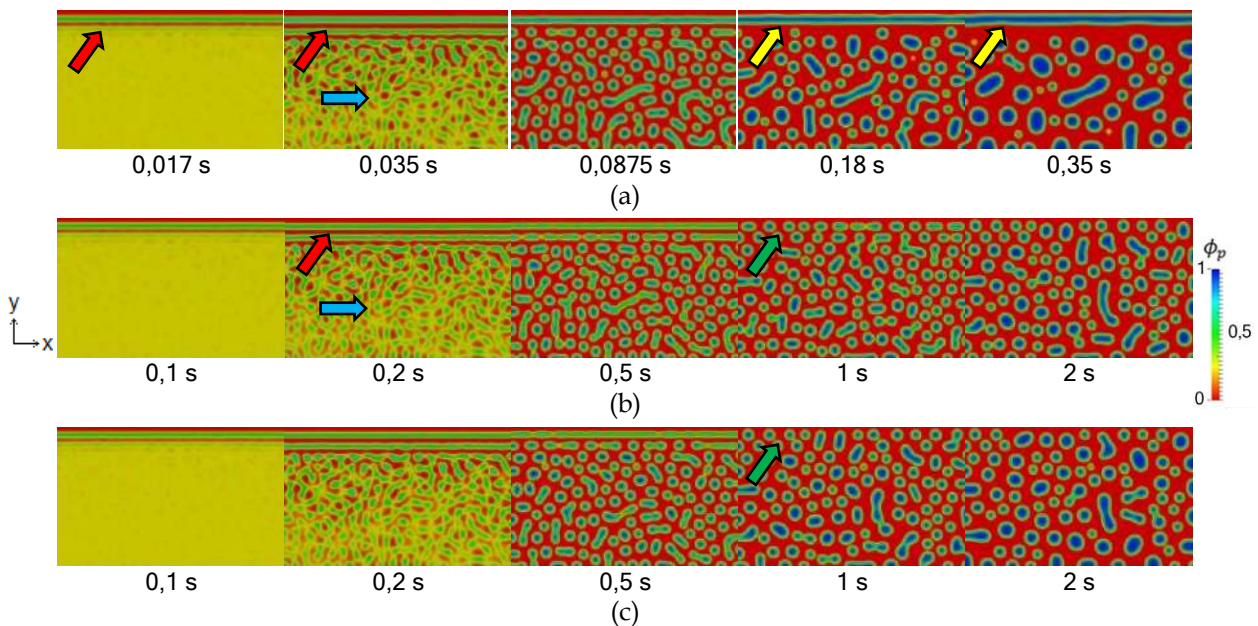


Figura 4.27. Evolução morfológica de ϕ_p na região do filme polimérico para o teste C3: (a) CH; (b) DO modificado; (c) TW. Sistema analisado: água/DMSO/PES. A concentração inicial do banho de coagulação é essencialmente não-solvente: $\{\phi_s; \phi_p\} = \{0,01; 0,01\}$. A concentração inicial da solução polimérica é: $\{\phi_s; \phi_p\} = \{0,7; 0,25\}$. O banho de não-solvente é ocultado para melhor clareza da região do filme polimérico. As cores das setas correspondem aos diferentes mecanismos/morfologias presentes na separação de fases: vermelha, azul, amarela e verde correspondem ao mecanismo de separação de fases direcionada à superfície (SDPS), decomposição em massa, permanência da camada superior formada pelo mecanismo SDPS e separação das camadas superiores em regiões menores, respectivamente.

O processo de separação em fases ricas e pobres de polímeros ocorre de forma similar entre os modelos. O solvente e o não-solvente se difundem rapidamente, enquanto o polímero permanece quase completamente na camada inferior do domínio de simulação. O polímero não é impedido de se mover em direção ao banho de não-solvente, porém permanece na área do filme, devido à barreira de energia e de sua baixa mobilidade. Após esta etapa, acontece um processo de separação de fases direcionada à superfície (*surface-directed phase separation* – SDPS) da solução polimérica (BALL; ESSERY, 1990; JONES et al., 1991; PURI; BINDER, 1992). Pode ser observada a propagação da interface na parte superior dos filmes, que é característica do mecanismo SDPS (ver setas vermelhas na Figura 4.27). A influência desse mecanismo é de uma distância finita próxima ao banho de não-solvente, na região abaixo da interface é observada a decomposição espinodal em massa ligeiramente atrasada em relação à SDPS. No estágio inicial do processo de decomposição em massa, observa-se que as fases do polímero se separam em uma morfologia co-contínua (ver setas azuis na Figura 4.27).

Nos primeiros instantes, as estruturas são visivelmente não uniformes devido ao processo de separação de fases direcionado à superfície. Mas no decorrer do processo de separação de fases, as morfologias tendem a se tornar uniformes. As camadas superiores formadas pela SDPS vão se separando em regiões menores (ver setas verdes na Figura 4.27). Os modelos mDO e TW apresentam uma maior velocidade nesse processo. Algumas camadas superiores geradas pelo modelo CH não se separam em regiões menores (ver setas amarelas na Figura 4.27). Possivelmente, como argumentado por Tree et al. (2017), a origem da estrutura assimétrica na membrana polimérica pode ser causada pela interrupção do processo de separação da fase difusiva pela viscoelasticidade. Isso não pode ser captado nessas simulações, pois os efeitos viscoelásticos não foram considerados. No entanto, deve-se enfatizar que as escalas de comprimento de simulação e experimental são muito diferentes, o que pode causar uma distorção nas comparações. Na verdade, essas simulações foram realizadas em um domínio pequeno (curto alcance), considerando a escala das membranas poliméricas produzidas.

Os sistemas ternários poliméricos submetidos à decomposição espinodal apresentam duas morfologias: dispersa e co-contínua. A morfologia dispersa geralmente consiste em esferas ou aproximações razoáveis de esferas; às vezes pode ser orientada (domínios elipsoidais). Em algumas simulações, pode-se observar nos estágios finais da decomposição volumétrica espinodal uma morfologia particulada. Isto está relacionado com a concentração inicial de polímero: um aumento da fração volumétrica do polímero no filme resulta em mudança na morfologia de gotículas isoladas (partículas) para o padrão co-contínuo (com as gotículas isoladas sendo formadas pela fase pobre em polímero). Em contraste, como observado por Zhou e Powell (2006), o aumento da fração volumétrica do solvente não causa diferença na estrutura morfológica, mas causa incremento no tamanho dos microdomínios ricos em polímeros. Em todos os testes, nos

estágios finais da decomposição espinodal, os domínios crescem em tamanho, mas mantêm as formas, sendo aproximadamente semelhantes.

Como esperado, os distintos sistemas analisados apresentaram diferentes velocidades de separação de fases e morfologias. A separação de fase do sistema CA é muito mais lenta que nos sistemas PVDF e PES, esse fato pode ser entendido, principalmente, em termos de seu menor valor de χ_{np} . O tamanho da região de imiscibilidade do sistema ternário é diretamente proporcional ao valor de χ_{np} e χ_{sp} ; um aumento de χ_{np} e χ_{sp} possibilita que a separação de fases ocorra mais rapidamente, necessitando uma quantidade menor de não-solvente para que as frações volumétricas dos três constituintes da solução polimérica estejam na região metaestável ou instável do diagrama de fases ternário. Em contrapartida, um aumento de χ_{ns} diminui a região de imiscibilidade; ou seja, quanto maior a afinidade entre o não-solvente e o solvente (menor χ_{ns}) mais rápido ocorre a separação de fases. Dessa forma, é preciso um fluxo maior de não-solvente entrando na solução polimérica para que a separação de fases inicie (ALTENA; SMOLDERS, 1982; MULDER, 1996). Como o sistema água/DMF/PVDF possui χ_{np} mais alto em relação aos demais sistemas testados, o processo de separação de fases acontece mais ligeiramente, corroborando qualitativamente com as observações experimentais (YOUNG et al., 1999). Os parâmetros de interação de Flory-Huggins também influenciam a morfologia da separação de fases. Como pode ser verificado na Figura 4.14 (a) e (c), as regiões de imiscibilidade dos sistemas água/DMF/PVDF e água/DMSO/PES possuem tamanhos e formas semelhantes, o que justifica que as morfologias desses sistemas sejam parecidas. A morfologia obtida no teste A2 (Figura 4.20), que possui a concentração inicial intermediária em relação aos testes C2 (Figura 4.26) e C3 (Figura 4.27), é semelhante a estes: microestruturas da fase rica em polímero isoladas. Em compensação, as regiões de imiscibilidade dos sistemas água/DMF/PVDF (Figura 4.14 (a)) e água/acetona/CA (Figura 4.14 (b)) não têm tamanhos e formas parecidas. Dessa maneira, apesar dos testes A3 e B2 terem as mesmas concentrações iniciais, eles apresentaram morfologias distintas: padrão co-contínuo e microestruturas isoladas, respectivamente.

4.1.4.2 Análise da Fração Volumétrica Média de Polímero nas Fases Ricas

Uma maneira de corroborar com a análise da evolução morfológica de ϕ_p , representada nas Figuras 4.19 a 4.27, é através da plotagem da fração volumétrica média de polímero nas fases ricas $\langle \phi_p^{frp} \rangle$ em função do tempo. Essas plotagens são apresentadas nas Figuras 4.28 a 4.30. Pela análise dessas figuras, constata-se que o processo de separação de fases pode ser dividido em três estágios: inicial, intermediário e final. Durante o estágio inicial, a fração volumétrica $\langle \phi_p^{frp} \rangle$ permanece aproximadamente constante, *i.e.*, não há separação de fases. Nessa etapa ocorre

praticamente apenas a transferência de massa entre o solvente e o não-solvente, como pode ser verificado na Figura 4.31. No estágio seguinte, intermediário, a fração volumétrica média das fases ricas em polímero muda rapidamente. Na etapa final, $\langle \phi_p^{frp} \rangle$ aumenta mais lentamente, tendendo assintoticamente à concentração de equilíbrio (as concentrações das fases ficam próximas aos valores binodais). Como a separação de fases do modelo CH ocorre muito mais rápida do que a dos modelos mDO e TW, os tempos das simulações plotados nas Figuras 4.28 a 4.30 foram ajustados para que os três estágios do processo de separação de fases dos modelos avaliados estivessem nas mesmas regiões nos gráficos. As curvas de todos os modelos estudados apresentaram as mesmas inclinações nos estágios inicial e intermediário. Apenas no estágio final as inclinações das curvas são distintas. O modelo CH exibiu uma inclinação maior nas suas curvas, proporcionando uma fração volumétrica média de polímero maior. Em relação aos outros dois modelos, o modelo TW apresentou uma separação de fases maior que do modelo mDO.

Para elucidar a transferência de massa que ocorre entre o solvente e o não-solvente, as frações volumétricas médias desses componentes na região do filme polimérico foram plotadas como uma função do tempo juntamente com a fração volumétrica média de polímero nas fases ricas em polímero (Figura 4.31). No estágio inicial acontece um grande fluxo de solvente para o banho de coagulação e de não-solvente para o filme polimérico. Essa transferência de massa entre esses dois componentes segue na etapa intermediária, mas com uma menor velocidade. No estágio final do processo de separação de fases, $\langle \phi_s \rangle$ e $\langle \phi_n \rangle$ permanecem praticamente constantes, enquanto sucede o crescimento dos microdomínios ricos em polímeros.

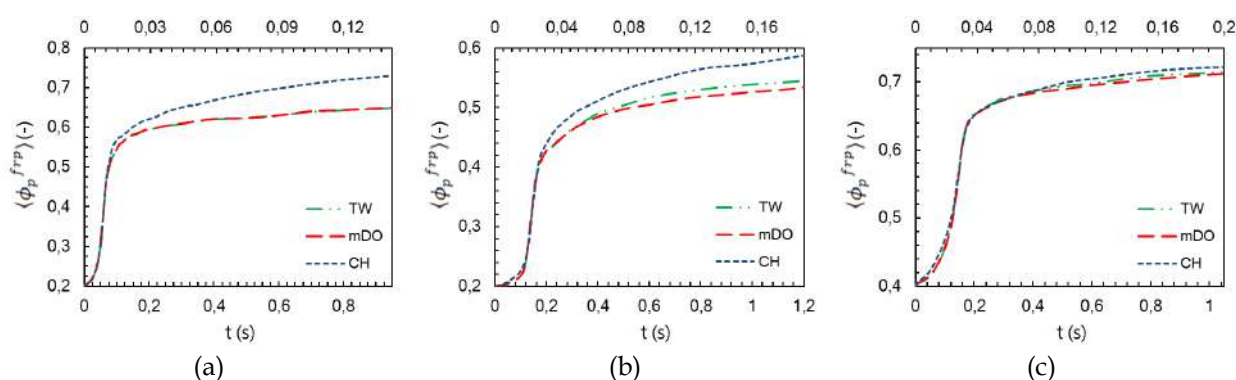


Figura 4.28. Fração volumétrica média de polímero na fase rica ($\langle \phi_p^{frp} \rangle$) em função do tempo (t) predita pelos modelos CH, mDO e TW: (a) Teste A1; (b) Teste A2; (c) Teste A3. Sistema analisado: água/DMF/PVDF. A concentração do banho de coagulação é essencialmente não-solvente: $\{\phi_s; \phi_p\} = \{0,01; 0,01\}$. As concentrações da solução polimérica são: (a) $\{\phi_s; \phi_p\} = \{0,2; 0,2\}$; (b) $\{\phi_s; \phi_p\} = \{0,75; 0,2\}$; (c) $\{\phi_s; \phi_p\} = \{0,55; 0,4\}$. A escala superior indica o tempo de separação de fases pelo modelo CH.

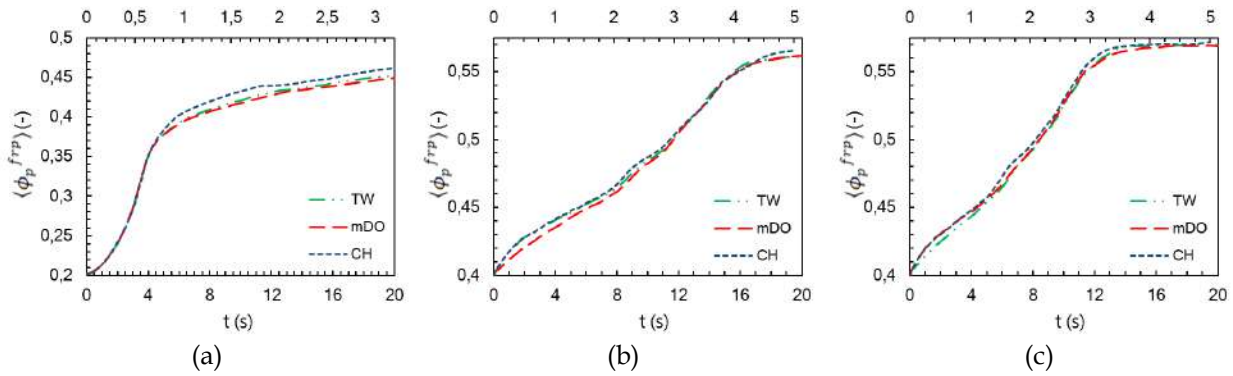


Figura 4.29. Fração volumétrica média de polímero na fase rica ($\langle \phi_p^{frp} \rangle$) em função do tempo (t) predita pelos modelos CH, mDO e TW: (a) Teste B1; (b) Teste B2; (c) Teste B3. Sistema analisado: água/acetona/CA. A concentração do banho de coagulação é essencialmente não-solvente: $\{\phi_s; \phi_p\} = \{0,01; 0,01\}$. As concentrações da solução polimérica são: (a) $\{\phi_s; \phi_p\} = \{0,7; 0,2\}$; (b) $\{\phi_s; \phi_p\} = \{0,55; 0,4\}$; (c) $\{\phi_s; \phi_p\} = \{0,4; 0,4\}$. A escala superior indica o tempo de separação de fases pelo modelo CH.

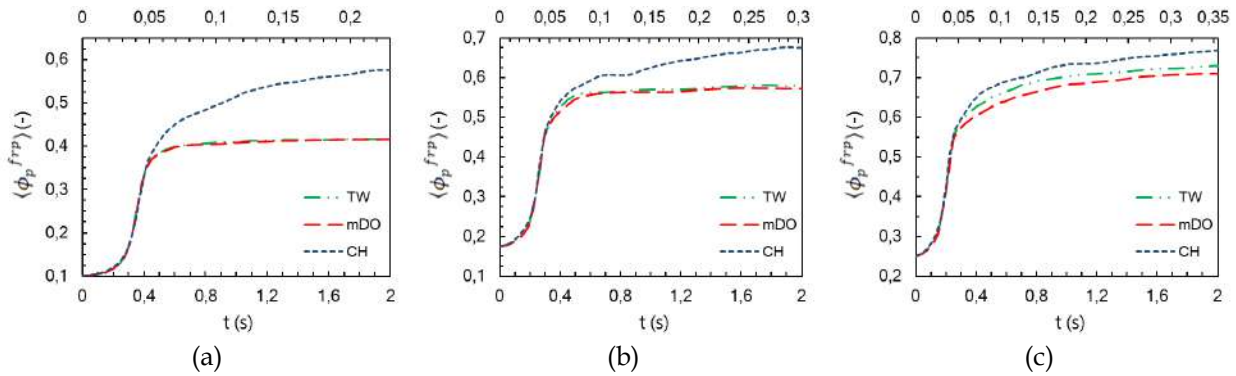


Figura 4.30. Fração volumétrica média de polímero na fase rica ($\langle \phi_p^{frp} \rangle$) em função do tempo (t) predita pelos modelos CH, mDO e TW: (a) Teste C1; (b) Teste C2; (c) Teste C3. Sistema analisado: água/DMSO/PES. A concentração do banho de coagulação é essencialmente não-solvente: $\{\phi_s; \phi_p\} = \{0,01; 0,01\}$. As concentrações da solução polimérica são: (a) $\{\phi_s; \phi_p\} = \{0,85; 0,1\}$; (b) $\{\phi_s; \phi_p\} = \{0,775; 0,175\}$; (c) $\{\phi_s; \phi_p\} = \{0,7; 0,25\}$. A escala superior indica o tempo de separação de fases pelo modelo CH.

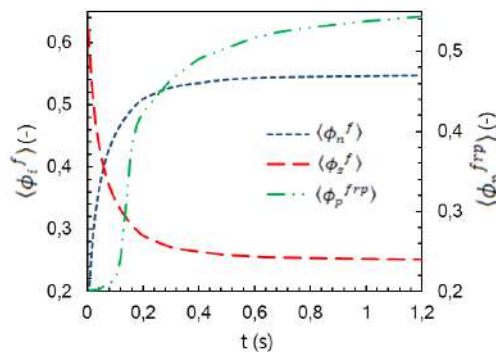


Figura 4.31. Frações volumétricas médias de solvente ($\langle \phi_s^f \rangle$) e não-solvente ($\langle \phi_n^f \rangle$) na região do filme ($\langle \phi_i^f \rangle$) e fração volumétrica média de polímero na fase rica ($\langle \phi_p^{frp} \rangle$) em função do tempo (t) preditas pelo modelo TW para o teste A2. Sistema analisado: água/DMF/PVDF. A concentração do banho de coagulação é essencialmente não-solvente: $\{\phi_s; \phi_p\} = \{0,01; 0,01\}$. A concentração da solução polimérica é: $\{\phi_s; \phi_p\} = \{0,75; 0,2\}$.

4.1.4.3 Análise do Aspecto Morfológico

Ao analisar os resultados proporcionados pela evolução morfológica de ϕ_p (Figuras 4.19 a 4.27) e pela fração volumétrica média de polímero na fase rica polimérica na região do filme (Figuras 4.28 a 4.30), nota-se que, no estágio final, os microdomínios gerados pelos modelos apresentam diferenças quanto ao tamanho e ao aspecto morfológico. Dessa forma, uma maneira de quantificar essas diferenças é calcular as espessuras características das microestruturas no estágio final previstas pelos modelos. A obtenção dessas espessuras foi realizada em um estado quase-estacionário, quando a alteração da fração volumétrica média de polímero nas fases ricas não ultrapassa o valor de $0,025 \text{ s}^{-1}$. Os resultados obtidos são mostrados na Tabela 4.4, estes foram confirmados pelo teste t . No caso dos testes A3, B2 e B3, as espessuras características mensuradas foram da fase pobre em polímero, pois representam os microdomínios isolados; enquanto nos outros testes foi utilizada a fase rica em polímero. Embora as escalas de tempo de simulação sejam diferentes, as espessuras características dos microdomínios geradas pelo modelo CH foram maiores que dos modelos mDO e TW, com exceção dos testes B1, B2 e B3 (sem diferenças significativas entre os valores encontrados). Os modelos mDO e TW apresentaram resultados similares. Além disso, diferenças nas espessuras das microestruturas devido aos diferentes valores de composição inicial são percebidas. A elevação da fração volumétrica inicial do polímero, mantendo a fase rica em polímero como estrutura isolada, produziu um aumento nas espessuras características (teste C1, C2 e C3).

Tabela 4.4. Espessuras características médias ($\langle l_m \rangle$) das microestruturas no estágio final (em um estado quase-estacionário) previstas pelos modelos CH, mDO e TW.

		A1	A2	A3	B1	B2	B3	C1	C2	C3
TW	t (s)	1	1,2	1,05	20	20	20	2	2	2
	$\langle l \rangle$ (μm)	0,114	0,143	0,162	0,253	0,267	0,253	0,089	0,119	0,166
mDO	t (s)	1	1,2	1,05	20	20	20	2	2	2
	$\langle l \rangle$ (μm)	0,110	0,136	0,158	0,255	0,268	0,255	0,089	0,118	0,160
	dp (%)	-3,51	-4,90	-2,47	0,79	0,37	0,79	0	-0,84	-3,61
	p -valor ^a	0,0627*	0,0700*	0,7521*	0,8972*	0,9367*	0,8972*	0,9999*	0,6175*	0,2868*
CH	t (s)	0,143	0,185	0,2	3,25	5,15	5	0,23	0,303	0,35
	$\langle l \rangle$ (μm)	0,149	0,171	0,224	0,260	0,277	0,269	0,138	0,147	0,191
	dp (%)	30,7	19,6	38,3	2,77	3,75	6,32	55,1	23,5	11,4
	p -valor ^a	0,0002	0,0004	0,0011	0,5596*	0,4583*	0,2412*	0,0001	0,0005	0,0798

^a Calculado pelo teste t . O asterisco (*) indica que não há diferenças significativas entre as médias pelo teste t bilateral ($p > 0,05$).

4.1.4.4 Desenvolvimento das Fases

As taxas de crescimento das espessuras características dos microdomínios na fase final foram relacionadas à Equação 3.19. Os valores dos parâmetros estimados e seus respectivos desvios padrão percentuais (d) são apresentados na Tabela 4.5. Nessa tabela também está apresentada uma análise da qualidade do ajuste dos parâmetros ($DRM\%$ e \bar{R}^2). Da mesma forma que na análise do aspecto morfológico, as espessuras características mensuradas nos testes A3, B2 e B3 foram da fase pobre em polímero, e nos demais testes foi empregada a fase rica.

Tabela 4.5. Constantes (δ) e expoentes (κ) da lei de potência ($\langle l \rangle = \delta t^\kappa$) relacionada ao crescimento das espessuras características dos microdomínios geradas pelos modelos CH, mDO e TW para o estágio final.

		A1	A2	A3	B1	B2	B3	C1	C2	C3
CH	δ	0,232	0,256	0,400	0,201	0,205	0,208	0,207	0,179	0,235
	d (%)	2,309	1,444	2,746	0,806	1,079	0,956	0,841	0,980	1,549
	κ	0,225	0,247	0,348	0,311	0,177	0,168	0,273	0,166	0,219
	d (%)	4,455	2,484	3,406	3,264	3,776	4,360	2,075	3,018	4,418
	$DRM\%$ (%)	0,722	0,673	1,575	0,849	0,183	0,407	1,104	0,712	1,073
	\bar{R}^2	0,989	0,989	0,977	0,984	0,982	0,979	0,993	0,987	0,965
mDO	δ	0,110	0,133	0,161	0,128	0,172	0,170	0,088	0,113	0,146
	d (%)	0,214	0,180	0,611	1,879	1,739	1,242	0,051	0,145	0,613
	κ	0,075	0,112	0,227	0,233	0,147	0,153	0,021	0,054	0,117
	d (%)	3,753	2,633	4,420	3,083	4,128	3,000	3,004	4,266	8,121
	$DRM\%$ (%)	0,366	0,557	2,100	0,602	0,173	0,222	0,128	0,381	0,443
	\bar{R}^2	0,977	0,985	0,952	0,987	0,977	0,990	0,985	0,966	0,986
TW	δ	0,115	0,139	0,169	0,132	0,169	0,172	0,088	0,115	0,151
	d (%)	0,157	0,220	0,574	2,605	1,886	1,130	0,067	0,133	0,790
	κ	0,094	0,142	0,217	0,228	0,152	0,150	0,021	0,057	0,137
	d (%)	2,208	2,657	4,034	4,354	4,332	2,784	3,994	3,536	8,942
	$DRM\%$ (%)	0,300	0,579	1,520	1,050	0,204	0,228	0,158	0,375	0,811
	\bar{R}^2	0,992	0,987	0,974	0,971	0,975	0,991	0,974	0,979	0,981

Os baixos valores dos desvios padrão percentuais da estimação dos parâmetros δ e κ da lei de potência (Equação 3.19) expostos na Tabela 4.5 indicam que a estimação foi adequada, e os valores de $DRM\%$ e \bar{R}^2 mostram que os ajustes foram aceitáveis. Portanto, os valores dos parâmetros podem ser comparados. Os expoentes da Equação 3.19 ficaram entre 0,021 e 0,348. Em geral, os expoentes são evidentemente diferentes do que o previsto pela teoria LSW. Essas discrepâncias com a teoria LSW não são inesperadas; esta teoria é rigorosamente válida somente em longos períodos e no limite de uma espécie minoritária diluída que gera gotículas esféricas (MANZANAREZ

et al., 2017; TREE et al., 2017). Os crescimentos de microdomínios dos sistemas estudados não satisfazem essas condições, pois são originários de um sistema assimétrico. As taxas de crescimento das espessuras características dos microdomínios obtidas pelo modelo CH foram superiores às dos modelos mDO e TW. Consequentemente, embora as escalas de tempo de simulação sejam diferentes, o modelo CH causa maiores espessuras características, corroborando com o resultado da análise do aspecto morfológico. Os modelos mDO e TW apresentaram valores de parâmetros semelhantes, com exceção dos testes A1 e A2. Nestes testes, o modelo TW exibiu um valor de expoente maior. Além disso, as diferenças nas taxas de crescimento devido a diferentes valores iniciais de composição são percebidas. O aumento da fração volumétrica inicial de polímero, mantendo a fase rica em polímero como estrutura isolada, produz uma elevação nas taxas de crescimento das espessuras características dos microdomínios. A única exceção foi nos expoentes dos testes C1, C2 e C3 gerados pelo modelo CH, onde uma maior composição inicial de polímero causou a redução desse expoente. Em relação à variação da fração volumétrica inicial de solvente, não foi observado um padrão nas taxas de crescimento das espessuras características.

4.1.4.5 Considerações Finais da Análise Comparativa entre os Modelos

As análises realizadas mostram que o modelo proposto gerou resultados diferentes dos modelos presentes na literatura. O modelo CH (BARTON; MCHUGH, 1999; SAXENA; CANEBA, 2002; ZHOU; POWELL, 2006; HOPP-HIRSCHLER; NIEKEN, 2018; CERVELLERE et al., 2021; FANG et al. 2021), além de apresentar inconsistências termodinâmicas em sua formulação como explicado anteriormente, prediz separação de fases mais rápida e maiores espessuras características de microdomínios do que os demais modelos. Com base nessas considerações, o uso desse modelo deve ser realizado com cautela. O modelo proposto por Tree e co-autores (TREE et al., 2017) fornece resultados adequados de separação de fases apenas quando as concentrações iniciais do polímero estão dentro da região espinodal. Se as frações volumétricas iniciais estiverem na região estável, este modelo pode prever a formação de uma estrutura em camadas, fato que não é verificado nas membranas poliméricas. O modelo DO deve ser modificado para apresentar resultados coerentes, utilizando diferentes mobilidades nas equações de difusão dos componentes. Com essa modificação, esse modelo apresentou resultados praticamente iguais ao modelo proposto neste trabalho: evolução morfológica de ϕ_p e seu aspecto basicamente idêntico; apenas, em alguns casos, uma fração volumétrica média menor de polímero na fase rica.

Capítulo 5

Conclusões e Sugestões

5.1 Conclusões

Uma nova abordagem das equações de difusão dos componentes do modelo de campo de fases para a formação de membranas poliméricas foi apresentada, com o objetivo de simular o desenvolvimento da morfologia de membranas. A consistência do modelo proposto foi verificada em termos da termodinâmica do equilíbrio de fases e pela lei de conservação de massa: as frações volumétricas dos componentes foram conservadas durante as simulações e as concentrações de equilíbrio forneceram excelente concordância com o diagrama de fases ternário associado, respectivamente. Essa nova abordagem das equações de difusão dos componentes foi comparada ao modelo de Doi-Onuki (DO) e ao modelo clássico de Cahn-Hilliard (CH). A abordagem proposta ofereceu resultados significativamente diferentes em relação a esses modelos. Diferentemente do modelo DO, a aplicação do modelo proposto não se restringiu aos valores da concentração inicial de polímero na região espinodal, pois as diferentes mobilidades dos componentes foram respeitadas nas equações de difusão. Por considerar essa particularidade, o modelo proposto não gerou a formação de estruturas em camadas (*i.e.*, de origem não-física) ao utilizar concentrações iniciais da solução polimérica na região estável no diagrama de fases ternário, como ocorre no caso do modelo DO. Em comparação ao modelo CH, as principais diferenças observadas foram a predição da separação de fases mais lenta e menores espessuras características dos microdomínios, pois foram consideradas a relação de Gibbs-Duhem e a restrição de fração volumétrica no cálculo da força motriz de difusão, e a influência da fração volumétrica no fluxo difusivo dos componentes. Além disso, o modelo proposto não possibilitou o fluxo de um componente sem que este esteja presente, como no caso do modelo CH.

Através da análise de sensibilidade paramétrica e de testes adicionais foi possível verificar a possibilidade de simplificação das equações difusivas do modelo de campo de fases. Essas análises demonstraram que os parâmetros κ_{SS} , M_{ps} e M_{sp} podem ser desconsiderados do modelo de campo de fase proposto, pois não foram encontradas

diferenças significativas em termos de qualidade na modelagem da formação de membranas poliméricas por NIPS. Essa simplificação do modelo reduz o tempo de execução das simulações e mantém as suas principais características: (i) a força motriz da difusão satisfaz a relação Gibbs-Duhem e a restrição da fração volumétrica; (ii) não há fluxo de um componente sem que esse esteja presente; (iii) as diferentes mobilidades dos componentes são respeitadas nas equações de difusão. Além disso, os parâmetros que apresentaram as maiores influências pela análise de sensibilidade do modelo completo foram M_{pp} , κ_{pp} , χ_{np} , χ_{ns} e χ_{sp} , causando grande impacto na capacidade do modelo em calcular a separação de fases que ocorrem durante a formação de membranas poliméricas pelo processo de precipitação por imersão. Esse resultado foi corroborado pela análise de sensibilidade do modelo simplificado, na qual os parâmetros físicos (χ_{ij} e D_i) foram examinados.

As diferentes abordagens de mobilidade mútua foram testadas, essas geraram influência na capacidade preditiva do modelo proposto. O modelo de mobilidade mútua rápido causou uma diferença significativa nas morfologias: uma dinâmica de separação de fases mais rápida. Em alguns casos, esse modelo formou estruturas em camadas, que não são verificadas em membranas poliméricas experimentais.

Os tamanhos das células do domínio computacional e ordem de grandeza do coeficiente de energia de gradiente do polímero causaram interferências nos resultados. A determinação de uma relação entre esses dois parâmetros possibilitou simular estruturas com dimensões compatíveis a membranas experimentais com menor esforço computacional. Os tamanhos dos domínios ocasionaram impacto nas morfologias ao longo da direção longitudinal. Além disso, a principal diferença entre as simulações bidimensional e tridimensional foi a morfologia predita; as simulações bidimensionais, em alguns casos, não conseguiram prever a conectividade entre os poros.

Uma equação para descrever a gelificação e a vitrificação do polímero, relacionada à mobilidade do polímero, foi proposta. As estimações dos parâmetros dessa equação foram realizadas a partir de dados experimentais de viscosidade de soluções poliméricas. Uma análise de sensibilidade paramétrica foi executada, possibilitando verificar a influência de cada parâmetro nas diferentes condições que as membranas poliméricas são formadas. Através da aplicação dessa equação na simulação de membranas poliméricas, foi possível constatar a importância em considerar a gelificação e a vitrificação do polímero, indicando que esses fenômenos de solidificação não podem ser desprezados na modelagem.

As implementações do modelo de campo de fases para simular o crescimento de cristais em polímeros puros e em solução (acoplado as equações de difusão dos componentes) foram realizadas. Um aperfeiçoamento da expressão para a barreira de

energia instável foi sugerido. A expressão proposta não causou as incongruências que outras equações indicadas na literatura geram. A análise de sensibilidade do modelo de campo de fases para cristalização de polímeros puros classificou os parâmetros conforme as suas influências. Os parâmetros que apresentaram os maiores impactos na capacidade do modelo em simular cristais poliméricos foram: Λ , W , ϵ , K e σ_k . O modelo possibilitou a simulação de diferentes morfologias cristalinas de polímeros puros. O acoplamento das equações de difusão dos componentes e a de cristalização do polímero ocorreu adequadamente. Uma análise da influência de alguns parâmetros na dinâmica desse acoplamento foi realizada, demonstrando que o parâmetro χ_{np} possui elevado impacto nos resultados.

A implementação das equações de Navier-Stokes no modelo proposto possibilitou avaliar a influência dos fluxos convectivos dos componentes na separação de fases. Apesar da dificuldade em convergir algumas simulações e a necessidade de adicionar um parâmetro artificial para diminuir essa instabilidade computacional, foi possível verificar a interferência da tensão interfacial e da viscosidade na dinâmica da separação de fases.

O modelo de campo de fases proposto possibilitou resultados numéricos qualitativamente satisfatórios ao comparar a estruturas de membranas poliméricas experimentais. As simulações comparativas evidenciaram a capacidade do modelo de campo de fases proposto em prever diferentes estruturas de membranas de polímeros amorfos em diversas condições (sistemas químicos, concentrações iniciais no banho de coagulação e na solução polimérica). Além disso, o modelo tem potencial para prever suficientemente as morfologias das membranas de polímeros semicristalinos. As simulações também demonstraram a competência do modelo de campo de fases proposto em diferenciar as estruturas geradas pelos fenômenos de gelificação/vitrificação e de cristalização.

5.2 Sugestões para Trabalhos Futuros

Para a continuidade do trabalho desenvolvido até o momento, algumas sugestões estão listadas a seguir.

- (i) Implementar e testar a viscoelasticidade do polímero.

Em um sistema dinâmico com a presença de polímero, o comportamento viscoelástico desse material pode influenciar a morfologia da membrana. Como algumas características das membranas poliméricas permanecem inexplicadas, a consideração de efeitos elásticos pode explicar algumas das características das membranas (como a formação de macrovazios). Para

capturar os efeitos viscoelásticos do polímero, equações constitutivas viscoelásticas podem ser incorporadas nas equações de Navier-Stokes.

- (ii) Incorporar nas equações de difusão e de cristalização acopladas do modelo de campo de fases uma expressão/parâmetro que impeça o desenvolvimento dos cristais poliméricos quando a separação de fases líquido-líquido for preponderante.

Como verificado em algumas simulações realizadas, mesmo a separação de fases líquido-líquido sendo predominante, o modelo não impediu que os cristais fossem desenvolvidos pela equação de cristalização.

- (iii) Determinar e estimar os parâmetros do modelo proposto e preparar membranas poliméricas de sistemas ternários específicos.

Através da preparação de membranas poliméricas de sistemas ternários específicos em diferentes condições e da determinação experimental ou estimação dos parâmetros necessários para aplicar o modelo proposto, pretende-se comparar quantitativamente os resultados experimentais e numéricos. A partir desses resultados, almeja-se o melhoramento do modelo.

Referências Bibliográficas

- ABOLHASANI, M. M.; NAEBE, M.; JALALI-ARANI, A.; GUO, Q. Influence of miscibility phenomenon on crystalline polymorph transition in poly(vinylidene fluoride)/Acrylic Rubber/Clay Nanocomposite Hybrid. *PLoS One*, v.9, p.e88715, 2014. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0088715>.
- AHMAD, A. L.; SALAUDEEN, Y. O.; JAWAD, Z.A. Synthesis of asymmetric polyetherimide membrane for CO₂/N₂ separation. *Conference Series: Materials Science and Engineering*, v.206, p.012068, 2017. <https://doi.org/10.1088/1757-899x/206/1/012068>.
- AHMAD, T; GURIA, C.; MANDAL, A. Kinetic modeling and simulation of non-solvent induced phase separation: Immersion precipitation of PVC-based casting solution in a finite salt coagulation bath. *Polymer*, v.199, p.122527, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2020.122527>.
- AKCASU, A. Z.; NAEGELE, G.; KLEIN, R. Remarks on the “fast” and “slow” mode theories of interdiffusion. *Macromolecules*, v.28, p.6680-6683, 1995. <https://doi.org/10.1021/ma00123a040>.
- AKTHAKUL, A.; SCOTT, C. E.; MAYES, A. M.; WAGNER, A. J. Lattice Boltzmann simulation of asymmetric membrane formation by immersion precipitation. *Journal of Membrane Science*, v.249, p.213-226, 2005. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2004.09.045>.
- ALIBAKHSHI, S.; YOUSSEFI, M.; HOSSEINI, S. S.; ZADHOUSH, A. Significance of thermodynamics and rheological characteristics of dope solutions on the morphological evolution of polyethersulfone ultrafiltration membranes. *Polymer Engineering & Science*, v.61, p.742-753. <https://doi.org/10.1002/pen.25613>.
- ALLEN, S. M.; CAHN, J. W. A microscopic theory for antiphase boundary motion and its application to antiphase domain coarsening. *Acta Metallurgica*, v.27, p.1085-1095, 1979. [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(79\)90196-2](https://doi.org/10.1016/0001-6160(79)90196-2).
- ALSOY, S.; DUDA, J. L. Modeling of multicomponent drying of polymer films. *AIChE Journal*, v.45, p.896-905, 1993. <https://doi.org/10.1002/aic.690450420>.
- ALTENA, F. W.; SMOLDERS, C. A. Calculation of liquid-liquid phase separation in a ternary system of a polymer in a mixture of a solvent and a nonsolvent. *Macromolecules*, v.15, p.1491-1497, 1982. <https://doi.org/10.1021/ma00234a008>.
- AMBROSI, A. *Síntese e caracterização de membranas de poli(dimetilsiloxano) e de triacetato de celulose para a separação de gases*. Dissertação de Mestrado, UFRGS, Brasil, 2012.

ANDERSON, J. E.; ULLMAN, R. Mathematical analysis of factors influencing the skin thickness of asymmetric reverse osmosis membranes. *Journal of Applied Physics*, v.44, p.4303-4411, 1973. <https://doi.org/10.1063/1.1661955>.

ARYA, R. K.; BHARGAVA, C. K. Simulation analysis of drying of ternary polymeric solution coatings. *Progress in Organic Coatings*, v.78, p.155-167, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2014.09.011>.

ARIYAPADI, M. V., NAUMAN, E. B. Gradient energy parameters for polymer-polymer-solvent systems and their application to spinodal decomposition in true ternary systems. *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, v.30, p.535-538, 1990. <https://doi.org/10.1002/polb.1990.090281216>.

ATAKA, M.; SASAKI, K. Gravimetric analysis of membrane casting solutions: I. Cellulose acetate - acetone binary casting solutions. *Journal of Membrane Science*, v.11, p.11-25, 1982. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(00\)81239-9](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(00)81239-9).

AZARI, S.; KARIMI, M.; KISH, M. H. Structural properties of the poly(acrylonitrile) membrane prepared with different cast thicknesses. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v.49, p.2442-2448, 2010. <https://doi.org/10.1021/ie900952v>.

BAHLOUL, A.; DOGHRI, I.; ADAM, L. An enhanced phase field model for the numerical simulation of polymer crystallization. *Polymer Crystallization*, v.3, p.e10144, 2020. <https://doi.org/10.1002/pcr2.10144>.

BAI, H.; ZHOU, Y.; ZHANG, L. Morphology and mechanical properties of a new nanocrystalline cellulose/polysulfone composite membrane. *Advances in Polymer Technology*, v.34, p.21471, 2015. <https://doi.org/10.1002/adv.21471>.

BALL, R. C.; ESSERY, R. L. H. Spinodal decomposition and pattern formation near surfaces. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v.2, p.10303-10320, 1990. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/2/51/006>.

BALLUFFI, R. W.; ALLEN, S. M.; CARTER, W. C. *Kinetics of Materials*, John Wiley and Sons, Estados Unidos da América, 2005.

BARTH, C.; WOLF, B. A. Quick and reliable routes to phase diagrams for polyethersulfone and polysulfone membrane formation. *Macromolecular Chemistry and Physics*, v.201, p.365-374, 2000. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-3935\(20000201\)201:3<365::AID-MACP365>3.0.CO;2-5](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3935(20000201)201:3<365::AID-MACP365>3.0.CO;2-5).

BARTON, B. F.; GRAHAM, P. D.; MCHUGH, A. J. Dynamics of spinodal decomposition in polymer solutions near a glass transition. *Macromolecules*, v.31, p.1672-1679, 1998. <https://doi.org/10.1021/ma970964j>.

BARTON, B. F.; MCHUGH, A. J. Kinetics of thermally induced phase separation in ternary polymer solutions. Part I. Modeling of phase separation dynamics. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, v.37, p.1449-1460, 1999. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-0488\(19990701\)37:13<1449::AID-POLB11>3.0.CO;2-T](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-0488(19990701)37:13<1449::AID-POLB11>3.0.CO;2-T).

BARTON, B. F.; MCHUGH, A. J. Modeling the dynamics of membrane structure formation in quenched polymer solutions. *Journal of Membrane Science*, v.166, p.119-125,

2000. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(99\)00257-4](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(99)00257-4).
- BARZIN, J.; SADATNIA, B. Theoretical phase diagram calculation and membrane morphology evaluation for water/solvent/polyethersulfone systems, *Polymer*, v.48, 1620-1631, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2007.01.049>.
- BEERS, K. L.; DOUGLAS, J. F.; AMIS, E. J.; KARIM, A. Combinatorial measurements of crystallization growth rate and morphology in thin films of isotactic polystyrene. *Langmuir*, v.19, p.3935-3940, 2003. <https://doi.org/10.1021/la026751r>.
- BINDER, K. Collective diffusion, nucleation, and spinodal decomposition in polymer mixtures. *The Journal of Chemical Physics*, v.79, p.6387-6409, 1983. <https://doi.org/10.1063/1.445747>.
- BINDER, K.; DEUTSCH, H.-P.; SARIBAN, A. Monte Carlo studies of polymer interdiffusion and spinodal decomposition: a review. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v.131-133, p.635-642, 1991. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(91\)90661-O](https://doi.org/10.1016/0022-3093(91)90661-O).
- BOOM, R. M.; REINDERS, H. W.; ROLEVINK, H. H. W.; VAN DEN BOOMGAARD, TH.; SMOLDERS, C. A. Equilibrium thermodynamics of a quaternary membrane-forming system with two polymers. 2. Experiments. *Macromolecules*, v.27, p.2041-2044, 1994. <https://doi.org/10.1021/ma00086a010>.
- BROCHARD, F.; JOUFFROY, J.; LEVINSON, P. Polymer-polymer diffusion in melts. *Macromolecules*, v.16, p.1638-1641, 1983. <http://dx.doi.org/10.1021/ma00244a016>.
- BROENS, L.; ALTENA, F. W.; SMOLDERS, C. A.; KOENHEN, D. M. Asymmetric membrane structures as a result of phase separation phenomena. *Desalination*, v.32, p.33-45, 1980. [https://doi.org/10.1016/S0011-9164\(00\)86004-X](https://doi.org/10.1016/S0011-9164(00)86004-X).
- BURGHARDT, W. R.; YILMAZ, L.; MCHUGH, A. J. Glass transition, crystallization and thermoreversible gelation in ternary PPO solutions; relationship to asymmetric membrane formation. *Polymer*, v.28, p.2085-2092, 1987. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(87\)90046-2](https://doi.org/10.1016/0032-3861(87)90046-2).
- CADORE, I. R. *Preparação de membranas de poli(tereftalato de etileno) (PET) pela técnica de inversão de fases*. Tese de Doutorado, Universidade do Rio Grande do Sul, Brasil, 2019.
- CAHN, J. W. On spinodal decomposition. *Acta Metallurgica*, v.9, p.795-801, 1961. [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(61\)90182-1](https://doi.org/10.1016/0001-6160(61)90182-1).
- CAHN, J. W.; HILLIARD, J. E. Free energy of a nonuniform system. Part I. Interfacial free energy. *The Journal of Chemical Physics*, v.28, p.258-267, 1958. <https://doi.org/10.1063/1.1744102>.
- CAHN, J. W.; HILLIARD, J. E. Free energy of a nonuniform system. II: Thermodynamic basis, *The Journal of Chemical Physics*, v.30, p.1121-1135, 1959. <https://doi.org/10.1063/1.1730145>.
- CAI, L.; LU, J.; GAO, Z.; CAI, Z. Dynamic analysis model for the diffusion coefficient in high-viscosity polymer solution. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v.57, p.15924-15934, 2018. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.8b03966>.

CAMPOLONGO, F.; SALTELLI, A. Sensitivity analysis of an environmental model: an application of different analysis methods. *Reliability Engineering & System Safety*, v.57, p.49-69, 1997. [https://doi.org/10.1016/S0951-8320\(97\)00021-5](https://doi.org/10.1016/S0951-8320(97)00021-5).

CAMPOLONGO, F.; SALTELLI, A.; CARIBONI, J. From screening to quantitative sensitivity analysis. A unified approach. *Computer Physics Communications*, v.182, p.978-988, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.cpc.2010.12.039>.

CANEBA, G. T.; SOONG, D. Polymer membrane formation through the thermal-inversion process. 2. Mathematical modeling of membrane structure formation. *Macromolecules*, v.18, p.2545-2555, 1985. <https://doi.org/10.1021/ma00154a032>.

CANEVAROLO JR, S. V. *Ciência dos Polímeros*. Artliber Editora, Brasil, 2010.

CAROLAN, D.; CHONG, H. M.; IVANKOVI, A.; KINLOCH, A. J.; TAYLOR, A. C. Co-continuous polymer systems: A numerical investigation. *Computational Materials Science*, v.98, p.24-33, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2014.10.039>.

CARVALHO, R. B. de. *Fibras ocas compostas para nanofiltração e osmose inversa preparadas pela técnica de precipitação por imersão de duas soluções poliméricas extrusadas simultaneamente*. Tese de Doutorado, UFRJ, Brasil, 2005.

CASTELLARI, C.; OTTANI, S. Preparation of reverse osmosis membranes. A numerical analysis of asymmetric membrane formation by solvent evaporation from cellulose acetate casting solutions. *Journal of Membrane Science*, v.9, p.29-41, 1981. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(00\)85115-7](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(00)85115-7).

CERVELLERE, M. R.; QIAN, X.; FORD, D. M.; CARBRELLO C.; GIGLIA, S.; MILLETT P. C. Phase-field modeling of non-solvent induced phase separation (NIPS) for PES/NMP/water with comparison to experiments. *Journal of Membrane Science*, v.619, a.118779, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2020.118779>.

CHEN, Z. *The crystallization of poly(ethylene terephthalate) studied by thermal analysis and FTIR spectroscopy*. Tese de Doutorado, University of Birmingham, Inglaterra, 2012.

CHENG, L. P.; SOH, Y. S.; DWAN, A. H.; GRYTE, C. C. An improved model of mass transfer during the formation of polymeric membranes by the immersion precipitation process. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, v.32, p.1413-1425, 1994. <https://doi.org/10.1002/polb.1994.090320813>.

CHENG, L.P.; LIN, D.-J.; SHIN, C.-H.; DWAN, A.-H.; GRYTE, C.C. PVDF membrane formation by diffusion-induced phase separation-morphology prediction based on phase behavior and mass transfer modeling. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, v.37, p.2079-2092, 1999. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-0488\(19990815\)37:16<2079::AID-POLB11>3.0.CO;2-Q](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-0488(19990815)37:16<2079::AID-POLB11>3.0.CO;2-Q).

CHENG, M. H.; NAUMAN, E. B. Non-linear diffusion with concentration-driven flows in miscible systems. *Polymer*, v.44, p.6707-6712, 2003. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(03\)00687-6](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(03)00687-6).

CHENG, M. H.; NAUMAN, E. B. Phase ripening in particulate binary polymer blends. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, v.42, p.603-612, 2004. <https://doi.org/10.1002/polb.10714>.

CHIULLI, R. M. *Quantitative Analysis: An Introduction*. CRC Press, Estados Unidos da América, 1999.

COGSWELL, D. A.; CARTER, W. C. Thermodynamic phase-field model for microstructure with multiple components and phases: The possibility of metastable phases. *Physical Review E*, v.83, p.061602-1-13, 2011. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.83.061602>.

COHEN, C.; TANNY, G. B.; PRAGER, S. Diffusion controlled formation of porous structures in ternary polymer systems. *Journal of Polymer Science, Polymer Physics Edition*, v.17, p.477-489, 1979. <https://doi.org/10.1002/pol.1979.180170312>.

COMPOSTO, R.; KRAMER, E. J.; WHITE, D. Fast macromolecules control mutual diffusion in polymer blends. *Nature*, v.328, p.234-236, 1987. <https://doi.org/10.1038/328234a0>.

CRUZ, L. A. A.; CASTIER, M.; NOBREGA, R. Modelagem do equilíbrio de fases em sistemas poliméricos. *Polímeros*, v.4, p.35-42, 1994.

DABRAL, M.; FRANCIS, L. F.; SCRIVEN, L. E. Drying process paths of ternary polymer solution coating. *AIChE Journal*, v.48, p.25-37, 2002. <https://doi.org/10.1002/aic.690480105>.

DAYAL, P.; KYU, T. Morphology development in polymer fibers undergoing solvent/non-solvent exchange. *Macromolecular Symposia*, v.258, p.170-178, 2007. <https://doi.org/10.1002/masy.200751219>.

DEBYE, P. Angular dissymmetry of the critical opalescence in liquid mixture. *Journal of Chemical Physics*, v.31, p.680-687, 1959. <https://doi.org/10.1063/1.1730446>.

DE GENNES, P.-G. Dynamics of fluctuations and spinodal decomposition in polymer blends. *The Journal of Chemical Physics*, v.72, p.4756-4763, 1980. <https://doi.org/10.1063/1.439809>.

DOI, M.; ONUKI, A. Dynamic coupling between stress and composition in polymer solutions and blends. *Journal de Physique II*, v.2, p.1631-1656, 1992. <https://doi.org/10.1051/jp2:1992225>.

DUDA, J. L.; NI, Y. C.; VRENTAS, J. S. An equation relating self-diffusion and mutual diffusion coefficients in polymer-solvent systems. *Macromolecules*, v.12, p.459-462, 1979. <https://doi.org/10.1021/ma60069a023>.

EMMANUEL, S.; CORTIS, A.; BERKOWITZ, B.; Diffusion in multicomponent systems: a free energy approach. *Chemical Physics*, v.302, p.21-30, 2004. <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2004.03.013>.

FACCINI, M.; AMANTIA, D.; VÁZQUEZ-CAMPOS, S.; VAQUERO, C.; LÓPEZ DE IPIÑA, J. M.; AUBOUY, L. Nanofiber-based filters as novel barrier systems for nanomaterial exposure scenarios. *Journal of Physics: Conference Series*, v.304, p.012067, 2011. <http://dx.doi.org/10.1088/1742-6596/304/1/012067>.

FAN, E.; FANG, P.; REN, P.; LI, Y.; HU, Z.; LIU, B. Building model for simulating the effect of main factors on the PVDF membrane formation process. *ECS Journal of Solid State*

Science and Technology, v.12, p.023003, 2023. <https://doi.org/10.1149/2162-8777/acb738>.

FANG, P.; YANG, C.; SHAO, R.; ZHOU, L.; LIU, K. Ternary phase-field simulations of the skin-sublayer structures in poly(vinylidene fluoride) microporous membranes prepared by a nonsolvent-induced phase separation. *ACS omega*, v.6, p.7444-7453, 2021. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c05982>.

FANG, P.; LIU, K.; SHAO, R.; LI, Y.; JI, W.; YANG, C. Phase inversion simulation of polymer PVDF membrane based on a fluid model. *Advances in Mechanical Engineering*, v.14, p.1-10, 2022. <https://doi.org/10.1177/16878132221095918>.

FANG, P.; CUI, S.; SONG, Z.; ZHU, L.; DU, M.; YANG, C. Phase-field simulation of the effect of coagulation bath temperature on the structure and properties of polyvinylidene fluoride microporous membranes prepared by a nonsolvent-induced phase separation. *ACS Omega*, v.8, p.180-189, 2023. <https://doi.org/10.1021/acsomega.2c06983>.

FARRELL, K.; ODEN, J. T.; FAGHIHI, D. A Bayesian framework for adaptive selection, calibration, and validation of coarse-grained models of atomistic systems. *Journal of Computational Physics*, v.295, p.189-208, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.jcp.2015.03.071>.

FERNANDES, G. R.; PINTO, J. C.; NOBREGA, R.; Modeling and simulation of the phase inversion process during membrane preparation. *Journal of Membrane Science*, v.82, p.3026-3051, 2001. <https://doi.org/10.1002/app.2159>.

FERREIRA, J. E. V.; PINHEIRO, M. T. S.; DOS SANTOS, W. R. S.; MAIA, R. S. Graphical representation of chemical periodicity of main elements through boxplot. *Educación química*, v.27, p.209-216, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.eq.2016.04.007>.

FORTELNÝ, I.; ŽIVNÝ, A.; JŮZA, J. Coarsening of the phase structure in immiscible polymer blends. Coalescence or Ostwald ripening? *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, v.37, p.181-187, 1999. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-0488\(19990201\)37:3<181::AID-POLB1>3.0.CO;2-I](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-0488(19990201)37:3<181::AID-POLB1>3.0.CO;2-I).

FROMMER, M. A.; LANCET, D. The mechanism of membrane formation: Membrane structures and their relation to preparation conditions. In *Reverse Osmosis Membrane Research*; Lonsdale, H. K., Podall, H. E., Eds.; Plenum Press: New York, 1972. https://doi.org/10.1007/978-1-4684-2004-3_5.

GAIDES, G. E.; MCHUGH, A. J. Gelation in an amorphous polymer: a discussion of its relation to membrane formation. *Polymer*, v.30, p.2118-2123, 1989. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(89\)90303-0](https://doi.org/10.1016/0032-3861(89)90303-0).

GARCIA, J. U.; IWAMA, T.; CHAN, E. Y.; TREE, D. R.; DELANEY, K. T.; FREDRICKSON, G. H. Mechanisms of asymmetric membrane formation in nonsolvent-induced phase separation. *ACS Macro Letters*, v.9, p.1617-1624, 2020. <https://doi.org/10.1021/acsmacrolett.0c00609>.

GONG, Y.; DETREZ, F.; LUO, Y. M.; CHEVALIER, L. Simulation of microstructure evolution for polymer using the phase field method: Crystallization induced by temperature. *Polymer Crystallization*, v.2, p.e10091, 2019. <https://doi.org/10.1002/pcr2.10091>.

GEDDE, U. W. *Polymer Physics*. Springer Science & Business Media, Países Baixos, 2013.

- GRÁNÁSY, L.; PUSZTAI, T.; TEGZE, G.; WARREN, J. A.; DOUGLAS, J. F. Growth and form of spherulites. *Physical Review E*, v.72, p.011605, 2005. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.72.011605>.
- GRÁNÁSY, L.; PUSZTAI, T.; WARREN, J. A. Modelling polycrystalline solidification using phase field theory. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v.16, p.R1205-R1235, 2004. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/16/41/R01>.
- GUILLEN, G. R.; PAN, Y.; LI, M.; HOEK, E. M. V. Preparation and characterization of membranes formed by nonsolvent induced phase separation: A review. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v.50, p.3798–3817, 2011. <https://doi.org/10.1021/ie101928r>.
- HABERT, A. C.; BORGES, C. P.; NOBREGA, R. *Processos de Separação com Membranas*. E-papers, Brasil, 2006.
- HÅKANSSON, B.; NYDÉN, M.; SÖDERMAN, O. The influence of polymer molecular-weight distributions on pulsed field gradient nuclear magnetic resonance self-diffusion experiments. *Colloid and Polymer Science*, v.278, p.399–405, 2000. <https://doi.org/10.1007/s003960050532>.
- HAMBY, D. M. A review of techniques for parameter sensitivity analysis of environmental models. *Environmental Monitoring and Assessment*, v.32, p.135-154, 1994. <https://doi.org/10.1007/BF00547132>.
- HAO, J. H.; WANG, S. Calculation of alcohol-acetone-cellulose acetate ternary phase diagram and their relevance to membrane formation, *Journal of Applied Polymer Science*, v.80, p.1650-1657, 2000. <https://doi.org/10.1002/app.1259>.
- HARROWELL, P. R.; OXTOBY, D. W. On the interaction between order and a moving interface: Dynamical disordering and anisotropic growth rates. *The Journal of Chemical Physics*, v.86, p.2932-2942, 1987. <https://doi.org/10.1063/1.452044>.
- HE, X.; CHEN, C.; JIANG, Z.; SU, Y. Computer simulation of formation of polymeric ultrafiltration membrane via immersion precipitation. *Journal of Membrane Science*, v.371, p.108–116, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2011.01.016>.
- HOFFMAN, J. D.; WEEKS, J. J. Melting process and the equilibrium melting temperature of polychlorotrifluoroethylene. *Journal of Research of the National Bureau of Standards-A, Physics and Chemistry*, v.66A, p.13-28, 1962.
- HOPP-HIRSCHLER, M.; NIEKEN, U. Modeling of pore formation in phase inversion processes: Model and numerical results. *Journal of Membrane Science*, v.564, p.820-831, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.07.085>.
- HUANG, C.; OLVERA DE LA CRUZ, M. The early stages of the phase separation dynamics in polydisperse polymer blends. *Macromolecules*, v.27, p.4231-4241, 1994. <https://doi.org/10.1021/ma00093a026>.
- HUANG, C.; OLVERA DE LA CRUZ, M.; SWIFT, B. W. Phase separation of ternary mixtures: symmetric polymer blends. *Macromolecules*, v.28, p.7996-8005, 1995. <https://doi.org/10.1021/ma00128a005>.

HUNG, W.; WANG, D.; LAI, J.; CHOU, S. On the initiation of macrovoids in polymeric membranes – effect of polymer chain entanglement. *Journal of Membrane Science*, v.505, p.70-81, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2016.01.021>.

HUO, J.; CHEN, Z.; ZHOU, J. Zwitterionic membrane via nonsolvent induced phase separation: A computer simulation study. *Langmuir*, v.35, p.1973-1983, 2019. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.8b01786>.

IDRIS, A.; MAN, Z.; MAULUD, A. S.; KHAN, M. S. Effects of phase separation behavior on morphology and performance of polycarbonate membranes. *Membranes (Basel)*, v.7, p.21, 2017. <https://doi.org/10.3390/membranes7020021>.

IMAGEJ, 2012. <https://imagej.nih.gov/ij/> (acessado em 13 de agosto de 2019).

IMEL, A. E.; ROSTOM, S.; HOLLEY, W.; BASKARAN, D.; MAYS, J. W.; DADMUN, M. D. The tracer diffusion coefficient of soft nanoparticles in a linear polymer matrix. *RSC Advances*, v.7, p.15574-15581, 2017. <https://doi.org/10.1039/C7RA00871F>.

JILGE, W.; CARMESIN, I.; KREMER, K.; BINDER, K. A Monte Carlo simulation of polymer-polymer interdiffusion. *Macromolecules*, v.23, p.5001-5013, 1990. <https://doi.org/10.1021/ma00225a021>.

JONES, R. A. L.; NORTON, L. J.; KRAMER, E. J.; BATES, F. S.; WILTZIUS, P. Surface-directed spinodal decomposition. *Physical Review Letters*, v.66, p.1326-1329, 1991. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.66.1326>.

KALPIĆ, D.; HLUPIĆ, N.; LOVRIĆ, M. Student's t-tests. In: Lovric M. (eds) *International Encyclopedia of Statistical Science*. Springer, Berlin, p.1559-1563, 2011. https://doi.org/10.1007/978-3-642-04898-2_641.

KARIMI, M.; ALBRECHT, W.; HEUCHEL, M.; KISH, M. H.; FRAHN, J.; WEIGEL, TH.; HOFMANN, D.; MODARRESS, H.; LENDLEIN, A. Determination of water/polymer interaction parameter for membrane-forming systems by sorption measurement and a fitting technique, *Journal of Membrane Science*, v.265, p.1-12, 2005. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2005.04.030>.

KARIMI, M.; ALBRECHT, W.; HEUCHEL, M.; WEIGEL, TH.; LENDLEIN, A. Determination of solvent/polymer interaction parameters of moderately concentrated polymer solutions by vapor pressure osmometry. *Polymer*, v.49, p.2587-2594, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2008.03.036>.

KHANSARY, M. A.; MARJANI, A.; SHIRAZIAN, S. On the search of rigorous thermokinetic model for wet phase inversion technique. *Journal of Membrane Science*, v.538, p.18-33, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.05.050>.

KHARE, V. P.; GREENBERG, A. R.; ZARTMAN, J.; KRANTZ, W. B.; TODD, P. Macrovoid growth during polymer membrane casting. *Desalination*, v.145, p.17-23, 2002. [https://doi.org/10.1016/S0011-9164\(02\)00324-7](https://doi.org/10.1016/S0011-9164(02)00324-7).

KIM, B. S.; CHIBA, T.; INOUSE, T. Morphology development via reaction induced phase separation in epoxy/poly(ether sulfone) blends: morphology control using poly(ether sulfone) with functional end-groups, *Polymer*, v.36, p.43-47, 1995. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(95\)90673-P](https://doi.org/10.1016/0032-3861(95)90673-P).

- KIM, J. Y.; KIM, Y. D.; KANAMORI, T.; LEE, H. K.; BAIK, K. -J.; KIM, S. C. Vitrification phenomena in polysulfone/NMP/water system. *Journal of Applied Polymer Science*, v.71, p.431-438, 1999. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(19990118\)71:3<431::AID-APP9>3.0.CO;2-2](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(19990118)71:3<431::AID-APP9>3.0.CO;2-2).
- KIM, Y. D.; KIM, J. Y.; LEE, H. K.; KIM, S. C. A new modeling of asymmetric membrane formation in rapid mass transfer system. *Journal of Membrane Science*, v.190, p.69-77, 2001. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(01\)00420-3](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(01)00420-3).
- KLEIJNEN, J. P. C.; HELTON, J. C. Statistical analyses of scatterplots to identify important factors in large-scale simulations, 1: Review and comparison of techniques. *Reliability Engineering & System Safety*, v.65, p.147-185, 1999. [https://doi.org/10.1016/S0951-8320\(98\)00091-X](https://doi.org/10.1016/S0951-8320(98)00091-X).
- KLOBES, P.; MUNRO, R. *Porosity and Specific Surface Area Measurements for Solid Materials*. Special Publication (National Institute of Standards and Technology), Estados Unidos da América, 2006.
- KOBAYASHI, R. Modeling and numerical simulations of dendritic crystal growth. *Physica D: Nonlinear Phenomena*, v.63, p.410-423, 1993. [https://doi.org/10.1016/0167-2789\(93\)90120-P](https://doi.org/10.1016/0167-2789(93)90120-P).
- KOJADINOVIC, I. Agglomerative hierarchical clustering of continuous variables based on mutual information. *Computational Statistics & Data Analysis*, v.46, p.269-294, 2004. [https://doi.org/10.1016/S0167-9473\(03\)00153-1](https://doi.org/10.1016/S0167-9473(03)00153-1).
- KOLB, R.; WUTZ, C.; STRIBECK, N.; VON KROSIGK, G.; RIEKEL, C. Investigation of secondary crystallization of polymers by means of microbeam X-ray scattering. *Polymer*, v.42, p.5257-5266, 2001. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(00\)00920-4](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(00)00920-4).
- KOOLS, W. F. C. *Membrane formation by phase inversion in multicomponent polymer systems. Mechanisms and morphologies*. Tese de Doutorado, Universiteit Twente, Países Baixos, 1998.
- KOSMA, V. A.; BELTSIOS, K. G. Macrovoids in solution-cast membranes: Direct probing of systems exhibiting horizontal macrovoid growth. *Journal of Membrane Science*, v.407-408, p.93-107, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2012.03.021>.
- KRAMER, E. J.; GREEN, P.; PALMSTROM, C. J. Interdiffusion and marker movements in concentrated polymer-polymer diffusion couples. *Polymer*, v.25, p.473-480, 1984. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(84\)90205-2](https://doi.org/10.1016/0032-3861(84)90205-2).
- KRANTZ, W. B.; RAY, R. J.; SANI, R. L.; GLEASON, K. J. Theoretical study of the transport processes occurring during the evaporation step in asymmetric membrane casting. *Journal of Membrane Science*, v.29, p.11-36, 1986. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(00\)82016-5](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(00)82016-5).
- KRASKOV, A.; STÖGBAUER, H.; GRASSBERGER, P. Estimating mutual information. *Physical Review E*, v.69, p.066138.1-066138.16, 2004. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.69.066138>.
- KYU, T.; CHIU, H.-W.; GUENTHNER, A. J.; OKABE, Y.; SAITO, H.; INOUE, T. Rhythmic

growth of target and spiral spherulites of crystalline polymer blends. *Phys. Physical Review Letters*, v.83, p.2749-2752, 1999. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.83.2749>.

KYU, T.; MEHTA, R.; CHIU, H.-W. Spatiotemporal growth of faceted and curved single crystals. *Physical Review E*, v.61, p.4161-4170, 2000. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.61.4161>.

LAI, J.-Y.; LIN, S.-F.; LIN, F.-C.; WANG, D.-M. Construction of ternary phase diagrams in nonsolvent/solvent/PMMA systems. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, v.36, p.607-615, 1998. [https://doi:10.1002/\(SICI\)1099-0488\(199803\)36:4<607::AID-POLB7>3.0.CO;2-L](https://doi:10.1002/(SICI)1099-0488(199803)36:4<607::AID-POLB7>3.0.CO;2-L).

LEE, H.; KRANTZ, W. B.; HWANG, S-T. A model for wet-casting polymeric membranes incorporating nonequilibrium interfacial dynamics, vitrification and convection. *Journal of Membrane Science*, v.354, p.74-85, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2010.02.066>.

LI, D.; CHUNG, T.; REN, J.; WANG, R. Thickness dependence of macrovoid evolution in wet phase-inversion asymmetric membranes. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v.43, p.1553-1556, 2004. <https://doi.org/10.1021/ie034264g>.

LI, Z.; JIANG, C. Determination of the nonsolvent-polymer interaction parameter χ_{13} in the casting solutions. *Journal of Membrane Science*, v.174, p.87-96, 2000. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(00\)00382-3](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(00)00382-3).

LIFSHITZ, I. M.; SLYOZOV, V. V. The kinetics of precipitation from supersaturated solid solutions. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v.19, p.35-50, 1961. [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(61\)90054-3](https://doi.org/10.1016/0022-3697(61)90054-3).

LIN, H.-H.; TANG, Y.-H.; MATSUYAMA, H.; WANG, X.-L. Dissipative particle dynamics simulation on the membrane formation of polymer-solvent system via nonsolvent induced phase separation. *Journal of Membrane Science*, v.548, p.288-297, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.11.019>.

LIN, K.-Y.; WANG, D.-M.; LAI, J.-Y. Nonsolvent-induced gelation and its effect on membrane morphology. *Macromolecules*, v.35, p.6697-6706, 2002. <https://doi.org/10.1021/ma020073y>.

LINFOOT, E. H. An Informational Measure of Correlation. *Information and Control*, v.1, p.85-89, 1957. [https://doi.org/10.1016/S0019-9958\(57\)90116-X](https://doi.org/10.1016/S0019-9958(57)90116-X).

LIU, S.; JIANG, Z.; HE, X. Computer simulation of the formation of anti-fouling polymeric ultrafiltration membranes with the addition of amphiphilic block copolymers. *Journal of Membrane Science*, v.442, p.97-106, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2013.04.025>.

MAGALHÃES, R. M. S. *Desenvolvimento de poli(fluoreto de vinilideno) poroso na fase β para aplicações biomédicas*. Dissertação de Mestrado, Universidade do Minho, Portugal, 2009.

MAHALINGAM, S.; RAIMI-ABRAHAM, B. T.; CRAIG, D. Q. M.; EDIRISINGHE, M. Solubility-spinnability map and model for the preparation of fibers of polyethylene (terephthalate) using gyration and pressure. *Chemical Engineering Journal*, v.280, p.344-353, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.05.114>.

- MANACHE, G.; MELCHING, C. S. Identification of reliable regression- and correlation-based sensitivity measures for importance ranking of water-quality model parameters. *Environmental Modelling & Software*, v.23, p.549-562, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.envsoft.2007.08.001>.
- MANZANAREZ, H.; MERICQ, J. P.; GUENOUN, P.; CHIKINA, J.; BOUYER, D. Modeling phase inversion using Cahn-Hilliard equations – Influence of the mobility on the pattern formation dynamics. *Chemical Engineering Science*, v.173, p.411-427, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2017.08.009>.
- MARINO, S.; HOGUE, I. B.; RAY, C. J.; KIRSCHNER, D. E. A methodology for performing global uncertainty and sensitivity analysis in systems biology. *Journal of Theoretical Biology*, v.254, p.178-196, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.jtbi.2008.04.011>.
- MASARO, L.; ZHU, X. X. Physical models of diffusion for polymer solutions, gels and solids, *Progress in Polymer Science*, v.24, p.731-775, 1999. [https://doi.org/10.1016/S0079-6700\(99\)00016-7](https://doi.org/10.1016/S0079-6700(99)00016-7).
- MASHAK, A.; GHAEI, A. Isothermal melt crystallization kinetic behavior of poly(vinylidene fluoride). *Journal of Chemical and Petroleum Engineering*, v 49, p. 21-29, 2015. <https://dx.doi.org/10.22059/jchpe.2015.9959>.
- MASON, R. L.; GUNST, R. F.; HESS, J. L. *Statistical Design and Analysis of Experiments With Applications to Engineering and Science*. John Wiley & Sons, Estados Unidos da América, 2003.
- MATKAR, R. A.; KYU, T. Role of crystal-amorphous interaction in phase equilibria of crystal-amorphous polymer blends. *The Journal of Physical Chemistry B*, v.110, p.12728-12732, 2006a. <https://doi.org/10.1021/jp061159m>.
- MATKAR, R. A.; KYU, T. Phase diagrams of binary crystalline-crystalline polymer blends. *The Journal of Physical Chemistry B*, v.110, p.16059-16065, 2006b. <https://doi.org/10.1021/jp062124p>.
- MATLAB, 2012. <https://www.mathworks.com>.
- MATSUYAMA, H.; TERAMOTO, M.; NAKATANI, R.; MAKI, T. Membrane formation via phase separation induced by penetration of nonsolvent from vapor phase. I. Phase diagram and mass transfer process. *Journal of Applied Polymer Science*, v.74, p.159-170, 1999. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(19991003\)74:1<159::AID-APP20>3.0.CO;2-S](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(19991003)74:1<159::AID-APP20>3.0.CO;2-S).
- MATZ, R. Structure of cellulose-acetate membranes. 1. Development of porous structures in anisotropic membranes. *Desalination*, v.10, p.1-15, 1972. [https://doi.org/10.1016/S0011-9164\(00\)80243-X](https://doi.org/10.1016/S0011-9164(00)80243-X).
- MCKELVEY, S. A.; KOROS, W. J. Phase separation, vitrification, and the manifestation of macrovoids in polymeric asymmetric membranes. *Journal of Membrane Science*, v.112, p.29-39, 1996. [https://doi.org/10.1016/0376-7388\(95\)00197-2](https://doi.org/10.1016/0376-7388(95)00197-2).
- MEHTA, R.; KEAWWATTANA, W.; KYU, T. Growth dynamics of isotactic polypropylene single crystals during isothermal crystallization from a miscible polymeric solvent.

The Journal of Chemical Physics, v.120, p.4024-4031, 2004a. <https://doi.org/10.1063/1.1641001>.

MEHTA, R.; KYU, T. Dynamics of spherulitic growth in blends of polypropylene isomers. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, v.42, p.2892-2899, 2004b. <https://doi.org/10.1002/polb.20151>.

MEHTA, R.; KEAWWATTANA, W.; GUENTHNER, A. L.; KYU, T. Role of curvature elasticity in sectorization and ripple formation during melt crystallization of polymer single crystals. *Physical Review E*, v.69, p.061802, 2004c. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.69.061802>.

MICHELS, J. J.; MOONS, E. Simulation of surface-directed phase separation in a solution-processed polymer/PCBM blend. *Macromolecules*, v.46, p.8693-8701, 2013. <https://doi.org/10.1021/ma400269j>.

MINO, Y.; ISHIGAMI, T.; KAGAWA, Y.; MATSUYAMA, H. Three-dimensional phase-field simulations of membrane porous structure formation by thermally induced phase separation in polymer solutions. *Journal of Membrane Science*, v.483, p.104-111, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2015.02.005>.

MIYAMOTO, K.; IKESHIMA, D.; FURUTANI, T.; XIAO, H.; YONEZU, A.; CHEN, X. On the surface hydrophilization of a blended polysulfone membrane: atomic force microscopy measurement and molecular dynamics simulation. *Surface Topography: Metrology and Properties*, v.7, p. 035003, 2019. <https://dx.doi.org/10.1088/2051-672X/ab2e4f>.

MOHANTY, R. R.; SOHN, Y. Phase-field investigation of multicomponent diffusion in single-phase and two-phase diffusion couples. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, v.27, p.676-683, 2006. <https://doi.org/10.1007/BF02736572>.

MOHSENPOUR, S.; ESMAEILZADEH, F.; SAFEKORDI, A.; TAVAKOLMOGHADAM, M.; REKABDAR, F.; HEMMATI, M. The role of thermodynamic parameter on membrane morphology based on phase diagram. *Journal of Molecular Liquids*, v.224, p.776-785, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.10.042>.

MOREIRA, J. C.; DEMARQUETTE, N. R.; SHIMIZU, R. N.; SAMARA, M. K.; KAMAL, M. R. Influência da temperatura, da massa molar e da distribuição de massa molar na tensão superficial de PS, PP e PE: experimento e teoria. *Polímeros*, v.13, p.45-53, 2003. <https://doi.org/10.1590/S0104-14282003000100010>.

MULDER, M. *Basic Principles of Membrane Technology*. Kulwer Academic Publishers, Países Baixos, 1996.

NAUMAN, E.; HE, D. Q. Morphology predictions for ternary polymer blends undergoing spinodal decomposition. *Polymer*, v.35, p.2243-2255, 1994. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(94\)90757-9](https://doi.org/10.1016/0032-3861(94)90757-9).

NAUMAN, E.; HE, D. Q. Nonlinear diffusion and phase separation. *Chemical Engineering Science*, v.56, p.1999-2018, 2001. [https://doi.org/10.1016/S0009-2509\(01\)00005-7](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(01)00005-7).

NOGUEIRA, F. T. *Síntese e caracterização de membranas de filme fino composto de polissulfona/quitosana reticulada com glutaraldeído*. Tese de Doutorado, USP, Brasil, 2012.

- NUNES, S. P.; INOUE, T. Evidence for spinodal decomposition and nucleation and growth mechanisms during membrane formation. *Journal of Membrane Science*, v.111, p.93-103, 1996. [https://doi.org/10.1016/0376-7388\(95\)00281-2](https://doi.org/10.1016/0376-7388(95)00281-2).
- NUNES, S. P.; PEINEMANN, K. V. *Membrane Technology in the Chemical Industry*. Wiley-VCH, German, 2001.
- NUZZO, R. L. The box plots alternative for visualizing quantitative data, *Physical Medicine & Rehabilitation*, v.8, p.268-272, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.pmrj.2016.02.001>.
- OKHOVAT, A.; ASHTIANI, F. Z.; KARIMI, M. A comparative study on thermodynamic phase behavior analysis of cellulose acetate, cellulose acetate propionate and cellulose acetate butyrate-DMF-water ternary systems. *Journal of Polymer Research*, v.22, p.234, 2015. <https://doi.org/10.1007/s10965-015-0879-z>.
- OPENFOAM 2.3.1, 2014. <https://www.openfoam.org/> (acessado em 13 de agosto de 2019).
- OYANGUREN, P. A.; FRONTINI, P. M.; WILLIAMS, R. J. J.; VIGIER, G.; PASCAULT, J. P. Reaction induced phase separation in poly(butylene terephthalate)-epoxy systems: 2. morphologies generated and resulting properties, *Polymer*, v.37, p.3087-3092, 1996. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(96\)89408-0](https://doi.org/10.1016/0032-3861(96)89408-0).
- QIAN, G.; MAHDI, A. Sensitivity analysis methods in the biomedical sciences. *Mathematical Biosciences*, v.323, p.108306, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.mbs.2020.108306>.
- PARK, S. J.; KYU, T. Photopolymerization-induced crystallization and phase separation in poly(ethylene oxide)/triacylate blends. *The Journal of Chemical Physics*, v.129, p.244901, 2008. <https://doi.org/10.1063/1.3040279>.
- PEDREGOSA, F.; VAROQUAUX, G.; GRAMFORT, A.; MICHEL, V.; THIRION, B.; GRISEL, O.; BLONDEL, M.; PRETTENHOFER, P.; WEISS, R.; DUBOURG, V.; VANDERPLAS, J.; PASSOS, A.; COURNAPEAU, D. Scikit-learn: Machine Learning in Python. *Journal of Machine Learning Research*, v.12, p.2825-2830, 2011. <https://doi.org/10.48550/arXiv.1201.0490>.
- PERRIN, L.; NGUYEN, Q.T.; SACCO, D.; LOCHON, P. Experimental studies and modeling of sorption and diffusion of water and alcohols in cellulose acetate. *Polymer International*, v.42, p.9-16, 1997. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-0126\(199701\)42:1<9::AID-PI637>3.0.CO;2-A](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-0126(199701)42:1<9::AID-PI637>3.0.CO;2-A).
- PHILLIES, G. D. J. Universal scaling equation for self-diffusion by macromolecules in solution. *Macromolecules*, v.19, p.2367-2376, 1986. <https://doi.org/10.1021/ma00163a006>.
- PHILLIES, G. D. J. The hydrodynamic scaling model for polymer self-diffusion. *The Journal of Physical Chemistry*, v.93, p.5029- 5039, 1989. <https://doi.org/10.1021/j100350a008>.
- PRAKASH, S. S.; FRANCIS, L. F.; SCRIVEN, L. E. Microstructure evolution in dry-wet cast polysulfone membranes by cryo-SEM: A hypothesis on macrovoid formation. *Journal of Membrane Science*, v.313, p.135-157, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2008.01.006>.

PRICE JR, P. E.; ROMDHANE, I. H. Multicomponent diffusion theory and its application to polymer-solvent systems. *AIChE Journal*, v.49, p.309-322, 2003. <https://doi.org/10.1002/aic.690490204>

PURI, S.; BINDER, K. Surface-directed spinodal decomposition: Phenomenology and numerical results. *Physical Review A*, v.46, p.R4487-R4489, 1992. <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.46.R4487>.

RADOVANOVIC, P.; THIEL, S. W.; HWANG, S. T. Formation of asymmetric polysulfone membranes by immersion precipitation. Part I. Modeling mass transport during gelation. *Journal of Membrane Science*, v.65, p.213-229, 1992a. [https://doi.org/10.1016/0376-7388\(92\)87024-R](https://doi.org/10.1016/0376-7388(92)87024-R).

RADOVANOVIC, P.; THIEL, S. W.; HWANG, S. T. Formation of asymmetric polysulfone membranes by immersion precipitation. Part II. The effects of casting solution and gelation bath compositions on membrane structure and skin formation. *Journal of Membrane Science*, v.65, p.231-246, 1992b. [https://doi.org/10.1016/0376-7388\(92\)87025-S](https://doi.org/10.1016/0376-7388(92)87025-S).

RASSAME, S.; HIBIKI, T. Modeling of void fraction and relative velocity covariance for dispersed bubbly and intermittent flows in horizontal channels. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, v.181, p.121827, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2021.121827>.

RATHI, P.; HUANG, T.; DAYAL, P.; KYU, T. Crystalline-amorphous interaction in relation to the phase diagrams of binary polymer blends containing a crystalline constituent. *The Journal of Physical Chemistry B*, v.112, p.6460-6466, 2008. <https://doi.org/10.1021/jp800275p>.

RATHI, P.; KYU, T. Theory and computation of photopolymerization-induced phase transition and morphology development in blends of crystalline polymer and photoreactive monomer. *Physical Review E*, v.79, p.031802, 2009. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.79.031802>.

RAY, R. J.; KRANTZ, W. B.; SANI, R. L. Linear-stability theory model for finger formation in asymmetric membranes. *Journal of Membrane Science*, v.23, p.155-182, 1985. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(00\)82216-4](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(00)82216-4).

REUVERS, A. J.; VAN DEN BERG, J. W. A.; SMOLDERS, C. A. Formation of membranes by means of immersion precipitation. Part I. A model to describe mass transfer during immersion precipitation. *Journal of Membrane Science*, v.34, p.45-65, 1987a. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(00\)80020-4](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(00)80020-4).

REUVERS, A. J.; SMOLDERS, C. A. Formation of membranes by means of immersion precipitation. Part II. The mechanism of formation of membranes prepared from the system cellulose acetate-acetone-water. *Journal of Membrane Science*, v.34, p.67-86, 1987b. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(00\)80021-6](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(00)80021-6).

RON SIN, O. J. J.; HARTING, J. Role of the interplay between spinodal decomposition and crystal growth in the morphological evolution of crystalline bulk heterojunctions. *Energy Technology*, v.8, p.1901468, 2020. <https://doi.org/10.1002/ente.201901468>.

RON SIN, O. J. J.; JANG, D.; EGELHAAF, H. J.; BRABEC, C. J.; HARTING, J. A phase-

- field model for the evaporation of thin film mixtures. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v.22, p.6638-6652, 2020. <https://doi.org/10.1039/D0CP00214C>.
- ROSS B. C. Mutual information between discrete and continuous Data Sets. *PLoS One*, v.9, p.e87357, 2014. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0087357>.
- RUZETTE, A.-V. G.; MAYES, A. M. A simple free energy model for weakly interacting polymer blends. *Macromolecules*, v.34, p.1894-1907, 2001. <https://doi.org/10.1021/ma000712+>.
- SAJKIEWICZ, P. Crystallization behaviour of poly(vinylidene fluoride). *European Polymer Journal*, v.35, p.1581-1590, 1999. [https://doi.org/10.1016/S0014-3057\(98\)00242-0](https://doi.org/10.1016/S0014-3057(98)00242-0).
- SALTELLI, A.; RATTO, M.; ANDRES, T.; CAMPOLONGO, F.; CARIBONI, J.; GATELLI, D.; SAISANA, M.; TARANTOLA, S. *Global Sensitivity Analysis: The Primer*. John Wiley & Sons, 2008. <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/book/10.1002/9780470725184>.
- SAXENA, R.; CANEBA, G. T. Study of spinodal decomposition in a ternary polymer-solvent-nonsolvent system. *Polymer Engineering & Science*, v.42, p.1019-1031, 2002. <https://doi.org/10.1002/pen.11009>.
- SCHAEFER, C.; MICHELS, J. J.; VAN DER SCHOOT, P. Structuring of thin-film polymer mixtures upon solvent evaporation. *Macromolecules*, v.49, p.6858-6870, 2016. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.6b00537>.
- SCHAEFER, C.; MICHELS, J. J.; VAN DER SCHOOT, P. Dynamic surface enrichment in drying thin-film binary polymer solutions. *Macromolecules*, v.50, p.5914-5919, 2017. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.7b01224>.
- SCHULTZ, J. M. Self-generated fields and polymer crystallization. *Macromolecules*, v.45, p.6299-6323, 2012. <https://doi.org/10.1021/ma202476t>.
- SCHUMACHER, E.; SOLDI, V.; PIRES, A. T. N. PMMA or PEO in THF/H₂O mixture: phase diagram, separation mechanism and application. *Journal of Membrane Science*, v.184, p.187-196, 2001. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(00\)00624-4](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(00)00624-4).
- SHANG, Y.; FANG, L.; WEI, M.; BARRY, C.; MEAD, J.; KAZMER, D. Verification of numerical simulation of the self-assembly of polymer-polymer-solvent ternary blends on a heterogeneously functionalized substrate. *Polymer*, v.52, p.1447-1457, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2011.01.038>.
- SHANNON, C. E. A mathematical theory of communication. *Bell System Technical Journal*, v.27, p.379-423, 1948. <https://doi.org/10.1002/j.1538-7305.1948.tb01338.x>.
- SINGH, V. B.; BARRIE, J. A.; WALSH, D. J. Sorption of water in polyethersulfone/poly(ethylene oxide) blends. *Journal of Applied Polymer Science*, v.31, p.295-299, 1986. <https://doi.org/10.1002/app.1986.070310126>.
- SMOLDERS, C. A.; REUVERS, A. J.; BOOM, R. M.; WIENK, I. M. Microstructures in phase-inversion membranes. 1. Formation of macrovoids. *Journal of Membrane Science*, v.73, P.259-275, 1992. [https://doi.org/10.1016/0376-7388\(92\)80134-6](https://doi.org/10.1016/0376-7388(92)80134-6).
- STRATHMANN, H.; KOCK, K.; AMAR, P.; BAKER, R. W. Formation mechanism of

asymmetric membranes. *Desalination*, v.16, p.179-203, 1975. [https://doi.org/10.1016/S0011-9164\(00\)82092-5](https://doi.org/10.1016/S0011-9164(00)82092-5).

SWIER, S.; VAN MELE, B. Reaction-induced phase separation in polyethersulfone-modified epoxy-amine studied by temperature modulated differential scanning calorimetry, *Thermochimica Acta*, v.330, p.175-187, 1999. [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(99\)00032-5](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(99)00032-5).

TAGUCHI, K.; MIYAJI, H.; IZUMI, K.; HOSHINO, A.; MIYAMOTO, Y.; KOKAWA, R. Growth shape of isotactic polystyrene crystals in thin films, *Polymer*, v.42, p.7443-7447, 2001. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(01\)00215-4](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(01)00215-4).

TAGUCHI, K.; MIYAJI, H.; IZUMI, K.; HOSHINO, A.; MIYAMOTO, Y.; KOKAWA, R. Crystal growth of isotactic polystyrene in ultrathin films: Film thickness dependence. *Journal of Macromolecular Science - Physics*, v.41, p.1033-1042, 2002. <https://doi.org/10.1081/MB-120013081>.

TAKENAKA, M.; HASHIMOTO, T. Early-stage spinodal decomposition in ternary blends composed of a random copolymer and homopolymers. *Macromolecules*, v.29, p.4134-4141, 1996. <https://doi.org/10.1021/ma951739+>.

TAN, M.; HE, G.; DAI, Y.; WANG, R.; SHI, W. Calculation on phase diagrams of polyetherimide/N,N-dimethylacetamide/H₂O-BuOH casting system and their relevance to membrane performances. *Frontiers of Chemical Science and Engineering*, v.8, p.312-319, 2014. <https://doi.org/10.1007/s11705-014-1434-x>.

TANG, Y.-H.; LEDIEU, E.; CERVELLERE, M. R.; MILLETT, P. C.; FORD, D. M.; QIAN, X. Formation of polyethersulfone membranes via nonsolvent induced phase separation process from dissipative particle dynamics simulations. *Journal of Membrane Science*, v.599, p.117826, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2020.117826>.

TERMONIA, Y. Monte Carlo diffusion model of polymer coagulation. *Physical Review Letters*, v.72, p.3678-3681, 1994. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.72.3678>.

TERMONIA, Y. Molecular modeling of phase-inversion membranes: effect of additives in the coagulant. *Journal of Membrane Science*, v.104, p.173-180, 1995. [https://doi.org/10.1016/0376-7388\(95\)00032-8](https://doi.org/10.1016/0376-7388(95)00032-8).

TIAN, X.; WANG, Z.; ZHAO, S.; LI, S.; WANG, J.; WANG, S. The influence of the non-solvent intrusion through the casting film bottom surface on the macrovoid formation, *Journal of Membrane Science*, v.464, p.8-19, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2014.03.049>.

TREE, D. R.; DELANEY, K. T.; CENICEROS, H. D.; IWAMA, T.; FREDRICKSON, G. H. A multi-fluid model for microstructure formation in polymer membranes. *Soft Matter*, v.13, p.3013-3030, 2017. <https://doi.org/10.1039/c6sm02839j>.

TREE, D. R.; IWAMA, T.; DELANEY, K. T.; LEE, J.; FREDRICKSON, G. H. Marangoni flows during nonsolvent induced phase separation. *ACS Macro Letters*, v.7, p.582-586, 2018. <https://doi.org/10.1021/acsmacrolett.8b00012>.

TREE, D. R.; DOS SANTOS, L. F.; WILSON, C. B.; SCOTT, T. R.; GARCIA, J. U.; FREDRICKSON, G. H. Mass-transfer driven spinodal decomposition in a ternary

polymer solution. *Soft Matter*, v.15, p.4614-4628, 2019. <http://dx.doi.org/10.1039/C9SM00355J>.

TSAY, C. S.; MCHUGH, A. J. Mass transfer modeling of asymmetric membrane formation by phase inversion. *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, v. 28, p. 1327-1365, 1990. <https://doi.org/10.1002/polb.1990.090280810>.

TSAY, C. S.; MCHUGH, A. J. Mass transfer dynamics of the evaporation step in membrane formation by phase inversion, *Journal of Membrane Science*, v.64, p.81-92, 1991. [https://doi.org/10.1016/0376-7388\(91\)80079-L](https://doi.org/10.1016/0376-7388(91)80079-L).

VAN DE WITTE, P.; DIJSTRA, P. J.; VAN DEN BERG, J. W. A.; FEIJEN, J. Phase separation processes in polymer solutions in relation to membrane formation. *Journal of Membrane Science*, v. 117, p. 1-31, 1996. [https://doi.org/10.1016/0376-7388\(96\)00088-9](https://doi.org/10.1016/0376-7388(96)00088-9).

VAN DER WAALS, J. D. The thermodynamic theory of capillarity under the hypothesis of a continuous variation of density. *Journal of Statistical Physics*, v.20, p.200-244, 1979 (Traduzido para a língua inglesa por J. S. ROWLINSON de *Zeitschrift fuer Physikalische Chemie, Stoechiometrie und Verwandtschaftslehre*, v.13, p. 657-725, 1893). <https://doi.org/10.1007/BF01011514>.

VOGRIN, N.; STROPNIK, Č.; MUSIL, V.; BRUMEN, M. The wet phase separation: the effect of cast solution thickness on the appearance of macrovoids in the membrane forming ternary cellulose acetate/acetone/water system. *Journal of Membrane Science*, v.207, p.139-141, 2002. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(02\)00119-9](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(02)00119-9).

VRENTAS, J.; DUDA, J. Diffusion in polymer-solvent systems. I. Reexamination of the free-volume theory. *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, v.15, p.403-416, 1977a. <https://doi.org/10.1002/pol.1977.180150302>.

VRENTAS, J. S.; DUDA, J. Diffusion in polymer-solvent systems. II. A predictive theory for the dependence of diffusion coefficients on temperature, concentration, and molecular weight. *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, v.15, p.417-439, 1977b. <https://doi.org/10.1002/pol.1977.180150303>.

VRENTAS, J. S.; VRENTAS, C. M. A new equation relating self-diffusion and mutual diffusion coefficients in polymer-solvent systems. *Macromolecules*, v.26, p.6129-6131, 1993. <https://doi.org/10.1021/ma00074a040>.

VU, T. M.; MISHRA, A. K.; KONAPALA, G. Information Entropy Suggests Stronger Nonlinear Associations between Hydro-Meteorological Variables and ENSO. *Entropy*, v.20, p.38, 2018. <https://doi.org/10.3390/e20010038>.

WAGNER, C. Theorie der alterung von niederschlägen durch umlösen. *Zeitschrift für Elektrochemie*, v.65, p.581-594, 1961. <https://doi.org/10.1002/bbpc.19610650704>.

WANG, X. D.; OUYANG, J.; SU, J.; ZHOU, W. A phase-field model for simulating various spherulite morphologies of semi-crystalline polymers. *Chinese Physics B*, v.22, p.106103, 2013. <https://doi.org/10.1088/1674-1056/22/10/106103>.

WANG, X. D.; OUYANG, J.; SU, J.; ZHOU, W. Phase field modeling of the ring-banded spherulites of crystalline polymers: the role of thermal diffusion. *Chinese Physics B*, v.23,

p.126103, 2014a. <https://doi.org/10.1088/1674-1056/23/12/126103>.

WANG, X. D.; OUYANG, J.; SU, J.; ZHOU, W. Investigating the role of oriented nucleus in polymer shish-kebab crystal growth via phase-field method. *The Journal of Chemical Physics*, v.140, p.114102, 2014b. <https://doi.org/10.1063/1.4868099>.

WANG, X. D.; OUYANG, J.; ZHOU, W.; LIU, Z. J. A phase field technique for modeling and predicting flow induced crystallization morphology of semi-crystalline polymers. *Polymers*, v.8, 230, 2016. <https://doi.org/10.3390/polym8060230>.

WANG, X. D.; ZHANG, H.; ZHOU, W.; OUYANG, J. A 3D phase-field model for simulating the crystal growth of semi-crystalline polymers. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, v.115, p.194-205, 2017a. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2017.08.016>.

WANG, X. D.; OUYANG, J.; LIU, Y. Prediction of flow effect on crystal growth of semi-crystalline polymers using a multi-scale phase-field approach. *Polymers*, v.9, p.634, 2017b. <https://doi.org/10.3390/polym9120634>.

WANG, X.-L.; QIAN, H.-J.; CHEN, L.-J.; LU, Z.-Y.; LI, Z.-S. Dissipative particle dynamics simulation on the polymer membrane formation by immersion precipitation. *Journal of Membrane Science*, v.311, p.251-258, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2007.12.024>.

WEI, Y.-M.; XU, Z.-L.; YANG, X.-T.; LIU, H.-L. Mathematical calculation of binodal curves of a polymer/solvent/nonsolvent system in the phase inversion process. *Desalination*, v.192, p.91-104, 2006. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2005.07.035>.

WIDJOJO, N.; CHUNG, T. Thickness and air gap dependence of macrovoid evolution in phase-inversion asymmetric hollow fiber membranes. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v.45, p.7618-7626, 2006. <https://doi.org/10.1021/ie0606587>.

WIENK, I. M.; BOOM, R. M.; BEERLAGE, M. A. M.; BULTE, A. M. W.; SMOLDERS, C. A.; STRATHMANN, H. Recent advances in the formation of phase inversion membranes made from amorphous or semi-crystalline polymers. *Journal of Membrane Science*, v.113, p.361-371, 1996. [https://doi.org/10.1016/0376-7388\(95\)00256-1](https://doi.org/10.1016/0376-7388(95)00256-1).

WIJMANS, J. G.; ALTENA, G. W.; SMOLDERS, C. A. Diffusion during the immersion precipitation process. *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, v.22, p.519-524, 1984. <https://doi.org/10.1002/pol.1984.180220313>.

XU, H.; MATKAR, R.; KYU, T. Phase-field modeling on morphological landscape of isotactic polystyrene single crystals. *Physical Review E*, v.72, p.011804, 2005a. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.72.011804>.

XU, H.; KEAWWATTANA, W.; KYU, T. Effect of thermal transport on spatiotemporal emergence of lamellar branching morphology during polymer spherulitic growth. *The Journal of Chemical Physics*, v.123, p.124908, 2005b. <https://doi.org/10.1063/1.2036976>.

XU, H.; CHIU, H.-W.; OKABE, Y.; KYU, T. Breakup of spiral and concentric ringed spherulites in polymer crystallization. *Physical Review E*, v.74, p.011801, 2006. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.74.011801>.

- XU, L.; QIU, F. Simultaneous determination of three Flory-Huggins interaction parameters in polymer/solvent/nonsolvent systems by viscosity and cloud point measurements. *Polymer*, v.55, p.6795-6802, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2014.10.045>.
- YANDEK, G. R.; KYU, T. Theoretical modeling of the phase separation dynamics in blends of reactive monomers. *Macromolecular Theory and Simulations*, v.14, p.312-324, 2005. <https://doi.org/10.1002/mats.200400089>.
- YANG, B.; ZHANG, C.; WANG, F. A modified phase-field model for polymer crystal growth. *Chinese Journal of Chemical Physics*, v.30, p.538-546, 2017. <http://dx.doi.org/10.1063/1674-0068/30/cjcp1703050>.
- YILMAZ, L.; MCHUGH, A. J. Modeling of asymmetric membrane formation. I. Critique of evaporation models and development of a diffusion equation formalism for the quench period. *Journal of Membrane Science*, v.28, p.287-334, 1986a. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(00\)82040-2](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(00)82040-2).
- YILMAZ, L.; MCHUGH, A. J. Analysis of nonsolvent-solvent-polymer phase diagrams and their relevance to membrane formation modeling. *Journal of Applied Polymer Science*, v.31, p.997-1018, 1986b. <https://doi.org/10.1002/app.1986.070310404>.
- YILMAZ, L.; MCHUGH, A. J. Modelling of asymmetric membrane formation. II. The effects of surface boundary conditions. *Journal of Applied Polymer Science*, v.35, p.1967-1979, 1988. <https://doi.org/10.1002/app.1988.070350722>.
- YOSHIMOTO, K.; TANIGUCHI, T. Viscoelastic phase separation model for ternary polymer solutions. *The Journal of Chemical Physics*, v.154, p.101063, 2021. <https://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/5.0039208>.
- YOUNG, T. H.; CHENG, L. P.; LIN, D. J.; FANE, L.; CHUANG, W. Y. Mechanisms of PVDF membrane formation by immersion-precipitation in soft (1-octanol) and harsh (water) nonsolvents. *Polymer*, v.40, p.5315-5323, 1999. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(98\)00747-2](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(98)00747-2).
- YOUNG, T. H.; HUANG, Y. H.; HUANG, Y. S. The formation mechanism of EVAL membranes prepared with or without the nonsolvent absorption process. *Journal of Membrane Science*, v.171, p.197-206, 2000. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(00\)00302-1](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(00)00302-1).
- ZEMAN, L.; TKACIK, G. Thermodynamic analysis of a membrane-forming system water/N-methyl-2-pyrrolidone/polyethersulfone. *Journal of Membrane Science*, v.36, p.119-140, 1988. [https://doi.org/10.1016/0376-7388\(88\)80011-5](https://doi.org/10.1016/0376-7388(88)80011-5).
- ZHENG, Y.; MENG, N.; XIN, B. Effects of jet path on electrospun polystyrene fibers. *Polymers*, v.10, p.842, 2018. <https://doi.org/10.3390/polym10080842>.
- ZHOU, B. *Simulations of polymeric membrane formation in 2D and 3D*. Tese de Doutorado, Massachusetts Institute of Technology, USA, 2006.
- ZHOU, B.; POWELL, A. Phase field simulations of early stage structure formation during immersion precipitation of polymeric membranes in 2D and 3D. *Journal of Membrane Science*, v.268, p.150-164, 2006. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2005.05.030>.

ZHOU, D.; SHI, A. C.; ZHANG, P. Numerical simulation of phase separation coupled with crystallization. *The Journal of Chemical Physics*, v.129, p.154901, 2008. <https://doi.org/10.1063/1.2992530>.

ZHOU, J.; REN, J.; LIN, L.; DENG, M. Morphology evolution of thickness-gradient membranes prepared by wet phase-inversion process. *Separation and Purification Technology*, v.63, p.484–486, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2008.05.019>.

ZIELINSKI, J. M.; HANLEY, B. F. Practical friction-based approach to modeling multi-component diffusion. *AIChE Journal*, v.45, p.1–12, 1999. <https://doi.org/10.1002/aic.690450102>.

ZWANZIG, R. Hydrodynamic fluctuations and Stokes law friction, *Journal of Research of the National Bureau of Standards-B. Mathematics and Mathematical Physics*, v. 68B, p.143-145, 1964. <https://doi.org/10.6028/jres.068B.019>.

Apêndice I

Equação de Fluxo

Neste apêndice são apresentados dois formalismos para justificar a forma da equação de fluxo (Equação 3.9) utilizada.

I.1 Equação de Fluxo

Uma abordagem alternativa do fluxo de um componente pode ser realizada definindo o fluxo como o produto de uma densidade ρ e uma velocidade média do componente (velocidade de deriva, v_d):

$$\underline{j} = \rho \underline{v}_d \quad (\text{I.1})$$

A velocidade de deriva é definida como produto de uma força motriz \underline{F}_m e a mobilidade M :

$$\underline{v}_d = \underline{F}_m M \quad (\text{I.2})$$

A combinação das Equações I.1 e I.2 produz:

$$\underline{j} = \rho \underline{F}_m M \quad (\text{I.3})$$

Para um sistema com volume constante, ρ pode ser assumido como sendo igual a concentração, isto é, a fração volumétrica ϕ ; e a força motriz é o gradiente do potencial de difusão, $\underline{F}_m = \nabla \hat{\mu}$. Dessa forma, a seguinte expressão do fluxo é obtida:

$$\underline{j} = M \phi \nabla \hat{\mu} \quad (\text{I.4})$$

Outra forma para justificar o uso da Equação 3.9 para o fluxo de difusão é através da relação entre as velocidades e os fluxos mássicos dos componentes. A soma da velocidade de todos os componentes pode ser relacionada com as massas específicas dos

componentes pela seguinte expressão (TREE et al. 2017; YOSHIMOTO; TANIGUCHI, 2021):

$$\rho \underline{v} = \sum_{i=1}^n \rho_i \underline{v}_i \quad (\text{I.5})$$

sendo que ρ é a massa específica média, \underline{v} é a velocidade média de massa, ρ_i e \underline{v}_i são a massa específica e a velocidade do componente i , respectivamente. As equações de continuidade dos componentes podem ser escritas da seguinte forma (HOPP-HIRSCHLER; NIEKEN, 2018):

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} = -\nabla(\rho_i \underline{v}_i) \quad (\text{I.6})$$

Como a dinâmica da difusão do componente i é regida por uma lei de conservação de massa:

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} = -\nabla \cdot \underline{j}_i \quad (\text{I.7})$$

a combinação das Equações I.6 e I.7 resulta na seguinte relação entre a velocidade e o fluxo difusivo do componente i :

$$\rho_i \underline{v}_i = \underline{j}_i \quad (\text{I.8})$$

Dessa maneira é compreensível que na equação do fluxo difusivo, a mobilidade [$\text{m}^5 \text{J}^{-1} \text{s}^{-1}$] e o gradiente de potencial difusivo [$\text{m}^{-1} \times \text{J m}^{-3}$] sejam relacionados à massa específica [g m^{-2}] do componente i para manter as unidades de velocidade (posição do componente por tempo [m s^{-1}]) e de fluxo difusivo mássico (massa do componente por área e tempo [$\text{g m}^{-2} \text{s}^{-1}$]) coerentes:

$$\underline{j}_i = -\rho_i M_{ij} \nabla \hat{\mu}_j \quad (\text{I.9})$$

$$\underline{v}_i = M_{ij} \nabla \hat{\mu}_j \quad (\text{I.10})$$

I.2 Referências Bibliográficas

HOPP-HIRSCHLER, M.; NIEKEN, U. Modeling of pore formation in phase inversion processes: Model and numerical results. *Journal of Membrane Science*, v.564, p.820-831, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.07.085>.

TREE, D. R.; DELANEY, K. T.; CENICEROS, H. D.; IWAMA, T.; FREDRICKSON, G. H. A multi-fluid model for microstructure formation in polymer membranes. *Soft Matter*, v.13, p.3013-3030, 2017. <https://doi.org/10.1039/c6sm02839j>.

YOSHIMOTO, K.; TANIGUCHI, T. Viscoelastic phase separation model for ternary polymer solutions. *The Journal of Chemical Physics*, v.154, p.101063, 2021. <https://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/5.0039208>.

Apêndice II

Modelo de Campo de Fases na Descrição da Cristalização de Polímeros

Neste apêndice é apresentada a forma adimensional do modelo de campo de fases na descrição da cristalização de polímeros.

II.1 Demonstrações das Equações de Crescimento do Cristal e de Calor

A equação do campo de fases é baseada na relação de Gibbs-Thomson, que descreve o efeito térmico na evolução da interface líquido-sólido. A equação de Gibbs-Thomson pode ser expressa da seguinte forma (BAHLOUL et al., 2020):

$$\frac{v_n}{u_k} = T_f^0 - T - k_{GT} \hbar \quad (\text{II.1})$$

sendo que v_n é a velocidade da interface, u_k é o coeficiente cinético, k_{GT} é o coeficiente Gibbs-Thomson, \hbar é o gradiente de curvatura da interface e T_f^0 é a temperatura de fusão de equilíbrio.

A velocidade da interface normal é definida por: $\vec{n} = -\frac{\nabla\psi}{|\nabla\psi|}$ (ver Figura II.1). Assume-se que $\psi(x, t)$ é uma suavização da função *Level Set*. Usando a equação de advecção da função *Level Set*, pode-se escrever:

$$v_n = \vec{v} \cdot \vec{n} = \frac{\partial x}{\partial t} \cdot \left(-\frac{\partial\psi/\partial x}{|\nabla\psi|} \right) = \frac{\partial\psi/\partial t}{|\nabla\psi|} \quad (\text{II.2})$$

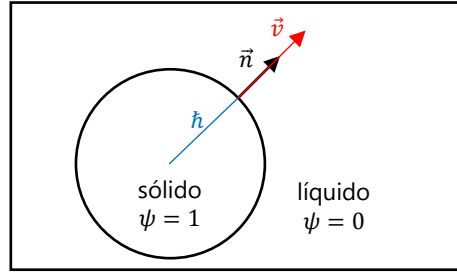


Figura II.1. Representação da interface sólido-líquido.

Pela definição, a curvatura total da interface é escrita como:

$$\hat{h} = \nabla \cdot \vec{n} = -\frac{1}{|\nabla\psi|} \left[\nabla^2\psi - \frac{(\nabla\psi) \cdot \nabla|\nabla\psi|}{|\nabla\psi|} \right] \quad (\text{II.3})$$

Substituindo essa expressão para a curvatura, \hat{h} , e a Equação II.2 na Equação II.1, encontra-se a seguinte expressão:

$$\frac{\partial\psi}{\partial t} = v_n |\nabla\psi| = u_k k_{GT} \left[\nabla^2\psi - \frac{(\nabla\psi) \cdot \nabla|\nabla\psi|}{|\nabla\psi|} \right] + u_k (T_f^0 - T) |\nabla\psi| \quad (\text{II.4})$$

Na equação de Gibbs-Thomson, T_f^0 é considerada como uma temperatura de equilíbrio, T_e , que não evolui com o tempo. Para polímeros, o ponto de fusão do polímero muda conforme sua taxa de cristalização. Além disso, a cristalização é um processo exotérmico, usando um sistema perfeito sem dissipação de calor, o cristal vai liberar sua temperatura de fusão. Como resultado, para polímeros, a temperatura de equilíbrio T_e é igual a T_f (BAHLOUL et al., 2020).

No equilíbrio, sendo T igual a T_f , $\frac{\partial\psi}{\partial t}$ igual a zero e a energia livre local descrita pelo potencial de duplo-poço, a solução da Equação II.4 em estado estacionário é dada por:

$$\psi = \frac{1}{2} \left[1 - \tanh\left(\frac{r}{6\delta}\right) \right] \quad (\text{II.5})$$

sendo que δ é a espessura da interface e r é a coordenada normal para a interface.

Uma vez que a evolução existe somente na direção normal da interface, usando a Equação II.5, pode-se calcular:

$$|\nabla\psi| = \left| \frac{\partial\psi}{\partial r} \right| = \frac{\psi(1-\psi)}{\delta} \quad (\text{II.6})$$

$$\frac{(\nabla\psi) \cdot \nabla|\nabla\psi|}{|\nabla\psi|} = \nabla^2\psi = \frac{\partial^2\psi}{\partial r^2} = \frac{\psi(1-\psi)(1-2\psi)}{\delta^2} \quad (\text{II.7})$$

A Equação II.4 torna-se:

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial \psi}{\partial t} &= u_k k_{GT} \left[\nabla^2 \psi - \frac{\psi(1-\psi)(1-2\psi)}{\delta^2} \right] + u_k (T_f^0 - T) \frac{\psi(1-\psi)}{\delta} \\
 &= u_k k_{GT} \left\{ \nabla^2 \psi - \frac{2}{\delta^2} \psi(1-\psi) \left[-\frac{\delta}{2k_{GT}} (T_f^0 - T) + \frac{1}{2} - \psi \right] \right\} \\
 &= u_k k_{GT} \left\{ \nabla^2 \psi - \frac{2}{\delta^2} \psi(1-\psi) \left[-m(T) + \frac{1}{2} - \psi \right] \right\}
 \end{aligned} \tag{II.8}$$

Na Equação II.8, o termo $u_k k_{GT}$ tem dimensão [$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$] e representa a difusividade do campo de fases. Multiplicando a difusividade por $\frac{1}{\delta^2}$, obtém-se a mobilidade Λ (s^{-1}), essa também é definida como um coeficiente cinético de acordo com o modelo de Allen-Cahn, $1/\Lambda$ pode ser definido como um tempo característico de fixação de átomos (ou moléculas) na interface (BAHLOUL et al., 2020). O termo δ^2 pode ser considerando igual a ϵ^2 (m^2). Para generalizar a equação, pode-se substituir o fator 2 por W , que representa a energia de barreira para a segunda nucleação. Depois dessas considerações, a Equação II.8 torna-se:

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = \Lambda \left\{ \epsilon^2 \nabla^2 \psi - W \psi(1-\psi) \left[-m(T) + \frac{1}{2} - \psi \right] \right\} \tag{II.9}$$

Que pode ser reescrita pelo uso da derivada funcional:

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = \Lambda \left[\nabla \cdot (\epsilon^2 \nabla \psi) - \frac{\partial f_{loc}}{\partial \psi} \right] = \Lambda \frac{\delta F}{\delta \psi} \tag{II.10}$$

Essa equação é conhecida como equação Allen-Cahn, sendo que a energia livre total, F , do sistema do estado líquido e cristal é definido como:

$$F(\psi, T) = \int_V^\psi f_{cristal} dV = \int_V^\psi [f_{local}(\psi, T) + f_{grad}(\psi)] dV \tag{II.11}$$

Com:

$$f_{local}(\psi, T) = W \int_0^\psi \psi(1-\psi) \left[-m(T) + \frac{1}{2} - \psi \right] d\psi \tag{II.12}$$

E:

$$f_{grad}(\psi) = \frac{1}{2} \epsilon^2 (\nabla \psi)^2 \tag{II.13}$$

Se a anisotropia da interface for considerada, a densidade de energia não-local ($f_{grad}(\psi)$) pode ser reescrita como:

$$f_{grad}(\psi) = \frac{1}{2} \epsilon^2 \beta^2(\theta) (\nabla\psi)^2 \quad (\text{II.14})$$

sendo que $\beta(\theta)$ é uma função do ângulo de orientação θ , representando a anisotropia da interface. Dessa maneira, a Equação II.10 pode ser reescrita como:

$$\frac{\partial\phi}{\partial t} = \Lambda \left\{ \nabla \cdot \left[\frac{1}{2} (\nabla\psi)^2 \frac{\partial(\epsilon^2)\beta^2(\theta)}{\partial\nabla\psi} \right] + \nabla \cdot [\epsilon^2 \beta^2(\theta) \nabla\psi] - W\psi(1-\psi) \left[\psi - \frac{1}{2} + m(T) \right] \right\} \quad (\text{II.15})$$

Para um modelo bidimensional, a função do ângulo de orientação θ pode ser expressa como:

$$\beta(\theta) = 1 + \epsilon \cos[q(\theta - \theta_0)] \quad (\text{II.16})$$

sendo que ϵ é a força da anisotropia, q é o número de modo da anisotropia (controla o número de direções preferenciais de crescimento dos cristais) e θ_0 é a orientação da esferulita em relação ao eixo horizontal (normalmente, considerado igual a zero). O ângulo de orientação θ é definido como ângulo entre a superfície normal e o eixo de referência (YANG et al., 2017):

$$\theta = \arctan\left(\frac{\partial\psi/\partial y}{\partial\psi/\partial x}\right) \quad (\text{II.17})$$

No processo de cristalização polimérica, um campo de temperatura é gerado pela liberação de calor latente. A seguir a determinação da equação de transferência de calor será apresentada. Supondo que se tem dois estados, sólido (s) e líquido (l), a entalpia de um material em duas fases é determinada como (BAHLOUL et al., 2020):

$$H = \psi_l H_l + \psi_s H_s \quad (\text{II.18})$$

sendo que H_i (J m^{-3}) é a entalpia do material puro no estado i e ψ_i (-) é a fração volumétrica da fase i . Assume-se ψ igual a ψ_s .

A entalpia de mudança de estado sólido para líquido na temperatura T (K), $\Delta H_{s \rightarrow l}$, também denominado de calor latente, pode ser expresso como segue:

$$\Delta H_{s \rightarrow l} = H_l - H_s \quad (\text{II.19})$$

Usando as Equações II.18 e II.19, obtém-se:

$$H = H_l - \psi \Delta H_{s \rightarrow l} = \rho C_p T - \rho \Delta H_u \psi \quad (\text{II.20})$$

sendo que $\rho\Delta H_u$ é igual a $\Delta H_{2\rightarrow 1}$, ΔH_u (J kg⁻¹) é o calor latente de fusão por unidade de repetição do polímero, ρ (kg m⁻³) é massa específica do material e C_p (J kg⁻¹ K⁻¹) é o calor específico a pressão constante.

A equação de transferência de calor pode ser escrita como:

$$\frac{\partial H}{\partial t} = -\nabla \cdot \vec{J}_c = k_T \nabla T \quad (\text{II.21})$$

sendo que \vec{J}_c (J s⁻¹) é o fluxo de calor e k_T (J m⁻¹ s⁻¹ K⁻¹) é a condutividade térmica.

Com isso, obtém-se a equação de transferência de calor utilizada na modelagem do processo de cristalização:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \gamma \nabla^2 T + K \frac{\partial \psi}{\partial t} \quad (\text{II.22})$$

sendo que $\gamma = k_T \rho^{-1} C_p^{-1}$ (m² s⁻¹) é a difusividade térmica e $K = \Delta H_u \cdot C_p^{-1}$ (K) está relacionado com o calor latente liberado no processo de solidificação (YANG et al., 2017; BAHLOUL et al., 2020).

II.2 Forma Adimensional

Para reescrever a equação de campo de fases na descrição da cristalização de polímeros (Equação 2.55) e a equação de condução de calor (Equação 2.57) de formas adimensionais, as variáveis espaciais e temporal devem ser redimensionadas como: $t^* = Dt/d^2$, $x^* = x/d$, $y^* = y/d$. A temperatura também é redimensionada: $T^* = (T - T_c)/(T_m - T_c)$. Com as variáveis adimensionalizadas, as equações governantes podem ser reformuladas de formas adimensionais das seguintes maneiras (YANG et al., 2017; BAHLOUL et al., 2020):

$$\frac{\partial \psi(r, t)}{\partial t^*} = -\Lambda \left\{ W\psi[\psi - \xi(T)](\psi - \xi_0) - \epsilon^{*2} \nabla^* \cdot [\beta^2(\theta) \nabla^* \psi] + \epsilon^{*2} \frac{\partial}{\partial x^*} \left[\beta(\theta) \beta'(\theta) \frac{\partial \psi}{\partial y^*} \right] - \epsilon^2 \frac{\partial}{\partial y^*} \left[\beta(\theta) \beta'(\theta) \frac{\partial \psi}{\partial x^*} \right] \right\} \quad (\text{II.23})$$

$$\frac{\partial T^*}{\partial t^*} = \gamma^* \nabla^{*2} T + K^* \frac{\partial \psi}{\partial t^*} \quad (\text{II.24})$$

sendo que os parâmetros adimensionais podem ser expressos das seguintes formas:

$$\nabla^* = \left(\frac{\partial}{\partial x^*}, \frac{\partial}{\partial y^*} \right), \epsilon^{*2} = \frac{\epsilon^2}{d^2}, \gamma^* = \frac{\gamma}{D}, K^* = \frac{K}{T_m - T_c}$$

Para um polímero específico, t^* e d podem ser relacionados ao coeficiente de difusão e ao raio de giro de uma cadeia polimérica, respectivamente (YANG et al., 2017).

II.3 Relação entre o Parâmetro de Mobilidade e a Teoria de Lauritzen e Hoffman para o Crescimento de Cristais

O parâmetro de mobilidade (Λ) do modelo de campo de fases foi relacionado a taxa de crescimento dos cristais da teoria de Lauritzen e Hoffman (BAHLOUL et al., 2020). Nessa teoria, a taxa de crescimento é uma função da temperatura de cristalização (HOFFMAN; LAURITZEN, 1961). Um formato típico da curva da taxa de crescimento dos cristais versus a temperatura de cristalização pode ser verificado na Figura II.2.

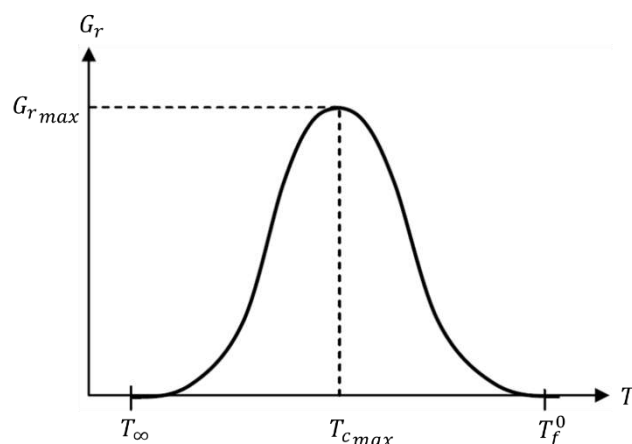


Figura II.2. Representação da taxa de crescimento do cristal (G_r) em função da temperatura (T) de acordo com a teoria de Lauritzen e Hoffman (BAHLOUL et al., 2020).

Pela Figura II.2, pode-se notar que a taxa de crescimento máxima de cristal ($G_{r_{max}}$) ocorre em temperatura intermediária ($T_{c_{max}}$) entre a temperatura mínima para a cristalização (T_{∞}) e a temperatura de fusão de equilíbrio (T_f^0) (BAHLOUL et al., 2020). Normalmente, T_{∞} possui um valor próximo à temperatura de transição vítrea (T_g) (HOFFMAN; LAURITZEN, 1961). Com isso, o parâmetro Λ pode ser relacionado à taxa de crescimento de cristais (BAHLOUL et al., 2020).

II.4 Referências Bibliográficas

BAHLOUL, A.; DOGHRI, I.; ADAM, L. An enhanced phase field model for the numerical simulation of polymer crystallization. *Polymer Crystallization*, v.3, p.e10144, 2020. <https://doi.org/10.1002/pcr2.10144>.

HOFFMAN, J. D.; LAURITZEN, J. I. Crystallization of bulk polymers with chain folding: theory of growth of lamellar spherulites. *Journal of Research of the National Bureau of Standards-A. Physics and Chemistry*, v.65A, p.297-336, 1961. <http://dx.doi.org/10.6028/jres.065A.035>.

YANG, B.; ZHANG, C.; WANG, F. A modified phase-field model for polymer crystal growth. *Chinese Journal of Chemical Physics*, v.30, p.538-546, 2017. <http://dx.doi.org/10.1063/1674-0068/30/cjcp1703050>.

Apêndice III

Determinação dos Parâmetros de Interação de Flory-Huggins Usando os Parâmetros de Solubilidade e Dados de Pontos de Névoa

Neste apêndice é apresentado o procedimento para determinar os parâmetros de Flory-Huggins usando parâmetros de solubilidade e dados de pontos de névoa.

III.1 Determinação dos Parâmetros de Interação de Flory-Huggins Usando os Parâmetros de Solubilidade

III.1.1 Solubilidade de Polímeros

A solubilização de um polímero em um solvente ocorre caso a variação de energia de Gibbs de mistura seja negativa ou nula: $\Delta G_m \leq 0$. A variação de energia de Gibbs de mistura está relacionada à variação da entalpia de mistura (ΔH_m) e da entropia de mistura (ΔS_m) através da seguinte expressão (CANEVAROLO JR, 2010):

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad (\text{III.1})$$

Como as variações de entalpia e de entropia são positivas, ΔH_m deve ser a menor possível para que haja a dissolução do polímero no solvente. A entalpia pode ser estimada pela teoria da solução regular de Hildebrand. De acordo com a teoria da solução regular, ΔH_m (J mol^{-1}) pode ser calculada para um sistema binário não-solvente/solvente e polímero da seguinte maneira:

$$\Delta H_m = \phi_i \phi_p v_t (\delta_i - \delta_p)^2 \quad i = n, s \quad (\text{III.2})$$

sendo que δ_i ($\text{J}^{1/2} \text{m}^{-3/2}$) é o parâmetro de solubilidade do componente i e v_t ($\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$) é o volume molar total do sistema. Portanto, a diferença entre os parâmetros de

solubilidade dos componentes do sistema deve ser a menor possível para que a variação de entalpia seja pequena. O parâmetro de solubilidade pode ser definido como:

$$\delta_i^2 = \frac{E_c}{v_i} \quad i = n, s, p \quad (\text{III.3})$$

sendo que E_c (J mol^{-1}) é a energia de coesão do composto. Essa energia é a necessária para que todas as forças intermoleculares de um composto sólido ou líquido sejam eliminadas, de maneira que esse composto seja totalmente vaporizado. Para substâncias com baixa massa molar, a energia coesiva pode ser relacionada à entalpia de vaporização (H_{vap}). Entretanto, como polímeros não sofrem vaporização, métodos indiretos devem ser utilizados para determinar a energia coesiva, como por exemplo, solubilização de polímeros em solventes com energia coesiva conhecida. Essa teoria consegue descrever adequadamente a solubilização de algumas soluções apolares, apresentando inconsistências em sistemas que possuem forças intermoleculares polares e/ou de hidrogênio (CANEVAROLO JR, 2010).

Com base nessas incongruência, Hansen (2007) estendeu a teoria da solução regular de Hildebrand. Conforme essa ampliação da teoria, as forças intermoleculares podem ser combinadas em três tipos de interações: forças dispersivas (δ_d), polares (δ_p) e de hidrogênio (δ_h). O parâmetro de solubilidade total pode ser definido da seguinte maneira:

$$\delta_t = \sqrt{\delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2} \quad (\text{III.4})$$

Essas contribuições (δ_d , δ_p e δ_h) podem ser relacionadas como um sistema de coordenadas tridimensional. Uma ilustração desse gráfico pode ser verificada na Figura III.1. Dessa forma, o parâmetro de solubilidade de uma substância é representado como um ponto nesse gráfico.

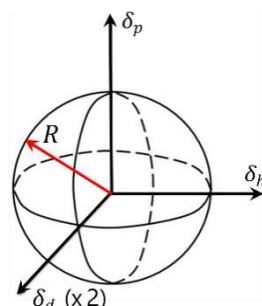


Figura III.1. Representação geométrica espacial do parâmetro de solubilidade e do volume de solubilidade (adaptado de CANEVAROLO JR, 2010).

Os parâmetros de solubilidade do polímero podem ser considerados como coordenadas do centro de uma esfera de raio R . Dessa forma, para que um solvente possa solubilizar o polímero é preciso que suas coordenadas definam um ponto dentro da esfera formada pelas coordenadas do polímero, ou seja, a distância entre este ponto e o centro da esfera deve ser menor ou igual ao raio R (HANSEN, 2007):

$$R \geq \sqrt{4(\delta_{d_i} - \delta_{d_p})^2 + (\delta_{p_i} - \delta_{p_p})^2 + (\delta_{h_i} - \delta_{h_p})^2} \quad (\text{III.5})$$

Se essa condição for satisfeita, o polímero pode ser solubilizado no solvente. A duplicação da escala do eixo de dispersão, e, conseqüentemente, a multiplicação da diferença quadrática dos parâmetros de solubilidade referente às forças de dispersão por 4, foi determinada empiricamente, possibilitando que a região de solubilidade fosse representada por uma esfera ao invés de um esferoidal. A determinação do valor de R do polímero pode ser realizada através de diversos testes de solubilidade em solventes com parâmetros de solubilidade conhecidos, verificando em quais solventes o polímero é solubilizado. Os valores dos parâmetros de solubilidade de Hansen de diversos solventes e polímeros podem ser encontrados na literatura.

III.1.2 Determinação dos Parâmetros de Interação de Flory-Huggins Usando os Parâmetros de Solubilidade

Os parâmetros de interação de Flory-Huggins não-solvente/polímero e solvente/polímero podem ser determinados a partir dos parâmetros de solubilidade de Hildebrand e de Hansen.

De acordo com a teoria da solução regular, o parâmetro de interação Flory-Huggins pode ser expresso como uma função dos parâmetros de solubilidade de Hildebrand (LINDVING et al., 2002):

$$\chi_{ip} = \frac{v_i}{RT} (\delta_i - \delta_p)^2 + \chi_s \quad i = n, s \quad (\text{III.6})$$

sendo que χ_s é um termo de correção relativo à entropia. Em sistemas poliméricos, normalmente, o valor de 0,34 é atribuído ao termo χ_s (WEI et al, 2006). Assim, para soluções regulares, é possível usar essa equação para obter os parâmetros de interação de Flory-Huggins. No entanto, para soluções contendo compostos polares e com ligação de hidrogênio, a Equação III.6 produz resultados inadequados. Portanto, nesses casos, o uso da teoria estendida por Hansen seria mais adequado. Os parâmetros de Flory-Huggins podem ser determinados como uma função dos parâmetros de solubilidade de Hansen através da seguinte expressão (LINDVING et al., 2002):

$$\chi_{ip} = \hbar \frac{v_i}{RT} \left[(\delta_{d_i} - \delta_{d_p})^2 + 0,25 (\delta_{p_i} - \delta_{p_p})^2 + 0,25 (\delta_{h_i} - \delta_{h_p})^2 \right] \quad i = n, s \quad (\text{III.7})$$

sendo que \hbar é um termo de correção sugerido por Hansen (2007). Lindving et al. (2002) estimaram um valor de 0,6 para \hbar , através de ajustes de dados experimentais.

Wei et al. (2006) testaram esses dois métodos de cálculo dos parâmetros de interação de Flory-Huggins, através da comparação das curvas binodais preditas com dados experimentais de pontos de névoa. O uso da Equação III.7 apresentou os melhores resultados.

III.1.3 Determinação dos Parâmetros de Interação de Flory-Huggins Usando Dados de Pontos de Névoa

Um dos parâmetros de interação de Flory-Huggins pode ser determinado a partir de dados de pontos de névoa conhecendo os valores dos outros dois parâmetros. Xu e Qiu (2014) determinaram χ_{np} conhecendo χ_{ns} (dados da literatura) e χ_{sp} (medições de viscosidades da solução polimérica), selecionando o valor que melhor ajustou a curva binodal com os pontos de névoa.

Com base no procedimento de Xu e Qiu (2014), o valor de χ_{ns} foi estimado pelo melhor ajuste da curva binodal a partir de dados de pontos de névoa, conhecendo os valores de χ_{np} e χ_{sp} (determinados como uma função dos parâmetros de solubilidade de Hansen).

Na separação da fase líquido-líquido, a solução polimérica é separada em fase rica e pobre em polímero. Com base na definição da curva binodal, o potencial químico dessas fases tem o mesmo valor:

$$\Delta\mu_i^{frp} = \Delta\mu_i^{fpp} \quad i = n, s, p \quad (\text{III.8})$$

sendo que $\Delta\mu_i$ é a diferença entre o potencial químico do componente i na mistura e no estado puro (ALTENA; SMOLDERS, 1982; YILMAZ; MCHUGH, 1986; TAN; PAN; PAN, 2008). Os sobrescritos frp e fpp referem à fase rica e pobre em polímero, respectivamente. O potencial químico é definido da seguinte maneira:

$$\frac{\Delta\mu_i}{RT} = \left(\frac{\partial \frac{\Delta G_m}{RT}}{\partial n_i} \right)_{n_j, j \neq i} \quad (\text{III.9})$$

sendo que n_i e ϕ_i são os números de mols e a fração volumétrica do componente i , respectivamente. R e T têm os significados usuais: constante universal dos gases e temperatura, respectivamente. Pela teoria de Flory-Huggins, a energia de Gibbs de mistura, com os parâmetros de interação constantes, é dada pela seguinte relação:

$$\frac{\Delta G_m}{RT} = n_n \ln \phi_n + n_s \ln \phi_s + n_p \ln \phi_p + \chi_{ns} n_n \phi_s + \chi_{np} n_n \phi_p + \chi_{sp} n_s \phi_p \quad (\text{III.10})$$

A combinação das Equações III.9 e III.10 conduz às seguintes expressões:

$$\begin{aligned} \frac{\Delta \mu_n}{RT} = & \ln \phi_n + 1 - \phi_n - \frac{v_n}{v_s} \phi_s - \frac{v_n}{v_p} \phi_p + (\chi_{ns} \phi_s + \chi_{np} \phi_p)(\phi_s + \phi_p) \\ & - \chi_{sp} \frac{v_n}{v_s} \phi_s \phi_p \end{aligned} \quad (\text{III.11})$$

$$\begin{aligned} \frac{\Delta \mu_s}{RT} = & \ln \phi_s + 1 - \phi_s - \frac{v_s}{v_n} \phi_n - \frac{v_s}{v_p} \phi_p + \left(\chi_{ns} \frac{v_s}{v_n} \phi_n + \chi_{sp} \phi_p \right) (\phi_n + \phi_p) \\ & - \chi_{np} \frac{v_s}{v_n} \phi_n \phi_p \end{aligned} \quad (\text{III.12})$$

$$\begin{aligned} \frac{\Delta \mu_p}{RT} = & \ln \phi_p + 1 - \phi_p - \frac{v_p}{v_n} \phi_n - \frac{v_p}{v_s} \phi_s + \left(\chi_{np} \frac{v_p}{v_n} \phi_n + \chi_{sp} \frac{v_p}{v_s} \phi_s \right) (\phi_n + \phi_s) \\ & - \chi_{ns} \frac{v_p}{v_n} \phi_n \phi_s \end{aligned} \quad (\text{III.13})$$

Para calcular a curva binodal, a seguinte função objetiva foi minimizada com o método dos mínimos quadrados (TAN; PAN; PAN, 2008):

$$S = \sum S_i^2 \quad (\text{III.14})$$

sendo que:

$$S_n = (\Delta \mu_n^{frp} - \Delta \mu_n^{fpp})/RT \quad (\text{III.15a})$$

$$S_s = v_n(\Delta \mu_s^{frp} - \Delta \mu_s^{fpp})/v_s RT \quad (\text{III.15b})$$

$$S_p = v_n(\Delta \mu_p^{frp} - \Delta \mu_p^{fpp})/v_p RT \quad (\text{III.15c})$$

O método de mínimos quadrados não linear foi utilizado para estimar a curva binodal. O algoritmo *lsqnonlin* do software Matlab® (MATLAB, 2012) foi empregado.

III.1.4 Determinação dos Parâmetros de Interação de Flory-Huggins dos Sistemas Água/TFA/PET e Água/[TFA+DCM]/PET

Os valores dos parâmetros de solubilidade de Hansen extraídos da literatura estão apresentados na Tabela III.1. Esses parâmetros de solubilidade foram utilizados para calcular χ_{np} e χ_{sp} pela Equação III.7. O valor de 0,6 para \hbar foi usado, como sugerido por

Lindving et al. (2002). Os valores dos parâmetros de interação de Flory-Huggins estimados estão expostos na Tabela III.2.

Tabela III.1. Parâmetros de solubilidade de Hansen^a.

Composto	δ_d	δ_p	δ_h	Unidade
Água	15,5	16,0	7,2	MPa ^{1/2}
PET	18,2	6,4	42,3	MPa ^{1/2}
TFA	15,6	9,9	11,6	MPa ^{1/2}
TFA+DCM ^b	16,9	8,2	8,9	MPa ^{1/2}

^a Cadore (2019);

^b Proporções volumétricas iguais.

Tabela III.2. Parâmetros de interação de Flory-Huggins.

Compostos	Símbolo	Valor	Unidade
Água/PET	χ_{np}	1,5211	-
TFA/PET	χ_{sp}	0,2888	-
TFA+DCM ^a /PET	χ_{sp}	0,0648	-
Água/TFA	χ_{ns}	0	-
Água/TFA+DCM ^a	χ_{ns}	-0,38	-

^a Proporções volumétricas iguais.

Aparentemente, os valores de χ_{np} e χ_{sp} calculados pela Equação III.7 foram coerentes. O parâmetro χ_{np} possui um valor maior que χ_{sp} , demonstrando a menor compatibilidade entre o PET e a água (não-solvente). Uma comparação entre os valores dos parâmetros de interação solvente/polímero pode ser realizada. O menor valor do parâmetro de interação [TFA+DCM]/PET em relação à TFA/PET está de acordo com a teoria de Flory-Huggins, que afirma que um solvente com um menor volume molar penetra com mais facilidade nas macromoléculas (aumenta o número de combinações entre as moléculas do sistema). Os volumes molares dos solventes TFA e DCM puros são $74,2 \times 10^{-6}$ e $63,6 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$, respectivamente.

Os valores de χ_{ns} foram estimados pelo melhor ajuste da curva binodal a partir de dados de pontos de névoa extraídos da literatura, com os valores de χ_{np} e χ_{sp} já conhecidos. Os valores de parâmetros de interação de não-solvente/solvente calculados estão exibidos na Tabela III.2. Acredita-se que os valores de χ_{ns} determinados pela metodologia proposta são satisfatórios. Uma análise dos valores dos parâmetros de interação não-solvente/obtidos, as propriedades físico-químicas dos solventes e as observações experimentais feitas por Cadore (2019) pôde ser realizada. Os valores de $\log K_{OW}$ dos solventes são significativamente distintos: -2,1 e 1,3 para o TFA e DCM, respectivamente (CADORE, 2019). Essa propriedade é um coeficiente de partição (n-octanol-água) que está relacionado à hidrofobicidade de um solvente. O valor mais alto

de $\log K_{OW}$ do DCM indica que esse é menos miscível em água do que o TFA. Desse modo, o valor absoluto maior de χ_{ns} de água/[TFA+DCM] em relação à interação água/TFA está adequado.

Os diagramas de fases ternários com as curvas binodais calculadas pela teoria de Flory-Huggins com os parâmetros de interações estimados estão apresentados na Figura III.2. Pode-se verificar que as curvas binodais calculadas ajustaram satisfatoriamente os pontos de névoa. Portanto, as estimações dos parâmetros de interação de Flory-Huggins podem ser consideradas adequadas.

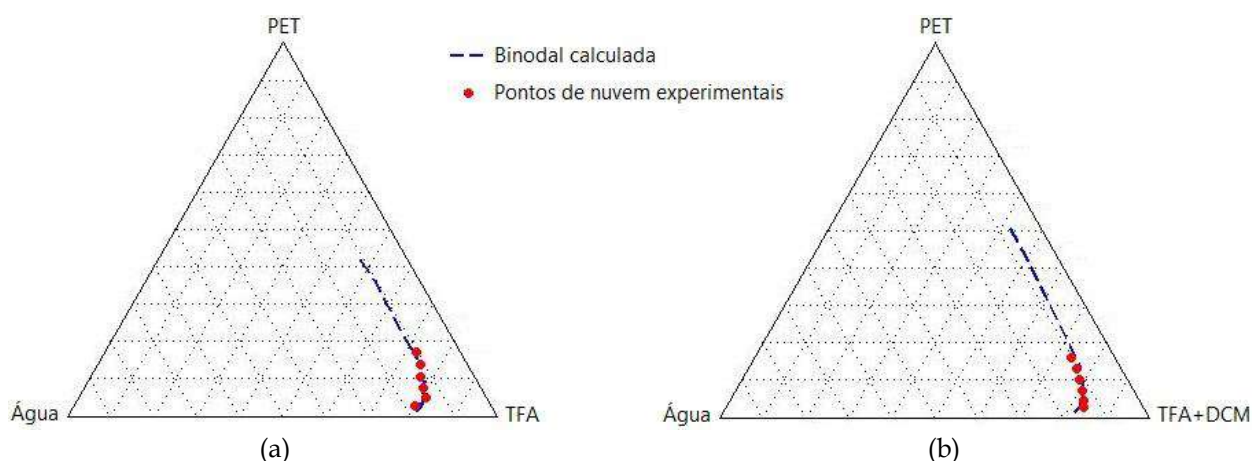


Figura III.2. Diagramas de fases ternários para os sistemas químicos (a) água/TFA/PET e (b) água/[TFA+DCM]/PET (TFA e DCM em proporções volumétricas iguais). Curvas binodais calculadas pela teoria de Flory-Huggins com os parâmetros de interações estimados. Os pontos de névoa foram obtidos da literatura (CADORE, 2019).

III.2 Referências Bibliográficas

ALTENA, F. W.; SMOLDERS, C. A. Calculation of liquid-liquid phase separation in a ternary system of a polymer in a mixture of a solvent and a nonsolvent. *Macromolecules*, v.15, p.1491-1497, 1982. <https://doi.org/10.1021/ma00234a008>.

BAHLOUL, A.; DOGHRI, I.; ADAM, L. An enhanced phase field model for the numerical simulation of polymer crystallization. *Polymer Crystallization*, v.3, p.e10144, 2020. <https://doi.org/10.1002/pcr2.10144>.

CADORE, I. R. *Preparação de membranas de poli(tereftalato de etileno) (PET) pela técnica de inversão de fases*. Tese de Doutorado, Universidade do Rio Grande do Sul, Brasil, 2019.

CANEVAROLO JR, S. V. *Ciência dos Polímeros*. Artliber Editora, Brasil, 2010.

HANSEN, C. M. *Hansen Solubility Parameters, A User's Handbook*. CRC Press, Estados Unidos da América, 2007.

LINDVIG, T.; MICHELSEN, M. L.; KONTOGEOORGIS, G. M. A Flory-Huggins model based on the Hansen solubility parameters. *Fluid Phase Equilibria*, v.203, p. 247-260, 2002. [https://doi.org/10.1016/S0378-3812\(02\)00184-X](https://doi.org/10.1016/S0378-3812(02)00184-X).

MATLAB, 2012. <https://www.mathworks.com>.

TAN, L.; PAN, D; PAN, N. Thermodynamic study of a water–dimethylformamide–polyacrylonitrile ternary system. *Journal of Applied Polymer Science*, v.110: p.3439-3447, 2008. <https://doi.org/10.1002/app.28392>

YILMAZ, L.; MCHUGH, A. J. Analysis of nonsolvent–solvent–polymer phase diagrams and their relevance to membrane formation modeling. *Journal of Applied Polymer Science*, v.31, p.997–1018, 1986. <https://doi.org/10.1002/app.1986.070310404>.

WEI, Y.-M.; XU, Z.-L.; YANG, X.-T.; LIU, H.-L. Mathematical calculation of binodal curves of a polymer/solvent/nonsolvent system in the phase inversion process. *Desalination*, v.192, p.91-104, 2006. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2005.07.035>.

XU, L.; QIU, F. Simultaneous determination of three Flory-Huggins interaction parameters in polymer/solvent/nonsolvent systems by viscosity and cloud point measurements. *Polymer*, v.55, p.6795-6802, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2014.10.045>.

Apêndice IV

Resultados das Predições de Densidade de Energia Local pela Expressão Proposta

Neste apêndice são apresentados os resultados estatísticos detalhados das predições de densidade de energia local ($f_{local}(\psi, T)$) pela expressão proposta (Equação 3.14). Esses resultados estão expostos nas Tabelas IV.1 a IV.3.

Tabela IV.1. Resultados estatísticos das predições de barreira de energia instável do iPS pela expressão proposta (Equação 3.14) (continua).

T_c	T_f	T	$DAM (-)$	\bar{R}^2	p -valor ^a
453	494	453	$2,81 \times 10^{-8}$	0,9995	0,8533
453	494	463	$1,40 \times 10^{-9}$	0,9999	0,9623
453	494	473	$4,51 \times 10^{-8}$	0,9988	0,7395
453	494	484	$6,48 \times 10^{-13}$	0,9999	0,9985
453	494	494	$5,14 \times 10^{-35}$	0,9999	0,9999
463	497,5	463	$1,28 \times 10^{-8}$	0,9998	0,9005
463	497,5	471	$7,27 \times 10^{-9}$	0,9998	0,9146
463	497,5	480	$7,44 \times 10^{-8}$	0,9980	0,6654
463	497,5	490	$9,09 \times 10^{-10}$	0,9999	0,9387
463	497,5	497,5	$1,80 \times 10^{-35}$	0,9999	0,9999
468	499	468	$4,55 \times 10^{-8}$	0,9991	0,8123
468	499	476	$1,79 \times 10^{-11}$	0,9999	0,9956
468	499	484	$3,16 \times 10^{-8}$	0,9991	0,7701
468	499	492	$6,10 \times 10^{-9}$	0,9999	0,8431
468	499	499	$4,19 \times 10^{-35}$	0,9999	0,9999
473	500,75	473	$3,41 \times 10^{-8}$	0,9994	0,8369
473	500,75	480	$8,91 \times 10^{-10}$	0,9999	0,9694
473	500,75	487	$4,21 \times 10^{-8}$	0,9989	0,7383
473	500,75	494	$1,85 \times 10^{-10}$	0,9999	0,9733
473	500,75	500,75	$1,88 \times 10^{-35}$	0,9999	0,9999

Tabela IV.1. (continuação) Resultados estatísticos das predições de densidade de energia local do iPS pela expressão proposta (Equação 3.14).

T_c	T_f	T	$DAM (-)$	\bar{R}^2	p -valor ^a
478	502,5	478	$2,18 \times 10^{-8}$	0,9996	0,8690
478	502,5	484	$3,92 \times 10^{-9}$	0,9999	0,9360
478	502,5	490	$5,75 \times 10^{-8}$	0,9984	0,7005
478	502,5	496	$4,36 \times 10^{-9}$	0,9999	0,8761
478	502,5	502,5	$1,12 \times 10^{-34}$	0,9999	0,9999
483	504	483	$9,11 \times 10^{-8}$	0,9982	0,7344
483	504	488	$1,07 \times 10^{-8}$	0,9997	0,8940
483	504	493	$6,02 \times 10^{-9}$	0,9998	0,9014
483	504	499	$1,24 \times 10^{-8}$	0,9988	0,7778
483	504	504	$4,78 \times 10^{-35}$	0,9999	0,9999

Tabela IV.2. Resultados estatísticos das predições de densidade de energia local do PET pela expressão proposta (Equação 3.14) (continua).

T_c	T_f	T	$DAM (-)$	\bar{R}^2	p -valor ^a
400	484,77	400	$1,50 \times 10^{-7}$	0,9999	0,8547
400	484,77	421	$1,83 \times 10^{-7}$	0,9999	0,8857
400	484,77	442	$4,35 \times 10^{-8}$	0,9999	0,8510
400	484,77	463	$5,90 \times 10^{-7}$	0,9995	0,8444
400	484,77	484,77	$4,44 \times 10^{-35}$	0,9999	0,8391
425	497,07	425	$1,18 \times 10^{-7}$	0,9999	0,8832
425	497,07	448	$1,18 \times 10^{-7}$	0,9999	0,8525
425	497,07	460	$3,03 \times 10^{-8}$	0,9999	0,8951
425	497,07	478	$5,87 \times 10^{-7}$	0,9995	0,8860
425	497,07	497,07	$9,47 \times 10^{-21}$	0,9999	0,9856
462,5	515,52	462,5	$1,52 \times 10^{-7}$	0,9999	0,8827
462,5	515,52	476	$1,85 \times 10^{-7}$	0,9999	0,9108
462,5	515,52	489	$5,98 \times 10^{-8}$	0,9999	0,9943
462,5	515,52	503	$5,73 \times 10^{-7}$	0,9996	0,2220
462,5	515,52	515,52	$8,10 \times 10^{-35}$	0,9999	0,9817
487,5	527,83	487,5	$1,49 \times 10^{-7}$	0,9999	0,9917
487,5	527,83	480	$1,88 \times 10^{-7}$	0,9999	0,9100
487,5	527,83	487	$3,84 \times 10^{-8}$	0,9999	0,7569
487,5	527,83	494	$6,19 \times 10^{-7}$	0,9996	0,9445
487,5	527,83	527,83	$1,55 \times 10^{-35}$	0,9999	0,8901
525	546,28	525	$1,28 \times 10^{-7}$	0,9999	0,9812
525	546,28	530	$1,71 \times 10^{-7}$	0,9999	0,8733
525	546,28	535	$3,74 \times 10^{-8}$	0,9999	0,9648
525	546,28	540	$5,81 \times 10^{-7}$	0,9996	0,3749
525	546,28	546,28	$1,44 \times 10^{-20}$	0,9999	0,9999

Tabela IV.2. (continuação) Resultados estatísticos das predições de densidade de energia local do PET pela expressão proposta (Equação 3.14).

T_c	T_f	T	$DAM (-)$	\bar{R}^2	p -valor ^a
525	546,28	525	$1,28 \times 10^{-7}$	0,9999	0,9812
525	546,28	530	$1,71 \times 10^{-7}$	0,9999	0,8733
525	546,28	535	$3,74 \times 10^{-8}$	0,9999	0,9648
525	546,28	540	$5,81 \times 10^{-7}$	0,9996	0,3749
525	546,28	546,28	$1,44 \times 10^{-20}$	0,9999	0,9999
550	558,58	550	$4,83 \times 10^{-8}$	0,9999	0,9675
550	558,58	552	$9,74 \times 10^{-8}$	0,9999	0,9230
550	558,58	554	$9,80 \times 10^{-8}$	0,9999	0,9040
550	558,58	556	$6,21 \times 10^{-7}$	0,9985	0,3222
550	558,58	558,58	$1,20 \times 10^{-20}$	0,9999	0,9999

Tabela IV.3. Resultados estatísticos das predições de densidade de energia local do PVDF pela expressão proposta (Equação 3.14) (continua).

T_c	T_f	T	$DAM (-)$	\bar{R}^2	p -valor ^a
300	377	300	$1,48 \times 10^{-7}$	0,9999	0,9791
300	377	320	$3,07 \times 10^{-9}$	0,9999	0,9948
300	377	340	$1,73 \times 10^{-7}$	0,9999	0,6388
300	377	357	$4,40 \times 10^{-7}$	0,9997	0,1321
300	377	377	$6,92 \times 10^{-21}$	0,9999	0,9999
320	387	320	$5,48 \times 10^{-8}$	0,9999	0,9310
320	387	335	$5,17 \times 10^{-8}$	0,9999	0,9240
320	387	354	$2,27 \times 10^{-7}$	0,9999	0,5859
320	387	372	$5,45 \times 10^{-7}$	0,9996	0,0817
320	387	387	$5,18 \times 10^{-35}$	0,9999	0,9856
340	397	340	$1,63 \times 10^{-7}$	0,9999	0,9999
340	397	355	$1,61 \times 10^{-7}$	0,9999	0,8171
340	397	369	$3,24 \times 10^{-7}$	0,9998	0,7830
340	397	382	$5,96 \times 10^{-7}$	0,9995	0,4868
340	397	397	$2,70 \times 10^{-20}$	0,9999	0,1019
353	405	353	$1,66 \times 10^{-7}$	0,9999	0,9999
353	405	365	$1,50 \times 10^{-7}$	0,9999	0,8307
353	405	379	$8,78 \times 10^{-8}$	0,9999	0,8205
353	405	393	$5,47 \times 10^{-7}$	0,9996	0,8652
353	405	405	$7,56 \times 10^{-35}$	0,9999	0,1571
373	415	373	$7,12 \times 10^{-8}$	0,9999	0,9999
373	415	383	$5,95 \times 10^{-8}$	0,9999	0,9331
373	415	394	$1,75 \times 10^{-7}$	0,9999	0,7580
373	415	405	$6,22 \times 10^{-7}$	0,9995	0,1486
373	415	415	$1,14 \times 10^{-20}$	0,9999	0,9999

Tabela IV.3. (continuação) Resultados estatísticos das previsões de densidade de energia local do PVDF pela expressão proposta (Equação 3.14).

T_c	T_f	T	$DAM (-)$	\bar{R}^2	p -valor ^a
430	445	430	$8,15 \times 10^{-7}$	0,9992	0,4550
430	445	433	$7,74 \times 10^{-7}$	0,9991	0,4163
430	445	436	$5,39 \times 10^{-7}$	0,9994	0,5019
430	445	442	$6,05 \times 10^{-7}$	0,9980	0,2570
430	445	445	$1,99 \times 10^{-20}$	0,9999	0,9999