

# 1 REVISÃO DE LITERATURA

## 1.1 TIPOS E USOS DE MEMBRANAS

Os processos de separação por membranas se caracterizam pela presença de uma fina barreira, que é a membrana semipermeável, principal responsável pela separação. Por ser semipermeável, parte da alimentação é seletivamente retida (concentrado) e outra atravessa a membrana (permeado), controlando-se assim a transferência de massa. Os equipamentos utilizados para efetuar a separação apresentam basicamente um dos seguintes modos de operação: *dead-end* ou *cross-flow*. Nos equipamentos *dead-end* há uma entrada para a alimentação, que é bombeada e forçada a escoar perpendicularmente à membrana, e uma saída para o permeado; as substâncias retidas na superfície de separação se acumulam, formando uma torta que é removida de tempos em tempos. Já no modo *cross-flow* a alimentação é feita tangencialmente à membrana, gerando duas correntes de saída, o concentrado e o permeado, sendo este modo mais vantajoso quando há maiores concentrações de contaminantes na corrente a ser tratada, uma vez que a alimentação tangencial limita o acúmulo desses contaminantes sobre a membrana, diminuindo a resistência ao fluxo. A figura 3 mostra ambos os processos.

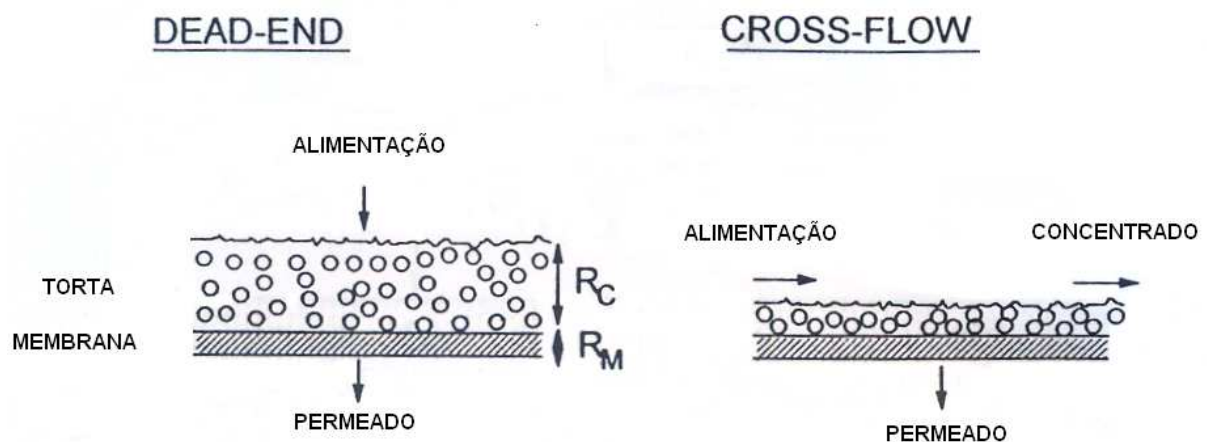


Figura 3 – Esquema de filtração *dead-end* e *cross-flow*.  $R_C$  e  $R_M$  representam respectivamente as resistências relativas à torta formada e à membrana (CHERYAN, 1998).

A *grosso modo* os processos de separação por membranas podem ser divididos em: microfiltração (MF), ultrafiltração (UF), nanofiltração (NF) e osmose reversa (OR). Eles podem ser distinguidos por critérios que levam em conta o tamanho nominal de poro da membrana, o tipo de material rejeitado, denominado contaminante ou soluto, e as pressões de operação, conforme ilustra a figura 4.

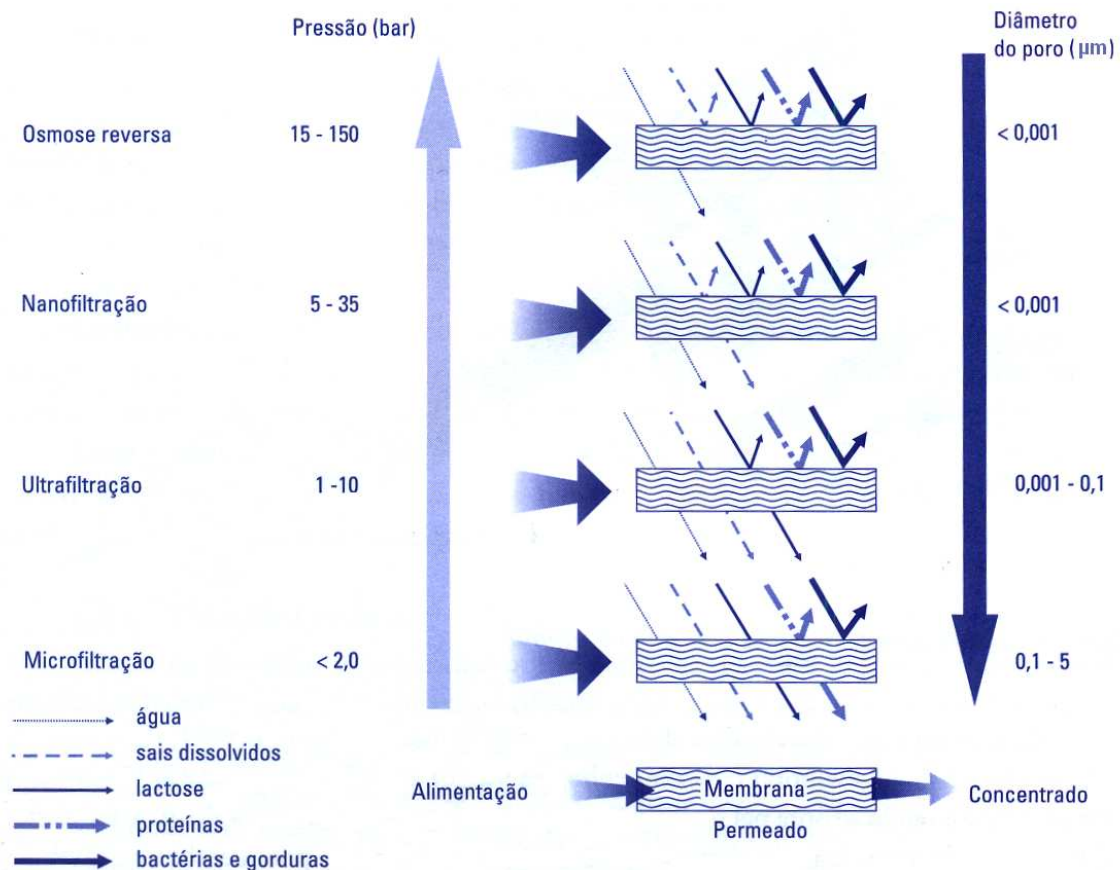


Figura 4 – Principais processos de separação por membranas (MIERZWA; HESPANHOL, 2005).

Quanto ao material de fabricação, as membranas sintéticas podem ser divididas em orgânicas (ex: polímeros, macromoléculas) e inorgânicas (ex: cerâmicas, vidro, metálicas – aço inoxidável/tungstênio/molibdênio – e zeolíticas). Embora as membranas inorgânicas geralmente apresentem maiores resistências térmica, química e mecânica, seu custo é bem superior ao das poliméricas e assim sua utilização é mais restrita. Para boa parte das aplicações é possível empregar material polimérico e por esse motivo ele é o material empregado em mais de 90% dos casos.

Com relação a aspectos morfológicos, as estruturas obtidas podem ser subdivididas em:

- membranas porosas: têm poros fixos, que definem o desempenho da membrana. O tamanho e a distribuição dos poros são os principais determinantes de quais contaminantes serão retidos e quais passarão pela membrana, definindo portanto a seletividade da membrana, geralmente representada por parâmetros como a Rejeição (R) ou o Fator de Separação ( $\alpha$ ):

$$R = \frac{(C_f - C_p)}{C_f} \times 100$$

onde:

$C_f$  = concentração de soluto na alimentação

$C_p$  = concentração de soluto no permeado

R = rejeição

$$\alpha = \frac{(Y_a/Y_b)}{(X_a/X_b)}$$

onde:

a, b = componentes da mistura, sendo que o componente "a" permeia mais do que o componente "b"

$Y_a$  = concentração do componente "a" no permeado

$Y_b$  = concentração do componente "b" no permeado

$X_a$  = concentração do componente "a" na alimentação

$X_b$  = concentração do componente "b" na alimentação

$\alpha$  = fator de separação

Para soluções aquosas diluídas a seletividade normalmente é expressa em termos de rejeição (MULDER, 1996).

O fluxo (vazão de permeado produzido por unidade de área de membrana), também conhecido por "produtividade" ou "permeabilidade hidráulica", é igualmente influenciado pela porosidade, entre outros fatores. De acordo com a nomenclatura

adotada pela IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*), os poros podem ser classificados em:

Macroporos: tamanho de poro  $> 50\text{nm}$  (ex: MF)

Mesoporos:  $2\text{nm} < \text{tamanho de poro} < 50\text{nm}$  (ex: UF, na camada de topo)

Microporos: tamanho de poro  $< 2\text{nm}$

- membranas densas ou não-porosas: não há virtualmente presença de poros fixos e, dessa forma, o material do polímero determinará, juntamente com outros fatores, o desempenho da membrana (seletividade e produtividade/fluxo). Exemplos de aplicação de membranas densas ocorrem em osmose reversa e nanofiltração, bem como em processos de separação de gases.

Na figura 5, são apresentadas estruturas simétricas, ou seja, homogêneas ao longo da seção transversal das membranas, porosas ou densas. Também estão disponíveis estruturas não homogêneas, caracterizadas por alteração de tamanho dos poros e/ou presença de camadas densa e porosa ao longo da seção transversal da mesma membrana; estas últimas são denominadas estruturas assimétricas ou anisotrópicas. As figuras 6, 7 e 8 são exemplos de fotografias de morfologias de membranas obtidas por microscópio eletrônico de varredura (M.E.V.).

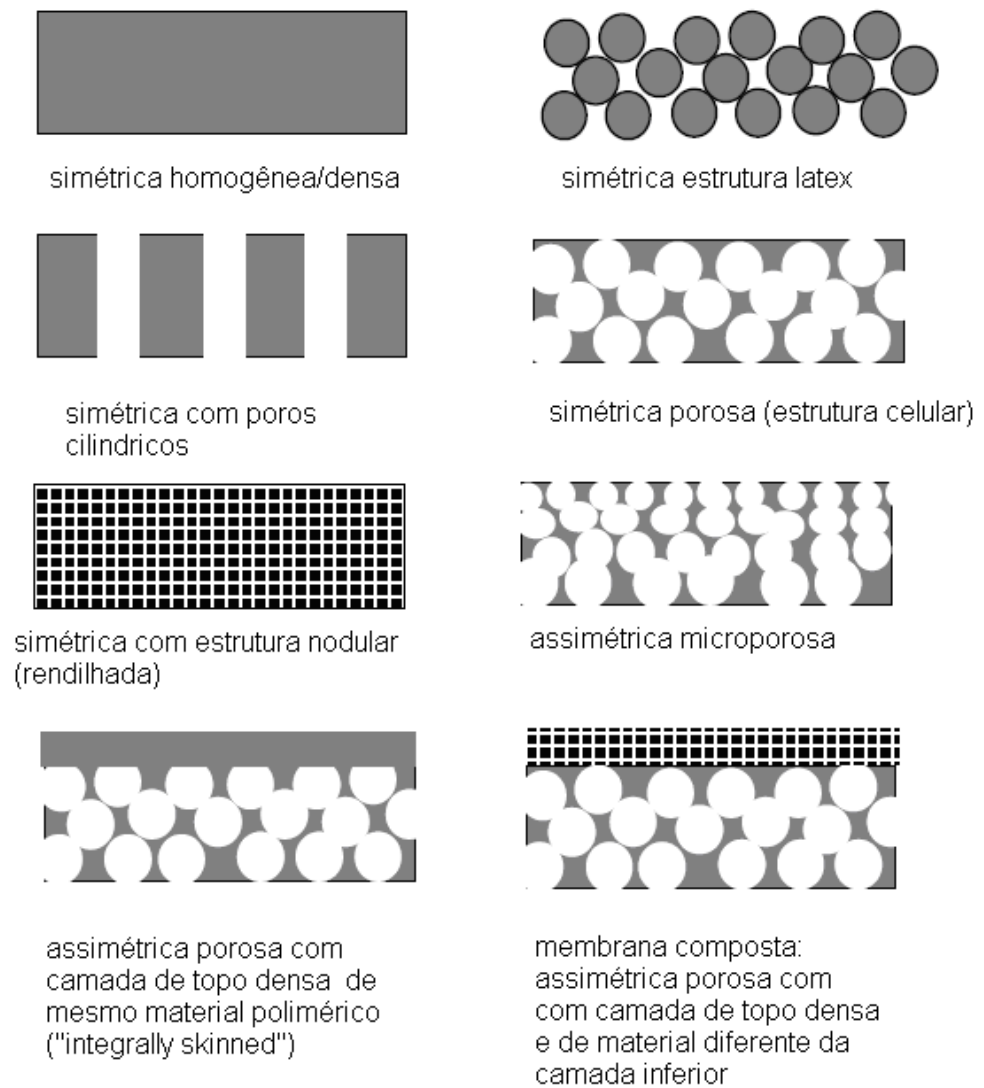


Figura 5 – Exemplo de alguns tipos de morfologias encontradas em membranas. A parte escura representa o material sólido e a parte clara, a região porosa (KOOLS, 1998).

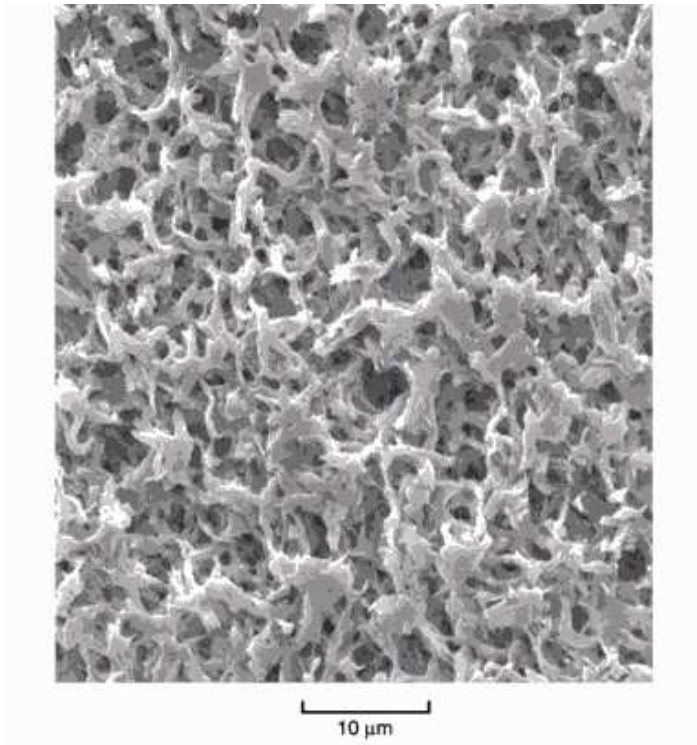


Figura 6 – Membrana simétrica porosa.<sup>1</sup>

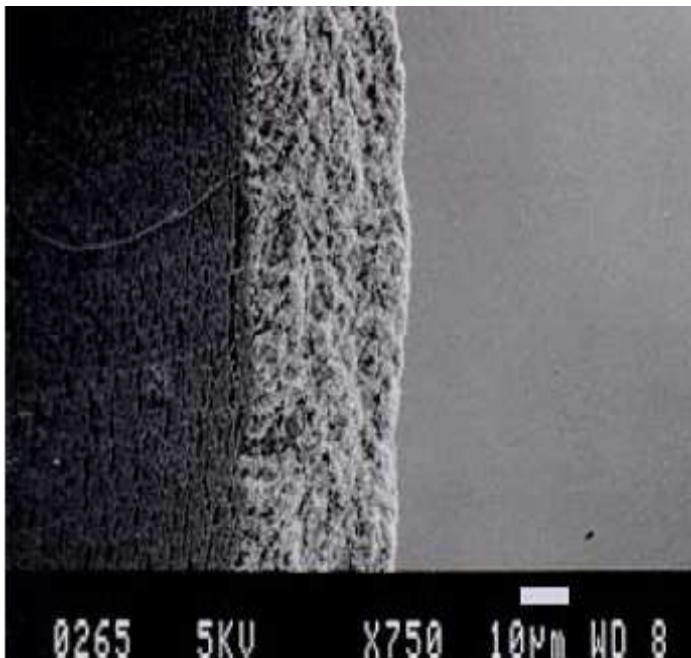


Figura 7 – Membrana simétrica densa.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> LI, K. (Imperial College, Londres). Material didático de palestras ministradas na Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2008, São Paulo.

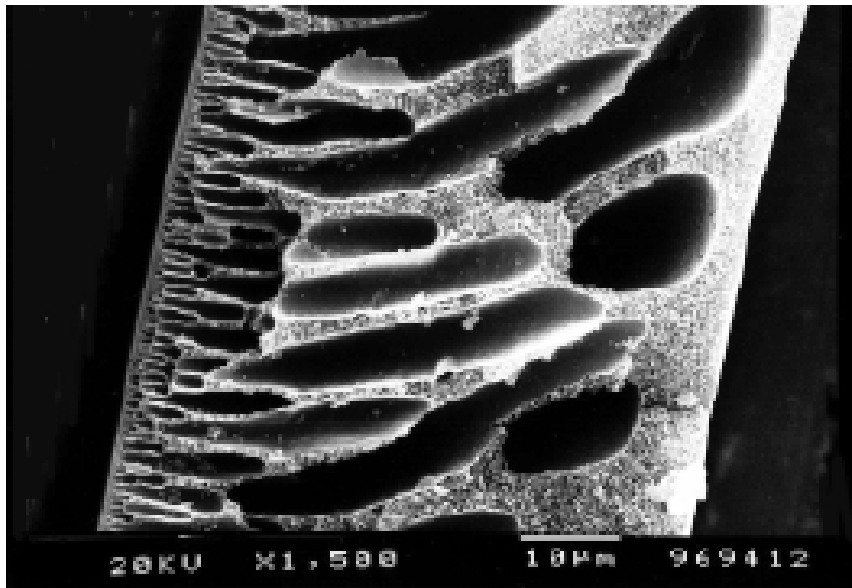


Figura 8 – Membrana assimétrica (KOOLS, 1998).

As principais características das membranas de microfiltração e ultrafiltração são apresentadas na tabela 1 (MULDER, 1996).

**Tabela 1 – Principais características de membranas de MF e UF**

<b>MICROFILTRAÇÃO (MF)</b>	<b>ULTRAFILTRAÇÃO (UF)</b>
Separação de partículas (ex.: suspensões, emulsões, bactérias, gorduras)	Separação de macromoléculas (ex.: proteínas, colóides)
Efeito de pressão osmótica desprezível na ausência de polarização de concentração	Efeito de pressão osmótica desprezível na ausência de polarização de concentração
Pressão aplicada < 2bar	Pressão aplicada: 1 - 10bar
Estrutura: simétrica ou assimétrica	Estrutura: assimétrica
Espessura da camada de separação: 10 - 150 $\mu$ m (simétrica) 1 $\mu$ m (assimétrica)	Espessura da camada de separação: 0,1 – 1,0 $\mu$ m (assimétrica) (espessura total da membrana: ~ 150 $\mu$ m)
Tamanho de poro: 0,05 $\mu$ m a 10 $\mu$ m (na superfície ativa de separação)	Tamanho de poro: 0,001 $\mu$ m a 0,1 $\mu$ m (na superfície ativa de separação)
Mecanismo de separação baseado em tamanho de partícula	Mecanismo de separação baseado em tamanho de partícula

Fonte: MULDER (1996).

Existem diversas configurações normalmente empregadas em módulos de membranas para aplicações industriais. As principais são:

- filtros tipo cartucho (principalmente utilizados em microfiltração, em arranjo *dead-end*)
- placas planas
- membranas enroladas em espiral
- fibra oca
- capilar
- tubular



Cada uma delas apresenta vantagens e desvantagens e a sua escolha dependerá de fatores como: tipo de aplicação, espaço disponível (densidade de empacotamento,  $m^2/m^3$ ), aspectos de escoamento (minimização do fenômeno de polarização de concentrações, perdas de carga admissíveis, etc.), facilidades de limpeza, etc. Alguns aspectos estão mostrados na Tabela 2.

**Tabela 2 – Configurações de módulos típicos de membranas e algumas características**

<i>Características</i>	<i>Placas Planas</i>	<i>Enrolada em espiral</i>	<i>Tubular</i>	<i>Fibra oca</i>
Fator de empacotamento ( $m^2/m^3$ )	200-400	300-900	150-300	> 10000
Diâmetro do canal de alimentação (mm)	5	1,3	13	0,1-1,0
Método de substituição	Placas	Elementos	Tubos	Módulo inteiro
Facilidade de limpeza	Fácil	Média	Fácil	Média

Fontes: MARK et al. (1985-1986); MIERZWA (2007)<sup>2</sup>

Para a preparação dos módulos de cartucho, placas planas e membranas enroladas em espiral são utilizadas as membranas planas. Assim a produção de membranas planas será utilizada nesse trabalho.

## 1.2 PROCESSOS DE FABRICAÇÃO DE MEMBRANAS SINTÉTICAS

Existe um grande número de técnicas utilizadas na fabricação de membranas sintéticas. Entre os métodos disponíveis, os mais conhecidos para fabricação de membranas poliméricas de microfiltração e ultrafiltração são: sinterização, estiramento (*stretching*), *track-etching* e inversão de fases. Todos os métodos citados podem ser utilizados na produção de membranas de microfiltração e apresentam diferentes resultados de morfologia (tabela 3) (MULDER, 1996).

<sup>2</sup> MIERZWA, J.C. (Universidade de São Paulo, São Paulo). Informação verbal apresentada no curso “Processo de separação por membranas para tratamento de água e efluentes” ministrado na Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2007, São Paulo.

**Tabela 3 – Porosidades e distribuição de tamanho de poros de acordo com o método de fabricação de membranas**

<b>PROCESSO</b>	<b>POROSIDADE</b>	<b>DISTRIBUIÇÃO TAMANHO DE POROS</b>
SINTERIZAÇÃO	Baixa/Média (10-20%)	Estreita/Larga
<i>STRETCHING</i>	Média/Alta (até 90%)	Estreita/Larga
<i>TRACK-ETCHING</i>	Baixa (< 10%)	Estreita
INVERSÃO DE FASES	Alta	Estreita/Larga

Fonte: MULDER (1996)

As membranas de ultrafiltração não podem ser fabricadas pelos processos de sinterização, *stretching* ou *track-etching*, uma vez que o tamanho de poro mínimo obtido por esses métodos é da ordem de 0,05 – 0,1µm. Dessa forma a fabricação de membranas de UF é feita principalmente via inversão de fases (MULDER, 1996).

Combinando-se as diferentes técnicas pode-se produzir membranas compostas (materiais poliméricos diferentes e diferentes camadas da seção transversal da membrana), bastante utilizadas em osmose reversa e processos de separação de gases. A adoção de diferentes materiais permite otimizar as propriedades e desempenho da membrana obtida.

Na técnica de inversão de fases uma solução polimérica constituída principalmente de polímero + solvente é submetida a um processo controlado de transferência do polímero do estado líquido ao estado sólido. Dado tal conceito, o processo de inversão de fases pode ser subdividido em cinco técnicas distintas:

- Precipitação por evaporação do solvente: o solvente da solução polimérica é evaporado em uma atmosfera inerte (isenta de água, como por exemplo, atmosfera de nitrogênio) resultando na precipitação do polímero. Obtêm-se estruturas homogêneas e densas.

- Precipitação a partir de fase vapor: a solução polimérica, em fase líquida, é submetida a uma atmosfera rica em vapor d'água (que é um não-solvente para o polímero) + solvente (o mesmo utilizado na solução polimérica). A difusão do vapor d'água dentro da solução leva o polímero à precipitação. São obtidas membranas simétricas porosas.
- Precipitação por evaporação controlada: o polímero é preparado em uma mistura solvente + não-solvente. Uma vez que o solvente é mais volátil do que o não-solvente, ocorre evaporação do solvente e precipitação do polímero. Algumas membranas assimétricas *skinned* são preparadas por esse processo.
- Precipitação térmica: a solução polimérica é resfriada de maneira controlada, o que leva à precipitação do polímero. Obtêm-se assim membranas assimétricas.
- Precipitação por imersão: a solução polimérica com espessura controlada é aplicada sobre um suporte, e então levada a um banho de coagulação onde há um não-solvente (geralmente água desmineralizada). Ocorre uma troca entre o solvente e o não-solvente por processos difusivos (solvente deixando a solução polimérica, difundindo no sentido do banho de coagulação, e parte da água deixando o banho de coagulação e penetrando na solução polimérica). Obtêm-se membranas assimétricas porosas e densas. Por ser uma técnica relativamente simples, mais de 80% das membranas produzidas no mercado são preparadas por essa técnica.<sup>3</sup>

---

<sup>3</sup> LI, K. (Imperial College, Londres). Material didático de palestras ministradas na Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2008, São Paulo.

### 1.3 FABRICAÇÃO DE MEMBRANAS POLIMÉRICAS PLANAS PELO PROCESSO DE INVERSÃO DE FASES VIA PRECIPITAÇÃO POR IMERSÃO

#### 1.3.1 Histórico:

No início da década de 60, Loeb e Sourirajan desenvolveram o processo de precipitação por imersão produzindo membranas em acetato de celulose para osmose reversa. Tais membranas apresentavam um fluxo cerca de dez vezes superior ao das membranas disponíveis na época, além de valores similares para rejeição de sais. Esse feito, citado na literatura como um grande avanço na fabricação de membranas, foi um dos fatores que impulsionou a implantação de processos produtivos de remoção de sais via osmose reversa. Paralelamente ao desenvolvimento das membranas de osmose reversa, ocorreu o desenvolvimento de membranas para ultrafiltração pelo mesmo processo de inversão de fases, tornando tais estruturas poliméricas igualmente aplicáveis sob o ponto de vista prático, já que as membranas existentes até então apresentavam baixa produtividade bem como problemas críticos de entupimentos (BAKER, 2004; PORTER, 1990).

Pela técnica de inversão de fases via precipitação por imersão são obtidas membranas com estruturas predominantemente assimétricas (MULDER, 1996), anisotrópicas, nas quais a porosidade e dimensão dos poros variam ao longo da seção transversal, resultando em uma camada de topo densa ou porosa de espessura mínima, suportada por camada(s) porosa(s). A camada de topo é a principal responsável pela resistência hidráulica e seletividade, enquanto a camada inferior atua como suporte. Um exemplo de membrana assimétrica é mostrado na figura 8.

A precipitação por imersão é um dos principais processos de fabricação de membranas de ultrafiltração as quais podem servir de suporte para membranas compostas de osmose reversa, nanofiltração e separação de gases, entre outras, otimizadas pelo fato de receberem como camada de topo uma membrana fina e densa de material diferente da membrana suporte porosa. Pode-se utilizar a técnica de precipitação por imersão para produzir as membranas para emprego em osmose reversa, nanofiltração, ultrafiltração ou microfiltração variando-se adequadamente um ou mais parâmetros operacionais do processo de inversão de fases.

No desenvolvimento de membranas para processos de separação procura-se sempre a melhoria das propriedades já obtidas, como o aumento de produtividade e seletividade, e/ou a redução de custos: maior durabilidade, menor tendência a formação de depósitos na superfície, etc. Assim, o alvo na área de microfiltração tem sido a obtenção de superfícies altamente porosas e com tamanho de poro situado na faixa de 0,01 a 0,1 $\mu$ m, de fluxos maiores e mais estáveis e com maior resistência ao cloro, para aplicações em osmose reversa (BAKER, 2004). Uma distribuição de tamanho de poro cada vez mais uniforme também é desejável (MULDER, 1996). Tal desenvolvimento ainda é bastante empírico; utilizando-se novos polímeros, pode-se preparar uma série de soluções poliméricas com base na experiência obtida com polímeros já conhecidos (PORTER, 1990). Embora as abordagens teóricas sobre a formação de membranas por desestabilização de uma solução polimérica tenham sido desenvolvidas, em alguns casos ainda são necessários melhores ajustes entre dados teóricos e práticos para maior validação dos modelos. Além do que foi mencionado, procura-se também melhores resultados na reprodutibilidade de diferentes bateladas da mesma membrana, garantir a integridade física da camada que efetivamente contribui para o processo de separação, aumentar a velocidade de produção, para atender um mercado emergente, e desenvolver módulos cada vez mais compactos.

### 1.3.2 Aspectos termodinâmicos e cinéticos do processo:

Conforme mencionado, o processo de inversão de fase via precipitação por imersão é aquele no qual uma solução polimérica termodinamicamente estável, constituída basicamente de polímero e solvente, é aplicada com espessura controlada sobre um suporte inerte e então mergulhada em um banho contendo um não-solvente (substância que apresenta grande faixa de imiscibilidade quando em mistura binária com o polímero), denominado banho de coagulação. A imersão levará o sistema a uma separação de fases devido à transferência de massa de solvente para o banho de coagulação e de não-solvente para dentro da solução polimérica, por processos difusivos. A separação de fases leva à formação inicial de duas fases líquidas: uma rica em polímero e outra pobre em polímero, que é a responsável pela formação dos

poros da membrana. Em seguida a fase rica sofre um processo de solidificação, transformando-se na matriz da estrutura polimérica final.

A título de simplificação pode-se dividir o processo em algumas etapas, conforme mostrado a seguir:

- 1) Manuseio e armazenamento das principais matérias-primas
- 2) Preparação da solução polimérica
- 3) Aplicação do filme sobre um suporte inerte adequado
- 4) Precipitação no banho de coagulação
- 5) Pós-tratamentos, recuperação de solvente e armazenamento/preservação da membrana formada.

As figuras 9 e 10 apresentam algumas das etapas citadas:

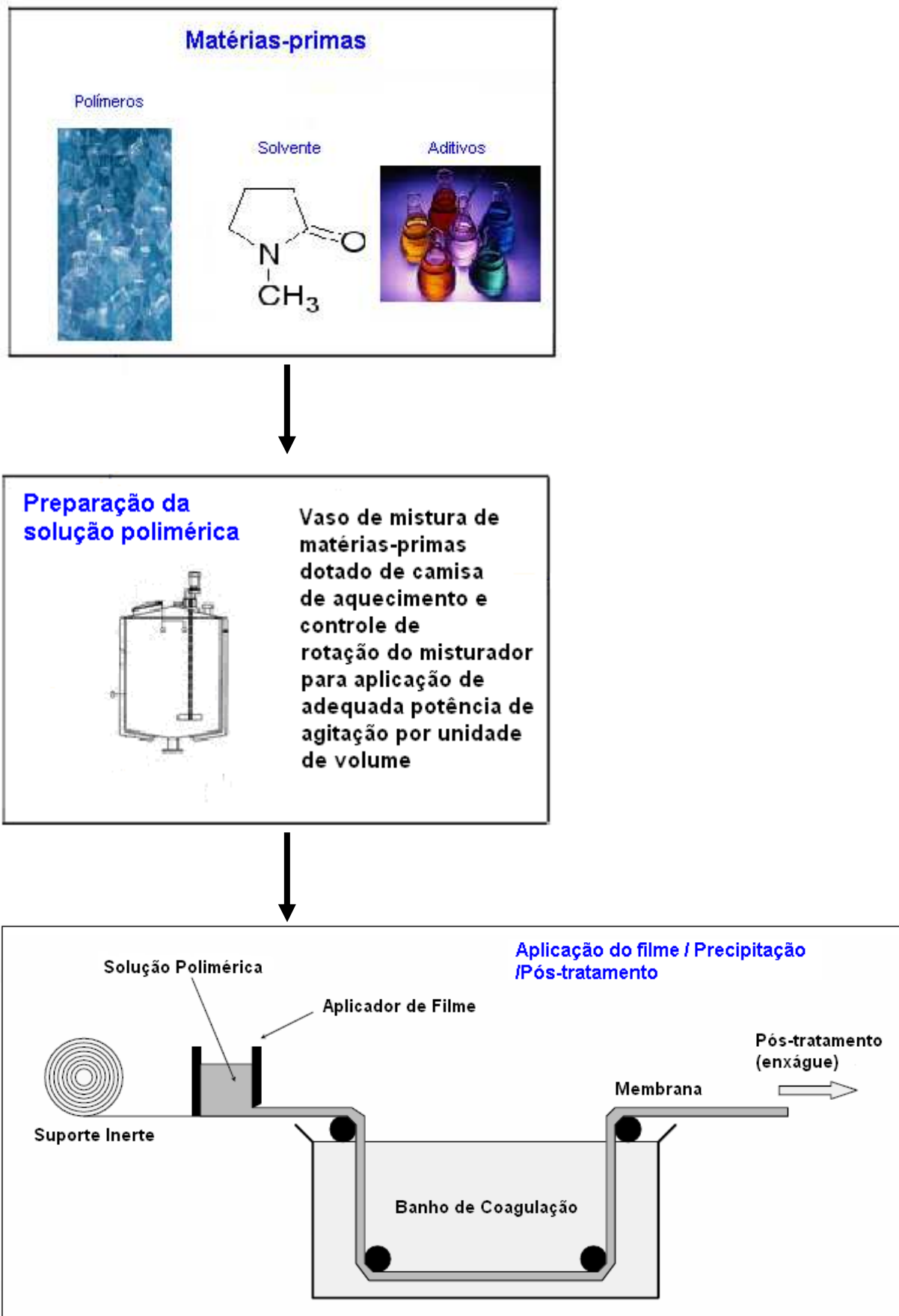


Figura 9 – Etapas simplificadas do processo de precipitação por imersão.

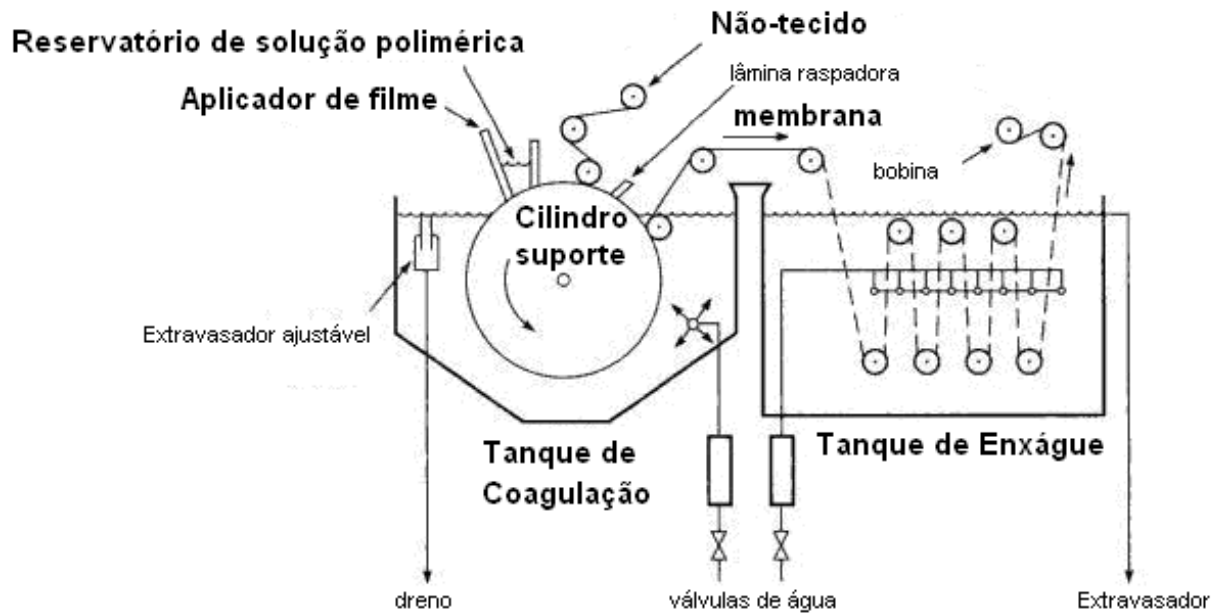


Figura 10 – Preparação de membranas planas. Esquema de preparação de membranas de osmose reversa e ultrafiltração. A solução polimérica é espalhada com espessura controlada por um aplicador de filme sobre um suporte de não-tecido; o filme então é transferido ao banho de coagulação onde a precipitação acontece. A membrana formada passa por um tanque de enxágue para remoção do solvente residual, para então ser enrolada (LOEB; SOURIRAJAN, 1958-1960 apud BAKER, 2004).

Até este ponto está claro que os três componentes básicos para a produção da membrana são: POLÍMERO, SOLVENTE (substância na qual o polímero é completamente solúvel e não se degrada; também o solvente e o não-solvente deverão ser completamente miscíveis) e NÃO-SOLVENTE (substância na qual o polímero é imiscível e o solvente é miscível). Conforme detalhado mais adiante, foram escolhidos para o estudo em questão: a POLISULFONA (PSU) como polímero, N-metil-2 pirrolidona (NMP) como solvente e a ÁGUA DESMINERALIZADA como não-solvente.

Em um sistema binário, a miscibilidade entre os dois componentes de uma solução poderá ser avaliada pela energia livre de Gibbs, através da relação:



$$\Delta G_m = \Delta H_m - T \cdot \Delta S_m$$

onde:

$\Delta G_m$  = energia livre de Gibbs de mistura

$\Delta H_m$  = entalpia de mistura

T = temperatura absoluta

$\Delta S_m$  = entropia de mistura

Para que a mistura ocorra espontaneamente (solução termodinamicamente estável) é preciso que  $\Delta G_m < 0$ .

Para soluções poliméricas, a entropia de mistura é positiva, porém tem um valor relativamente pequeno. Nessas mesmas soluções, que geralmente não apresentam comportamento ideal, a entalpia de mistura também pode ser positiva, diminuindo as chances de se obter uma solução estável, principalmente quanto maior, ou seja, mais positivo, for o valor da entalpia de mistura.

Para se avaliar o comportamento dessas soluções poliméricas, não ideais, utilizam-se as expressões desenvolvidas por Flory e Huggins para a determinação da energia livre de mistura:

$$\Delta G_m = R \cdot T (n_1 \cdot \ln \Phi_1 + n_2 \cdot \ln \Phi_2 + n_1 \cdot \Phi_2 \cdot \chi)$$

Os valores  $n$  representam o número de moléculas dos componentes da mistura,  $\Phi$  é a fração volumétrica dos componentes e  $\chi$  é parâmetro de interação de Flory-Huggins entre os componentes que expressa a não idealidade da solução, R é a constante universal dos gases e T a temperatura absoluta. Diferenciando em relação a  $n$  ou  $\Phi$  obtém-se uma expressão cujo gráfico simplificado pode ser visualizado na figura 11.

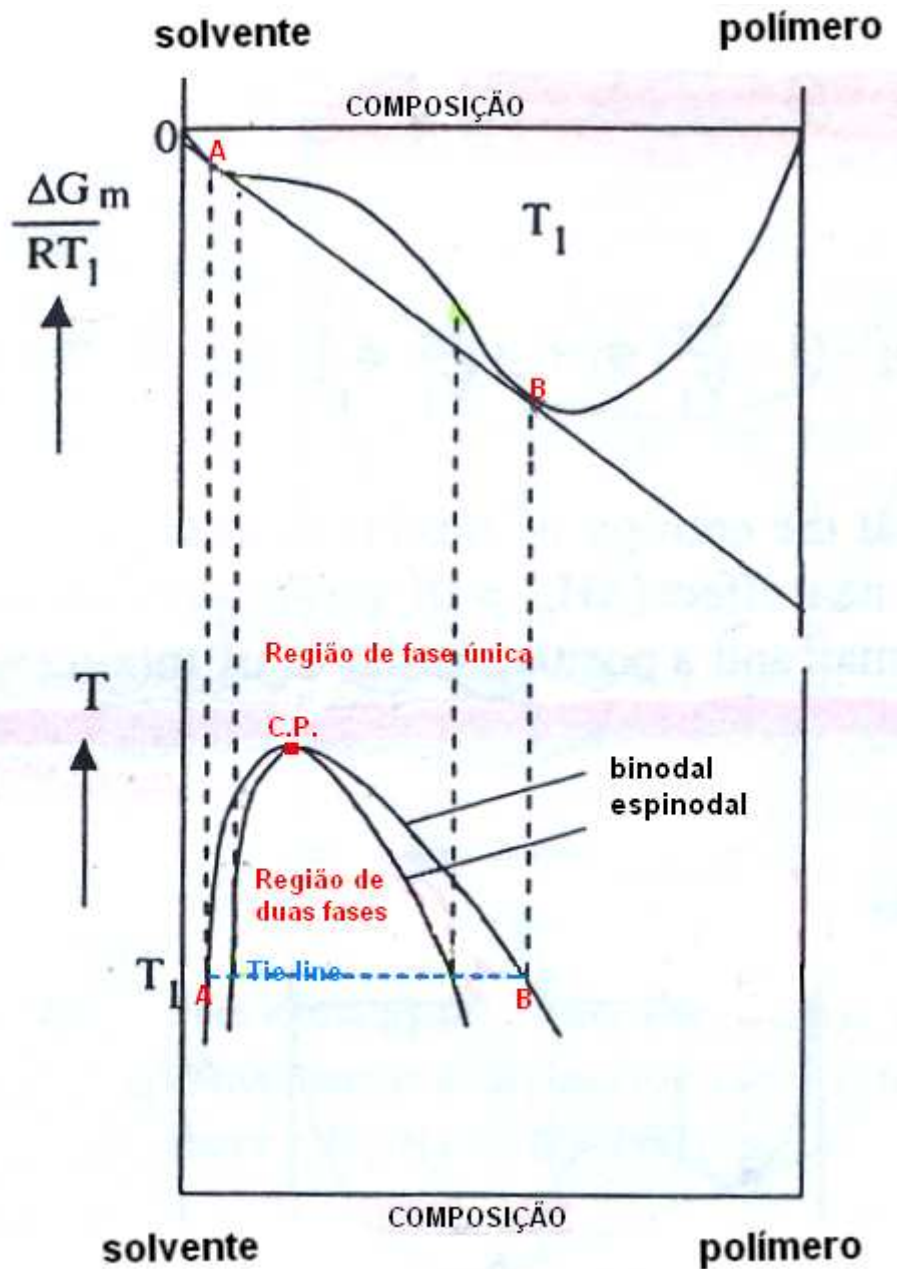


Figura 11 – Diagrama de fases para uma mistura binária solvente-polímero.

O diagrama mostra os pontos A e B, que representam as composições das duas fases em equilíbrio, na separação de fases. Tais composições em equilíbrio são interligadas pela *tie-line* (linha de amarração). A linha binodal delimita as regiões de fase única (lado externo) e de separação de fases e a espinodal delimita uma região termodinamicamente bastante instável (interior da espinodal). As regiões localizadas entre a binodal e a espinodal são caracterizadas por uma região meta-estável. As curvas binodal e espinodal se encontram no ponto crítico (C.P.) sendo o sistema miscível acima desse ponto, na temperatura de ensaio.

Com a entrada de um terceiro componente (no caso, a água, que é o não-solvente), a expressão de Flory e Huggins passa a ser:

$$\Delta G_M/RT = n_1 \ln \phi_1 + n_2 \ln \phi_2 + n_3 \ln \phi_3 + g_{12}(u_2)n_1\phi_2 + \chi_{13}n_1\phi_3 + \chi_{23}n_2\phi_3$$

Os índices 1, 2 e 3 referem-se respectivamente ao não-solvente, solvente e polímero.  $\chi_{13}$  é parâmetro de interação de Flory-Huggins entre o não-solvente e polímero,  $\chi_{23}$  é parâmetro de interação de Flory-Huggins entre solvente e o polímero e  $g_{12}(u_2)$  é parâmetro de interação entre não-solvente e solvente e é variável, ou seja, é função da composição  $u_2$  (sendo  $u_2 = \Phi_2 / (\Phi_1 + \Phi_2)$ ).

Então, para os três componentes envolvidos, o diagrama de fases passa a ser o diagrama ternário apresentado na figura 12.

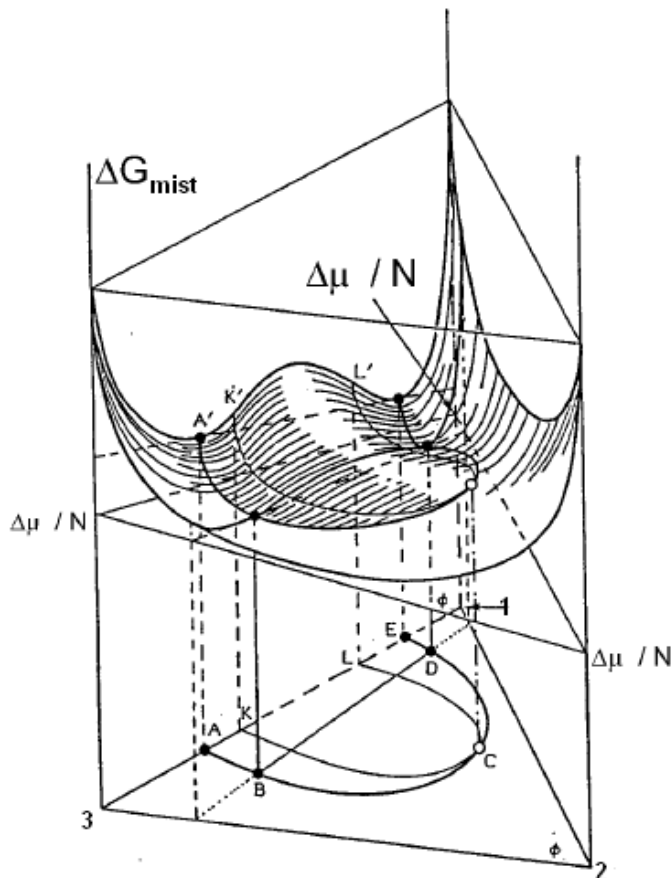


Figura 12 – Diagrama ternário a uma determinada temperatura (HORST; WOLF, 2009).

A variação do diagrama ternário com a temperatura está exemplificada na figura 13.

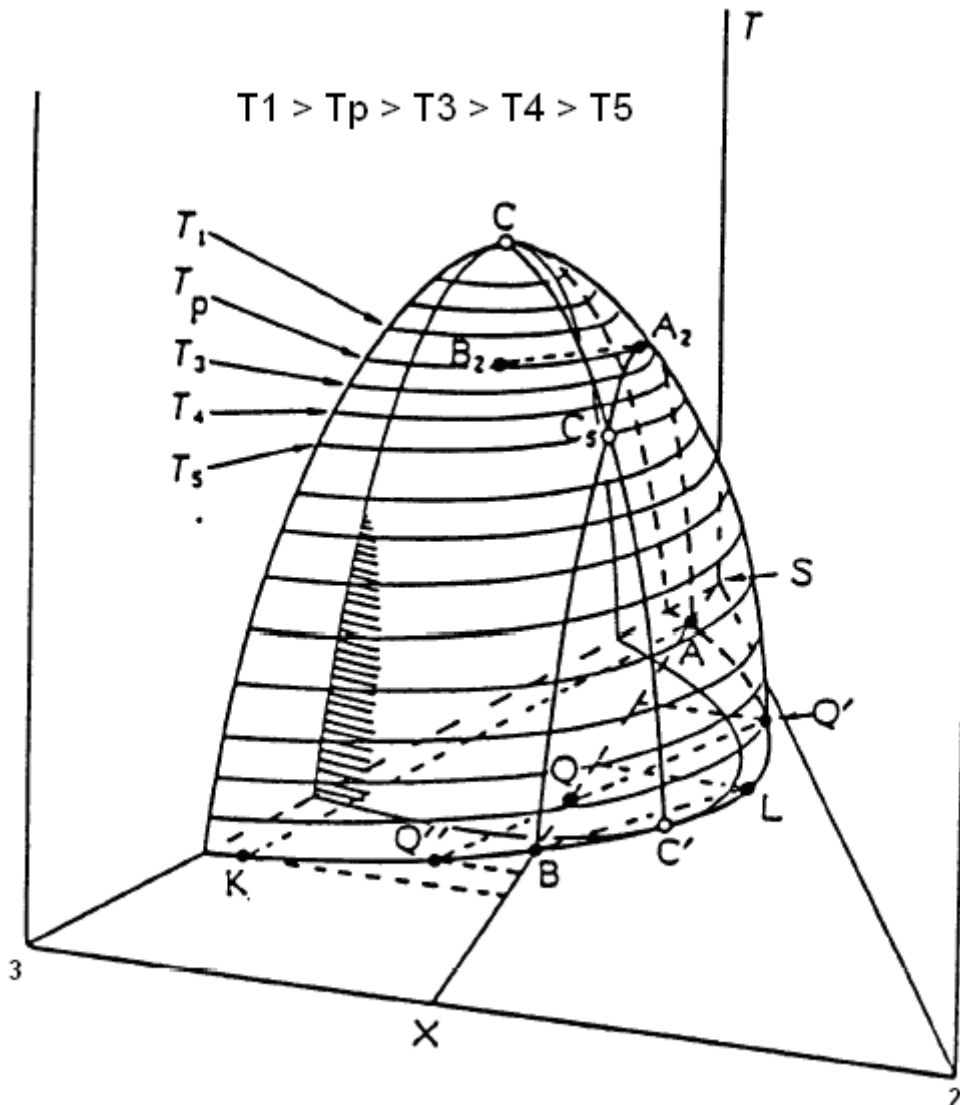


Figura 13 – Variação da região de imiscibilidade com a temperatura. A área de imiscibilidade diminui a medida que a temperatura se eleva (HAEGEN et al., 1989).

Lau; Guiver e Matsuura (1991) obtiveram o diagrama ternário para o sistema PSU, NMP (e outros solventes) e água a 25°C (figura 14).

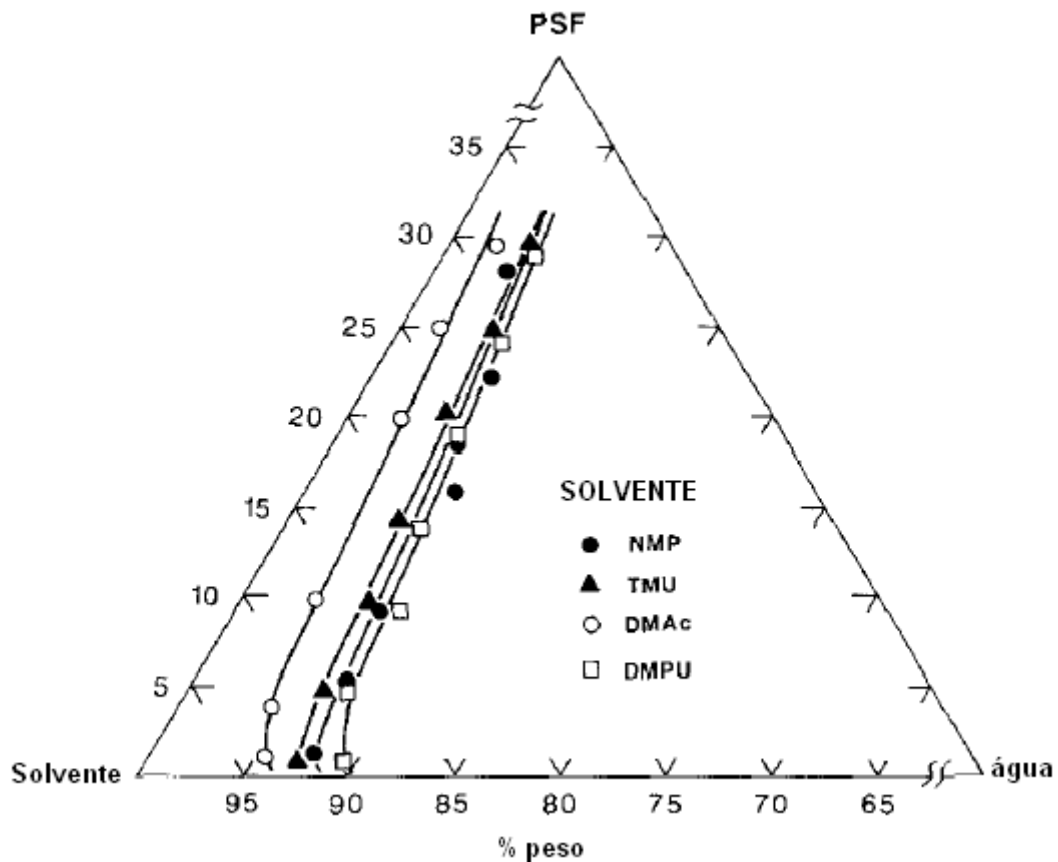


Figura 14 – Curva de precipitação de PSU/água com diversos solventes a 25°C.

### 1.3.3 Escolha do polímero, solvente e não-solvente:

#### 1.3.3.1 Polímero:

A escolha do polímero formador da matriz da membrana deve atender a vários requisitos. As principais características são as seguintes:

#### A) Atender aos requisitos de processamento da técnica de fabricação selecionada:

Dada a técnica de fabricação selecionada, a precipitação por imersão, o polímero deverá ser completamente solúvel em um solvente e imiscível em um não-solvente, lembrando ainda que o par solvente/não-solvente também deverá ser completamente miscível. Por exemplo, a polisulfona é totalmente solúvel em NMP (solvente) e imiscível em água (não-solvente); o NMP e a água são mutuamente

solúveis. Para maiores informações sobre a solubilidade da polisulfona, ver item 2.1.1.

Já o PTFE (politetrafluoretileno), polímero altamente cristalino, não é solúvel na maioria dos solventes comuns e, assim, a fabricação de membranas de PTFE deverá ser conduzida por outra técnica, por exemplo, sinterização.

B) Apresentar menor interação com o contaminante/soluto a ser retido:

No caso de emprego em tratamento de água, deseja-se que a membrana tenha características hidrofílicas para diminuir a tendência ao depósito de sujeira, *fouling* (ver item 2.1.1).

C) Resistência mecânica:

As membranas de MF e UF serão submetidas a esforços mecânicos diversos, a diferentes temperaturas e em meios de diversas composições químicas, por exemplo nas etapas de produção, sanitização e limpeza química. As pressões de operação dessas membranas podem variar de valores próximos a 0bar até superiores a 10bar, dependendo do processo (pressões transmembrana). As perdas de carga entre alimentação e saída de concentrado também devem ser consideradas sob o ponto de vista mecânico para que sejam evitados problemas do tipo “efeito telescópico”.

O comportamento mecânico normalmente envolve a avaliação do comportamento de deformação quando a amostra está sob a influência de uma força aplicada a uma determinada área (tensão ou pressão), expressa usualmente através do Módulo de Elasticidade, também chamado de Módulo de Young, isto é,

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} = \frac{\left(\frac{F}{A}\right)}{\left(\frac{l}{L}\right)}$$

onde (em unidades do sistema internacional):

$E$  = módulo de elasticidade (Pa)

$\sigma$  = tensão (Pa)

$\varepsilon$  = deformação

$F$  = força aplicada à amostra (N)

$A$  = área da seção transversal sobre a qual é aplicada a força  $F$  ( $m^2$ )

$l$  = deformação no comprimento sofrida pela amostra (m)

$L$  = comprimento original da amostra (m)

A avaliação típica envolve o levantamento da curva Tensão x Taxa de deformação (figura 15). A figura 33, no item 2.1.1, mostra alguns valores típicos para a polisulfona. Testes de resistência mecânica estão propostos no item 2.2.2.

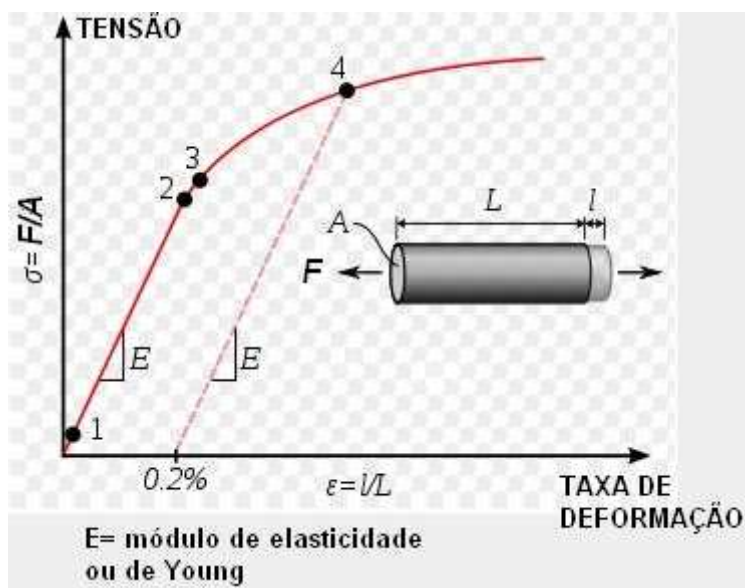


Figura 15 – Curva Tensão x Taxa de Deformação.

O comportamento mecânico do polímero varia conforme a temperatura ou, mais especificamente, o estado no qual ele se encontra naquela temperatura (figura 16); por esse motivo, polímeros com alta temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) são desejados para a maioria dos serviços. A figura 30, no item 2.1.1, mostra uma curva obtida para a polisulfona.

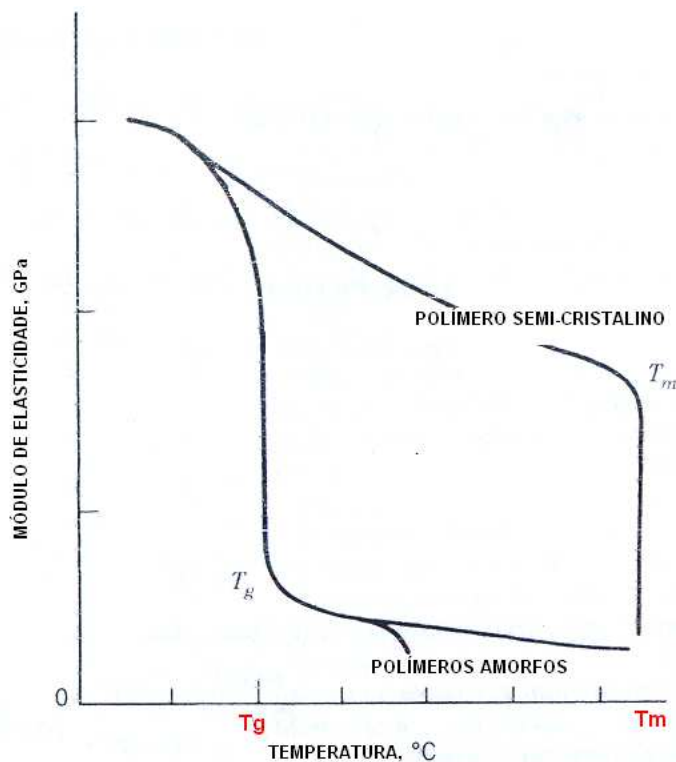


Figura 16 – Variação do módulo de elasticidade.

No preparo da solução polimérica, obtêm-se membranas com maiores valores de limite de resistência à tração quando se utilizam maiores concentrações de polímero (ANADÃO, 2006).

#### D- Resistência térmica:

Para que a membrana se mantenha íntegra quando operando na faixa de temperatura do processo, desde temperaturas normais no regime permanente até valores mais elevados, por exemplo durante a etapa de sanitização, bem como temperaturas de armazenamento e transporte, é preciso que as propriedades mecânicas se mantenham em valores adequados. A figura 30 (item 2.1.1) indica os valores para PSU. Polímeros com elevados valores de  $T_g$  são os mais indicados. Embora o material polimérico da membrana possa resistir às temperaturas operacionais, podem existir “pontos fracos” em outros locais dentro do módulo de tratamento.



#### E- Resistência química:

Em geral, as características do polímero que aumentam sua resistência térmica também contribuem para o aumento de sua resistência química: maiores valores de Tg e Tm (temperatura de fusão cristalina) conduzem a maiores resistências, bem como valores maiores de cristalinidade no polímero.

Conforme mencionado no item 2.1.1 e ilustrado na figura 31, a polisulfona apresenta boa resistência química quando comparada a outros materiais poliméricos, propriedade especialmente requerida nas etapas de limpeza química.

#### F- Permeabilidade:

No caso de membranas de MF e UF o desempenho é definido principalmente pelos poros (tamanho, distribuição, número, espessura, etc.) e não pelo material da membrana; ver item 2.2.2 a seguir. No caso de membranas densas (NF, OR, separação de gases, etc.) o material passa a ter papel fundamental na separação. A tabela 4 indica valores de permeabilidade de alguns gases em membranas de PSU.

Tabela 4 – Permeabilidade da polisulfona para vários gases.

PERMEABILIDADE			
GÁS	$\frac{\text{cc} \times \text{mil}}{100\text{in}^2 \times \text{dia} \times \text{atm}}$		$\frac{\text{mm}^3 \times \text{m}}{\text{m}^2 \times \text{MPa} \times \text{dia}}$
	Amônia	NH <sub>3</sub>	1,070
Dióxido de Carbono	CO <sub>2</sub>	950	3,690
Hélio	He	1,960	7,620
Hidrogênio	H <sub>2</sub>	1,800	6,990
Metano	CH <sub>4</sub>	38	146
Nitrogênio	N <sub>2</sub>	40	155
Oxigênio	O <sub>2</sub>	230	894
Hexafluoreto de Enxofre	SF <sub>6</sub>	2	7

Fonte: SOLVAY (2002a).

#### G- Durabilidade:

De acordo com dados de fabricantes, as membranas bem projetadas, bem transportadas e armazenadas, montadas corretamente, empregadas no serviço correto, bem operadas e mantidas costumam ter uma vida útil de cerca de 3 anos em serviços com água.

#### 1.3.3.2 Solvente:

Para o processo de precipitação por imersão, o solvente deverá solubilizar completamente o polímero e também apresentar afinidade/miscibilidade com o não-solvente. A escolha do par solvente/não-solvente (em vista da afinidade entre eles) é um dos principais parâmetros utilizados na técnica de precipitação por imersão para controle do tamanho de poros da membrana a ser fabricada; além disso, o parâmetro de interação entre eles varia com a variação da concentração do sistema, sendo geralmente avaliado a partir de dados de equilíbrio líquido-vapor para sistema

binários. Parâmetros de interação para NMP-água e THF-água estão presentes na figura 17 e 18.<sup>9</sup>

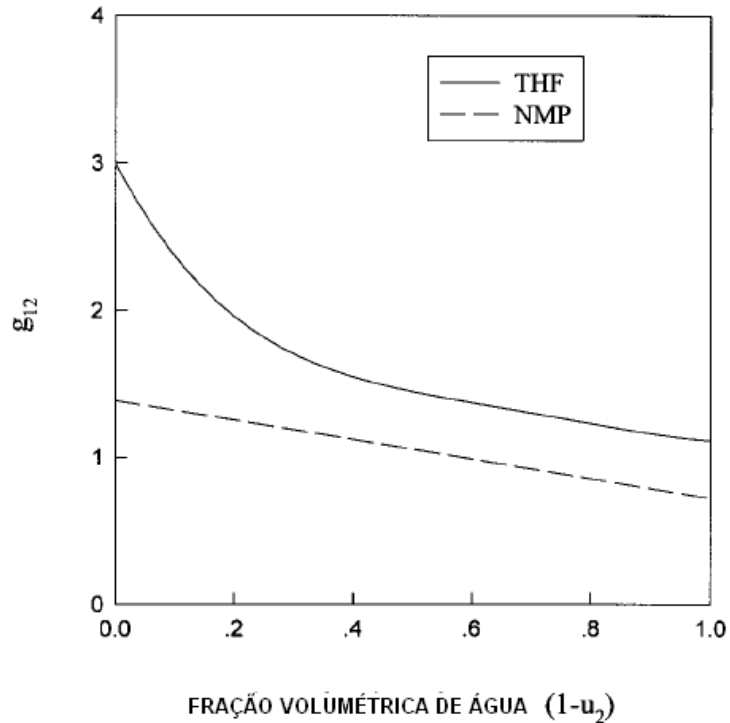


Figura 17 – Dependência da concentração no parâmetro de interação solvente-água, para sistemas a 25°C (KIM et al., 1997).

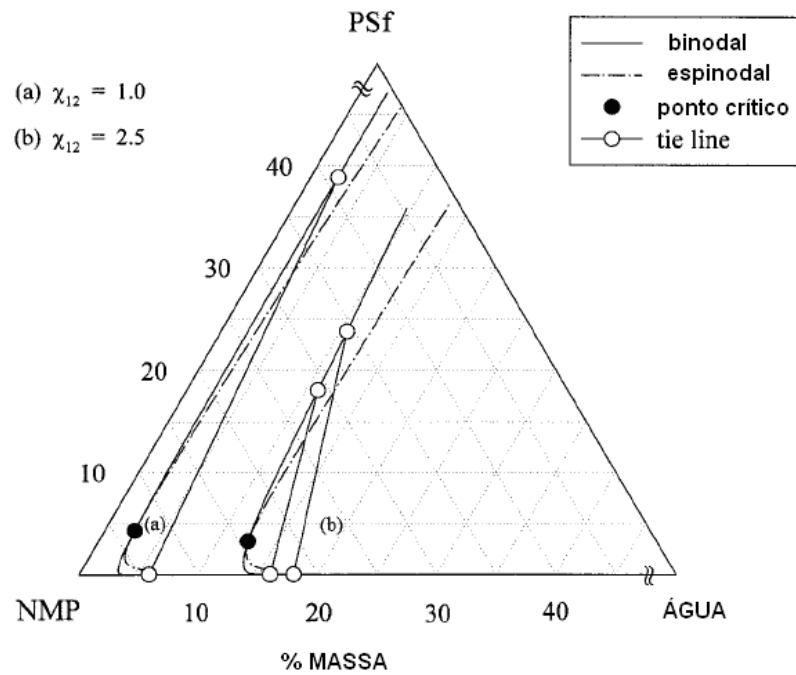


Figura 18 – Influência da variação de  $\chi_{12}$  no diagrama de fases (KIM et al., 1997).

Se desejado, os parâmetros de solubilidade do solvente e do polímero podem ser encontrados na literatura para a polisulfona (MULDER, 1996) e NMP (HANSEN, 2007). O parâmetro de interação polímero solvente pode ser obtido experimentalmente via determinação da pressão osmótica (MULDER, 1996) ou das viscosidades intrínsecas das soluções e então aplicação do método de Kok (KIM et al., 1997). Frequentemente o  $\chi_{23}$  também é dependente da concentração e então seria mais apropriado designá-lo como  $g_{23}$ . A figura 19 mostra a influência da variação de  $\chi_{23}$  no diagrama ternário, para sistema PSU, NMP, água:

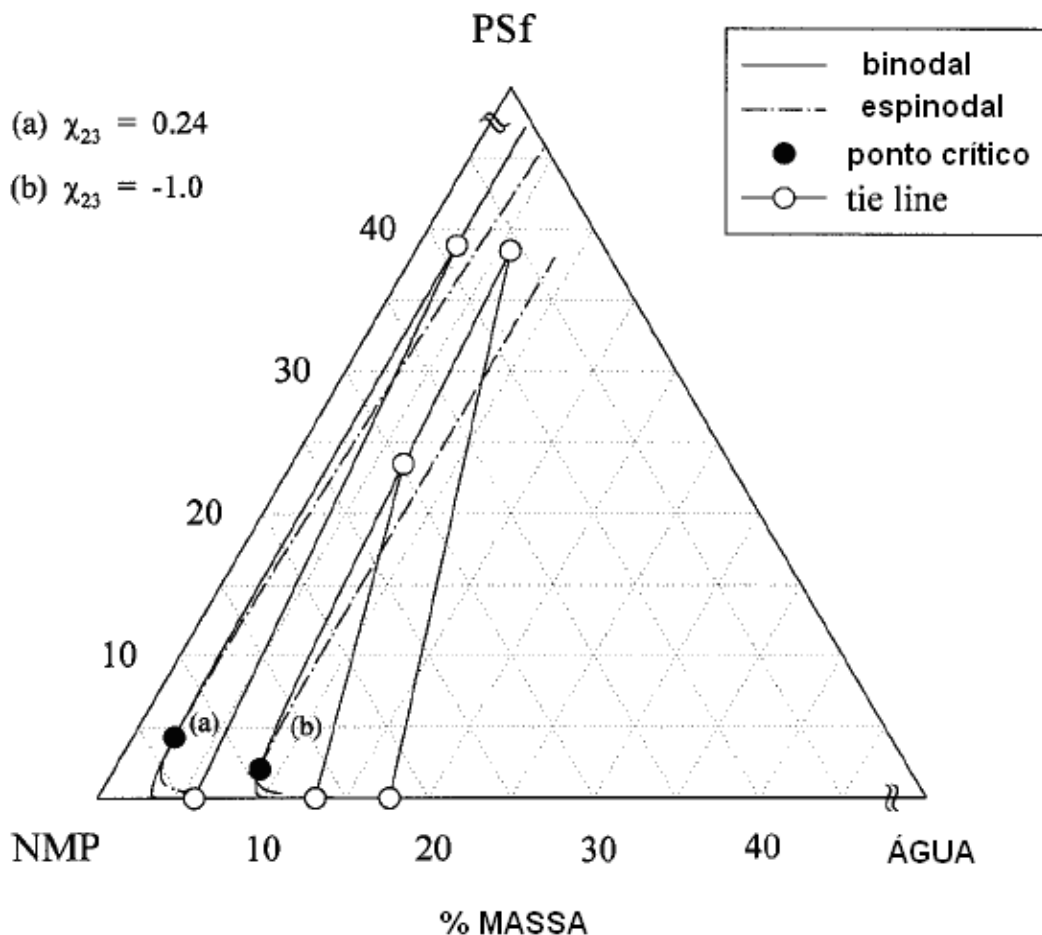


Figura 19 – Influência da variação de  $\chi_{23}$  no diagrama de fases (KIM et al., 1997).

Outros critérios que levam à escolha de um solvente são: custos, volatilidade/ponto de fulgor (armazenamento), viscosidade, toxicidade, reatividade, facilidade de recuperação ou disposição final, etc.

### 1.3.3.3 Não-solvente:

Normalmente é utilizada a água desmineralizada ou destilada. Os aspectos envolvidos na escolha do não-solvente já foram abordados nos itens anteriores. Deve-se acrescentar que o parâmetro de interação água-polímero está disponível na literatura (KIM et al., 1997), porém pode ser determinado experimentalmente por técnicas de inchamento ou método de espalhamento de luz. Cuidados devem ser tomados pois, dependendo da concentração de polímero, podem-se obter resultados discordantes da literatura.

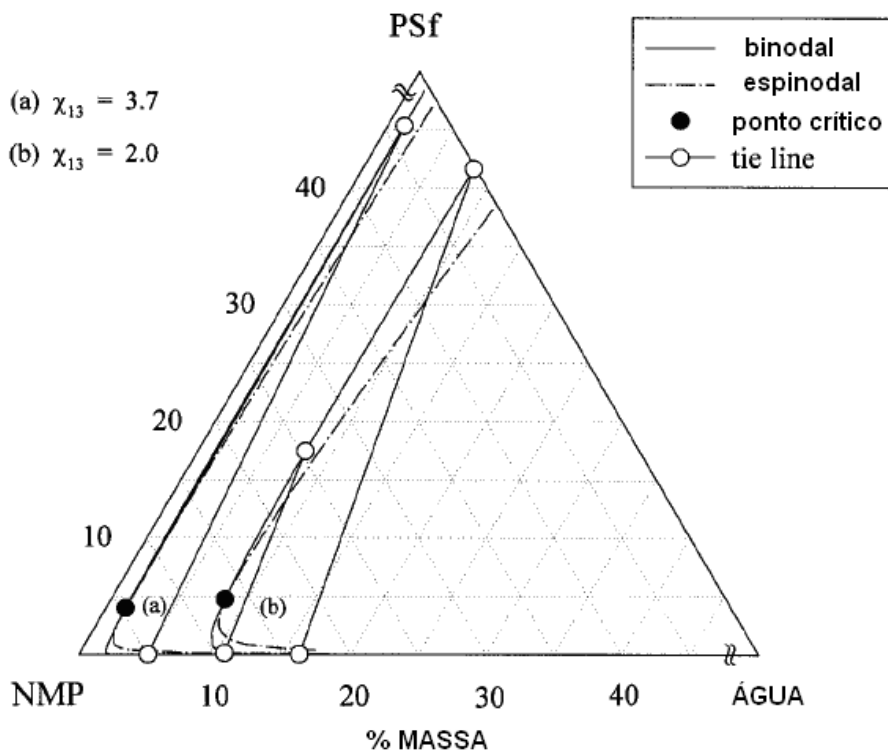


Figura 20 – Influência da variação de  $\chi_{13}$  no diagrama de fases (KIM et al., 1997).

### 1.3.4 Influência dos diversos parâmetros na formação da membrana:

Basicamente dois tipos de separação de fases são responsáveis pela formação de duas morfologias diferentes:

- separação líquido-líquido instantânea (membranas com camada de topo relativamente porosas são obtidas; ex: MF, UF); ver figura 21.

- separação líquido-líquido com início atrasado (membranas com camada de topo relativamente densas são obtidas; ex: separação de gases); ver figura 21.

Dependendo de como o solvente e não-solvente difundem (como se estabelecem os fluxos  $J_1$ , de não-solvente, e  $J_2$ , de solvente) obtêm-se perfis de concentração a partir dos quais se conhecem as concentrações locais ao longo do filme polimérico num determinado instante, ou a variação da concentração local em um determinado ponto do filme ao longo de um período definido: são os chamados caminhos de concentração ou *composition path*.

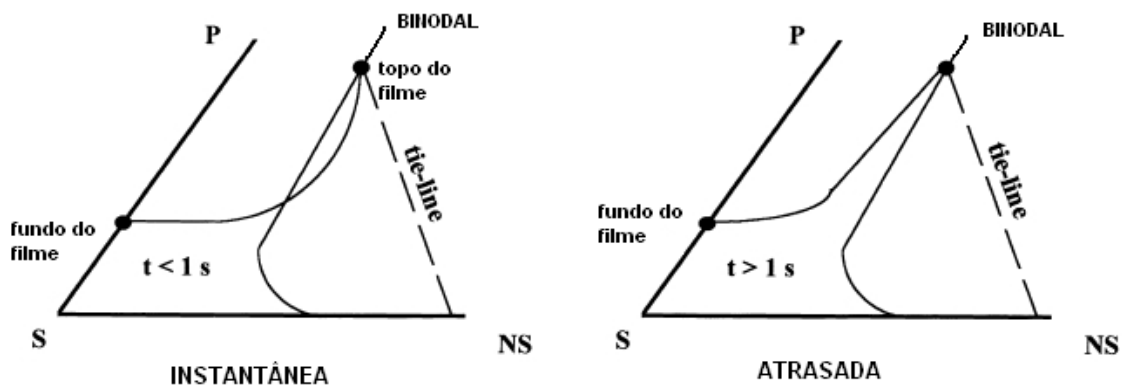


Figura 21 – Caminhos de concentração para separação líquido-líquido instantânea e atrasada.

#### 1.3.4.1 Escolha do solvente e não-solvente:

Quanto maior a afinidade do solvente pelo não-solvente, maior a tendência a uma separação de fases instantânea (membrana porosa). Para atrasar a separação de fases pode ser adicionado solvente ao banho de coagulação (figuras 22 e 23).

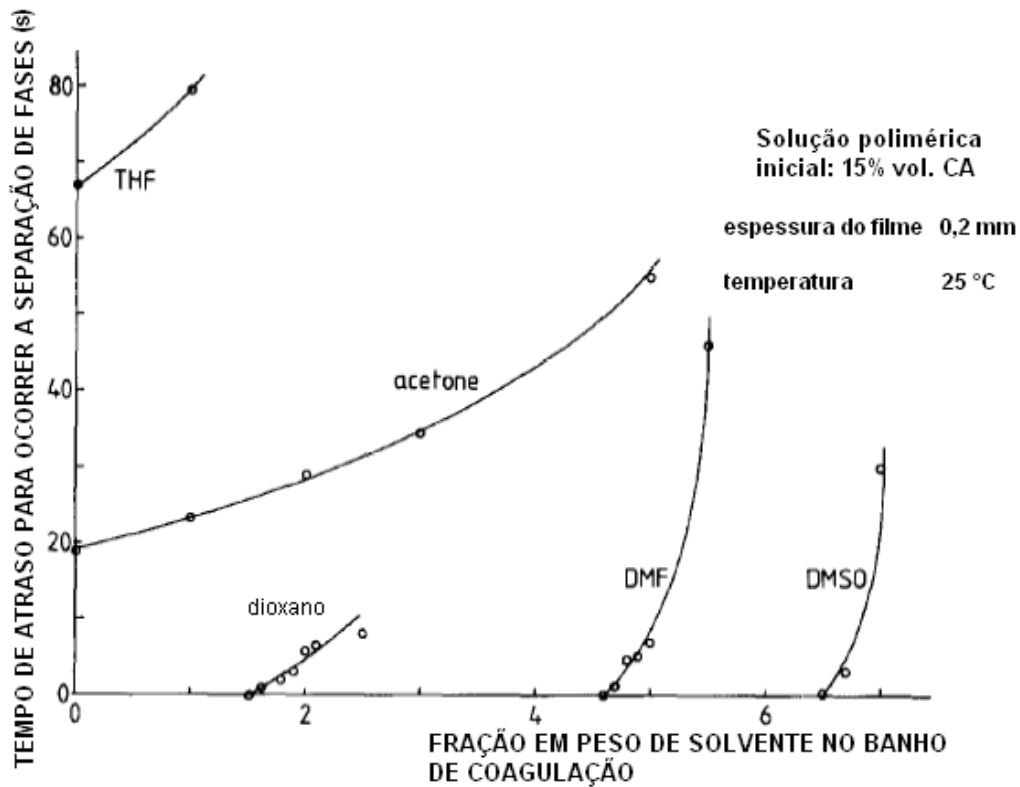


Figura 22 – Efeito da concentração de solvente no banho de coagulação com relação ao atraso da separação (SMOLDERS et al., 1992).

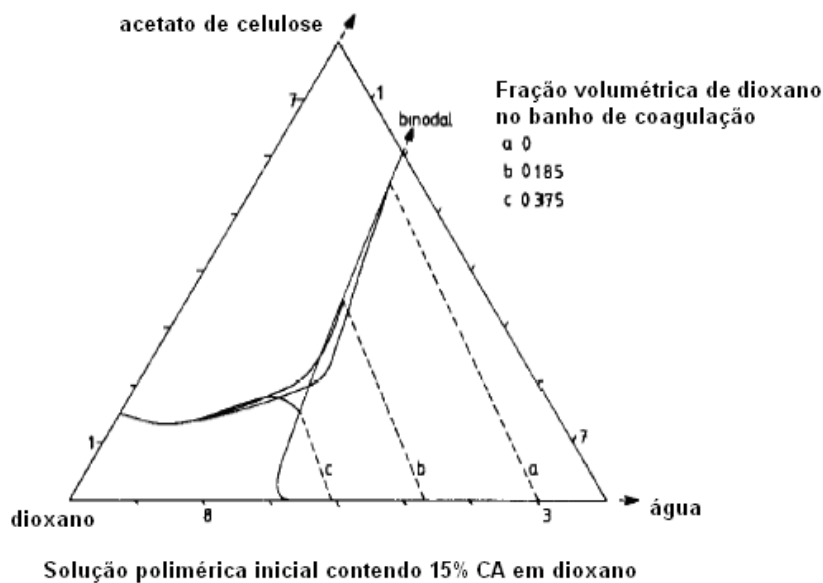


Figura 23 - Efeito da concentração de solvente (dioxano) no banho de coagulação (SMOLDERS et al., 1992).

Na figura 23 pode-se observar que à medida que aumenta a concentração de dioxano no banho de coagulação, diminui a concentração de polímero na interface

do filme polimérico resultante (interseção das retas a, b e c com a curva binodal) e portanto a tendência à formação de poros maiores.

Já um excesso de solvente no banho de coagulação poderá levar à formação de camadas densas ou mesmo dissolver o polímero no banho caso a posição da curva binodal não esteja próxima o suficiente do eixo polímero/solvente no diagrama de fases.

#### 1.3.4.2 Concentração de polímero na solução polimérica:

Aumentando a concentração inicial de polímero na solução polimérica obtém-se uma maior concentração de polímero na interface (maior fração volumétrica de polímero), o que resulta numa camada com menor porosidade (figura 24).

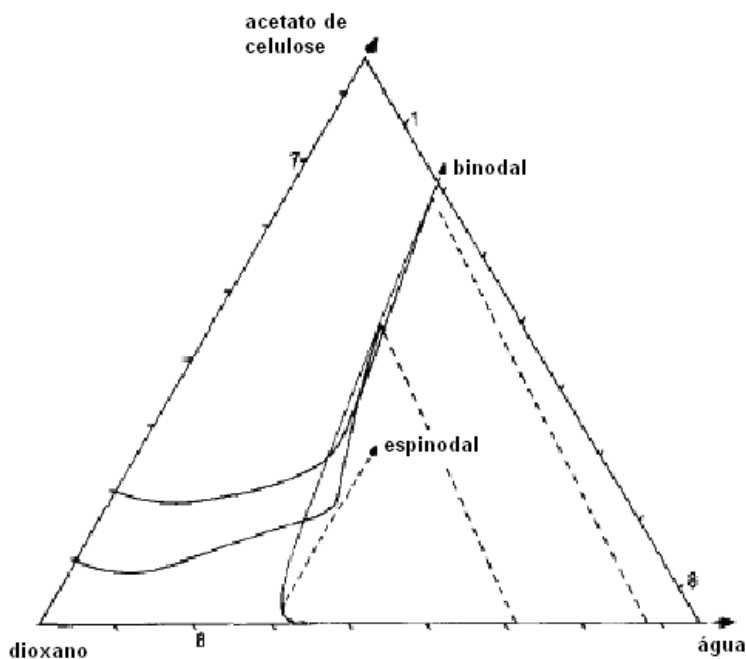


Figura 24 – Influência da concentração inicial de polímero na solução polimérica (SMOLDERS et al., 1992).

#### 1.3.4.3 Adição de não-solvente à solução polimérica:

A adição de água à solução polimérica é possível, desde que não cause separação de fases antes da imersão no banho de coagulação. A adição do não-solvente trará a solução polimérica para uma região mais próxima da binodal, acelerando o processo de separação e levando o sistema à separação instantânea (figura 25).



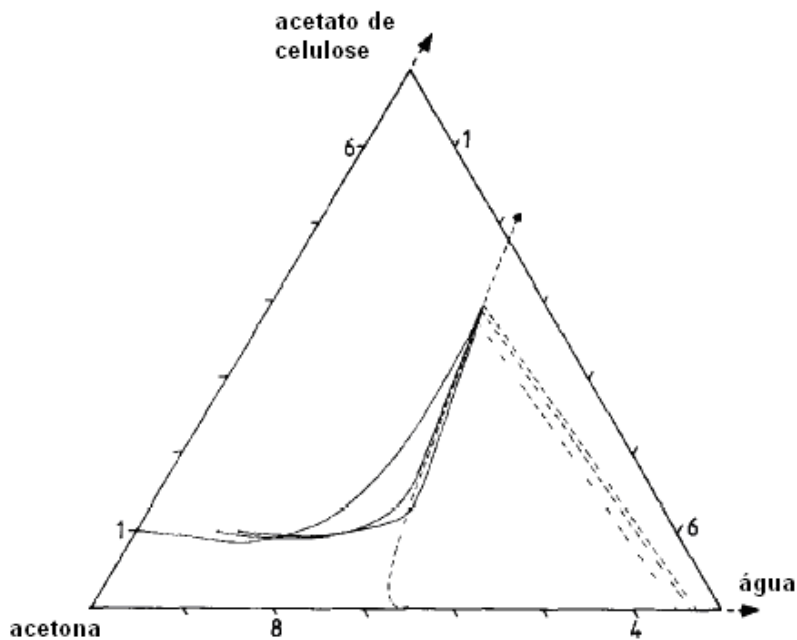


Figura 25 – Caminhos de concentração para adição de água, em diferentes concentrações, à solução polimérica. Concentração de CA (Acetato de Celulose) na solução polimérica = 10% vol e diferentes taxas água/acetona: (a) 0/100, (b) 10/90, (c) 12,5/87,5. Os filmes foram imersos em banho de coagulação contendo água pura (SMOLDERS et al., 1992).

#### 1.3.5 Aspectos práticos do processo produtivo:

A membrana produzida pelo processo escolhido tem espessura homogênea; além disso, nele o filme polimérico é submetido a menor severidade térmica e mecânica que noutras técnicas de fabricação, evitando-se maiores taxas de degradação e perdas indesejadas de espessura do filme (SIEMANN, 2005), entre outras vantagens; o próprio processo é relativamente simples, bem como os equipamentos principais.

Em escala comercial podem ser produzidos em rolos de até 5000m de membranas planas de cerca de 1 a 2m de largura (BAKER, 2004; PORTER, 1990). A velocidade das máquinas produtoras varia de 1,7 a 3,3cm/s para soluções que precipitam mais lentamente, como é o caso de membranas em acetato de celulose, até 16,7cm/s para soluções poliméricas que precipitam rapidamente (ex: polisulfona) (BAKER, 2004; MITOPENCOURSEWARE, 2007; PORTER, 1990; SIEMANN, 2005). Essa velocidade, desconsiderando-se a etapa de preparo da solução, bastante demorada, vai depender do tempo necessário para ocorrer à etapa mais lenta do processo de fabricação: evaporação (produção de membranas *skinned* pelo processo de inversão de fases *dry-wet*) (MULDER, 1996), precipitação, enxágue, tratamento térmico (se houver).

A solução polimérica é normalmente constituída de polímero e solvente, porém poderá conter não-solvente e aditivos cujo objetivo é o melhorar a morfologia e propriedades da membrana produzida. Embora normalmente essa solução seja constituída de dois a quatro componentes, composições mais complexas poderão ser utilizadas. Concentrações típicas de polímeros: 20 a 25% em massa de acetato de celulose para membranas de osmose reversa via precipitação por imersão; 15 a 20% em massa para vários polímero na fabricação de membranas de ultrafiltração, chegando a mais de 25% em massa para membranas de osmose e separação de gases; preparação de fibras ocas por *spinning* (60-80°C) podem conter 35% em massa. Mulder (1996) mostra exemplos de composições em soluções de PSU (polisulfona) utilizando DMAc (dimetilacetamida) como solvente: 35% PSU (membranas de pervaporação/separação de gases), 15% PSU (membranas de U.F.) e 15% PSU para membranas de microfiltração, utilizando-se PVP, poli (vinil pirrolidona), como aditivo para aumento de tamanho de poro. A tabela 5 mostra algumas composições típicas utilizadas.

Os processos de inversão de fases podem ser bastante sensíveis à qualidade da solução polimérica e portanto sua composição deve ser definida com certa precisão. A composição, conforme já mencionado, irá interferir na fabricação, não só como um dos principais parâmetros que permitirá obter-se a estrutura e propriedades desejadas do produto final, mas também algumas características necessárias para o andamento satisfatório do processo produtivo de fabricação, permitindo sua condução de forma maximizada e estável (por exemplo: viscosidade, teor de sólidos e teor de água). Recomenda-se empregar matérias-primas de alta qualidade (por exemplo, faixa estreita de distribuição de massa molar dos polímeros, o que permitirá melhor ajuste de viscosidade da solução; baixos teores de substâncias pouco solúveis, aditivos – PVP – com baixos teores de peróxidos, etc.) e mínima variação entre lotes diferentes.

**Tabela 5 – Exemplos de condições utilizadas no prepare de membranas**

<i>Composição da solução polimérica (% massa)</i>	<i>Condições de precipitação</i>	<b>Aplicação e comentários</b>
22,2% acetato de celulose (39,8% acetil) 66,7% acetona 10,0% água 1,1% perclorato de magnésio	3 minutos evaporação, precipitar em água a 0°C, tratar termicamente ( <i>anneal</i> ) por 5 minutos a 65-85°C	Primeira membrana de osmose reversa por Loeb-Sourirajan
25% acetato de celulose(39,8 % acetil) 45% acetona 30% formamida	0,5 a 2 minutos evaporação, água a 0°C, <i>anneal</i> por 5 minutos a 65-85°C	Formulação de Manjikian largamente utilizada no início dos anos 70 para membranas de osmose reversa
8,2% acetato de celulose(39,8 % acetil) 8,2% triacetato de celulose(43,2 % acetil) 45,1% dioxano 28,7% acetona 7,4% metanol 2,5% ácido maleico	Até 3 minutos de evaporação a -10°C, precipitação em banho gelado, <i>anneal</i> a 85-90°C por 3 minutos	Membrana de osmose reversa de alto desempenho em blenda de acetato de celulose
15% polisulfona (Udel P 1700) 85% N-metil-2-pirrolidona	Banho de água a 25°C. Sem necessidade de etapas de evaporação ou <i>annealing</i>	Formulação inicial para membrana de ultrafiltração. Soluções poliméricas similares utilizando polisulfona são ainda largamente utilizadas
20,9% polisulfona 33,2% dimetilformamida 33,2% tetrahydrofurano 12,6% etanol	Evaporação forçada com ar úmido por 10 a 15 s. Precipitar em água a 20°C.	Membrana de separação de gases de alto desempenho com uma camada de cerca de 1000 Å de espessura completamente densa (não porosa)

Fonte: LOEB-SOURIRAJAN [19--?] apud BAKER (2004).

Um dos pontos importantes na fabricação está na obtenção de uma camada de solução polimérica bastante homogênea e de espessura muito bem definida. Algumas das recomendações para um melhor aproveitamento na fabricação coletadas na literatura (DICKEY, 2009; KIM et al., 1997; LAU; GUIVER; MATSUURA, 1991; MACHADO; HABERT; BORGES, 1999; MITOPENCOURSEWARE, 2007; MULDER, 1996; SOLVAY, 2008) são as seguintes:

a) Evitar a entrada de ar: a presença de ar, principalmente no preparo da solução e aplicação do filme, pode levar à formação de bolhas e gerar imperfeições na membrana a ser formada; bem como possibilitar a oxidação de alguns componentes presentes (por exemplo, aditivos). A utilização de vácuo para remoção do ar pode ser necessária. O aquecimento da solução através de trocadores de calor, camisas de aquecimento ou outros recursos, aliada ao uso de bomba de vácuo, também pode ser considerado.

b) Evitar presença de água nas matérias-primas: uma vez que o solvente é ávido por água, o poder de dissolução do polímero pelo solvente é reduzido pela presença desse não-solvente, o que pode dificultar sua solubilização (a presença de água aproxima a solução da composição  $\Theta$ ) (LAU; GUIVER; MATSUURA, 1991). A secagem de polímeros, dependendo de sua estabilidade térmica, pode ser realizada em estufa, por exemplo: secar PSU a 130°C por 3 horas; PVP a 80°C por uma noite e mantê-lo posteriormente a 60°C até sua utilização no preparo da solução (MACHADO; HABERT; BORGES, 1999). Quanto aos solventes, pode-se destilá-los a vácuo antes de sua utilização, se as temperaturas de ebulição e de decomposição forem adequadas; se o processo contemplar etapa de recuperação e reuso de solvente, especial atenção deve ser dada à eficiência de remoção da água. O preparo em uma sala/ambiente com teor de umidade controlado em baixos valores também é recomendado.

c) Alguns componentes, como é o caso do aditivo de alta massa molar PVP, podem sofrer degradação na presença de oxidantes (ex: oxigênio do ar) e assim poderá ser preciso utilizar atmosfera inerte no preparo da solução (por exemplo, N<sub>2</sub>).

d) Recomenda-se o uso soluções dentro de um prazo máximo de 24-48h para preservar a estabilidade da solução, evitando-se sua alteração (ex: absorção de água) e degradação (ex: alteração da massa molar ou estrutura polimérica pela presença de oxidantes) (SOLVAY, 2008).

e) O polímero deverá ser adicionado lentamente ao solvente sob potência de agitação por unidade de volume adequada: a adição rápida leva à formação de agregados, aumentando o tempo de dissolução (SOLVAY, 2008). Adicionar o polímero antes de incorporar os aditivos à solução, minimizando-se dessa forma o tempo de dissolução (por exemplo, a incorporação de aditivos antes do polímero leva a um solvente com menor grau de pureza e pode dificultar a dissolução desejada). A dissolução leva normalmente várias horas, dependendo do polímero, solvente, tamanho dos grãos do polímero/área superficial e temperatura de dissolução, entre outros fatores: inicialmente o solvente “molha” o polímero, depois se difunde no interior da macromolécula, o que resulta no inchamento desta última.

f) Otimizações podem ser feitas através de escolha adequada do agitador (devido a grandes diferenças de viscosidade, entre valores baixos para o solvente puro até valores variando desde 1.500cP até 80.000cP para a solução polimérica, o agitador deve ser adequadamente escolhido - potência e geometria) e do recipiente de preparação da solução, potência de agitação por unidade de volume, velocidade de adição do polímero ao solvente e temperatura (por exemplo, temperatura de 50°C para soluções de PSU ou PESU com concentrações superiores a 10% massa) (DICKEY, 2009; LAU; GUIVER; MATSUURA, 1991; SOLVAY, 2008).

A adição de agentes modificadores é praticada em diversas formulações. Alguns exemplos de aditivos de baixa massa molar são os solventes com menor afinidade com o não-solvente (ex: acetona, dioxano, THF), e os de alta massa molar, como é o caso de outros polímeros. Pode-se adicionar mais de um agente à mesma solução e o teor total na solução polimérica pode chegar a 5 a 20% em massa ou mais. Os aditivos deverão permanecer estáveis quando fizerem parte da composição da solução polimérica. A adição de solventes de baixa massa molar normalmente produz membranas mais densas, com maiores taxas de retenção; a adição de sais (cloreto de zinco/cloreto de lítio) leva à formação de poros maiores, enquanto os polímeros PVP e PEG - poli (etileno glicol) são formadores de poros.

Embora a maior parte desses sais e polímeros (aditivos) seja removida durante a precipitação e etapa de lavagem, uma porção permanece retida na matriz, podendo aumentar a hidrofiliicidade da membrana (BAKER, 2004). Outros aditivos podem atuar como plastificantes, agentes de facilitadores de remoção do filme da esteira de produção, etc. Se aditivos sólidos forem utilizados deve-se tomar cuidado com respeito ao tamanho de partícula e sua distribuição granulométrica, utilizando-se filtros, se necessário, para clarificar a solução antes de passar à etapa de aplicação da solução (formação do filme); a presença de material particulado (não dissolvido) pode levar a imperfeições na formação do filme aplicado e conseqüente danos à matriz polimérica a ser produzida, além de outras conseqüências tais como: erosão de vasos, agitadores, bombas e aplicadores de filme, entupimento de filtros e/ou deposição em diversas partes do processo produtivo. Assim, na produção de membranas de fibra oca, a presença de sólidos leva a entupimento dos filtros e deposição nos bicos extrusores, chamados de *spinneret*, que pode dar lugar à quebra das fibras e/ou à formação de defeitos na superfície das membranas. A polisulfona fabricada pela Solvay apresenta controle do teor de dímeros cíclicos (por exemplo, Udel P-3500 LCD contém cerca de 1,1% de dímeros cíclicos – ver figura 26; LCD = *low cyclic dimer*); já que tais compostos apresentam menor solubilidade do que as estruturas lineares,

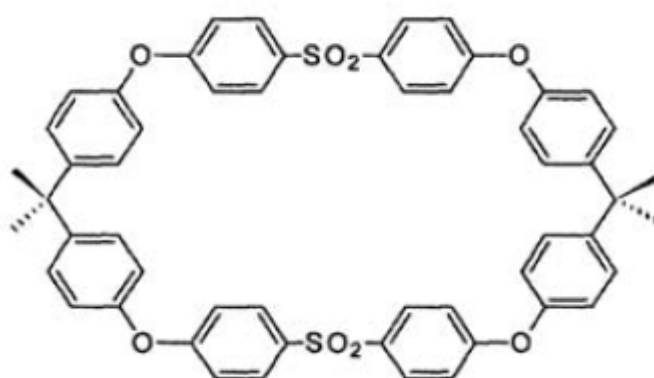


Figura 26 – Estrutura de um dímero cíclico presente em polisulfona (baixa solubilidade) (SOLVAY, 2008).

Alguns processos empregam instrumentos *online* (ex, princípio de difração de luz) para monitoramento de imperfeições.

A viscosidade da solução deverá ser suficiente para que a mesma, após aplicada na forma de filme, se mantenha íntegra (integridade da espessura do filme e forma). O par polímero/solvente, a concentração da solução e sua temperatura, a massa molar do polímero e sua respectiva distribuição (polidispersividade =  $M_w/M_n$ ) são algumas das características que afetam a viscosidade. A figura 27 apresenta a viscosidade de soluções (a 40°C e taxa de cisalhamento de  $30\text{ s}^{-1}$ ) de polisulfona UDEL P-3500 LCD em dois solventes distintos, N-metil-2-pirrolidona (NMP) e dimetilacetamida (DMAc). Nota-se a forte influência da concentração de polímero na viscosidade do filme, além da influência, menos acentuada, do tipo de solvente.

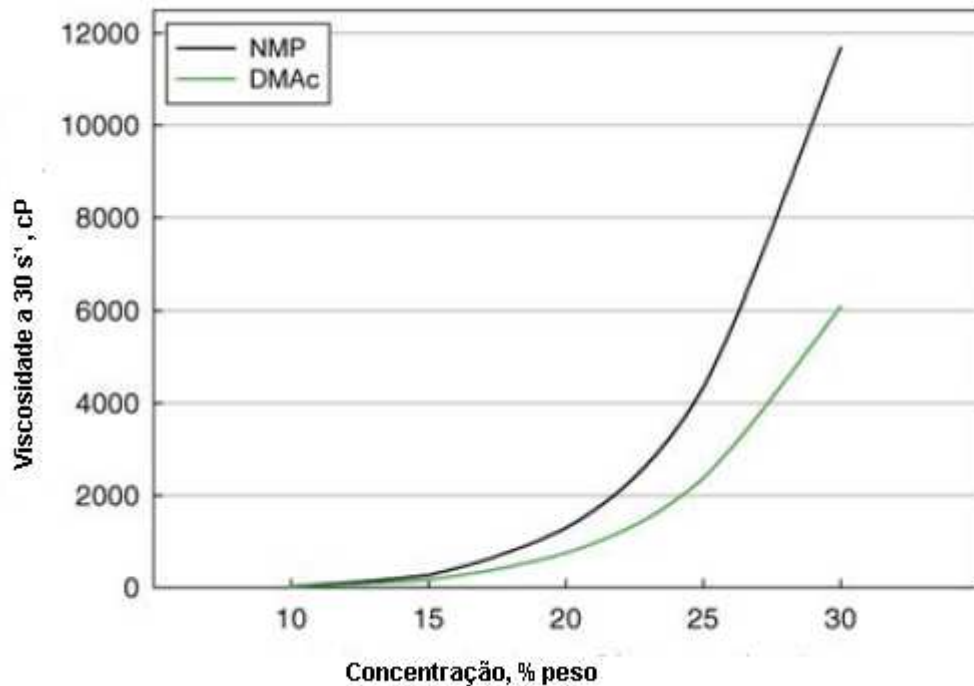


Figura 27 – Viscosidade de soluções poliméricas de polisulfona UDEL P-3500 LCD (soluções a 40°C) em NMP e DMAc (SOLVAY, 2008).

Algumas concentrações mencionadas anteriormente apresentam as viscosidades apropriadas nas temperaturas típicas de trabalho (ex: processo de precipitação por evaporação do solvente: concentrações da ordem de 15-20%; a produção de fibras ocas requer concentrações mais elevadas, de até 35% a 60-80°C). Concentrações mais elevadas de polímero e/ou polímeros com maiores massas molares são alguns

dos principais fatores determinantes de altas viscosidades do filme e, conseqüentemente, levam a tempos maiores de dissolução no preparo da solução polimérica; entretanto, se bem conduzido o processo de fabricação, produzem membranas com maior resistência mecânica.

É benéfico controlar a temperatura em todas as etapas do processo. As faixas de temperatura podem variar desde negativas até valores próximos às temperaturas de ebulição de alguns solventes e dependem da etapa do processo e das matérias-primas e equipamentos; algumas das vantagens já citadas: acerto da viscosidade da solução para aplicação (filme ou extrusão), facilitar a dissolução do polímero (e evitar precipitação por resfriamento) e remover o ar.

Tendo sido preparada a solução polimérica deve-se proceder à transferência e alimentar com ela o conjunto aplicador de filme (ou na extrusora/*spinneret*) Além de trocadores de calor, bombas, filtros, dependendo do tamanho do dispositivo aplicador pode ser necessária a utilização de um distribuidor na entrada no reservatório do aplicador de filme para garantir alimentação de solução adequada; num processo contínuo a temperatura correta irá possibilitar o escoamento da solução através do distribuidores em vazão compatível com a velocidade da correia transportadora (ou suporte inerte), novamente atentando-se para a homogeneidade do filme. As espessuras de espalhamento variam em função da espessura final desejada; Mulder (1996) cita faixa de 50 a 500 $\mu$ m de espessura da solução espalhada.

Quando uma etapa de evaporação solvente do filme/fibra for necessária (produção de membranas com camada de topo densas, *skinned membranes*) alguns valores de duração são mencionados (BAKER, 2004): 10-100s para acetato de celulose; 10-15s para polisulfona (ver tabela 5).

O suporte do filme polimérico deverá apresentar rigidez suficiente para manter a espessura do filme, porém com certa flexibilidade para o caso de necessidade de mudanças de direção na linha de produção; certamente as deflexões sofridas não poderão levar o filme a uma perda (ou ganho) de espessura. Correias/esteiras em aço inoxidável, suportes não-tecido em poliéster ou polietileno são alguns exemplos. Para escala de laboratório se costumam utilizar placas de vidro. Velocidade controlada das esteiras, ajustes de tensão (evitar abaulamentos em conseqüência



de variações de temperatura na linha de produção, dilatando ou contraindo materiais), sensores de vibração, que deve ser evitada principalmente próximo ao aplicador de filme, são itens a serem acompanhados. O material deve ser compatível com todas as condições a que for submetido (substâncias, exigências térmicas e mecânicas, etc.).

Banho de Coagulação: sistemas não aquosos (ex: metanol, isopropanol) conduzem normalmente a maiores problemas quando comparados ao banho que utiliza água como não-solvente (BAKER, 2004): segurança (saúde ocupacional), emissões atmosférica, custos operacionais são alguns dos aspectos. Alguns desses não-solventes levam a uma precipitação muito mais lenta do polímero, e assim a membranas mais densas, menos anisotrópicas e com menores fluxos. Além da composição (quando se utiliza mais de um componente), a temperatura do banho é um parâmetro importante e controlado em produção comercial: menores temperaturas produzem membranas com menor fluxo e maior retenção. O tempo de residência dependerá do tempo requerido pelo conjunto polímero/solvente/não-solvente, para precipitação e formação da estrutura desejada (porosa ou densa). O ângulo de entrada do filme no banho (cerca de 30 graus), ausência de turbulência excessiva, velocidade de entrada constante e nível constante do banho também já foram citados na literatura (MITOPENCOURSEWARE, 2007).

No caso de membranas não porosas, um tratamento térmico *annealing* (alívio de tensões) deve ser avaliado: após a passagem pelo banho de coagulação e precipitação, pode-se proceder à imersão em banho de água quente (membranas de osmose reversa: 65-90°C). A figura 28 mostra os efeitos no fluxo e rejeição de sais após o tratamento térmico em diversos níveis de temperatura.

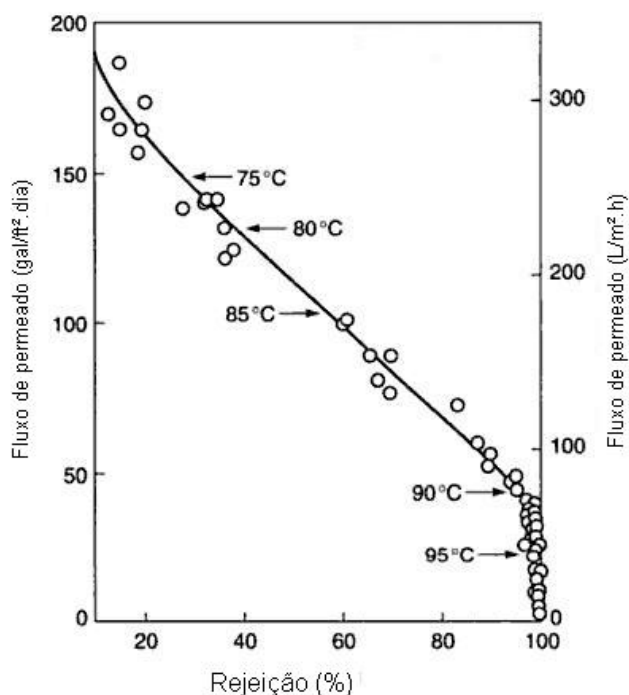


Figura 28 – Efeito das temperaturas de *annealing* no fluxo e rejeição de sais em membranas de acetato de celulose (SOURIRAJAN,1970 *apud* BAKER, 2004).

O enxágue para remoção do solvente deve ser realizado (ex: manter em água morna por 20 minutos) (MITOPENCOURSEWARE, 2007).

Na linha de produção a medição de espessura é feita através de aparelho a *laser* para inspeção final.

A conservação das membranas pode se feita em solução de água desmineralizada contendo 0,02%  $\text{NaN}_3$  (azida de sódio: TÓXICO). Alguns fabricantes (ex: DOW) recomendam solução de 1% massa de metabissulfito de sódio (SMBS,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ ), *food grade* (sem cobalto), para evitar contaminação microbiológica durante armazenamento e transporte.

Deve-se avaliar sob o ponto de vista técnico/econômico/ambiental a possibilidade de recuperar o solvente; alguns processos de recuperação que podem ser considerados, dependendo das características do solvente, são: condensação, adsorção, absorção, destilação e separação por membranas. Avaliam-se ainda as alternativas de disposição dos resíduos.