

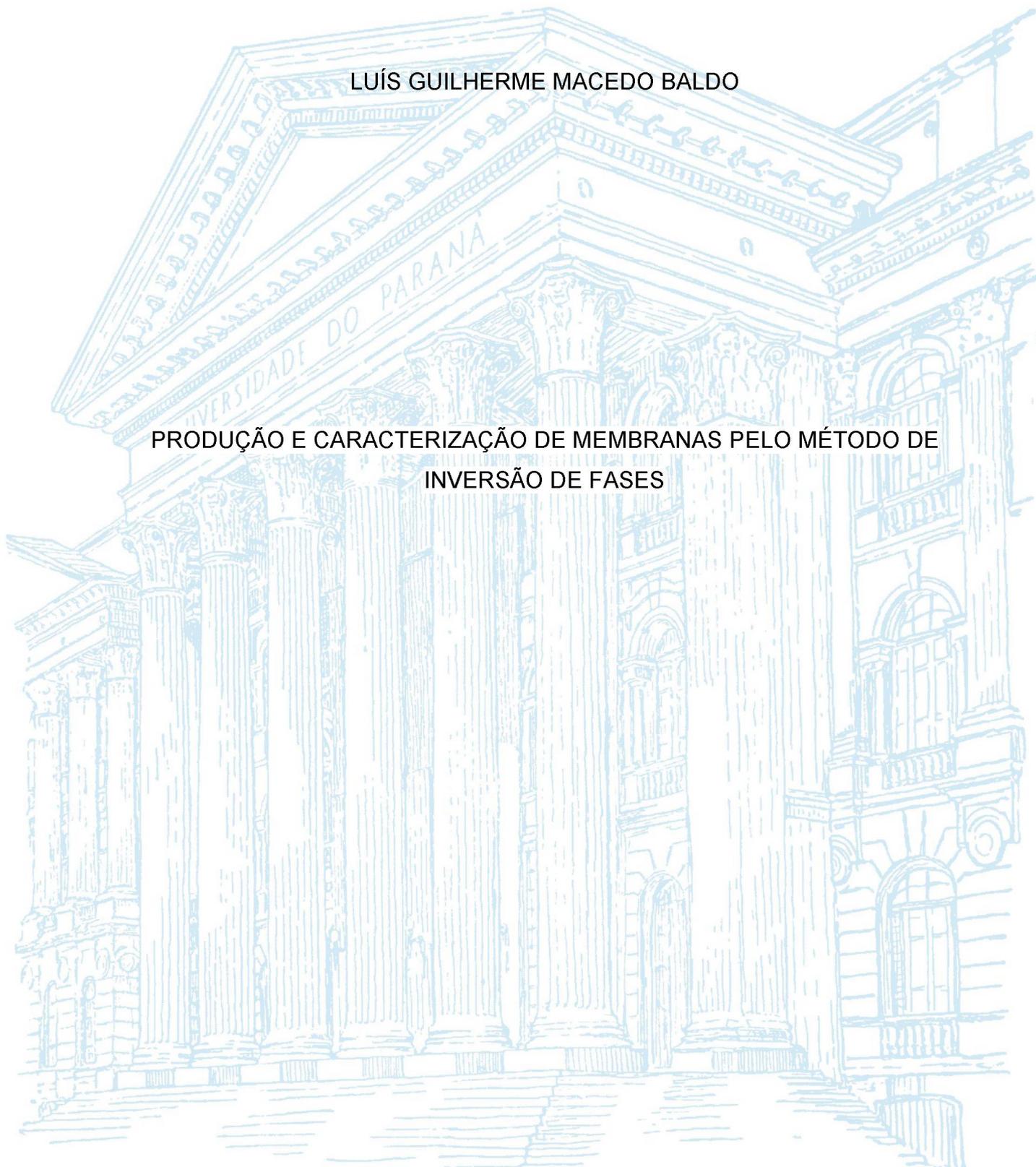
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

LUÍS GUILHERME MACEDO BALDO

PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE MEMBRANAS PELO MÉTODO DE
INVERSÃO DE FASES

CURITIBA

2019



LUÍS GUILHERME MACEDO BALDO

PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE MEMBRANAS PELO MÉTODO DE
INVERSÃO DE FASES

Dissertação apresentada ao curso de Pós-Graduação
em Engenharia Química, Setor de Tecnologia,
Universidade Federal do Paraná, como requisito
parcial à obtenção do título de Mestrado em
Engenharia Química

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Kaminski Lenzi

Coorientador: Prof. Dr. Daniel Eiras

CURITIBA

2019

CATALOGAÇÃO NA FONTE – SIBI/UFPR

B178p Baldo, Luís Guilherme Macedo

Produção e caracterização de membranas pelo método de inversão de fases [recurso eletrônico]/ Luís Guilherme Macedo Baldo. Curitiba, 2019.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Setor de Tecnologia na Universidade Federal do Paraná
Orientador: Prof. Dr. Marcelo Kaminski Lenzi
Co-orientador: Prof. Dr. Daniel Eiras

1. Membrana. 2. Química. I. Lenzi, Marcelo Kaminski. II. Eiras, Daniel. I. Título.

CDD 660.2842

Bibliotecária: Vilma Machado CRB9/1563



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
SETOR DE TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO ENGENHARIA QUÍMICA
- 40001016056P9

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em ENGENHARIA QUÍMICA da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da Dissertação de Mestrado de **LUÍS GUILHERME MACEDO BALDO** intitulada: **Produção e Caracterização de Membranas Pelo Método de Inversão de Fases**, sob orientação do Prof. Dr. MARCELO KAMINSKI LENZI, que após terem inquirido o aluno e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

A outorga do título de mestre está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 16 de Dezembro de 2019.

MARCELO KAMINSKI LENZI

Presidente da Banca Examinadora (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

DANIEL EIRAS

Coorientador - Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

ROBERTO BENTES DE CARVALHO

Avaliador Externo (PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO DE JANEIRO)

ALEXANDRE FERREIRA SANTOS

Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

AGRADECIMENTOS

A Universidade Federal do Paraná, seu corpo docente, direção e administração que oportunizaram o projeto ao qual faço parte hoje

Aos meus orientadores, pelo suporte e ensinamentos, pelas correções e incentivos

Aos colegas de grupo de pesquisa, que me deram apoio e auxílio com os experimentos e pesquisa

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pelo fomento e incentivo à pesquisa

Aos técnicos e companheiros da Usina Piloto, que incentivam e auxiliam quando necessário

A minha família, pelo amor, incentivo e apoio incondicional

E a todos que direta ou indiretamente fizeram parte da minha formação, o meu muito obrigado

RESUMO

Este trabalho visa estudar a influência de variáveis de processo nas propriedades de membranas assimétricas produzidas pelo método de inversão de fases. Para o estudo foi realizado um tratamento estatístico baseado no método Box-Behnken de forma a limitar o número de variáveis estudadas e também o número de experimentos. As variáveis estudadas foram a concentração de polímero (polisulfona), a coconcentração do aditivo não-solvente (água) na solução polimérica e o tempo de imersão no banho coagulante numa temperatura de 40°C. As membranas foram preparadas através do método de inversão de fases, combinando os processo de inversão de via úmida e de inversão por vapor de água. Após serem espalhadas sobre uma placa de vidro (suporte) as membranas foram colocadas em uma estufa com atmosfera de vapor de água com umidade relativa entre 45 a 60% por 5 minutos e depois foram imersas no banho de coagulação. As análises de microscopia eletrônica de varredura indicaram que a maior parte das membranas apresentam uma camada densa muito fina suportada por uma camada porosa com estrutura predominantemente esponjosa. Utilizando a análise estatística apresentado por Box-Behnken observou-se que os três parâmetros escolhidos para o estudo não são os únicos a influenciarem as propriedades de fluxo através da membrana, mas ainda sim apresentam grande impacto. A análise estatística permitiu a obtenção de uma relação matemática entre o fluxo de vapor de água e as variáveis estudadas. Com pouco tempo de residência no banho coagulante (10 minutos), maiores concentrações de água (5% v/v) e menores concentrações de polímero (15% m/v) observou-se fluxo de vapor de água (WVT) de aproximadamente $1,80 \cdot 10^{-2} \frac{g}{cm^2 \cdot s}$, e com maiores tempo de residência no banho coagulante (60 minutos) o mesmo valor de WVT é alcançado na concentração de 35% m/v de polímero e isenção de água. Observa-se a existência de um ponto de transição no comportamento da propriedade estudada com relação aos parâmetros escolhidos. A análise Box-Behnken se mostrou eficiente na correlação entre as variáveis, porém uma correlação mais completa necessitaria de mais dados experimentais envolvendo outras variáveis.

Palavras-chave: Membranas assimétricas. Inversão de fases por indução de vapor. Permeação de vapor d'água .

ABSTRACT

The aim of this work was to investigate the effect of process variables in the morphology and water vapor transport of asymmetric membranes. In order to reduce the number of variables and experiments to be evaluated, the Box-Behnken analysis was applied. The variables that were evaluated were the polymer concentration in the solution, the water concentration in the solution and the time of immersion in the coagulation bath. The membranes were produced by the phase inversion method combining the wet phase inversion with vapor induced phase inversion. After casting the solution, the membranes were placed in an oven with a controlled water vapor atmosphere with relative humidity between 45 and 60% for five minutes followed by immersion in the coagulation bath. Scanning electron microscopy analysis revealed that all membranes had very thin skin layer supported by a porous layer that was predominantly formed by hexagonal sponge like pores. The statistical analysis indicates that the studied variables are not the only variables that influence the properties of the membranes even though they strongly influence the morphology and the water vapor transmission (WVT). Box-Behnken analysis resulted in mathematical relationship between the three variables and the WVT. With short immersion periods (10 minutes), high water concentrations (5 v/v%) and small polymer concentrations (15 wt/v.%) the WVT was approximately $1.80 \cdot 10^{-2} \frac{g}{cm^2 \cdot s}$. For longer residence time (60 minutes), high polymer concentration (35 wt/v.%) and no water the WVT was the same. A transition point was observed in the surfaces correlating polymer concentration and additive concentration in the solution. The Box-Behnken analysis was successful in establishing a mathematical relationship between the process variables but in order to obtain a better relationship more experiments involving additional variables would be necessary.

Keywords: Asymmetric membranes, Vapor induced phase inversion, Water vapor permeation

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - MEMBRANA ULTRAFINA PRODUZIDA POR LOEB E SOURIRAJAN VIA PROCESSO DE INVERSÃO DE FASES	15
FIGURA 2 - CAMINHOS DA COMPOSIÇÃO DE UM FILME IMEDIATAMENTE APÓS A IMERSÃO DEMONSTRANDO (A) SEPARAÇÃO INSTANTÂNEA E (B) SEPARAÇÃO RETARDADA.	18
FIGURA 3 - DIFERENTES MORFOLOGIAS DE MEMBRANAS CAUSADAS POR DIFERENTES FATORES NO PROCESSO DE SEPARAÇÃO POR INVERSÃO DE FASES.....	19
FIGURA 4 - REPRESENTAÇÕES DAS ESTRUTURAS RESULTANTES DO PROCESSO DE INVERSÃO DE FASES INDUZIDO POR VAPOR DE ÁGUA	20
FIGURA 5 - REPRESENTAÇÃO DA ESTRUTURA COM MACROPOROS JATEADOS PROVENIENTES DO PROCESSO DE INVERSÃO DE FASES UMIDO E INDUZIDO POR VAPOR DE ÁGUA.....	21
FIGURA 6 - VARIAÇÃO NA CONCENTRAÇÃO DE SOLVENTE EM FUNÇÃO DA RAIZ QUADRADA DO TEMPO DURANTE A PRECIPITAÇÃO, REALIZADO PARA TRÊS CONCENTRAÇÕES POLIMÉRICAS DISTINTAS	28
FIGURA 7 - REPRESENTAÇÃO DA CAMADA PRESENTE NA ALIMENTAÇÃO DE UM GÁS A SER PERMEADO POR UMA MEMBRANA.....	30
FIGURA 8 - ESTRUTURA QUÍMICA POLISULFONA	33
FIGURA 9 - ESTRUTURA QUÍMICA NMP.....	35
FIGURA 10 - ESTRUTURA QUÍMICA ÁGUA	35
FIGURA 11 - IMAGENS DA MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DAS AMOSTRAS DA ANÁLISE PRÉVIA	42
FIGURA 12 - MEMBRANA 1 - PSU35%, 1 HORA DE BANHO E 2,5% DE ÁGUA...	43
FIGURA 13 - MEMBRANA 2 - PSU35%, 10 MINUTOS DE BANHO E 2,5% DE ÁGUA	44
FIGURA 14 -MEMBRANA 3 - PSU15%, 1 HORA DE BANHO E 2,5% DE ÁGUA	44
FIGURA 15 -MEMBRANA 4 - PSU15%, 10 MINUTOS DE BANHO E 2,5% DE ÁGUA	45
FIGURA 16 - MEMBRANA 5 - PSU35%, 35 MINUTOS DE BANHO E 5% DE ÁGUA	45

FIGURA 17 - MEMBRANA 6 - PSU35%, 35 MINUTOS DE BANHO E 0% DE ÁGUA	46
FIGURA 18 - MEMBRANA 7 - PSU15%, 35 MINUTOS DE BANHO E 5% DE ÁGUA	46
FIGURA 19 - MEMBRANA 8 - PSU15%, 35 MINUTOS DE BANHO E 0% DE ÁGUA	47
FIGURA 20 - MEMBRANA 9 - PSU25%, 1 HORA DE BANHO E 5% DE ÁGUA	47
FIGURA 21 - MEMBRANA 10 - PSU25%, 1 HORA DE BANHO E 0% DE ÁGUA	48
FIGURA 22 - MEMBRANA 11 - PSU35%, 10 MINUTOS DE BANHO E 5% DE ÁGUA	48
FIGURA 23 - MEMBRANA 12 - PSU35%, 10 MINUTOS DE BANHO E 0% DE ÁGUA	49
FIGURA 24 - MEMBRANA 13 - PSU25%, 35 MINUTOS DE BANHO E 2,5% DE ÁGUA	49
FIGURA 25 - COMPORTAMENTO DA VARIAÇÃO DE MASSA DE ÁGUA EM FUNÇÃO DO TEMPO	52
FIGURA 26 - COMPORTAMENTO DO FLUXO EM FUNÇÃO DO TEMPO	52
FIGURA 27 - COMPORTAMENTO DA RESISTÊNCIA DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA DA CAMADA LIMITE EM FUNÇÃO DA TAVA DE ALIMENTAÇÃO PARA SOLVENTES ORGÂNICOS VOLÁTEIS	53
FIGURA 28 - COMPORTAMENTO DA PERMEÂNCIA EM FUNÇÃO DA RESISTÊNCIA DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA DA CAMADA Densa	55
FIGURA 29 - COMPARAÇÃO DOS VALORES DE WWT CORRIGIDO, ADQUIRIDO POR DADOS EXPERIMENTAIS E OS VALORES DE WWT'S CALCULADOS PELO MODELO COM RELAÇÃO AOS ERROS EXPERIMENTAIS E DO AJUSTE	58
FIGURA 30 - SUPERFÍCIE DE RESPOSTA COM A VARIAÇÃO DO FLUXO DE VAPOR DE ÁGUA EM RELAÇÃO AS CONCENTRAÇÕES DE POLÍMERO E ÁGUA NA SOLUÇÃO POLIMÉRICA QUANDO O TEMPO DE IMERSÃO NO BANHO COAGULANTE É 10 MINUTOS	59
FIGURA 31 - SUPERFÍCIE DE RESPOSTA COM A VARIAÇÃO DO FLUXO DE VAPOR DE ÁGUA EM RELAÇÃO AS CONCENTRAÇÕES DE POLÍMERO E ÁGUA NA SOLUÇÃO POLIMÉRICA QUANDO O TEMPO DE IMERSÃO NO BANHO COAGULANTE É 35 MINUTOS	60

FIGURA 32 - SUPERFÍCIE DE RESPOSTA COM A VARIAÇÃO DO FLUXO DE VAPOR DE ÁGUA EM RELAÇÃO AS CONCENTRAÇÕES DE POLÍMERO E ÁGUA NA SOLUÇÃO POLIMÉRICA QUANDO O TEMPO DE IMERSÃO NO BANHO COAGULANTE É 1 HORA.....	61
FIGURA 33 - COMPARAÇÃO DOS VALORES DE WWT ADQUIRIDO POR DADOS EXPERIMENTAIS E OS VALORES DE WWT CALCULADOS PELO MODELO COM RELAÇÃO AOS ERROS EXPERIMENTAIS E DO AJUSTE.....	64
FIGURA 34 - SUPERFÍCIE DE RESPOSTA COM A VARIAÇÃO DO FLUXO DE VAPOR DE ÁGUA EM RELAÇÃO AS CONCENTRAÇÕES DE POLÍMERO E ÁGUA NA SOLUÇÃO POLIMÉRICA.....	65

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - RESUMO DAS TECNOLOGIAS DE MEMBRANAS ESTABELECIDOS.	16
TABELA 2 - SOLVENTES USUAIS PARA ACETATO DE CELULOSE E POLISSULFONA.....	23
TABELA 3 – DIFERENÇA RELATIVA DE ENERGIA CALCULADA PARA DIVERSOS SOLVENTES E POLISSULFONA.....	25
TABELA 4 - PROPRIEDADES DA POLISULFONA.....	34
TABELA 5 – PROPRIEDADES DAS AMOSTRAS CONFECCIONADAS PARA ESCOLHA DE PROPRIEDADE A SER ESTUDADA.....	36
TABELA 6 - DADOS BOX-BEHNKEN.....	40
TABELA 7 - RESULTADOS DO TESTE DE PERMEAÇÃO DE VAPOR DE ÁGUA PARA A MEMBRANA 1.....	51
TABELA 8 - RESULTADOS DOS VALORES DE WWT CORRIGIDO A PARTIR DO CALCULO DAS RESISTÊNCIAS DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA.....	54
TABELA 9 - PARÂMETROS CONTROLADOS NOS EXPERIMENTOS E SEUS RESPECTIVOS WWT'S AJUSTADOS ORGANIZADO NO MODELO BOX-BEHNKEN	56
TABELA 10 - PARÂMETROS DO MODELO AJUSTADOS E SEUS RESPECTIVOS DESVIOS PADRÕES.....	57
TABELA 11 - PARÂMETROS CONTROLADOS NOS EXPERIMENTOS E SEUS RESPECTIVOS WWT'S ORGANIZADO NO MODELO BOX-BEHNKEN.....	62
TABELA 12 - PARÂMETROS DO SEGUNDO MODELO AJUSTADOS E SEUS RESPECTIVOS DESVIOS PADRÕES.....	62

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO:	14
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
3	INFLUÊNCIA DE PARÂMETROS DE PROCESSO NA PERFORMANCE DA MEMBRANA E PROPRIEDADES QUÍMICAS	22
3.1	ESCOLHA DO POLÍMERO	22
3.1.1	POLISULFONA	22
3.1.2	CELULÓSICOS	22
3.2	ESCOLHA DO SOLVENTE:.....	23
3.3	CONCENTRAÇÃO DE POLÍMEROS NA SOLUÇÃO	26
3.4	COMPOSIÇÃO DO BANHO DE COAGULAÇÃO	26
3.5	ADITIVOS NA SOLUÇÃO POLIMÉRICA	26
3.6	TEMPERATURA DE FORMAÇÃO.....	27
3.7	PRÉ-EVAPORAÇÃO	27
3.8	TEMPO DE BANHO	28
3.9	ESPESSURA	28
3.10	RESISTÊNCIAS	29
4	JUSTIFICATIVA	32
5	MATERIAIS	33
5.1	POLISULFONA.....	33
5.2	N-METIL-2-PIRROLIDONA (NMP)	34
5.3	ÁGUA.....	35
6	MÉTODOS	36
6.1	PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTO	36
6.2	PRODUÇÃO DAS MEMBRANAS	37
6.3	SECAGEM	37
6.4	PERMEAÇÃO DE VAPOR DE ÁGUA	38
6.5	MEV	38
6.6	MODELO ESTATÍSTICO	39

7	RESULTADOS.....	42
7.1	PLANEJAMENTO PRÉVIO.....	42
7.2	MORFOLOGIA DAS MEMBRANAS.....	43
7.3	PERMEABILIDADE DE VAPOR DE ÁGUA NAS MEMBRANAS.....	50
7.4	MODELO ESTATÍSTICO.....	55
8	CONCLUSÃO.....	66
	REFERÊNCIAS.....	68

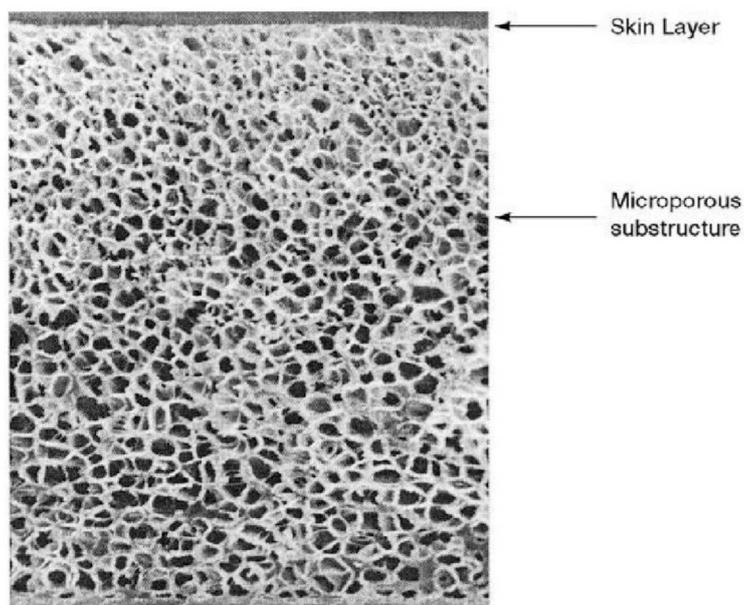
1 INTRODUÇÃO

O conceito de uma membrana semipermeável que separasse duas espécies com o esforço teórico mínimo é estudado pela termodinâmica a mais de 150 anos, mas foi só em 1900 que Bechhold desenvolveu uma técnica para criar membranas de nitrocelulose com tamanhos de poros graduados. Em 1930 membranas microporosas foram produzidas numa pequena escala comercial. Em 1960 a tecnologia se desenvolvia, mas membranas só eram utilizadas em laboratórios e em algumas atividades particulares da indústria. Não havia significância na indústria das membranas e o total movimentado pelas vendas em todas as aplicações não excedia US\$10 milhões. [1]

Três problemas majoritários prendiam o desenvolvimento da indústria: a separação era lenta, cara e pouco seletiva. No final da década de 60 e no início da de 70 o problema da velocidade dos processos de separação via membranas foi superado com o desenvolvimento de membranas ultrafinas e o problema do custo foi minimizado com o desenvolvimento de diversos módulos de membranas [1]. O problema da seletividade é o que traz a limitação dos processos de membranas ainda hoje.

A primeira membrana Ultrafina foi produzida por Loeb e Sourirajan quando eles submergiram uma solução polimérica contendo 20% de polímero num banho de água, fazendo com que o polímero precipitasse formando uma camada densa que se alongava numa estrutura porosa, como mostra a Figura 1 Pelo fato da camada densa ter espessura de aproximadamente $1 \mu m$, o fluxo do permeado passava a ser muito elevado se comparado com as membranas da época, abrindo porta para novas utilizações como por exemplo a osmose inversa.

FIGURA 1 - MEMBRANA ULTRAFINA PRODUZIDA POR LOEB E SOURIRAJAN VIA PROCESSO DE INVERSÃO DE FASES



FONTE: Encyclopedia of Separation Science 2000

Desde os anos 70, a tecnologia de separação por membranas se desenvolveu num processo comercial que fatura US\$1-2 bilhão por ano. Tal mercado é fragmentado, mas pode ser dividido em sete áreas principais: microfiltração, ultrafiltração, osmose inversa, eletrodialise, diálise, separação de gases e pervaporação. Destes, os cinco primeiros são bem estabelecidos com diversas companhias experientes atuando na área, onde incrementos tecnológicos são esperados, mas não há suspeitas de descobertas revolucionárias iminente. Já as outras duas áreas estão em desenvolvimento tecnológico abrupto, assim como o mercado, área de aplicação e as configurações de processos [1]. A Tabela 1 mostra um resumo:

TABELA 1 - RESUMO DAS TECNOLOGIAS DE MEMBRANAS ESTABELECIDOS.

<i>Process</i>	<i>Type of membrane</i>	<i>Material passed</i>	<i>Material retained</i>	<i>Driving force</i>	<i>Status – typical application</i>
Microfiltration	Finely microporous 0.1–10 μm	Water, dissolved solutes	Suspended solids, bacteria	Pressure difference 5–50 psi	Developed (~US\$700 million per year). Removal of suspended solids, bacteria in pharmaceutical, electronics industries
Ultrafiltration	Finely microporous 1–100 nm	Water, dissolved salts	Macromolecules, colloids	Pressure difference 20–100 psi	Developed (~US\$150 million per year). Removal of colloidal material from wastewater, food process streams
Reverse osmosis	Dense solution-diffusion	Water	Dissolved salts	Pressure difference 100–1000 psi	Developed (~US\$200 million per year). Drinking water from sea, brackish or groundwater; production of ultra-pure water for electronics and pharmaceutical industries
Electrodialysis	Electrically charged films	Water	Ions	Voltage difference 1–2 V	Developed (~US\$200 million per year). Drinking water from brackish water; some industrial applications too
Dialysis	Finely microporous 10–100 nm	Dissolved salts, dissolved gases	Blood	Concentration differences	Developed (~US\$1.3 billion per year for artificial kidney; US\$500 million per year for artificial lung)
Gas separation	Dense, solution-diffusion	Permeable gases and vapours	Impermeable gases and vapors	Pressure difference 100–1000 psi	Developing (~US\$150 million per year). Nitrogen from air, hydrogen from petrochemical/refinery vents, carbon dioxide from natural gas, propylene and VOCs from petrochemical vents
Pervaporation	Dense, solution-diffusion	Permeable micro-solutes and solvents	Impermeable micro-solutes and solvents	Vapour pressure 1–10 psi	Developing (~US\$10 million per year). Dehydration of solvents (especially ethanol)

FONTE: Encyclopedia of Separation Science 2000.

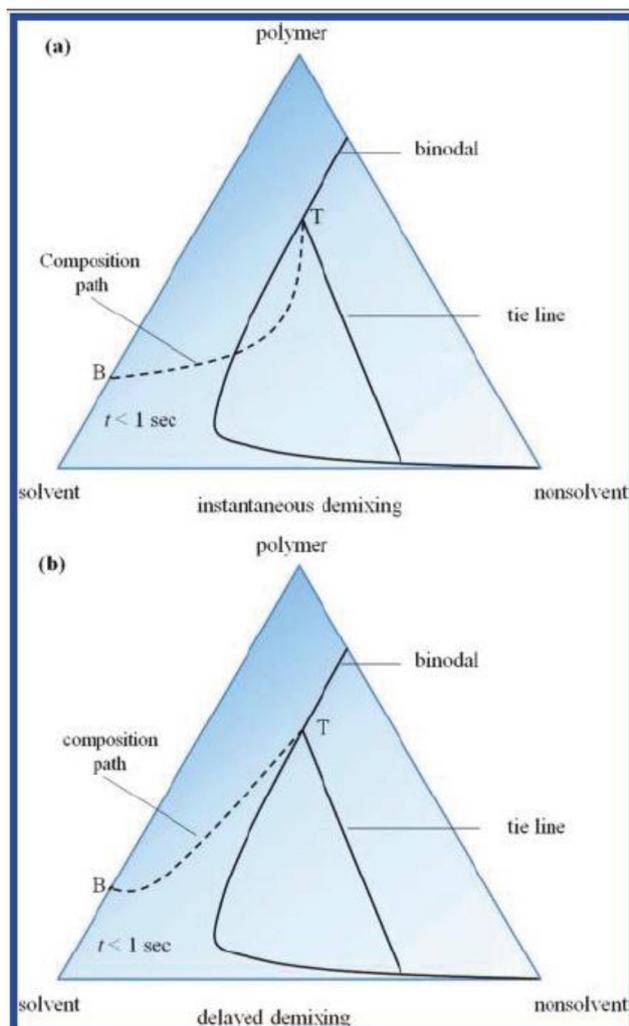
Com respeito as áreas de separação de gás e pervaporação, precebemos que mesmo estando em desenvolvimento já movimentam um mercado de aproximadamente 160 milhões de dólares, tornando interessante investir em pesquisas nessas áreas.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Para ilustrar a discussão dos não solventes, solventes e polímeros utilizados na confecção da membrana assimétrica, Strathmann et al. [2] utilizou um diagrama ternário, podendo assim discutir aspectos termodinâmicos do processo de separação, tanto o instantâneo quanto o retardado, que levam a diferentes tipos de estruturas das membranas assimétricas. Tal diagrama ilustra as concentrações dos três componentes (não solvente, solvente e polímero) em qualquer ponto, juntamente com as duas regiões características do processo de separação líquido-líquido, a região de uma fase (onde todos os componentes são miscíveis) e a região de duas fases (onde o sistema separa-se numa fase rica em polímero e outra pobre em polímero). A linha que delimita tal separação é chamada de curva binodal, onde todas as composições fora da região binodal formarão uma única fase, e as composições internas a região serão separadas em duas fases com composições diferentes, mas em equilíbrio termodinâmico.

Dado um diagrama ternário num processo de separação por inversão de fases há duas características distintas que podem ser observadas que influenciam nas propriedades da membrana. Na Figura 2 podemos ver dois esquemas que ilustram um processo de inversão de fases. No primeiro esquema, observamos que o caminho percorrido pelo sistema no diagrama cruza a linha binodal com certa agilidade, resultando numa separação de fases dita instantânea. Já no segundo desenho, o percurso tende a se manter afastado da região de separação até o fim do processo, fazendo com que a precipitação da fase rica em polímero seja um pouco mais lenta (separação retardada) [3,4]. Tais processos são diferenciados tanto pela cinética de separação quanto pelas propriedades da membrana ao final do processo, como observado por Strathmann et al [2]

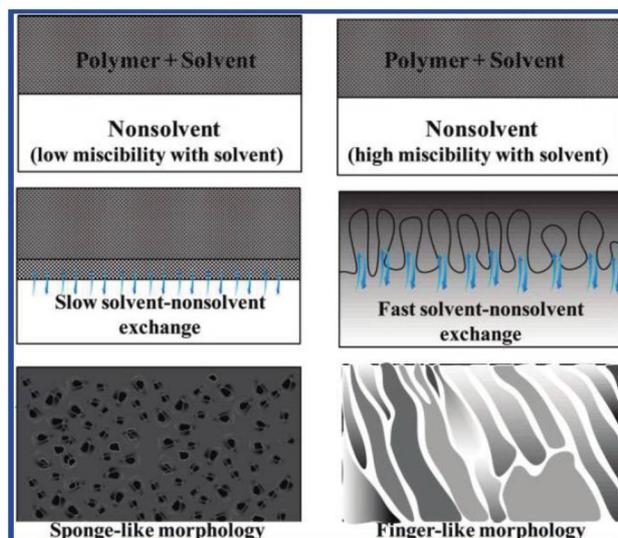
FIGURA 2 - CAMINHOS DA COMPOSIÇÃO DE UM FILME IMEDIATAMENTE APÓS A IMERSÃO DEMONSTRANDO (A) SEPARAÇÃO INSTANTÂNEA E (B) SEPARAÇÃO RETARDADA.



FONTE: Preparation and Characterization of Membranes Formed by Nonsolvent Induced Phase Separation: a Review 2011.

A taxa de precipitação é medida com o tempo entre a imersão da solução polimérica no banho de precipitação e o tempo em que a solução se torna opaca ou quando a membrana se separa do suporte (normalmente sendo uma placa plana de vidro). Nota-se que baixas taxas de precipitação acarretam a formação de membranas com morfologia similar a esponjas (hexagonal or sponge like pores), que possuem alta rejeição a sais (alta seletividade) e baixo fluxo de água (baixa permeabilidade) quando testada como membranas de osmose inversa. Altas taxas de precipitação produzem membranas com poros largos que se assemelham a jatos (finger like pores) na sua estrutura, ocasionando baixa rejeição de sais (baixa seletividade) e altos fluxos de água (alta permeabilidade), como exemplificado pela Figura 3.

FIGURA 3 - DIFERENTES MORFOLOGIAS DE MEMBRANAS CAUSADAS POR DIFERENTES FATORES NO PROCESSO DE SEPARAÇÃO POR INVERSÃO DE FASES.



FONTE: Preparation and Characterization of Membranes Formed by Nonsolvent Induced Phase Separation: a Review 2011

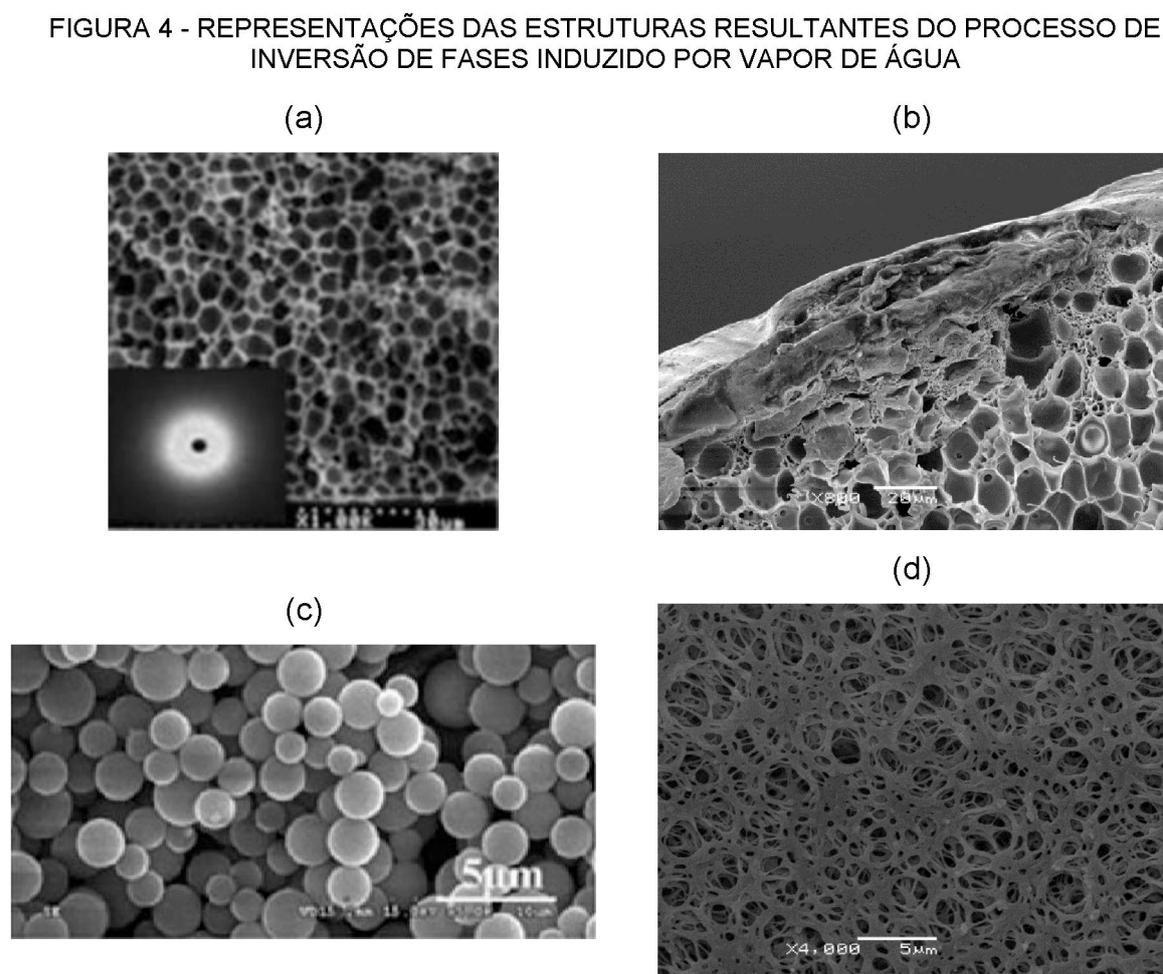
Membranas assimétricas consistem em uma camada densa e fina suportada por uma camada porosa com espessura muito maior, comumente possuindo grandes espaços vazios que podem vir a possuir morfologias do tipo esponja ou jatos, dependendo da cinética de inversão de fases e da termodinâmica. A presença de tais espaços vazios tem suas vantagens e desvantagens. Grandes quantidades de espaços vazios podem ocasionar a compactação ou o colapso da estrutura quando submetidos a altas pressões, limitando a aplicação em processos que utilizem pressões elevadas, como o caso da osmose reversa. Por outro lado, esta mesma estrutura com altos índices de espaços vazios pode ser utilizada em processos de ultrafiltração, que possuem condições de operações mais brandas.

Outro processo de inversão de fases, chamado inversão de fases por indução de vapor, foi apresentado por Zsigmondy e Bachmann em 1918 e descrita por Elford uma década depois [5,6]. Tal processo também envolve um sistema ternário, ou quaternário quando um aditivo é envolvido, composto por um polímero, um solvente e um não-solvente. Ao contrário da inversão de fases via rota úmida, apresentada por Loeb e Sourirajan, a inversão de fases via indução de vapor apresenta o não-solvente em fase gás. O fenômeno responsável pela inversão de fases passa a ser a penetração do não-solvente na solução e não a difusão do solvente para fora da solução polimérica, como ocorre na inversão de fases via úmida. Essa diferença reduz

consideravelmente a taxa de transferência de massa do processo, deixando-o mais suave [7].

Na preparação de um filme polimérico, dependendo da quantidade de tempo que a solução fica exposta ao não-solvente, a imersão da solução no banho pode não ter mais influência nas propriedades finais da membrana, passando a ser simplesmente uma etapa de remoção de solvente [8-10].

A morfologia que resulta do processo de inversão de fases via indução de vapor possui, majoritariamente, quatro representações: Estrutura simétrica porosa, estrutura assimétrica porosa, simétrica nodular e esponjosa bicontínua [7], representados pela Figura 4 .

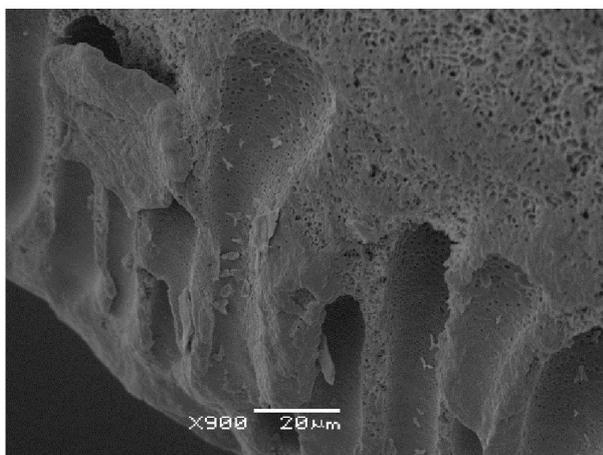


LEGENDA: (a) simétrica porosa; (b) assimétrica porosa; (c) simétrica nodular e (d) esponjosa bicontínua

É possível também adquirir estruturas assimétrica com poros jateados, representada pela Figura 5, mas isso ocorre quando a inversão de fases por indução

de vapor é interrompida pela imersão do sistema no banho antes de se terminar a inversão de fases. A imersão precoce acelera a taxa de transferência de massa com a difusão do solvente para fora da solução, não deixando que os poros se assentassem numa estrutura porosa mais compacta.

FIGURA 5 - REPRESENTAÇÃO DA ESTRUTURA COM MACROPOROS JATEADOS PROVENIENTES DO PROCESSO DE INVERSÃO DE FASES UMIDO E INDUZIDO POR VAPOR DE ÁGUA



3 INFLUÊNCIA DE PARÂMETROS DE PROCESSO NA PERFORMANCE DA MEMBRANA E PROPRIEDADES QUÍMICAS

Membranas com diferentes morfologias possuem propriedades de separação diferentes, que podem ser aplicadas em diferentes processos. Tais morfologias são afetadas por fatores que atuam na taxa de separação líquido-líquido e sólido-líquido das membranas formadas por inversão de fases.

3.1 ESCOLHA DO POLÍMERO

No caso de membranas porosas, o tipo do polímero afetará a adsorção de soluto, a hidrofiliabilidade e a estabilidade química e térmica da membrana. Para membranas não porosas, a escolha do polímero influencia diretamente na performance pois as propriedades intrínsecas de separação (Solubilidade e difusividade) dependem da estrutura química do polímero, e logo, do polímero em si. No processo de inversão de fases a escolha do polímero influencia na escolha de solventes e não solventes, já que ele é a principal substância do conjunto [11].

Muitos polímeros são utilizados em processos de microfiltração, ultrafiltração, nano filtração e osmose inversa. polisulfona, polietersulfona, poliacrilonitrila, celulósicos, politetrafluoroetileno, polímidas e poliamida estão entre os materiais mais comuns para usos em membranas poliméricas. Pela facilidade de acesso a Polissulfona e Acetato de celulose, apenas estes dois serão discutidos a seguir [11].

3.1.1 Polisulfona

É um dos polímeros mais comuns na fabricação de membranas via inversão de fases. Ela normalmente é escolhida devido sua disponibilidade comercial, facilidade de processamento, características favoráveis de seletividade-permeabilidade, e temperatura de transição vítrea de 190°C. Possui propriedades químicas, mecânicas e térmicas boas. São usualmente utilizados como solventes N-metilpirrolidina (NMP) [12], N,N-dimetilacetamida (DMAc) [13] e N,N-dimetilformaldeído (DMF) [14]

3.1.2 Celulósicos

Geralmente representados por acetato de celulose, butirato de acetato de celulose e propionato de celulose, onde todos são ésteres. Acetato de celulose foi o primeiro destes a ser utilizado no processo de inversão de fases, e é o mais frequente

na preparação de membranas [15]. Acetato de celulose possui baixa resistência térmica, química e mecânica, pode ser utilizada em processos de ultrafiltração ou osmose inversa se produzida corretamente. Acetato de celulose é também utilizado na forma de blendas com outros polímeros, como para a polisulfona e como aditivos, como para o polietileno glicol para trazer melhorias as propriedades da membrana [16].

3.2 ESCOLHA DO SOLVENTE:

A seleção do par solvente – não solvente no processo de inversão de fases para formação de membranas tem um grande influência na morfologia, propriedades mecânicas, características interfaciais e performance de separação. O pré-requisito é que o polímero seja solúvel no solvente e que o solvente seja miscível com o não solvente [3]. A Tabela 2 lista possíveis solventes para o Acetato de Celulose e polisulfona.

TABELA 2 - SOLVENTES USUAIS PARA ACETATO DE CELULOSE E POLISSULFONA

cellulose acetate	polysulfone
dimethylformamide (DMF)	dimethylformamide (DMF)
dimethylacetamide (DMAc)	dimethylacetamide (DMAc)
acetone	dimethylsulfoxide (DMSO)
dioxan	formylpiperidine (FP)
tetrahydrofuran (THF)	morpholine (MP)
acetic acid (HAc)	N-methylpyrrolidone (NMP)
dimethylsulfoxide (DMSO)	

FONTE: Basic Principles of Membrane Technology, 2003.

Há um grande número de pares solvente – não solvente possíveis, cada um com seus respectivos comportamentos termodinâmicos e miscibilidade, quanto maior a afinidade entre eles, maior a probabilidade de promover uma separação instantânea, acarretando em uma membrana mais porosa [3].

Diversas abordagens foram desenvolvidas para se determinar a solubilidade do polímero. Flory e Huggins desenvolveram um modelo bidimensional onde segmentos do polímero e moléculas do solvente tem tamanhos equivalentes e apenas uma molécula ou segmento pode ocupar um sitio [17-19]. A energia livre de Gibbs é calculada por:

$$\Delta G_m = kT(n_1 \ln \phi_1 + n_2 \ln \phi_2 + \chi_{12} n_1 \phi_2) \quad (1)$$

Onde k é a constante de Boltzmann ($1,38 \times 10^{-23} \text{JK}^{-1}$), T é a temperatura absoluta, n_1 e n_2 são o número de moléculas do solvente e polímero, respectivamente, ϕ é a fração volumétrica e χ_{12} é o parâmetro de interação de Flory.

Parâmetros de solubilidade δ podem ser utilizados para estimar χ_{12} e ajudar na escolha do par solvente – polímero apropriados. O parâmetro de solubilidade é relacionado com a energia coesiva, composta pela razão da energia de vaporização ΔE^v pelo volume molar V , de um líquido puro:

$$\delta = \sqrt{\frac{\Delta E^v}{V}} \quad (2)$$

Onde ΔE^v representa a variação de energia depois da vaporização isotérmica do líquido saturado para o estado de gás ideal a solução infinita. A energia de vaporização é relativa a entalpia de vaporização por $\Delta E^v \approx \Delta H^v - RT$ [3].

O parâmetro de solubilidade de Flory pode ser aproximado pelos parâmetros de solubilidade do solvente e polímero pela seguinte relação:

$$\chi_{12} = \frac{v_1}{RT} (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (3)$$

Onde v_1 é o volume molar do solvente e R é a constante dos gases ideais.

O parâmetro de solubilidade pode ser fragmentado em três componentes: dispersivo (δ_d), polar (δ_p) e afinidade com hidrogênio (δ_h). Onde o parâmetro de solubilidade total é representado por:

$$\delta = \sqrt{(\delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2)} \quad (4)$$

O cálculo de δ_d e δ_p é descrito por Blanks e Prausnitz [20]. Já Hansen e Beerbower propuseram calcular δ_p por:

$$\delta_p = 37,4 \frac{\mu}{V^{0,5}} \quad (5)$$

Onde μ é o momento do dipolo do solvente e V é o volume molar do solvente. O parâmetro de solubilidade referente a afinidade com hidrogênio é normalmente calculado pela subtração das outras contribuições com o total. Um outro parâmetro que mede a distância da solubilidade entre polímero e solvente foi desenvolvido por Skaarup [21]. Tal distância é medida baseada nas afinidades de seus parâmetros individuais de solubilidade, como mostra a equação:

$$Ra = \sqrt{4(\delta_{d2} - \delta_{d1})^2 + (\delta_{p2} - \delta_{p1})^2 + (\delta_{h2} - \delta_{h1})^2} \quad (6)$$

A diferença relativa de energia, RED, é igual a Ra/R_o , onde R_o é o raio de interação dos parâmetros de solubilidade de uma esfera de Hansen. O RED não deve exceder o valor de 1 se a solubilidade é desejada, ou seja, a solubilidade aumenta à medida em que o RED se aproxima de 0. Vários solventes podem ser identificados na Tabela 3 com $RED < 1$ para polissulfona.

TABELA 3 – DIFERENÇA RELATIVA DE ENERGIA CALCULADA PARA DIVERSOS SOLVENTES E POLISSULFONA

	δ_d (MPa ^{1/2})	δ_p (MPa ^{1/2})	δ_h (MPa ^{1/2})	R_o (MPa ^{1/2})	
polissulfone	19.7	8.3	8.3	8.0	
	δ_d (MPa ^{1/2})	δ_p (MPa ^{1/2})	δ_h (MPa ^{1/2})	Ra (MPa ^{1/2})	RED
acetic acid	14.5	8	13.5	11.6	1.5
acetone	15.5	10.4	6.9	8.8	1.1
acetonitrile	15.3	17.9	6.1	13.2	1.7
benzene	18.4	1	2.9	9.4	1.2
n-butanol	15.9	5.7	15.7	10.9	1.4
butyl acetate	15.8	3.7	6.3	9.3	1.2
carbon tetrachloride	17.6	0	0	12.5	1.6
chloroform	17.6	3	4.2	7.9	1.0
cyclohexane	16.7	0	0	13.2	1.6
1,2-dichloroethane	19	7.4	4.1	4.5	0.6
dichloromethane	18.2	6.3	7.8	3.6	0.5
N, N-dimethylacetamide	16.8	11.5	10.2	6.9	0.9
dimethylformamide	17.4	13.7	11.2	7.7	1.0
dimethyl sulfoxide	18.4	16.3	10.2	8.6	1.1
dioxane	16.8	5.7	8	6.4	0.8
ethanol	15.8	8.8	19.4	13.6	1.7
ethyl acetate	15.8	5.3	7.2	8.4	1.1
diethyl ether	19	1.8	7.4	6.7	0.8
heptane	15.1	0	0	14.9	1.9
hexane	14.8	0	0	15.3	1.9
methanol	15.1	12.2	22.2	17.1	2.1
methyl-t-butyl-ether	15.5	3.6	5.2	10.1	1.3
methyl ethyl ketone	15.9	9	5.1	8.3	1.0
N-methyl- 2- pyrrolidone	18	12.3	7.2	5.4	0.7
pentane	14.3	0	0	16.0	2.0
n-propanol	15.8	6.7	17.3	12.0	1.5
isopropanol	15.8	6.1	16.4	11.5	1.4
di-isopropyl ether	14.4	2.9	5.1	12.3	1.5
tetrahydrofuran	19	10.2	3.7	5.2	0.6
toluene	18	1.4	2	9.9	1.2
trichloroethylene	18	3.1	5.3	6.9	0.9
water	15.5	16	42.3	35.9	4.5
xylene	17.6	1	3.1	9.9	1.2

FONTE: Hansen Solubility Parameters – A user's Handbook, 2000

3.3 CONCENTRAÇÃO DE POLÍMEROS NA SOLUÇÃO

Outro parâmetro a afetar a morfologia da membrana é a concentração de polímero. Concentrações típicas utilizadas variam de 15 a 25% em massa. Uma maior porcentagem de polímero no solvente, resulta numa maior concentração de polímeros no não solvente, implicando num maior volume de polímero na membrana, reduzindo a porosidade. Com uma quantidade muito alta de polímero, a membrana resultante do processo de inversão de fases pode apresentar baixíssima porosidade, independentemente de o processo ser instantâneo ou retardado, podendo até mesmo causar uma permeabilidade próxima a zero. Strathmann et al. [20, 1] estudou o efeito da concentração de polímero na morfologia da membrana resultante e demonstrou que a variação da concentração de polímero na solução inicial influencia no caminho de precipitação representado no diagrama ternário, onde diferentes estruturas podem ser obtidas por diferentes caminhos de precipitação.

3.4 COMPOSIÇÃO DO BANHO DE COAGULAÇÃO

Quando uma solução polimérica é suportada como um filme fino e então imersa num não solvente, a miscibilidade do solvente e não solvente e a afinidade do polímero com o não solvente afetam o processo e a taxa de separação influenciando a estrutura final da membrana [3]. Soluções aquosas são comumente utilizadas como não solventes, mas também são utilizados outros compostos como acetona e álcoois alifáticos menores [24-27]. A proporção de solvente adicionada no banho também é outro parâmetro que influencia na estrutura do polímero, já que adicionando solventes no banho, a separação instantânea pode ser evitada, contudo o limite de adição de solvente é dita pela curva binoidal, visto que se a mistura tiver composição que esteja fora da região delimitada pela binodal no diagrama, a separação não acontece. Tal adição não é muito comum, pois a medida que se adiciona solvente no banho, a concentração de polímero na membrana diminui, resultando numa membrana não tão densa [2,28].

3.5 ADITIVOS NA SOLUÇÃO POLIMÉRICA

O uso de aditivos orgânicos ou inorgânicos como terceiro componente na solução polimérica tem sido umas das técnicas mais importantes na preparação de membranas. Tal adição pode vir a ocasionar estruturas mais densas com poros do

tipo esponja (separação retardada) pois previne a formação de macroporos com formato de jatos, pode melhorar a formação dos poros, aumentar a interconectividade dos poros e causar um aumento na hidrofiliicidade. Por exemplo, a utilização de polivinilpirolidina (PVP) reduz a formação de macroporos. Outros aditivos como polietileno glicol, ácido propiônico, surfactantes, álcoois, diálcool, água, óxido de polietileno, LiCl e ZnCl₂, são também utilizados [11].

3.6 TEMPERATURA DE FORMAÇÃO

Durante o processo de inversão de fases a viscosidade da solução pode vir a afetar o fluxo de solvente e não solvente no sistema, e como a viscosidade é uma propriedade que depende da temperatura, tal parâmetro torna-se importante na cinética do processo, e conseqüentemente, na morfologia interna da membrana[12].

Tsai et al. [12] descobriram que a temperatura afeta a viscosidade e então o tamanho dos macroporos formados, quando se adiciona surfactantes no banho coagulante. Zheng et al. demonstraram que aumentando a temperatura numa solução de polisulfona a viscosidade da solução polimérica diminui e a miscibilidade do par solvente-não solvente aumenta [30]. Ele também mostrou que com o incremento da temperatura, o parâmetro cinético de formação da membrana “Da” ($D_a = \frac{d^2}{t}$), onde “d” é a espessura da membrana e “t” o tempo de coagulação também aumenta.

3.7 PRÉ-EVAPORAÇÃO

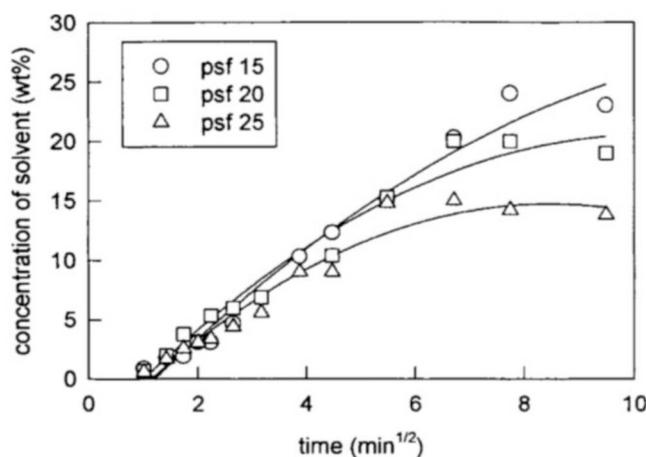
A técnica de pré-evaporação da membrana, num processo de inversão de fases, requer uma solução de multicomponentes, onde haja pelo menos um solvente não volátil e um solvente ou não solvente volátil, apesar de ser mais interessante a presença de dois solventes, um volátil e outro não volátil [31]. A perda seletiva do componente mais volátil causa uma desestabilização na região mais exposta da membrana nascente, causando uma separação de fases praticamente instantânea que pode ser observada pela leve opacidade na região sobressalente da solução. Todos os componentes presentes devem ser miscíveis com o não solvente presente no banho. Essa técnica produz uma camada densa mais seletiva no topo da membrana, sendo utilizada para processos de separação envolvendo moléculas menores (separação molecular).

3.8 TEMPO DE BANHO

Segundo um estudo realizado por Kim. Et al. [32] a taxa de difusão de solvente da solução polimérica durante o processo de separação de fases tem grande importância na morfologia da membrana. Tal estudo diz que nos primeiros minutos (algo em torno de 40 minutos para um sistema de Polissulfona, dimetilacetamida (DMAc) e álcool etílico como não solvente) a concentração de solvente na interface da solução polimérica com o banho aumenta rapidamente e após um certo tempo esta concentração diminui gradualmente, indicando que a taxa de difusão de solvente da interface da solução com o banho passa a ser maior que a taxa de difusão de solvente da solução polimérica com a interface, como mostra a Figura 6.

O mesmo artigo também afirma que os macroporos estão atrelados a essas taxas de difusão.

FIGURA 6 - VARIAÇÃO NA CONCENTRAÇÃO DE SOLVENTE EM FUNÇÃO DA RAIZ QUADRADA DO TEMPO DURANTE A PRECIPITAÇÃO, REALIZADO PARA TRÊS CONCENTRAÇÕES POLIMÉRICAS DISTINTAS



3.9 ESPESSURA

O efeito da espessura da membrana não é, usualmente, considerado como importante, mas estudos recentes concluíram que quanto mais espessa for a membrana (para PAN/DMF com espessuras variáveis de 11,9 a 213 μm) mais macroporos são formados [33].

De um ponto de vista mais fundamental, as alterações de morfologia de uma estrutura esponjosa para uma estrutura com macroporos sempre foram explicadas como consequências de terem uma separação mais rápida ou lenta, devido a solução de solvente e não solventes na superfície superior, o que torna extremamente

interessante poder alterar a morfologia da membrana apenas alterando a espessura do filme [34].

3.10 RESISTÊNCIAS

A resistência de permeação (R_{ov}) através de uma membrana assimétrica pode ser expressa pela soma das resistências a transferência de massa existentes, como mostra a EQ (7):

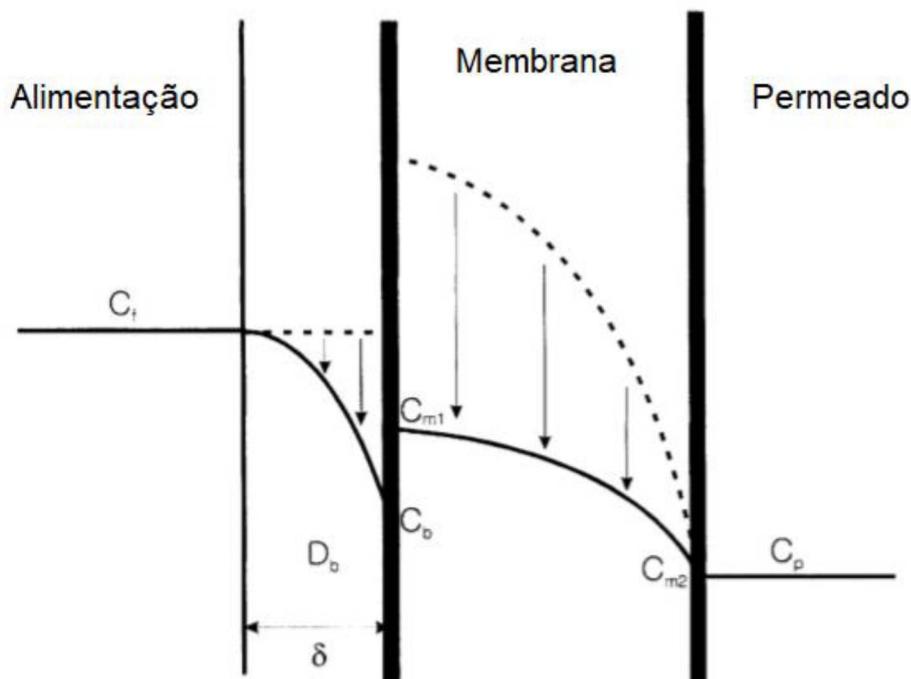
$$R_{ov} = R_f + R_m + R_{sp} + R_p \quad (7)$$

Onde R_f é a resistência da camada limite existente no lado da alimentação, R_{sp} é a resistência do suporte poroso, R_m é a resistência promovida pela camada densa e R_p a resistência da camada limite existente no lado do permeado. Tal resistência pode ser calculada pelo coeficiente de transferência de massa correspondente a cada resistência, como mostra a EQ (8)

$$\frac{1}{K_{ov}} = \frac{1}{K_f} + \frac{1}{K_m} + \frac{1}{K_{sp}} + \frac{1}{K_p} \quad (8)$$

As resistências da camada limite (R_f e R_p) existem devido o gradiente de concentração polarizado que se forma na superfície da membrana, que é usualmente negligenciado em escalas laboratoriais, já que esses efeitos são mínimos devido as dimensões [35]. Porém, quando há vapor de água na corrente permeada, os efeitos de polarização da concentração são altos, devido sua alta permeabilidade, fazendo com que a negligencia para com esses parâmetros possa causar erros consideráveis na estimação de valores para permeabilidade e seletividade [35]. A camada limite pode ser representada pela Figura 7:

FIGURA 7 - REPRESENTAÇÃO DA CAMADA PRESENTE NA ALIMENTAÇÃO DE UM GÁS A SER PERMEADO POR UMA MEMBRANA



O coeficiente de transferência de massa da camada porosa pode ser estimado pela EQ (9):

$$k_{sp} = \frac{D_{sp} \cdot \varepsilon}{\delta \cdot \tau} \quad (9)$$

Onde D_{sp} é a difusividade de água no ar, ε é a porosidade, δ é a espessura da camada densa e τ a tortuosidade.

A relação porosidade-tortuosidade depende da geometria do poro, que é ditada pelo processo de formação da membrana. No caso de membranas produzidas pelo método de inversão de fases, a correlação proposta por Mackie e Meares [36] é aplicada, como mostra a EQ (10) :

$$\tau = \frac{(2 - \varepsilon)^2}{\varepsilon} \quad (10)$$

O coeficiente de difusividade da água pode ser medida ou estipulado empiricamente pela correlação [37] expressa na EQ (11):

$$D_{sp} = \frac{10^{-3} \left(T^{1,75} \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right)^{0,5} \right)}{p \left((\sum_i V_{i1})^{\frac{1}{3}} + (\sum_i V_{i2})^{\frac{1}{3}} \right)^2} \quad (11)$$

Onde T é a temperatura em Kelvin, p a pressão total em atm, \bar{M}_1 e \bar{M}_2 as massas moleculares do gás 1 e 2, e $\sum_i V_{i1}$ e $\sum_i V_{i2}$ a difusão volumétrica para os gases 1 e 2 respectivamente.

O fluxo de vapor de água j_{H_2O} é relacionado com a diferença de concentração na alimentação pela concentração na região de permeado com a resistência total de transferência de massa, como mostra a EQ (12).

$$J_{H_2O} = K_{ov}(C_f - C_p) \quad (12)$$

Podendo ser escrito com relação ao coeficiente de transferência de massa total, como mostra a EQ (13):

$$J_{H_2O} = \frac{C_f - C_p}{\left(\frac{1}{K_f} + \frac{1}{K_m} + \frac{1}{K_{sp}} + \frac{1}{K_p}\right)} \quad (13)$$

Onde C_f é a concentração de água no interior do aparato, que nada mais é que a concentração de saturação da água na temperatura de 40°C, 5,112E-4 g/cm³ e C_p é a concentração de vapor de água no meio em que o sistema se encontra, ou seja, C_f multiplicado pela porcentagem da umidade relativa.

4 JUSTIFICATIVA

A aplicação de membranas num processo de separação comercial é possível hoje devido ao seu desenvolvimento tecnológico, que ao minimizar os problemas de velocidade, custo e seletividade torna a sua aplicação viável. O desenvolvimento de membranas com uma camada densa, capazes de promover a seletividade desejada, porém fina o suficiente para manter um fluxo relativamente elevado e ainda assim ter propriedades mecânicas capazes de suportar as condições de operações, mantendo sempre um custo não muito elevado, tornaram-se a solução dos maiores problemas até então enfrentados.

A técnica de inversão de fases permite a produção de membranas assimétricas, que apesar de terem a mesma função das membranas convencionais (densas e grossas) possuem propriedades diferentes, principalmente em altas pressões. Assim, o domínio das técnicas de inversão de fases permite a produção de membranas similares às propriedades das membranas comerciais e, num futuro, permitirá o estudo destas membranas a altas pressões.

Por fim, como a capacidade de produzir membranas assimétricas depende do entendimento dos aspectos termodinâmicos e cinéticos associados ao processo de inversão de fases, este projeto propõe:

Produzir membranas assimétricas através da técnica de inversão de fases estudando a influência da composição de polímero, tempo de imersão no banho e concentração de não-solvente na solução polimérica.

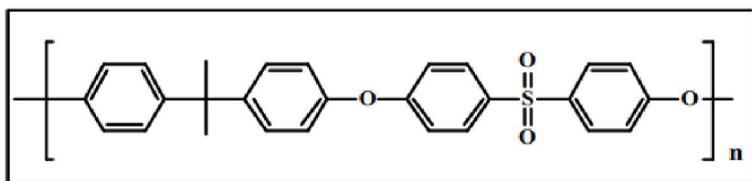
Realizar ensaios de permeação de vapor de água e microscopia de varredura eletrônica para avaliação de fluxo e permeabilidade das membranas produzidas, assim como suas resistências de transferência de massa e morfologia.

5 MATERIAIS

5.1 POLISULFONA

Polisulfona (Udel 3500) pertence a classe dos polímeros termoplásticos e sua estrutura química consiste em dois monômeros: difenilsulfona e bisfenol-A [39], representado pela Figura 8:

FIGURA 8 - ESTRUTURA QUÍMICA POLISULFONA



Polisulfona é um material transparente, rígido, amorfo e com alta resistência mecânica e térmica. Sua temperatura de transição vítrea varia entre 180 e 250 °C. Mecanicamente, a polisulfona possui alta resistência a compressão, tornando-a um ótimo material para se trabalhar a altas pressões. Na Tabela 4 segue dados adicionais do material.

TABELA 4 - PROPRIEDADES DA POLISULFONA

Property	Units	Polysulfone (PSU)	Polyether Sulfone (PES)	Polyphenylene Sulfone (PPSU)
Density	g/cc	1.24	1.37	1.29
Light transmittance	%	70	70	80
Water absorption at equilibrium	%	0.5	2	1.2
Glass transition temperature	°C	185	220	220
HDT at (0.46 MP _a or 66 psi)	°C	175–185	215–20	215
HDT at (1.8 MP _a or 264 psi)	°C	165–175	195–210	205–210
Softening point/melt temp.	°C	185	215	190–200
Tensile strength	MP _a	70	83	70
Elongation at break	%	50–100	30–90	60–120
Flexural modulus	GP _a	2.7	2.9	2.4
Impact strength, notched, 23 °C	J/m	50–70	60–85	690–700
Processing temperature	°C	330–385	345–385	340–395

FORNTE: Plastics in medical Devices, 2014

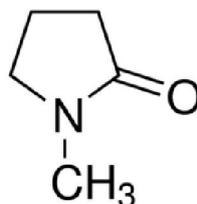
Tais propriedades tornam a polisulfona uma excelente escolha para se trabalhar na confecção de membranas, além de ter disponibilidade no mercado.

Escolhido o polímero para a confecção da membrana, utilizou-se a Tabela 3 para a escolha de dois solventes, um volátil e outro não, e também para a escolha de um não solvente miscível com os solventes.

5.2 N-METIL-2-PIRROLIDONA (NMP)

Metilpirrolidona é um composto químico com uma estrutura de lactama de cinco membros, é um líquido claro levemente amarelado, miscível em água e solventes tais como acetato de etila, clorofórmio, benzeno, álcoois e cetonas de poucos carbonos. Sua estrutura está representada na Figura 9:

FIGURA 9 - ESTRUTURA QUÍMICA NMP

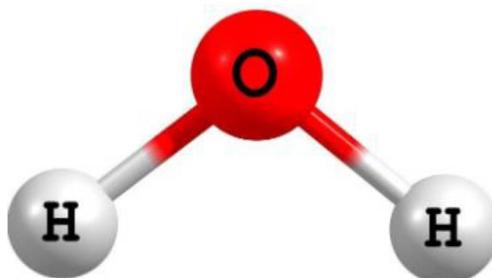


Devido suas boas propriedades de solventes, a NMP é usada para dissolver uma ampla variedade de substâncias químicas, especialmente no campo dos polímeros. É também usada como solvente para tratamento de superfícies têxteis, resinas e plásticos revestindo metais.

5.3 ÁGUA

Água é uma substância química cujas moléculas são formadas por dois átomos de hidrogênio e um átomo de oxigênio, como representado pela Figura 10.

FIGURA 10 - ESTRUTURA QUÍMICA ÁGUA



Apresenta-se como um líquido incolor, insípido e inodoro. A água também é o composto mais abundante no globo terrestre, tornando sua aplicação em processos industriais muito comum por seu baixo custo, quando não há necessidade de tratamento específico.

6 MÉTODOS

6.1 PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTO

Devido ao alto número de fatores que influenciam na estrutura da membrana, realizar os experimentos requer um planejamento um pouco maior do que simplesmente fazer variações em alguns parâmetros pré-selecionados, enquanto tenta-se manter todos os outros fatores constantes, justamente pela dificuldade de garantir o controle de tantas variáveis ao mesmo tempo.

Com um planejamento fatorial, onde varia-se todos os fatores simultaneamente numa determinada faixa de controle, seria possível ter noções de quais destes fatores possuem maior influência na variável medida, o que torna esse tipo de configuração excelente para um estudo prévio. Porém a simplicidade de tal método deixa a desejar quando duas ou mais variáveis tem influência similar, o que dificulta uma análise mais profunda.

Para a resolução do problema, foi escolhido realizar uma análise fatorial prévia variando-se o tempo de residência no banho coagulante e o tempo de pré-evaporação do solvente, pois no início escolheu-se trabalhar com uma mistura de 9:1 de NMP e Tetrahydrofurano como solvente. As amostras tinham as seguintes composições, como mostra a Tabela 5:

TABELA 5 – PROPRIEDADES DAS AMOSTRAS CONFECCIONADAS PARA ESCOLHA DE PROPRIEDADE A SER ESTUDADA.

amostra	Concentração $\% \frac{m_{pol}}{v_{sol}}$	$t_{evaporação}$ (min)	t_{banho} (min)
1	15	3	30
2	15	5	30
3	20	3	5
4	20	3	30
5	20	5	5
6	20	5	30
7	30	3	5
8	30	3	30
9	30	5	5
10	30	5	30

Para a confecção dessas amostras, o banho de inversão de fases foi feito sem enclausuramento, exposto ao meio, sem o controle de temperatura e as membranas que eram submetidas a inversão no mesmo dia compartilhava do mesmo sistema de banho, o que pode acarretar numa variação de concentração de solvente no banho.

6.2 PRODUÇÃO DAS MEMBRANAS

Polissulfona udel P-3500 LCD MB no formato de pellet foi gentilmente cedida pela Solvay do Brasil para ser a matéria prima das membranas. 1-Metil-2-pirrolidona (NMP) da Sigma Aldrich foi utilizado como solvente o solvente. Foi utilizado água de torneira comum para ser o não solvente.

Para a preparação da solução polimérica foram misturados a Polissulfona o NMP e, em algumas amostras, água. A concentração de polímero nas soluções variou entre 15 a 35% em massa da solução e a concentração de água variou de zero a 5% em massa de solvente. Após a mistura dos componentes, foi realizada a solubilização com agitação branda num agitador de roller até a homogeneização.

Após o preparo da solução polimérica, foi preparado o banho de coagulação que consiste em uma fôrma de plástico de aproximadamente 30x60 cm contendo o não solvente com profundidade suficiente para a submersão total do suporte com a solução.

A solução polimérica foi vertida sobre uma placa de vidro plano, posicionada dentro de uma estufa para controle de temperatura em aproximadamente 40°C e monitoramento da umidade relativa, que variou de 45 a 60%, e espalhada com o auxílio de uma espátula para formar um filme com espessura de aproximadamente 240 μm . A solução na placa ficou então descansando por um tempo de 5 minutos para que a fase de pré-evaporação ou inversão de fases via vapor de água ocorra, e então submersa delicadamente no banho. A amostra foi deixada no banho por um tempo de 10 a 60 minutos.

6.3 SECAGEM

Como água foi utilizada como não solvente do banho coagulante, é necessário reduzir o estresse do processo de secagem colocando a membrana num banho de troca de solventes, onde a água presente nos poros da estrutura da membrana é substituída por um líquido orgânico volátil com uma tensão superficial muito menor [31,40,41]. Qualquer álcool que não dissolve a membrana e que for solúvel em água

pode ser utilizado como o primeiro líquido substituto [40]. O álcool então é removido pela substituição de outro líquido orgânico não polar solúvel no álcool, para então ser realizado a secagem.

Neste caso foi utilizado etanol ou metanol anidro como primeiro substituto e então hexano como segundo. Ambos os processos de troca foram realizados num banho agitado com duração de aproximadamente 24h. A secagem é feita então numa estufa a vácuo até o ponto de ebulição do hexano (aproximadamente 68°C).

6.4 PERMEAÇÃO DE VAPOR DE ÁGUA

O objetivo do teste de permeação de vapor de água é obter, através de um método simples, valores confiáveis de transferência de vapor de água através das membranas (permeação).

Para se realizar o teste é necessário um recipiente de material impermeável a água e ao vapor de água, além de ser não corrosivo, por isso foi utilizado um recipiente de vidro. A fim de se minimizar erros experimentais é recomendado que as dimensões do aparato sejam as maiores possíveis, porém como as medidas foram feitas numa balança analítica, houve algumas restrições de tamanho. A construção do recipiente de vidro foi feita segundo a norma "ASTM International Standards E96/E96M" [42].

O aparato é preenchido com água até um volume pré determinado, no caso foi escolhido 70mL, pois é necessário um volume mínimo para a formação do vapor de água, assim como uma margem de segurança para poder transportar o equipamento para a balança e a estufa sem que a água entre em contato com a membrana que será posicionada no topo e selada para que não haja perdas de vapor para o meio por caminhos diferentes dos poros da membrana.

A massa do sistema montado é então pesada ao longo de alguns dias para se obter a variação de massa do sistema em função do tempo, ou seja, qual a massa de água permeada pela membrana num determinado tempo.

6.5 MEV

O MEV (Microscópio Eletrônico de Varredura) é um aparelho que pode fornecer rapidamente informações sobre a morfologia e identificação de elementos químicos de uma amostra sólida. A principal razão de sua utilização é a alta resolução que pode ser obtida quando as amostras são observadas, atingindo imagens na

ordem de 2 a 5 nanômetros em instrumentos comerciais ou até mesmo valores melhores que um nanômetro em equipamentos de pesquisa [43].

Outra característica importante é a aparência superficial da imagem das amostras. Este ensaio pode confirmar rapidamente se a morfologia das membranas produzidas estão de acordo com o esperado e apresentam a camada densa ultrafina suportada por uma camada porosa, além de identificar o tamanho dos poros.

6.6 MODELO ESTATÍSTICO

Para se analisar os efeitos das variável em questão numa resposta é comum se utilizar uma análise fatorial dos comportamentos, ou seja, optar por um número de níveis “p” que representam a região a ser estudada, como por exemplo um valor mínimo, máximo e um médio, totalizando três níveis, e definir o número de fatores “k” a serem estudados, por exemplo, três variáveis.

Se fosse feito uma análise fatorial do comportamento de uma propriedade da membrana com relação a três variáveis selecionadas, cada qual com três níveis de estudo, seria necessário (p^k) experimentos teria-se 27 ensaios. Por isso optou-se por utilizar o modelo box-behnken, que para as mesmas condições seriam necessários apenas 15 ensaios, como mostra a Tabela 6.

TABELA 6 - DADOS BOX-BEHNKEN

Experimento	Fatores			Resposta
	x1	x2	x3	
1	+1	+1	0	y1
2	+1	-1	0	y2
3	-1	+1	0	y3
4	-1	-1	0	y4
5	+1	0	+1	y5
6	+1	0	-1	y6
7	-1	0	+1	y7
8	-1	0	-1	y8
9	0	+1	+1	y9
10	0	+1	-1	y10
11	0	-1	+1	y11
12	0	-1	-1	y12
13, 14, 15	0	0	0	y13, y14, y15

Com isso podemos estimar um modelo empírico polinomial cujas respostas “y’s” sejam atreladas aos fatores (x’s) como descreve o modelo na EQ (14):

$$y = a_0 + \sum_{i=1}^k a_i \cdot x_i + \sum_{1 \leq i \leq j}^k a_{ij} x_i x_j \quad (14)$$

Onde k é o número de variáveis, a_0 é o parâmetro de interseção e a_i, a_{ij}, a_{ii} são parâmetros de regressão linear.

Então é dado um chute inicial para os valores de todos os parâmetros do modelo para se calcular os valores de y. Com isso é possível definir uma função objetivo para se minimizar o erro entre os valores calculados e os experimentais, representado na EQ (15).

$$f_{ob} = \sum (y_{calc} - y_{exp})^2 \quad (15)$$

Pode-se então utilizar uma ferramenta de minimização de função, como por exemplo a função solver do excel, para variar os valores dos parâmetros a_i, a_{ij} até que o valor mínimo da f_{ob} seja encontrado

Se derivarmos a função objetivo individualmente por cada um dos parâmetros do modelo (a_i, a_{ij}) e igualarmos a zero, a fim de garantir que as equações obtidas estejam no ponto crítico da função, ou seja, um ponto mínimo, podemos escrever o modelo de forma matricial, onde a matriz de equações, denominada de M será multiplicado pelo vetor de parâmetros a_i, a_{ij} resultando num vetor resposta Y.

Uma vez calculada a matriz M, é possível se obter a variância paramétrica de cada uma das variáveis estimadas pelo modelo, através da multiplicação da variância experimental pelo inverso da matriz M, como mostra a EQ (16)

$$s_a^2 = s_{exp}^2 \cdot M^{-1} \quad (16)$$

A variância experimental pode ser estimada pela EQ (17):

$$\delta^2 = \sum \frac{(y_{exp} - y_{calc})^2}{NE - NP} \quad (17)$$

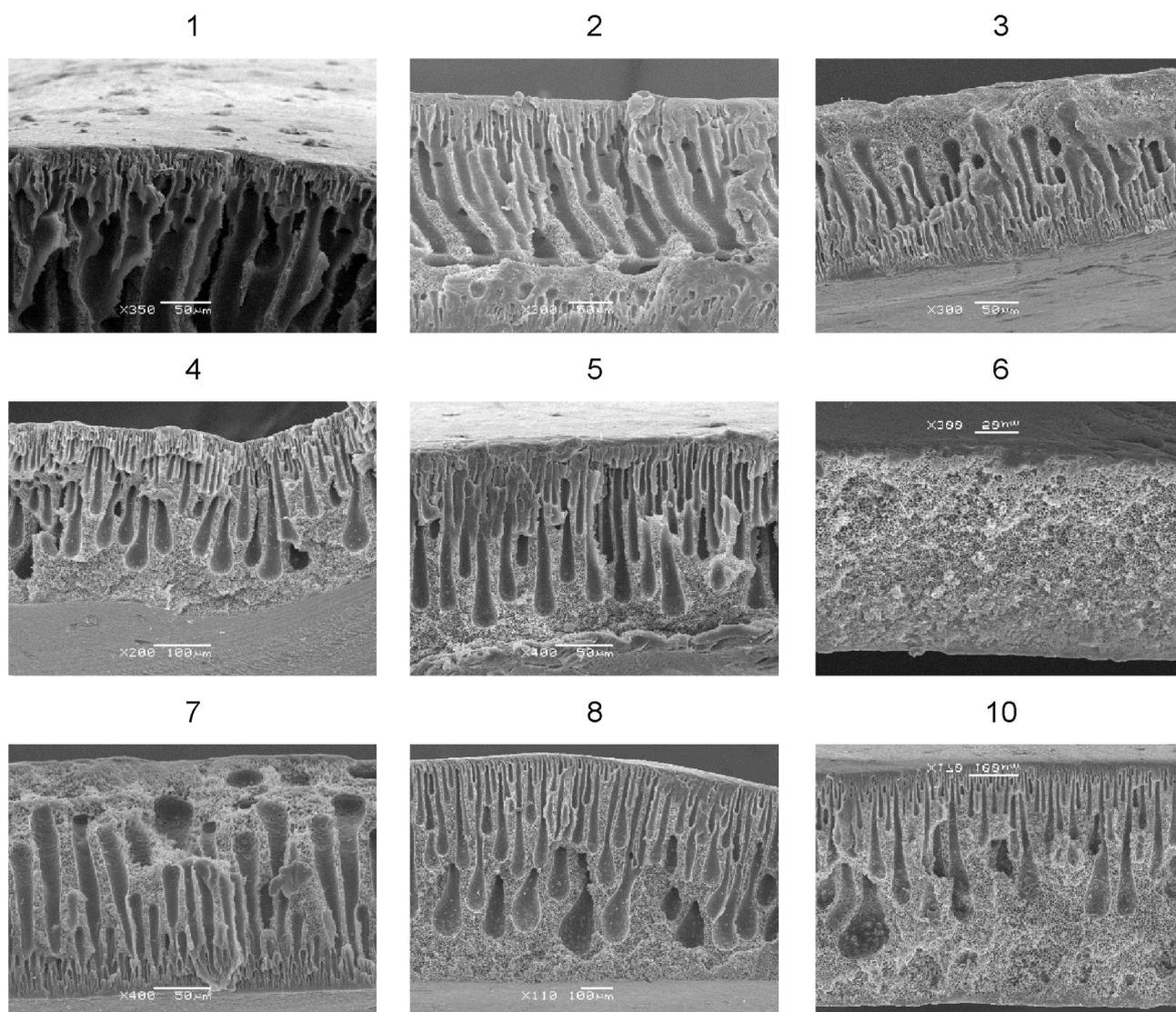
Onde NE é o número de experimentos realizados e NP o número de parâmetros calculados, sendo para este trabalho 15 e 7 respectivamente . A diferença desses dois fatores é chamada de graus de liberdade. Quando maior o número de graus de liberdade, maior é a dispersão do erro e também há mais possibilidades de inserção de parâmetros no modelo.

7 RESULTADOS

7.1 PLANEJAMENTO PRÉVIO

Como resultado do planejamento prévio, foi obtido algumas membranas para se estudar o comportamento da concentração de polímero, tempo de banho e tempo de pré-evaporação do solvente mais volátil. Para essas amostras foi realizado apenas a microscopia eletrônica de varredura (MEV), que estão representados a seguir na Figura 11.

FIGURA 11 - IMAGENS DA MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DAS AMOSTRAS DA ANÁLISE PRÉVIA



O que mais chamou a atenção foi a diferença da amostra 5 para a 6, que mesmo tendo mesma concentração de polímero e mesmo tempo de pré-evaporação, apresentou mudanças drásticas na morfologia. Este foi um dos motivos que levou a

escolher o tempo de residência no banho como um dos parâmetros a ser estudado neste trabalho.

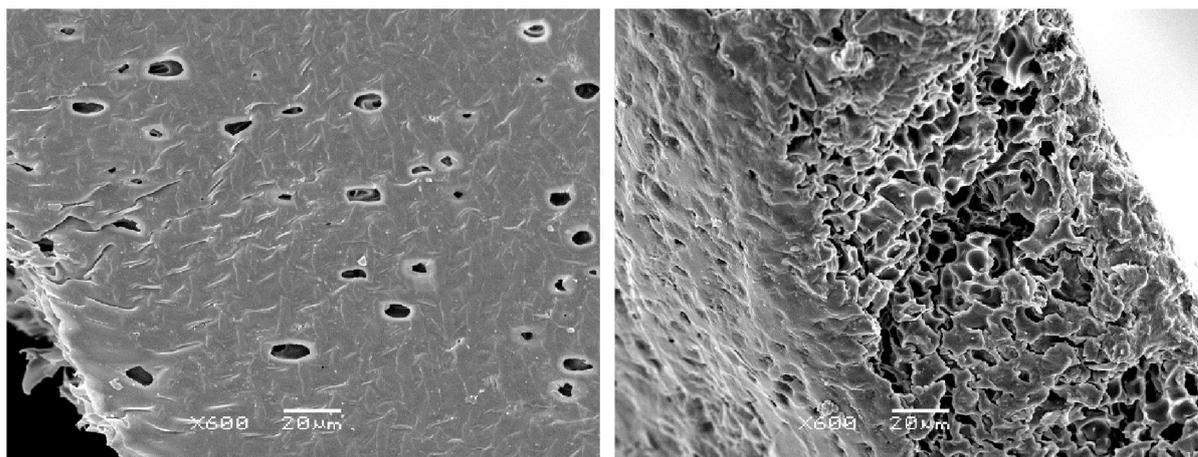
Como outras variáveis, foi escolhido a concentração de polímero e a variação de não-solvente na solução polimérica, já que é mais econômico e simples controlar uma pequena quantidade de água na solução do que uma grande quantidade de solvente no banho.

Como a análise estatística utilizada exige um ponto máximo, mínimo e um médio para a realização das análises, a concentração de polímero na solução foi estabelecida como 15%, 25% e 35% m/v, já o tempo de banho ficou em 10, 35 e 60 minutos de imersão e a concentração de água na solução polimérica como 0% 2,5% e 5% v/v.

7.2 MORFOLOGIA DAS MEMBRANAS

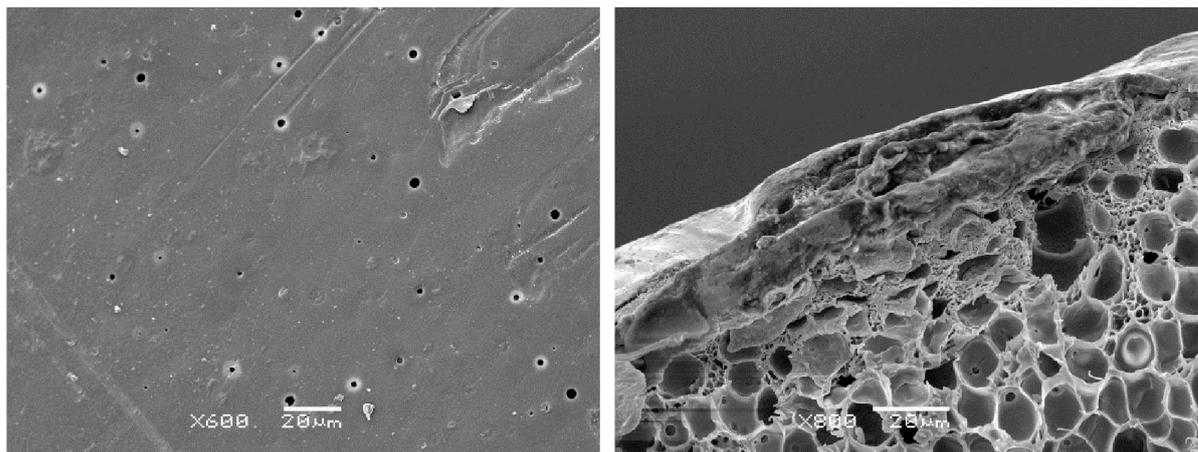
As membranas foram produzidas pela técnica de inversão de fases, porém desta vez o sistema foi colocado numa estufa a fim de se controlar a temperatura do processo, e tal feito acarretou numa inversão de fases induzida por vapor de água. As membranas se encontram nas Figuras a seguir:

FIGURA 12 - MEMBRANA 1 - PSU35%, 1 HORA DE BANHO E 2,5% DE ÁGUA



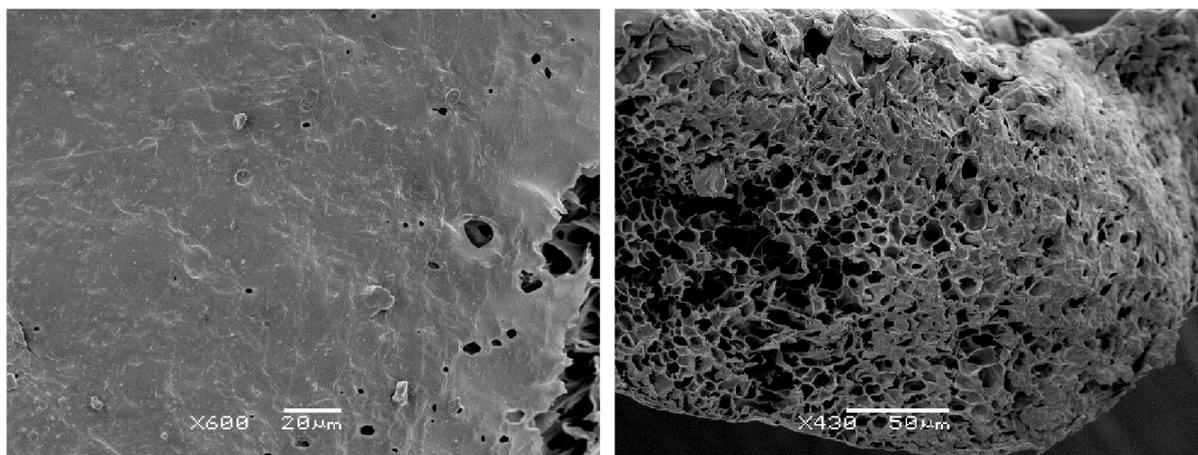
Pela Figura 12, representando a membrana 1 (com 35% m/v de polímero, 1 hora de banho e 2,5% v/v de água na solução), notamos que a superfície é predominantemente densa e muito fina, mas apresenta grandes defeitos além de uma estrutura porosa no formato de esponja.

FIGURA 13 - MEMBRANA 2 - PSU35%, 10 MINUTOSA DE BANHO E 2,5% DE ÁGUA



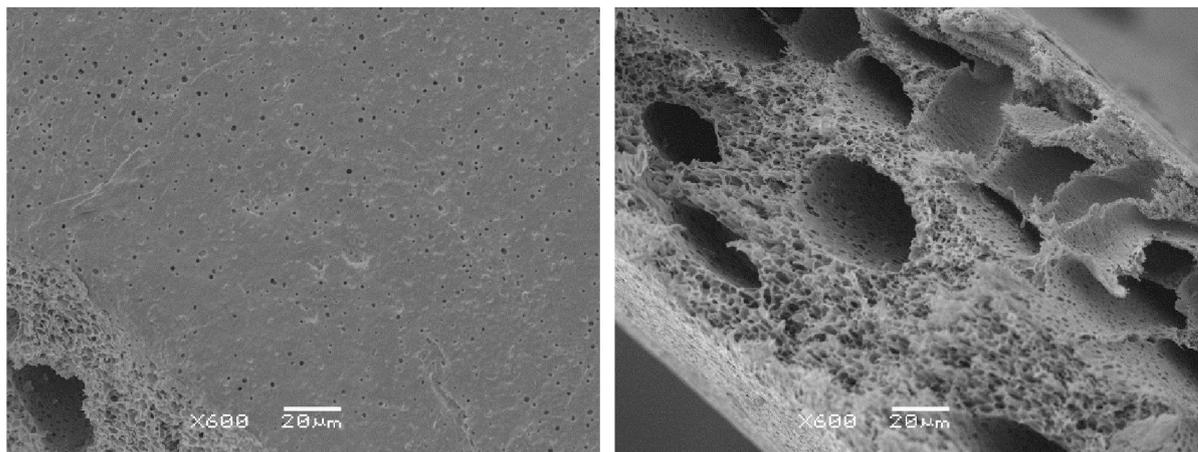
Na micrografia da membrana 2 (com 35% m/v de polímero, 10 minutos de banho e 2,5% v/v de água na solução), representado pela Figura 13 nota-se que a superfície da membrana possui alguns defeitos mas não tanto quanto a membrana 1, além de não aparentar rugosidade na superfície, o que indica uma camada densa mais espessa. Com relação a estrutura porosa, ela também possui característica semelhante a forma de esponjas.

FIGURA 14 -MEMBRANA 3 - PSU15%, 1 HORA DE BANHO E 2,5% DE ÁGUA



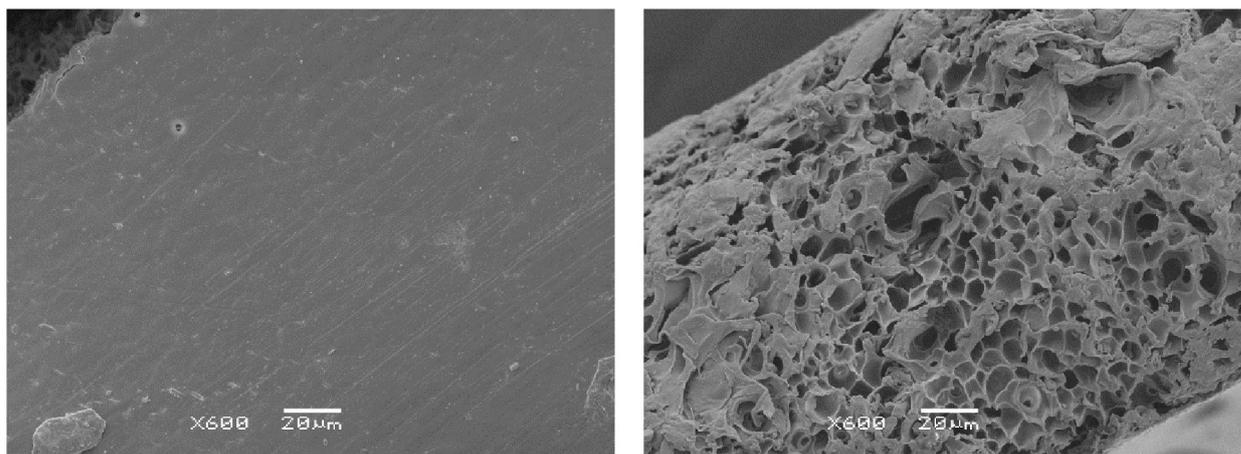
A Figura 14 é uma micrografia da membrana 3 (com 15% m/v de polímero, 1 hora de banho e 2,5% v/v de água na solução), e nela voltamos a observar a rugosidade da superfície com leves indicações de defeitos semelhantes a rachaduras e alguns “pin holes” (defeitos que se assemelham a perfurações). A superfície da estrutura porosa também tem formato de esponja.

FIGURA 15 - MEMBRANA 4 - PSU15%, 10 MINUTOS DE BANHO E 2,5% DE ÁGUA



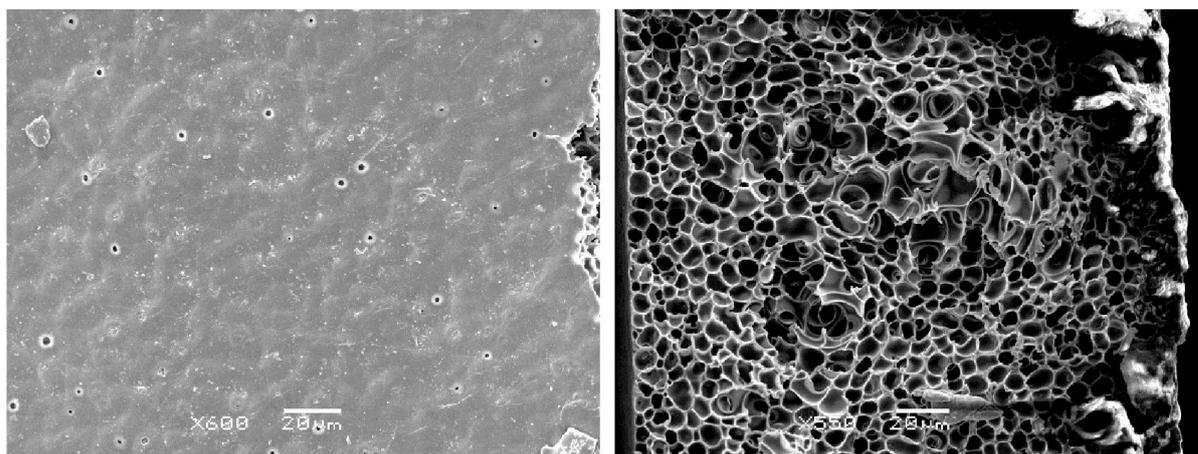
Na Figura 15, há a representação da membrana 4 (com 15% m/v de polímero, 10 minutos de banho e 2,5% v/v de água na solução), e nela podemos observar uma superfície densa e lisa, com defeitos menores, e estrutura porosa que apresenta macroporos e poros jateados próximo a camada densa.

FIGURA 16 - MEMBRANA 5 - PSU35%, 35 MINUTOS DE BANHO E 5% DE ÁGUA



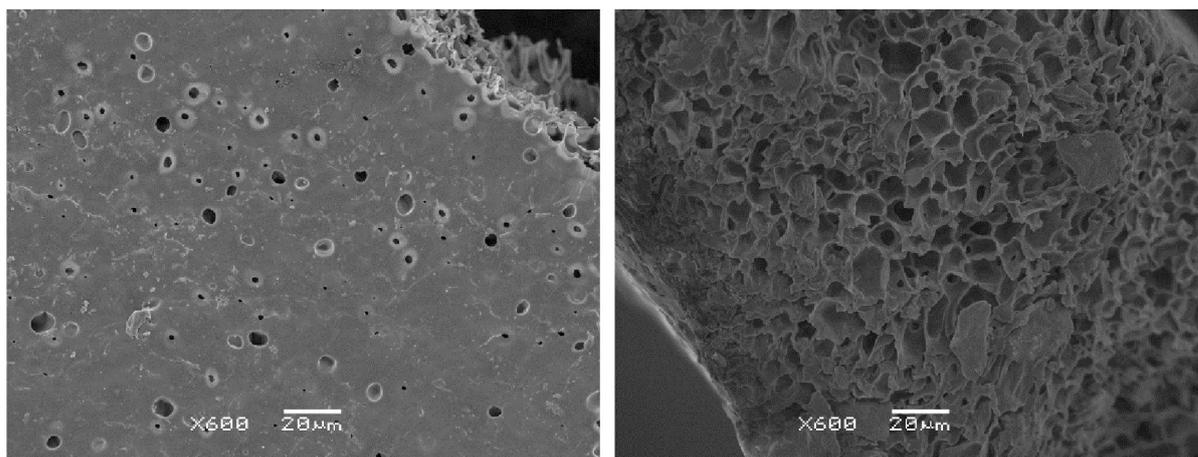
Na Figura 16, que é a micrografia da membrana 5 (com 35% m/v de polímero, 35 minutos de banho e 5% v/v de água na solução), continuamos a ter uma superfície densa com poucos defeitos, porém com uma leve rugosidade. A estrutura porosa voltou a apresentar formato esponjoso

FIGURA 17 - MEMBRANA 6 - PSU35%, 35 MINUTOS DE BANHO E 0% DE ÁGUA



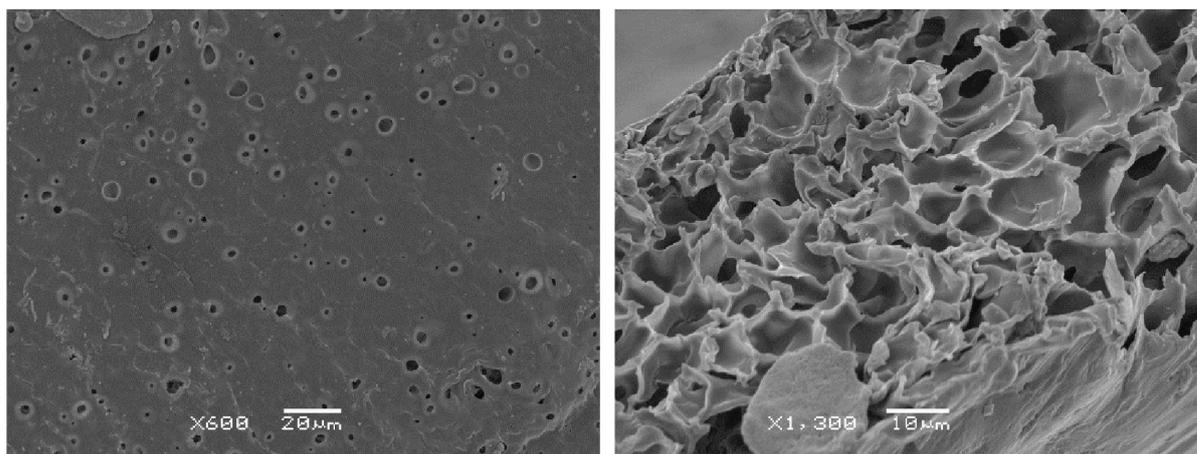
Na Figura 17, a micrografia da membrana 6 (com 35% m/v de polímero, 35 minutos de banho e 0% v/v de água na solução), revela que a superfície teve uma perda de qualidade considerável se comparada com a anterior, já que ela apresenta rugosidade evidente e uma leve quantidade de “pin holes”. Já a estrutura porosa manteve sua configuração de esponja característica até o momento.

FIGURA 18 - MEMBRANA 7 - PSU15%, 35 MINUTOS DE BANHO E 5% DE ÁGUA



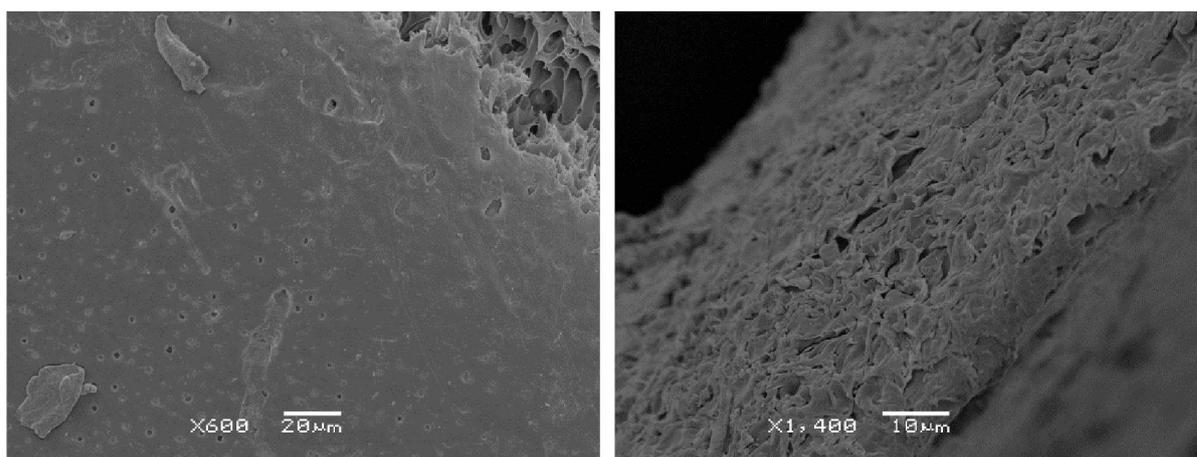
Na micrografia da membrana 7 (com 15% m/v de polímero, 35 minutos de banho e 2% v/v de água na solução), Figura 18, a superfície deixou de apresentar rugosidade mas teve acréscimo de defeitos perfurantes. A estrutura interna manteve-se similar a anterior.

FIGURA 19 - MEMBRANA 8 - PSU15%, 35 MINUTOS DE BANHO E 0% DE ÁGUA



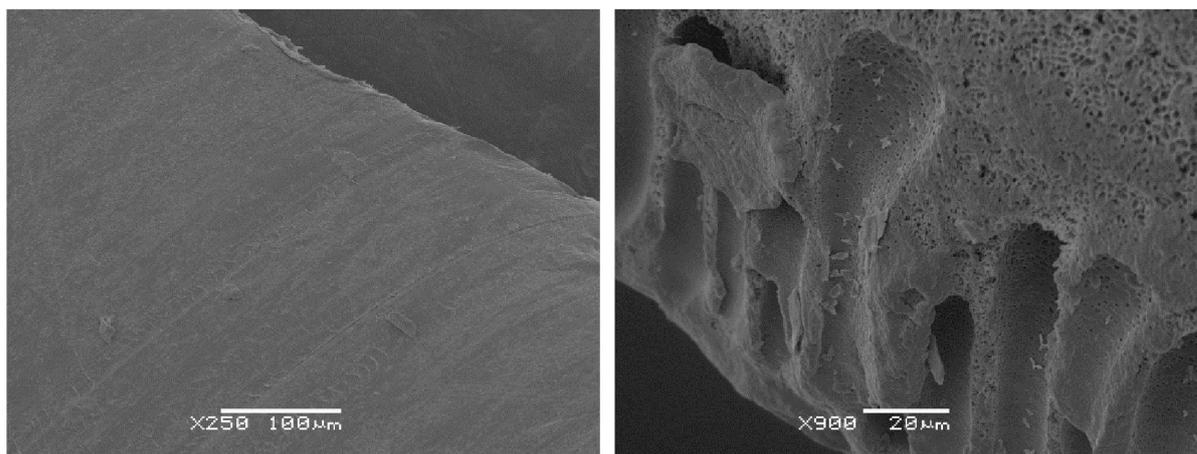
Na Figura 19, que ilustra a membrana 8 (com 15% m/v de polímero, 35 minutos de banho e 0% v/v de água na solução), a superfície apresentou defeitos similares a membrana anterior, porém as perfurações da camada densa não aparentam ser tão profundas, enquanto a estrutura que suporta a camada densa manteve sua estrutura de esponja.

FIGURA 20 - MEMBRANA 9 - PSU25%, 1 HORA DE BANHO E 5% DE ÁGUA



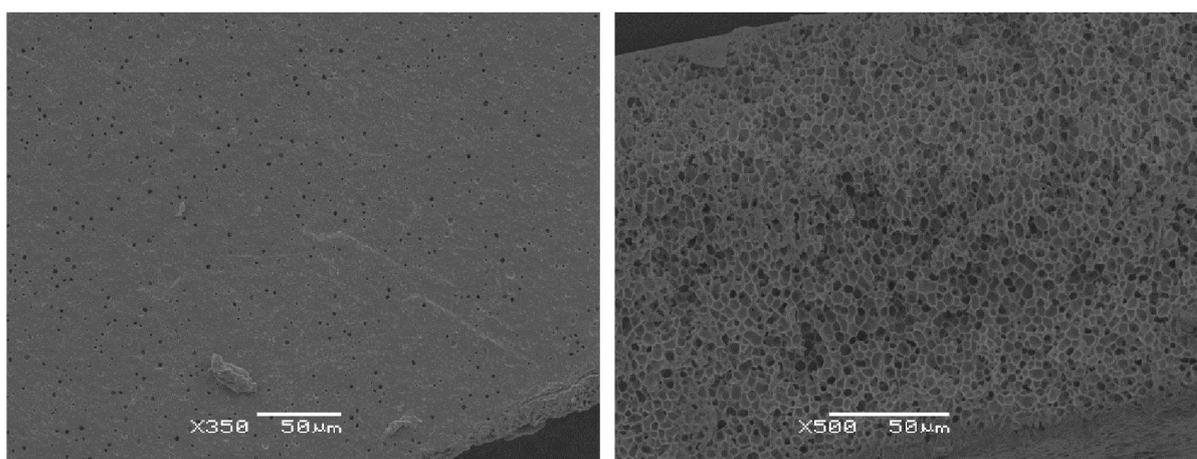
Analisando a Figura 20, micrografia da membrana 9 (com 25% m/v de polímero, 1 hora de banho e 5% v/v de água na solução), observa-se uma camada densa com poucos de defeitos perfurantes se comparada a outras membranas. A estrutura porosa não fraturou corretamente para realizar a microscopia, por isso os poros aparentam estar amassados.

FIGURA 21 - MEMBRANA 10 - PSU25%, 1 HORA DE BANHO E 0% DE ÁGUA



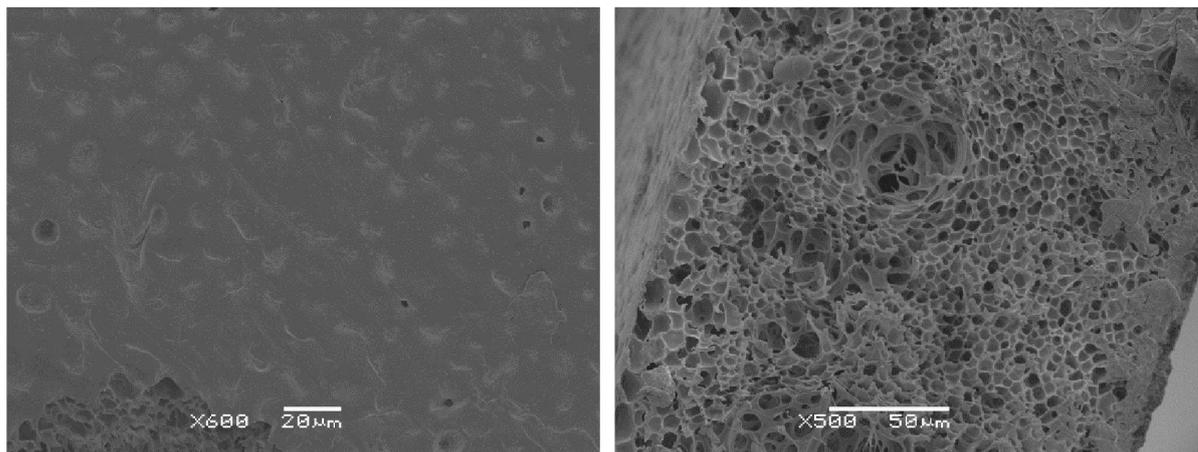
Observamos na Figura 21, micrografia da membrana 10 (com 25% m/v de polímero, 1 hora de banho e 0% v/v de água na solução), que a camada densa não apresenta defeitos, enquanto a camada porosa apresenta grandes macroporos jateados ao longo de sua estrutura.

FIGURA 22 - MEMBRANA 11 - PSU35%, 10 MINUTOS DE BANHO E 5% DE ÁGUA



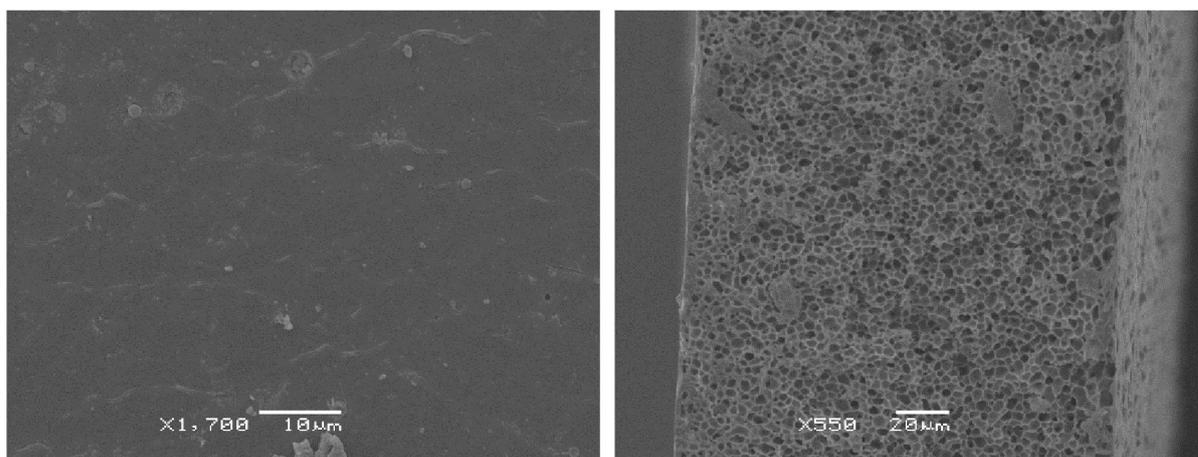
Na micrografia da membrana 11 (com 25% m/v de polímero, 10 minutos de banho e 5% v/v de água na solução), apresenada na Figura 22, a superfície densa aparenta ser lisa com uma alta densidade de pequenos defeitos. A superfície porosa apresenta estrutura esponjosa com alta densidade de poros pequenos.

FIGURA 23 - MEMBRANA 12 - PSU35%, 10 MINUTOS DE BANHO E 0% DE ÁGUA



Na Figura 23, pela micrografia da membrana 12 (com 25% m/v de polímero, 10 minutos de banho e 0% v/v de água na solução), observa-se uma superfície densa com uma certa rugosidade e alguns defeitos pontuais, enquanto a camada porosa se mantém em estrutura esponjosa.

FIGURA 24 - MEMBRANA 13 - PSU25%, 35 MINUTOS DE BANHO E 2,5% DE ÁGUA



Na Figura 24 tem-se a micrografia da membrana 13 (com 25% m/v de polímero, 35 minutos de banho e 1% v/v de água na solução), e nela pode-se perceber que a camada densa tem leve rugosidade e majoritariamente não possui outros tipos de defeitos. Em relação a camada porosa, ela apresenta estrutura com alta densidade de poros pequenos.

No geral não houve um comportamento padrão evidente além de que as membranas com a maior concentração de água (5, 7, 9), com exceção da 11, tendem a ter baixa quantidade de defeitos na pele densa da membrana. Dentre elas, quanto

maior a concentração de polímero na solução, menor a quantidade dos defeitos aparentes.

Além disso, em todas as membranas, observa-se uma camada seletiva muito fina, se comparada aos experimentos realizados anteriormente. Outro aspecto relevante, é a ausência de uma região de transição entre a camada seletiva (densa) e a camada porosa. Esta região de transição tem propriedades intermediárias entre as camadas densa e porosa e deve influenciar no fluxo, na seletividade e no comportamento mecânico das membranas no caso de processos de separação realizados em altas pressões.

Por fim, a análise da morfologia das membranas sugere que a aplicação de vapor de água no processo de inversão de fases não evita completamente a formação de defeitos (pin-holes) na camada seletiva como sugerido Yan Dai e colaboradores [45]. A comparação dos resultados obtidos neste trabalho com os resultados de Yan Dai mostram que uma etapa de pré-evaporação com um co-solvente volátil solvente é essencial para a obtenção de uma camada seletiva sem defeitos. Além de evitar a formação de defeitos, a presença do co-solvente parece ter influência na formação de uma camada de transição, que não foi observada nas micrografias discutidas acima.

7.3 PERMEABILIDADE DE VAPOR DE ÁGUA NAS MEMBRANAS

Após a confecção e obtenção da morfologia das membranas, foi realizado o teste de permeação de vapor de água e os seguintes dados foram obtidos para a membrana 1 e representados pela Tabela 7:

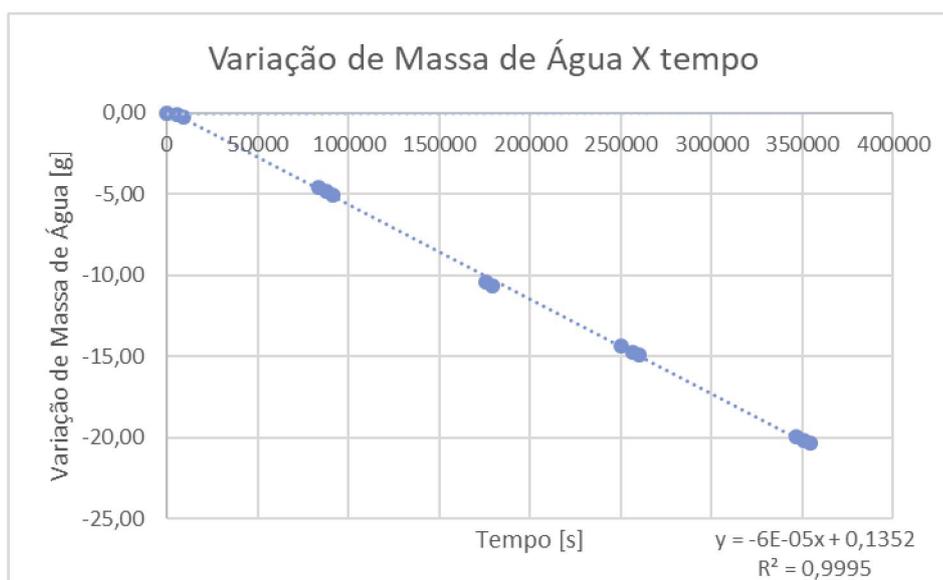
TABELA 7 - RESULTADOS DO TESTE DE PERMEAÇÃO DE VAPOR DE ÁGUA PARA A MEMBRANA 1

Tempo [s]	Temperatura (°C)	Umidade Relativa (%)	Massa Total [g]	Varição de Massa [g]	Vazão [g/s]
0			138,1102	0	0
5760	41,2	22	138,0071	-0,1031	1,79E-05
9360	41,4	25	137,8215	-0,2887	3,08E-05
83820	44,0	43	133,5216	-4,5886	5,47E-05
88020	43,4	40	133,2473	-4,8629	5,52E-05
91620	42,7	30	133,0105	-5,0997	5,57E-05
175680	44,4	38	127,6945	-10,4157	5,93E-05
179400	44,9	39	127,4756	-10,6346	5,93E-05
250020	45,1	42	123,7301	-14,3801	5,75E-05
256320	44,4	42	123,3725	-14,7377	5,75E-05
260220	43,8	41	123,1729	-14,9373	5,74E-05
346560	45,3	44	118,1783	-19,9319	5,75E-05
350820	44,6	41	117,9519	-20,1583	5,75E-05
354420	44,4	41	117,7554	-20,3548	5,74E-05

Podemos perceber que há uma variação considerável na vazão no início do processo, mas após decorrer aproximadamente um dia, o valor de vazão de água através da membrana estabiliza próximo de 5,74E-5 g/s. Se dividirmos este valor pela área do copo que tem o valor de 5,027E-2 m² temos o valor do fluxo de vapor de água (também conhecido como WVT) no valor de 1,16E-2 $\frac{g}{s \cdot m^2}$

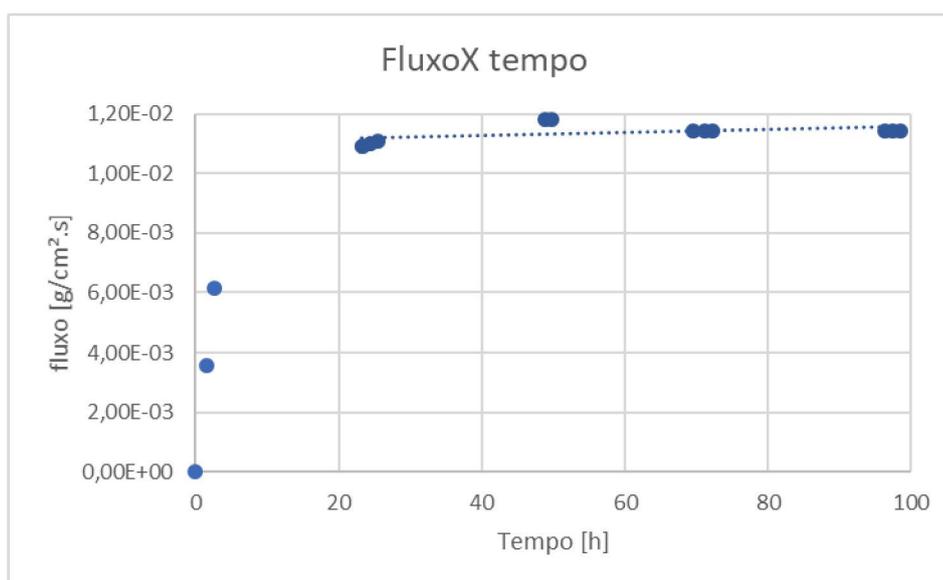
O valor do fluxo também pode ser obtido pelo coeficiente angular do gráfico da variação de massa de água pelo tempo dividido pela área do copo, como mostra a Figura 25

FIGURA 25 - COMPORTAMENTO DA VARIAÇÃO DE MASSA DE ÁGUA EM FUNÇÃO DO TEMPO



Plotando o gráfico do fluxo de vapor de água pelo tempo podemos observar com mais clareza o comportamento transitório do fluxo, como mostra a Figura 26

FIGURA 26 - COMPORTAMENTO DO FLUXO EM FUNÇÃO DO TEMPO



Sabemos que o fluxo medido não é o fluxo da camada densa em si, mas sim o resultado final do sistema com todas as suas resistências de transferência de massa, por isso utilizamos as Equações (9) - (13) para estimar o valor do fluxo da camada densa, que representa melhor a propriedade da membrana em si.

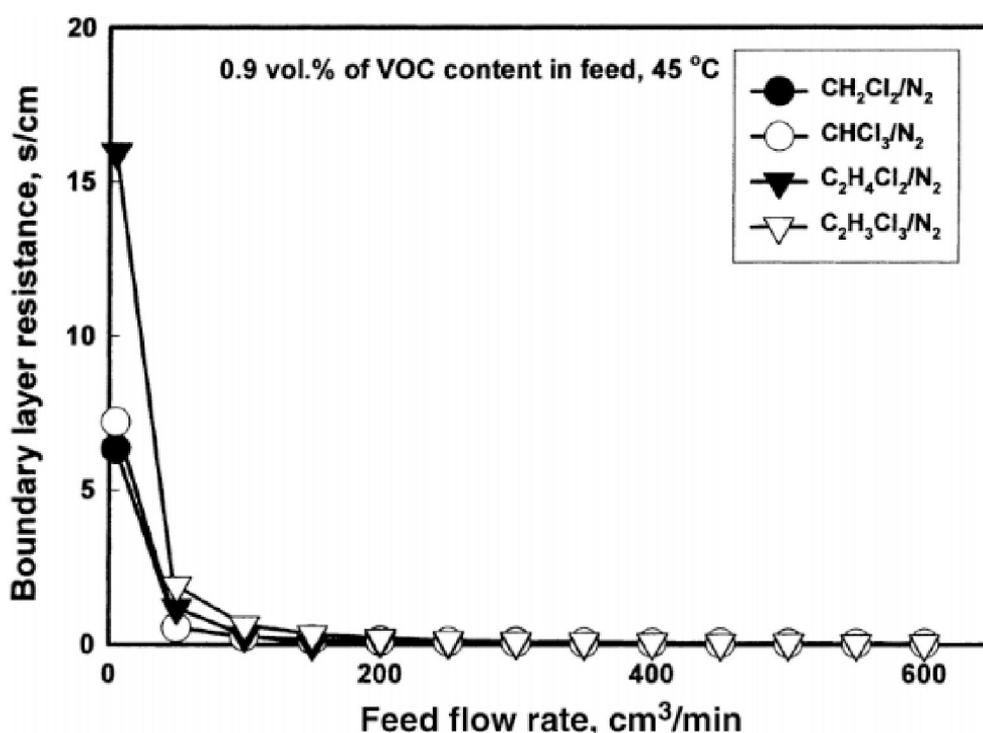
A porosidade foi estimada via software (Image J) que realiza análise de imagens, capaz de estimar a porosidade da membrana com base na micrografia do

MEV realizado previamente. A espessura da camada porosa também é estimada pela imagem, medindo a distância da interface entre a superfície densa e a camada porosa até o seu limite.

A tortuosidade foi calculada pela EQ (10):

No caso das resistências de transferência de massa na camada limite devido à polarização por concentração na superfície da membrana, foi utilizado um valor similar ao obtido por Yeom et al [44], onde ele estima essas resistências para um sistema de compostos orgânicos voláteis (VOCs) em polidimetilsiloxano como mostra a Figura 27

FIGURA 27 - COMPORTAMENTO DA RESISTÊNCIA DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA DA CAMADA LIMITE EM FUNÇÃO DA TAVA DE ALIMENTAÇÃO PARA SOLVENTES ORGÂNICOS VOLÁTEIS



Como no ensaio de permeação de vapor de água é feito sem força motriz induzida, mas há ventilação na parte externa da membrana que reduz um pouco a resistência da camada limite do permeado. Por isso utilizamos o valor de 5 s/cm para as resistências das camadas limites.

Resolvendo as equações (9), (10) e (13) tem-se o valor de k_m , e se recalcularmos o fluxo de água considerando apenas a resistência da parte densa podemos obter a quantidade de água permeada específica desta região. A seguir estão os resultados calculados como mostra a Tabela 8

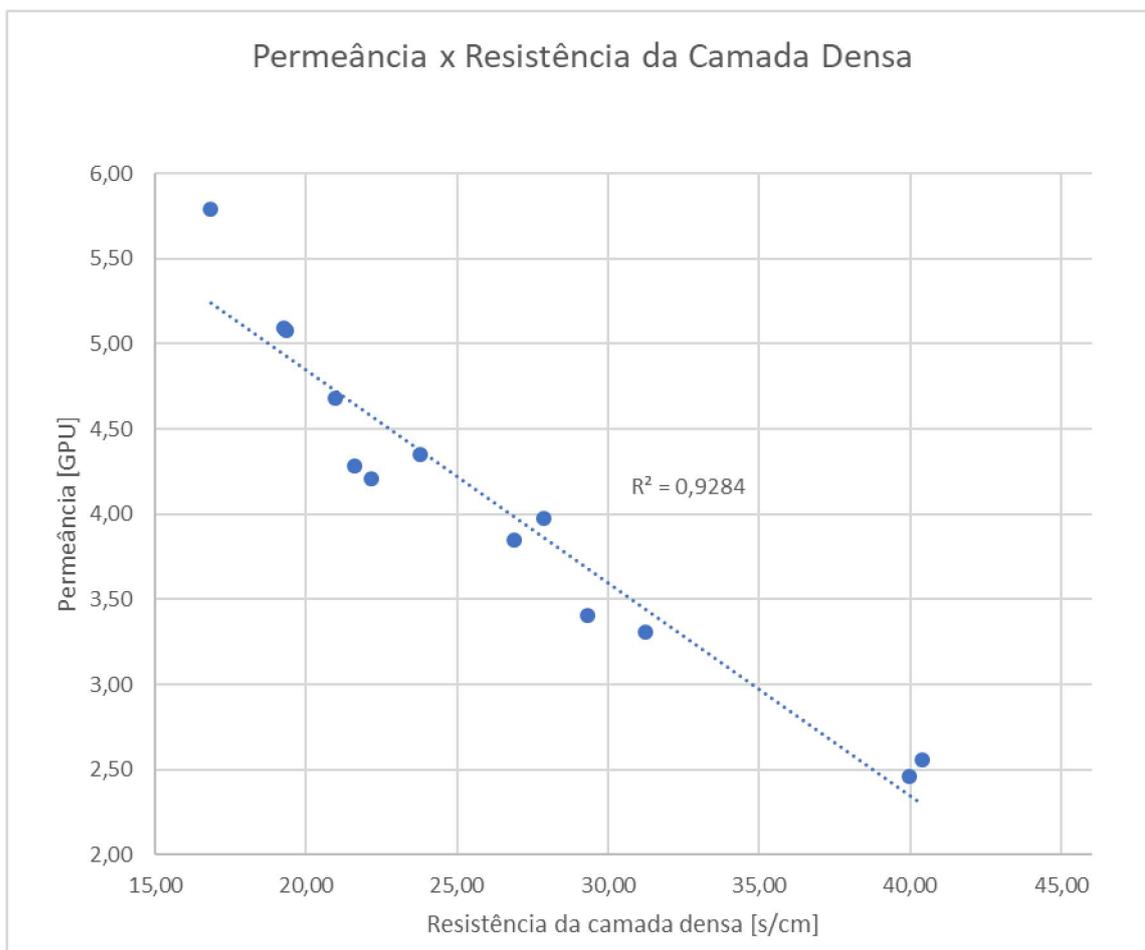
TABELA 8 - RESULTADOS DOS VALORES DE WWT CORRIGIDO A PARTIR DO CALCULO DAS RESISTÊNCIAS DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA

WWT $\frac{g}{cm^2 \cdot s}$	ε	τ	Espessura [cm]	Cp [g/cm ³]	Ksp [cm/s]	Km [cm/s]	Rsp [s/cm]	Rm [s/cm]	WWT real $\left[\frac{g}{cm^2 \cdot s}\right]$
1,16E-02	55,00	3,82	1,30E-02	1,95E-05	3,87	4,52E-02	0,2582	22,15	1,43E-02
1,18E-02	77,00	1,96	1,54E-02	1,95E-05	8,91	4,63E-02	0,1123	21,61	1,47E-02
1,05E-02	60,00	3,27	1,50E-02	1,63E-05	4,29	3,59E-02	0,2333	27,87	1,25E-02
1,56E-02	38,00	6,91	1,54E-02	1,58E-05	1,25	5,94E-02	0,7997	16,84	2,09E-02
7,76E-03	66,00	2,72	1,61E-02	1,58E-05	5,27	2,48E-02	0,1896	40,39	8,75E-03
9,54E-03	66,00	2,72	2,04E-02	1,63E-05	4,16	3,20E-02	0,2403	31,24	1,11E-02
1,20E-02	70,00	2,41	1,87E-02	1,63E-05	5,43	4,20E-02	0,1843	23,78	1,46E-02
6,58E-03	54,00	3,95	1,30E-02	2,13E-05	3,68	2,50E-02	0,2715	39,95	7,45E-03
1,41E-02	38,00	6,91	1,50E-02	1,58E-05	1,28	5,19E-02	0,7789	19,25	1,83E-02
1,22E-02	65,00	2,80	7,80E-03	2,13E-05	10,40	5,17E-02	0,0961	19,33	1,54E-02
1,22E-02	51,00	4,35	1,43E-02	1,91E-05	2,87	4,77E-02	0,3487	20,97	1,53E-02
1,06E-02	37,00	7,18	1,72E-02	1,63E-05	1,05	3,72E-02	0,9537	26,89	1,29E-02
8,90E-03	37,00	7,18	1,63E-02	1,98E-05	1,11	3,41E-02	0,9038	29,33	1,07E-02

Juntamente com a análise morfológica das membranas, notamos que as membranas com menor resistência a transferência de massa e conseqüentemente maior fluxo de vapor de água, possuem muitos defeitos em suas peles densas.

Se utilizarmos o valor de WWT real para calcularmos a permeância, que é a propriedade que indica a quantidade de vapor que transita pela membrana numa determinada área relativa a umidade, podemos ver a tendência dela com a resistência da camada densa, como mostra a Figura 28

FIGURA 28 - COMPORTAMENTO DA PERMEÂNCIA EM FUNÇÃO DA RESISTÊNCIA DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA DA CAMADA DENSA



O gráfico ilustra o efeito negativo da resistência da camada densa na permeância, reiterando o que foi dito anteriormente.

7.4 MODELO ESTATÍSTICO

Tendo agora, valores que descrevam uma propriedade das membranas, podemos utilizar a análise de Box-Behnken para o valor do WWT ajustado, como mostra a Tabela 9

TABELA 9 - PARÂMETROS CONTROLADOS NOS EXPERIMENTOS E SEUS RESPECTIVOS WVT'S AJUSTADOS ORGANIZADO NO MODELO BOX-BEHNKEN

Experimento	Fatores			Resposta
	x1	x2	x3	
1	+1 (35%)	+1 (60)	0 (2,5%)	1,43E-02
2	+1 (35%)	-1 (10)	0 (2,5%)	1,47E-02
3	-1 (15%)	+1 (60)	0 (2,5%)	1,25E-02
4	-1 (15%)	-1 (10)	0 (2,5%)	2,09E-02
5	+1 (35%)	0 (35)	+1 (5%)	8,75E-03
6	+1 (35%)	0 (35)	-1 (0%)	1,11E-02
7	-1 (15%)	0 (35)	+1 (5%)	1,46E-02
8	-1 (15%)	0 (35)	-1 (0%)	7,45E-03
9	0 (25%)	+1 (60)	+1 (5%)	1,79E-02
10	0 (25%)	+1 (60)	-1 (0%)	1,54E-02
11	0 (25%)	-1 (10)	+1 (5%)	1,53E-02
12	0 (25%)	-1 (10)	-1 (0%)	1,29E-02
13, 14, 15	0 (25%)	0 (35)	0 (2,5%)	1,07E-02

Onde x1 é a concentração de polímero na solução, x2 o tempo de imersão no banho coagulante e x3 a concentração de água na solução polimérica.

Foi utilizado a função solver do excel para variar os valores dos parâmetros a_i, a_{ij} até que o valor mínimo da f_{ob} , apresentado na EQ (15) fosse encontrado. Isso resulta nos valores apresentados pela Tabela 10:

TABELA 10 - PARÂMETROS DO MODELO AJUSTADOS E SEUS RESPECTIVOS DESVIOS PADRÕES

Parâmetro	Valor	Desvio padrão s_{a_i}
a_0	1,32E-02	9,78E-04
a_1	-8,35E-04	1,34E-03
a_2	-4,69E-04	1,34E-03
a_3	1,20E-03	1,34E-03
a_{12}	2,02E-03	1,89E-03
a_{13}	-2,39E-03	1,89E-03
a_{23}	3,45E-05	1,89E-03

Como alguns dos parâmetros possuem erros maiores do que o próprio parâmetro, tal fator é negligenciado no cálculo efetivo do modelo, pois estatisticamente ele tem a probabilidade de ser nulo.

Os únicos parâmetros a possuírem desvio padrão menor que seu valor são o fator de interseção, o fator que correlaciona concentração de polímero na solução polimérica e tempo de banho (a_{12}) e o fator que correlaciona concentração de polímero e concentração de água na solução polimérica (a_{13}). Mesmo assim, os últimos dois parâmetros possuem erros de 93% e 79% respectivamente. Tal erro é justificado pelo fato de o fluxo de água através da membrana ser influenciado por diversos outros fatores além destes representados no modelo, fazendo com que a variação do comportamento do material seja atribuída único e exclusivamente aos parâmetros estudados.

Substituindo os valores no modelo, temos a EQ (18):

$$Y_{calc} = a_0 + a_{12} \cdot x_1 \cdot x_2 + a_{13} \cdot x_1 \cdot x_3 \quad (18)$$

$$Y_{calc} = 9,78 \cdot 10^{-4} + 2,02 \cdot 10^{-3} \cdot x_1 \cdot x_2 - 2,39 \cdot 10^{-3} \cdot x_1 \cdot x_3$$

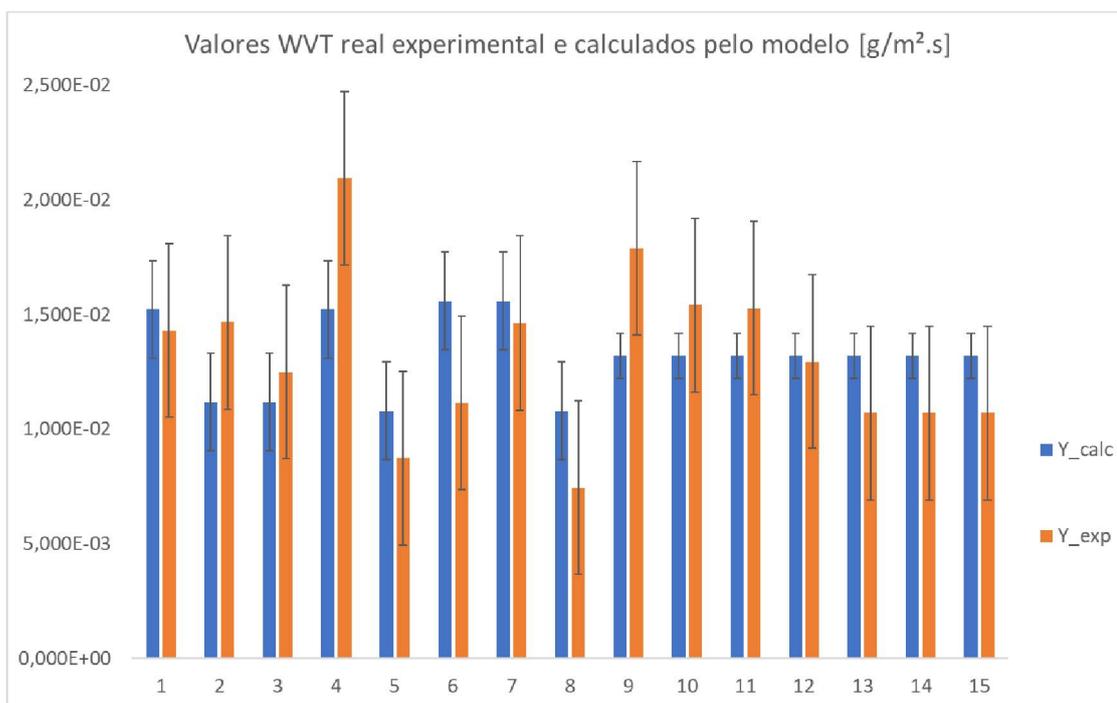
Com variância calculada pela EQ (19):

$$s_y^2 = 1 \cdot s_{a_0}^2 + (x_1 \cdot x_2)^2 \cdot s_{a_{12}}^2 + (x_1 \cdot x_3)^2 \cdot s_{a_{13}}^2 \quad (19)$$

$$s_y^2 = 1 \cdot (9,78 \cdot 10^{-4})^2 + (x_1 \cdot x_2)^2 \cdot (1,89 \cdot 10^{-3})^2 + (x_1 \cdot x_3)^2 \cdot (1,89 \cdot 10^{-3})^2$$

Comparando o modelo calculado com os resultados experimentais, temos o seguinte gráfico, representado pela Figura 29:

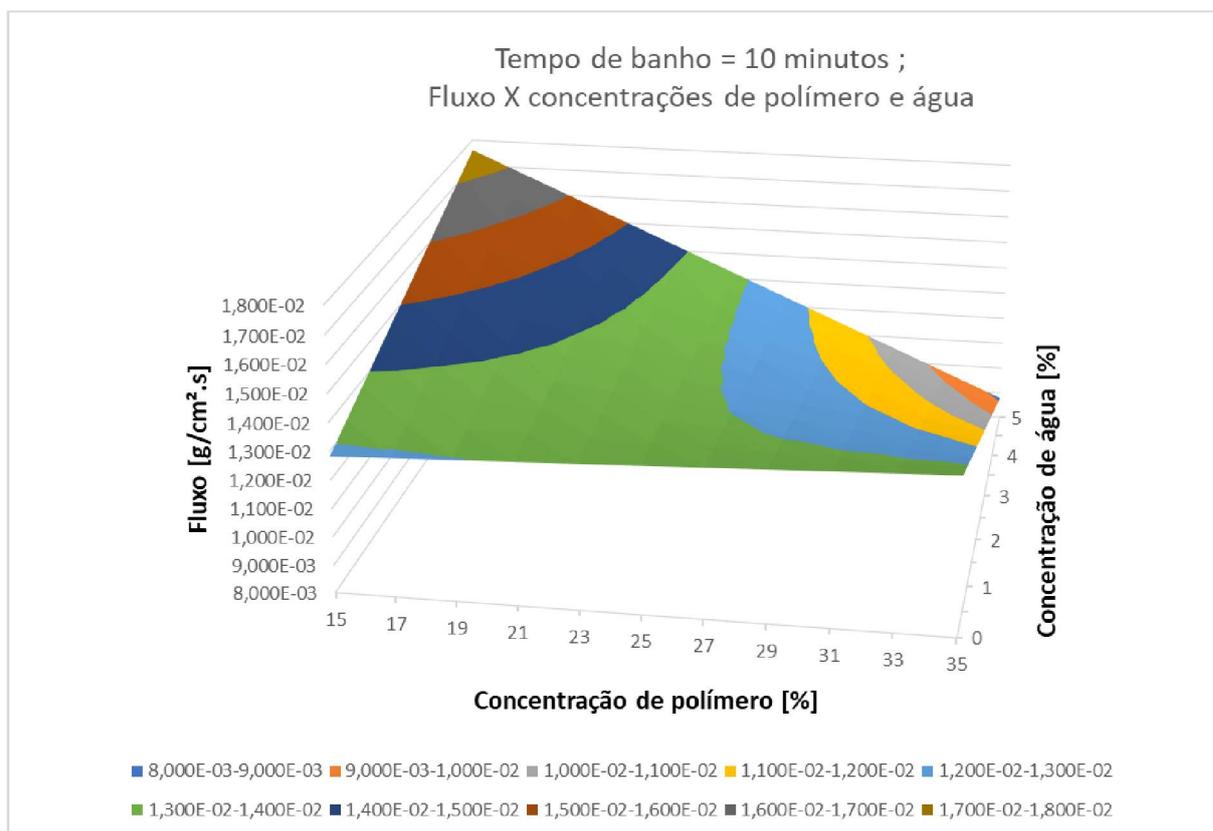
FIGURA 29 - COMPARAÇÃO DOS VALORES DE WVT CORRIGIDO, ADQUIRIDO POR DADOS EXPERIMENTAIS E OS VALORES DE WVT'S CALCULADOS PELO MODELO COM RELAÇÃO AOS ERROS EXPERIMENTAIS E DO AJUSTE



Com este gráfico podemos perceber que apesar dos parâmetros possuírem erros individuais altos, o modelo ainda apresenta dados que estão dentro do previsto pelo erro experimental, fazendo com que descreva bem o comportamento das membranas. Há exceção nos pontos 4 e 9, que destoam um pouco mais do que o previsto pelo modelo.

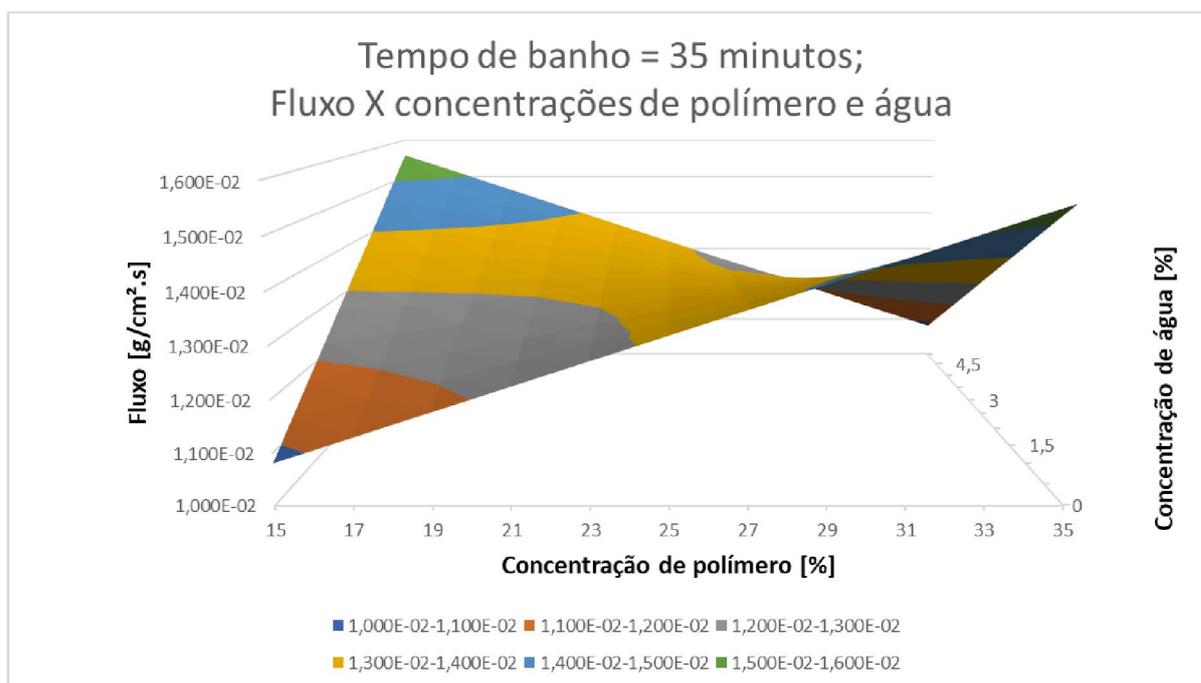
Se plotarmos o comportamento calculado pelo modelo em função das concentrações de polímero e água na solução polimérica mantendo tempo de banho constante, temos os resultados apresentados pela Figura 30:

FIGURA 30 - SUPERFÍCIE DE RESPOSTA COM A VARIAÇÃO DO FLUXO DE VAPOR DE ÁGUA EM RELAÇÃO AS CONCENTRAÇÕES DE POLÍMERO E ÁGUA NA SOLUÇÃO POLIMÉRICA QUANDO O TEMPO DE IMERSÃO NO BANHO COAGULANTE É 10 MINUTOS



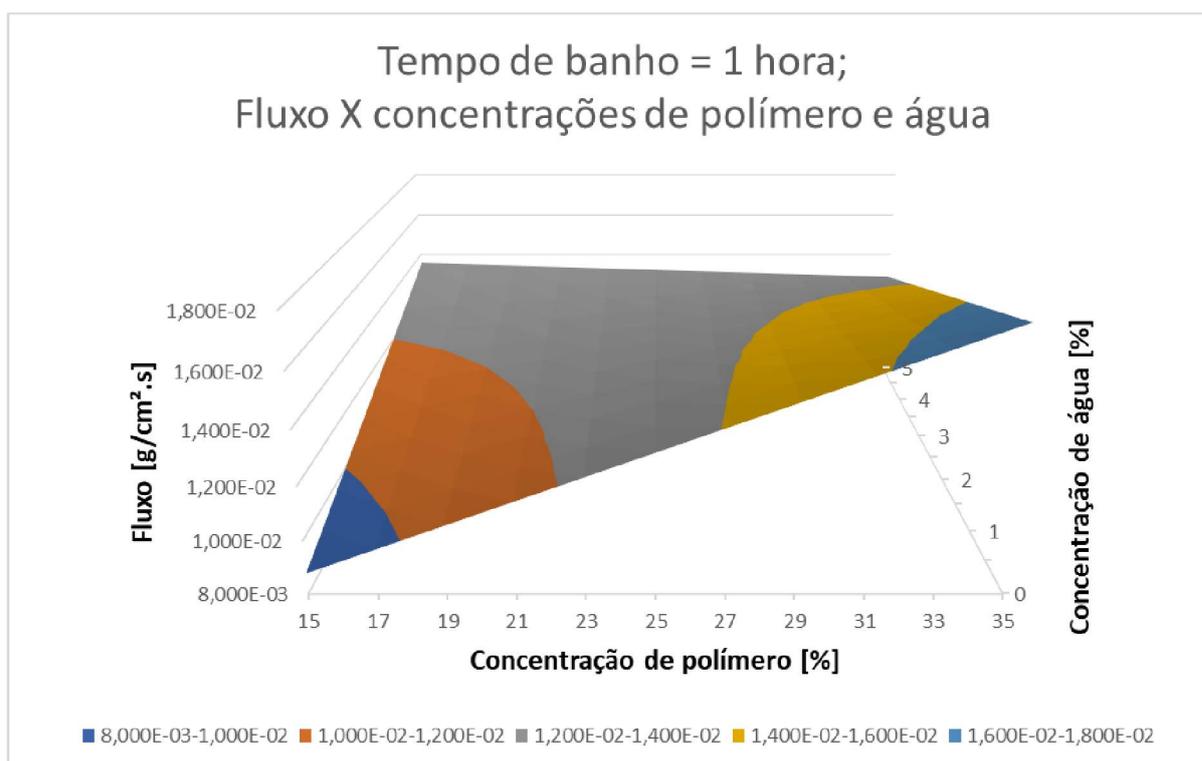
Com tempos de banhos menores, o fluxo (WVT) atinge os valores mais altos quando a concentração do polímero é menor e a concentração de água é maior. Os fluxos menores são obtidos para maiores concentrações de polímero com alta concentração de água, o que indica que neste caso a concentração de água tem efeito secundário no fluxo.

FIGURA 31 - SUPERFÍCIE DE RESPOSTA COM A VARIAÇÃO DO FLUXO DE VAPOR DE ÁGUA EM RELAÇÃO AS CONCENTRAÇÕES DE POLÍMERO E ÁGUA NA SOLUÇÃO POLIMÉRICA QUANDO O TEMPO DE IMERSÃO NO BANHO COAGULANTE É 35 MINUTOS



A Figura 31 mostra que quando o tempo de banho aumenta para 35 minutos, observa-se que os menores fluxos são obtidos para baixas concentrações de polímero e baixa concentração de água e também para altas concentrações de polímero e alta concentração de água, isto é, nos extremos. Além disso, valores maiores de fluxo são observados para baixas concentrações de polímero e alta concentração de água de maneira similar ao observado no gráfico anterior. Outro ponto de máximo pode ser observado quando a concentração de polímero é alta e a concentração de água é menor. Por fim, uma região de transição é observada entre os extremos do gráfico.

FIGURA 32 - SUPERFÍCIE DE RESPOSTA COM A VARIAÇÃO DO FLUXO DE VAPOR DE ÁGUA EM RELAÇÃO AS CONCENTRAÇÕES DE POLÍMERO E ÁGUA NA SOLUÇÃO POLIMÉRICA QUANDO O TEMPO DE IMERSÃO NO BANHO COAGULANTE É 1 HORA



Analisando-se a Figura 32 observa-se que quando o tempo de banho é maior observa-se que a influência da concentração de polímero só é relevante para baixas concentrações de água (aditivo) na solução. A medida que a concentração de aditivo aumenta, a influência da concentração de polímero diminui sendo praticamente irrelevante para concentrações de água iguais a 5% m/m.

É possível observar, em linhas gerais, que com menores tempos de banhos os pontos máximos de fluxo de vapor de água tem picos próximos a $1,80E-2 \left[\frac{g}{cm^2 \cdot s} \right]$ com maiores concentrações de água na solução e a medida que o tempo de banho aumenta, a magnitude do fluxo começa a reduzir e os picos migram dos pontos de maior concentração de água para os de menor concentração, para então voltar a ter a mesma magnitude de $1,80E-2 \left[\frac{g}{cm^2 \cdot s} \right]$. Isso indica que há algum efeito transitório na confecção das membranas que altera o parâmetro com maior influência no preparo das amostras.

Se refizermos a análise estatística, mas agora tendo como comportamento estudado o WVT antes da correção das resistências, temos os resultados

apresentados na Tabela 11, e os valores calculados dos parâmetros após a minimização na Tabela 12

TABELA 11 - PARÂMETROS CONTROLADOS NOS EXPERIMENTOS E SEUS RESPECTIVOS WVT'S ORGANIZADO NO MODELO BOX-BEHNKEN

Experimento	Fatores			Resposta
	x1	x2	x3	
1	+1 (35%)	+1 (60)	0 (2,5%)	1,16E-02
2	+1 (35%)	-1 (10)	0 (2,5%)	1,18E-02
3	-1 (15%)	+1 (60)	0 (2,5%)	1,05E-02
4	-1 (15%)	-1 (10)	0 (2,5%)	1,56E-02
5	+1 (35%)	0 (35)	+1 (5%)	7,76E-03
6	+1 (35%)	0 (35)	-1 (0%)	9,54E-03
7	-1 (15%)	0 (35)	+1 (5%)	1,20E-02
8	-1 (15%)	0 (35)	-1 (0%)	6,58E-03
9	0 (25%)	+1 (60)	+1 (5%)	1,41E-02
10	0 (25%)	+1 (60)	-1 (0%)	1,22E-02
11	0 (25%)	-1 (10)	+1 (5%)	1,22E-02
12	0 (25%)	-1 (10)	-1 (0%)	1,06E-02
13, 14, 15	0 (25%)	0 (35)	0 (2,5%)	8,90E-03

TABELA 12 - PARÂMETROS DO SEGUNDO MODELO AJUSTADOS E SEUS RESPECTIVOS DESVIOS PADRÕES

Parâmetro	Valor	Desvio padrão s_{a_i}
a_0	1,07E-02	6,63E-04
a_1	-4,99E-04	9,08E-04
a_2	-2,26E-04	9,08E-04
a_3	8,92E-04	9,08E-04
a_{12}	1,22E-03	1,28E-03
a_{13}	-1,80E-03	1,28E-03
a_{23}	7,63E-05	1,28E-03

Desta vez, os valores com influência são apenas o coeficiente linear com erro de aproximadamente 6% e o parâmetro que correlaciona a concentração de polímero na solução polimérica com a concentração de água (a_{13}), com erro de aproximadamente de 71%. A ausência do parâmetro que correlaciona a concentração de polímero com o tempo de imersão no banho coagulante pode ser justificada pela influência das resistências sobre o parâmetro do WWT.

Removendo os parâmetros cujos erros extrapolam o limite de 100% temos o modelo descrito pela EQ (20)

$$Y_{calc} = a_0 + a_5 \cdot x_1 \cdot x_3 \quad (20)$$

$$Y_{calc} = 1,07 \cdot 10^{-2} - 1,80 \cdot 10^{-3} \cdot x_1 \cdot x_3$$

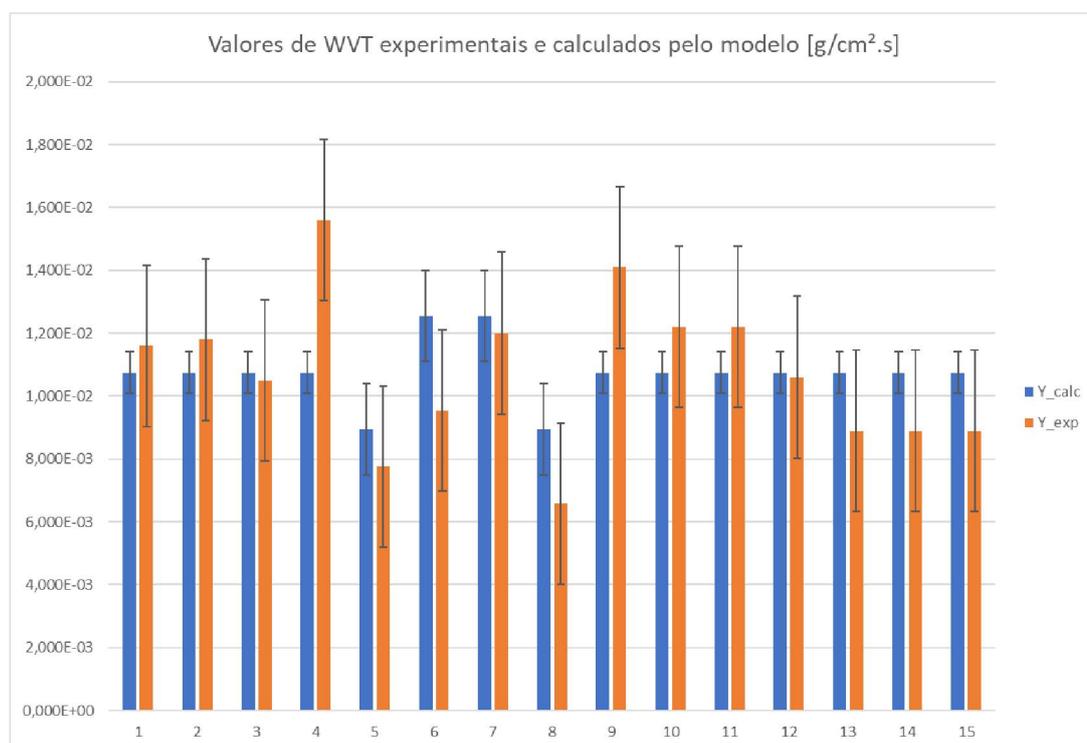
Cujas variâncias são calculadas pela EQ (21)

$$s_y^2 = 1 \cdot s_{a_0}^2 + (x_1 \cdot x_3)^2 \cdot s_{a_{13}}^2 \quad (21)$$

$$s_y^2 = 1 \cdot (6,63 \cdot 10^{-4})^2 + (x_1 \cdot x_3)^2 \cdot (1,28 \cdot 10^{-3})^2$$

Assim, pode-se plotar o comportamento do WWT calculado pelo comportamento do WWT experimental como mostra a Figura 33:

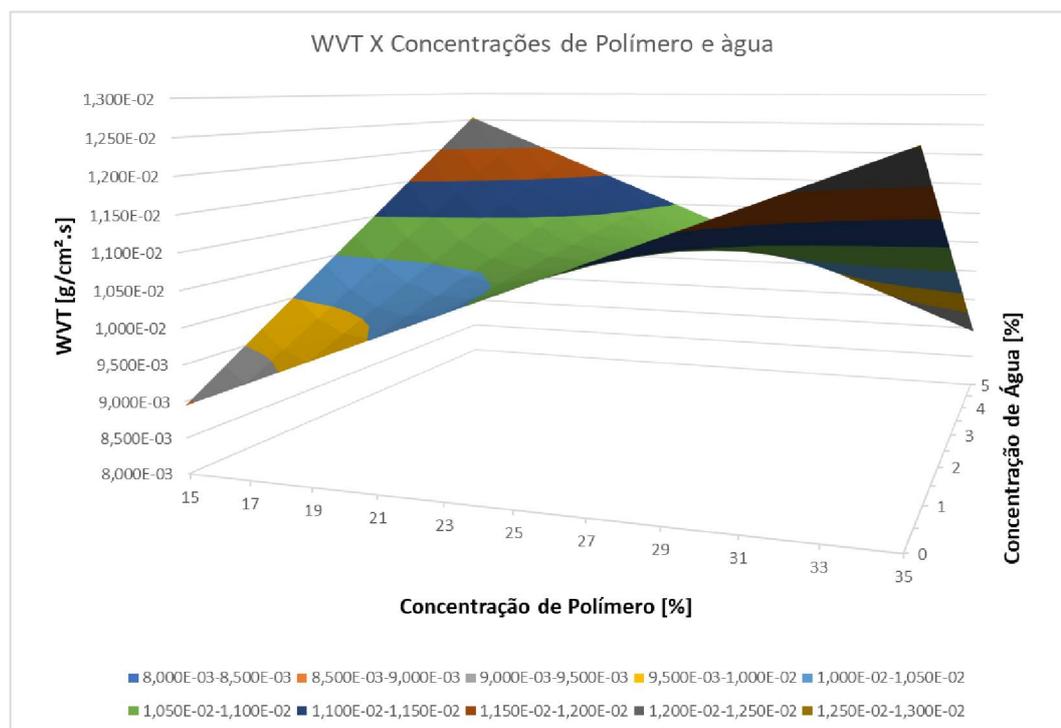
FIGURA 33 - COMPARAÇÃO DOS VALORES DE WVT ADQUIRIDO POR DADOS EXPERIMENTAIS E OS VALORES DE WVT CALCULADOS PELO MODELO COM RELAÇÃO AOS ERROS EXPERIMENTAIS E DO AJUSTE



Nesta análise, os erros do modelo foram bem inferiores se comparado com o anterior e ainda ajustam bem o comportamento da propriedade, mas a discrepância dos valores calculados com os experimentais nos pontos 4 e 9 ainda mantem-se fora do esperado.

Se plotarmos o comportamento do WVT calculado pelo modelo em função das concentrações de polímero e água na solução polimérica, temos os resultados apresentados na Figura 34:

FIGURA 34 - SUPERFÍCIE DE RESPOSTA COM A VARIAÇÃO DO FLUXO DE VAPOR DE ÁGUA EM RELAÇÃO AS CONCENTRAÇÕES DE POLÍMERO E ÁGUA NA SOLUÇÃO POLIMÉRICA



O comportamento do fluxo é bem similar ao gráfico da Figura 31, onde o WVT é analisado em função das mesmas propriedades, porém com tempo de imersão no banho coagulante igual a 35 minutos. Isso é explicado pela matemática do modelo estatístico, visto que o ponto central da propriedade do banho (no caso 35 minutos) é tratado como um ponto zero, e conseqüentemente, anula o fator multiplicativo que carrega a influência do fator neste ponto em específico. Por isso ambos os gráficos apresentam a influência que apenas as concentrações de polímero e água têm no WVT, e como podemos observar, ainda apresentam as mesmas influências.

8 CONCLUSÃO

Como técnica de produção de membranas, a inversão de fases induzida por vapor foi capaz de produzir membranas com uma camada densa extremamente fina, cerca de cem vezes menor que a estrutura porosa que a sustenta, fazendo com que a permeação de gases pela membrana seja favorecida. Além disso, esta técnica fornece estruturas esponjosas com ausência de macroporos, o que fornece uma resistência mecânica mais elevada, tornando-a suscetível a processos com pressões mais elevadas.

Pelo fato da amostra 4 ter formado macroporos jateados e uma estrutura porosa não tão condensada indica que o processo de inversão de fases induzida por vapor ainda não havia concluído a separação de fases do processo quando a amostra foi submergida no banho, indicando uma aceleração no processo de transferência de massa. Com isso, conclui-se que se for desejado que o processo seja puramente pelo mecanismo de inversão de fases por vapor induzido, recomenda-se que o tempo de exposição ao vapor de água seja levemente superior a 5 minutos, caso contrário é provável que a inversão seja causada parcialmente pela inversão de fases via rota úmida, acelerando a separação e assim, alterando algumas propriedades da membrana.

Com relação a pele densa da membrana, observou-se que algumas amostras apresentavam defeitos dispersos pela sua superfície, o que resulta numa baixa seletividade em sua aplicação. Tal problema pode ser resolvido se for adicionado um aditivo volátil como co-solvente no sistema, como foi realizado no pré-planejamento deste trabalho, mas essa adição pode vir a deixar a pele levemente mais espessa, prejudicando a permeação. Outra possibilidade seria variar a concentração de vapor de água dentro do ambiente onde ocorre a inversão de fases induzida por vapor, isso fará com que a velocidade com que o não-solvente difundirá para a solução a fim de iniciar a separação reduza, reduzindo os defeitos sem alterar tanto a espessura.

O modelo estatístico indicou um ponto de transição dentro da margem de parâmetros estudados que pode ser vir a ser confirmado por um ensaio de viscosidade das soluções poliméricas se este comportamento é induzido pela presença da água na solução. Além disso, o fato dos parâmetros ajustados terem erros elevados indica que há mais fatores não controlados influenciando no comportamento das

membranas, como por exemplo a variação de umidade na estufa durante o processo de inversão de fases, incentivando a produção de trabalhos futuros.

REFERÊNCIAS

- 1 Wilson, I. D., Adlard, E. R., Cooke, M., & Poole, C. F. (2000). *Encyclopedia of separation science*. San Diego: Academic Press.
- 2 Strathmann, H., Kock, K., Amar, P., & Baker, R. W. (1975). Formation mechanism of asymmetric membranes. *Desalination*, 16, 179.
- 3 Mulder, M. (2003). *Basic Principles of Membrane Technology*. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers.
- 4 Smolders, C. A., Reuvers, A. J., Boom, R. M., & Wienk, I. M. (1992). Microstructures in phase-inversion membranes. 1. Formation of macrovoids. *J. Membr. Sci.*, 73, 259.
- 5 Zsigmondy, R.; Bachmann, W.Z. "Über Neue Filter", *Z. Anorg. U. Allgem. Chem.* 1918, 103, 119–128.
- 6 Elford, W.J. "Principles governing the preparation of membranes having graded porosities. The properties of 'gradocol' membranes as ultrafilters", *Trans. Faraday Soc.* 1937, 33, 1094–1104.
- 7 Venault, A., Chang, Y., Wang, D.-M., & Bouyer, D. (2013). A Review on Polymeric Membranes and Hydrogels Prepared by Vapor-Induced Phase Separation Process. *Polymer Reviews*, Vol. 53, pp. 568–626.
<https://doi.org/10.1080/15583724.2013.828750>
- 8 Han, M. J.; Bhattacharyya, D. "Changes in morphology and transport characteristics of poly- sulfone membranes prepared by different demixing conditions", *J. Membr. Sci.* 1995, 98, 191– 200.
- 9 Wu, F.; Xu, Z.; Wang, Z.; Shi, Y.; Li, L.; Zhang, Z. "Membrane-based air separation for catalytic oxidation of isolongifolene", *Chem. Eng. J.* 2010, 158, 426–430.
- 10 Park, H. C.; Kim, Y. P.; Kim, H. Y.; Kang, Y. S. "Membrane formation by water vapor induced phase inversion", *J. Membr. Sci.* 1999, 156, 169–178.
- 11 Guillen, G. R., Pan, Y., Li, M., & Hoek, E. M. V. (2011). Preparation and characterization of membranes formed by nonsolvent induced phase separation: A review. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 50(7), 3798–3817.
<https://doi.org/10.1021/ie101928r>
- 12 Tsai, H. A., Li, L. D., Lee, K. R., Wang, Y. C., Li, C. L., Huang, J., & Lai, J. Y. (2000). Effect of surfactant addition on the morphology and pervaporation performance of asymmetric polysulfone membranes. *J. Membr. Sci.*, 176, 97.
- 13 Chakrabarty, B., Ghoshal, A. K., & Purkait, A. K. (2008). Preparation, characterization and performance studies of polysulfone membranes using PVP as an additive. *J. Membr. Sci.*, 315, 36.
- 14 Fontyn, M., Vantriet, K., & Bijsterbosch, B. H. (1991). Surface spectroscopic studies of pristine and fouled membranes. 1. Method development and pristine membrane characterization. *Colloids Surf.*, 54, 331.

- 15 Matz, R. (1972). Structure of cellulose-acetate membranes. 2. Physical and transport characteristics of porous layer of anisotropic membranes. *Desalination*, 11, 207.
- 16 Arockiasamy, D. L., Nagendran, A., Shobana, K. H., & Mohan, D. (2009). Preparation and characterization of cellulose acetate/aminated polysulfone blend ultrafiltration membranes and their application studies. *Sep. Sci. Technol.*, 44, 398.
- 17 Flory, P. J., & Krigbaum, W. R. (1950). Statistical mechanics of dilute polymer solutions. II. *J. Chem. Phys.*, 18, 1086.
- 18 Huggins, M. L. (1941). Solutions of long chain compounds. *J. Chem. Phys.*, 9, 440.
- 19 Huggins, M. L. (1942). Theory of solutions of high polymers. *J. Am. Chem. Soc.*, 64, 1712.
- 20 Blanks, R. F., & Prausnitz, J. M. (1964). Thermodynamics of Polymer Solubility in Polar and Nonpolar Systems. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 3(1), 1–8. <https://doi.org/10.1021/i160009a001>
- 21 Hansen, C. M., & Skaarup, K. (1967). The three dimensional solubility parameter - key to paint component affinities III. *J. Paint Technol.*, 39, 511.
- 22 Radovanovic, P., Thiel, S. W., & Hwang, S. T. (1992). Formation of asymmetric polysulfone membranes by immersion precipitation. 2. The effects of casting solution and gelation bath compositions on membrane-structure and skin formation. *J. Membr. Sci.*, 65, 231.
- 23 MINHAS, B. S., MATSUURA, T., & SOURIRAJAN, S. (1985). Solvent-Exchange Drying of Cellulose Acetate Membranes for Separation of Hydrogen-Methane Gas Mixtures. In *ACS Symposium Series: Vol. 281. Reverse Osmosis and Ultrafiltration* (pp. 33–451). <https://doi.org/doi:10.1021/bk-1985-0281.ch033>
- 24 Strathmann, H., & Kock, K. (1977). Formation mechanism of phase inversion membranes. *Desalination*, 21, 241.
- 25 Han, M. J.; Bhattacharyya, D. Morphology and transport study of phase inversion polysulfone membranes. *Chem. Eng. Commun.* 1994,128, 197.
- 26 Kang, Y. S., Kim, H. J., & Kim, U. Y. (1991). Asymmetric membrane formation via immersion precipitation method. 1. Kinetic effect. *J. Membr. Sci.*, 60, 219.
- 27 Chen, L. W., & Young, T. H. (1991). Effect of nonsolvents on the mechanism of wet-casting membrane formation from EVAL copolymers. *J. Membr. Sci.*, 59, 15.
- 28 Nechifor, G., & Popescu, G. (1990). Asymmetric membranes prepared by immersion-precipitation technique. *Rev. Roum. Chim.*, 35, 899.
- 29 Chun, K. Y., Jang, S. H., Kim, H. S., Kim, Y. W., Han, H. S., & Joe, Y. I. (2000). Effects of solvent on the pore formation in asymmetric 6FDA-4,4' ODA polyimide membrane: Terms of thermodynamics, precipitation kinetics, and physical factors. *J. Membr. Sci.*, 169, 197.

- 30 Zheng, Q. Z., Wang, P., & Yang, Y. N. (2006). Rheological and thermodynamic variation in polysulfone solution by PEG introduction and its effect on kinetics of membrane formation via phase-inversion process. *J. Membr. Sci.*, 279, 230.
- 31 Pesek, S.C.; Koros, W. J. Aqueous quenched asymmetric polysulfone membranes prepared by dry/wet phase separation. *J. Membr. Sci.* 1993, 81, 71-88.
- 32 Kim, H. J., Tyagi, R. K., Fouda, A. E., & Jonasson, K. (1996). The kinetic study for asymmetric membrane formation via phase-inversion process. *Journal of Applied Polymer Science*, 62(4), 621–629.
- 33 Azari, S.; Karimi, M.; Kish, M. H. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2010, 49, 2442
- 34 Hendrix, K.; Koeckelberghs, G.; Vankelecom, I. F. J. *J. Membr. Sci.* 2014, 452, 241
- 35 O. Lüdtke, R.D. Behling, K. Ohlrogge, Concentration polarization in gas permeation, *J. Membr. Sci.* 146 (1998) 145–157.
- 36 J.S. Mackie, P. Meares, The diffusion of electrolytes in a cation-exchange resin membrane. II. Experimental, *Proc. Royal Soc. Lond. Ser. A-Math. Phys.* 232 (1955) 510–518.
- 37 E.L. Cussler, *Diffusion: Mass Transfer in Fluid Systems*, Cambridge University Press, New York, 2009
- 38 Tsay, C. S., & Mchugh, A. J. (1990). Mass transfer modeling of asymmetric membrane formation by phase inversion. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 28(8), 1327–1365. <https://doi.org/doi:10.1002/polb.1990.090280810>
- 39 Carvalho, V. B. C. ., Barbosa, C. C. R. ., Bastos, E. T. R. ., & Silva, J. C. . (2001). *Sulfonação de Polissulfonas* . 1(Ic), 2000–2001.
- 40 W. MacDonald and C.-Y. Pan, Method for drying water-wet membranes, U.S. Patent 3842,515 (1974).
- 41 P. Manos, Solvent exchange drying of membranes for gas separation, U.S. Patent 4,120,098 (1978).
- 42 ASTM International Standards E96/E96M-16, A. I. S. (2013). *Standard Test Methods for Water Vapor Transmission of Materials 1*. <https://doi.org/10.1520/E0096>
- 43 Sanches, E. A. (2011). *Estudos de XRD e SAXS aplicados à Polianilina e à Poli (o -metoxianilina)*. Universidade de São Paulo.
- 44 Yeom, C. K., Lee, S. H., Song, H. Y., & Lee, J. M. (2002). A characterization of concentration polarization in a boundary layer in the permeation of VOCs/N₂ mixtures through PDMS membrane. *Journal of Membrane Science*, 205(1–2), 155–174. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(02\)00075-3](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(02)00075-3)
- 45 Daí Y., Li Q., Ruan X., et al. (2019) Fabrication of defect-free Matrimid* asymmetric membranes and the elevated temperatures application for N₂/SF₆ separation. *Journal of Membrane Science*, 577, 258-265