

DESENVOLVIMENTO DE MEMBRANAS ANISOTRÓPICAS COMPOSTAS DE
POLIURETANO/POLI(ÉTER SULFONA) PARA RECUPERAÇÃO DE
HIDROCARBONETOS VOLÁTEIS

Walter Bom Braga Junior

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Orientadores: Alberto Cláudio Habert

Cristiano Piacsek Borges

Rio de Janeiro

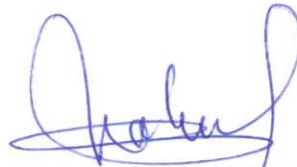
Junho de 2011

DESENVOLVIMENTO DE MEMBRANAS ANISOTRÓPICAS COMPOSTAS
DE POLIURETANO/POLI(ÉTER SULFONA) PARA RECUPERAÇÃO DE
HIDROCARBONETOS VOLÁTEIS

Walter Bom Braga Junior

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ
COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE) DA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS
REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM
CIÊNCIAS EM ENGENHARIA QUÍMICA.

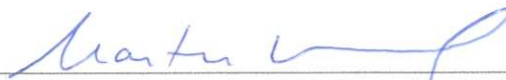
Examinada por:



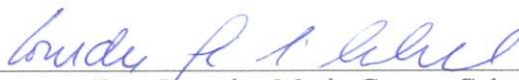
Prof. Alberto Claudio Habert, Ph.D.



Prof. Cristiano Piacsek Borges, D.Sc.



Prof. Martin Schmal, Dr.Ing.



Dra. Lourdes Maria Correa Cabral, D.Sc.



Dra. Cristina Cardoso Pereira, D.Sc.



Prof. Helio de Lucena Lira, Ph.D.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

JUNHO DE 2011

Braga Junior, Walter Bom

Desenvolvimento de Membranas Anisotrópicas Compostas de Poliuretano/Poli(éter sulfona) para Recuperação de Hidrocarbonetos Voláteis/ Walter Bom Braga Junior - Rio de Janeiro COPPE/UFRJ, 2011.

XVII, 118 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadores: Alberto Cláudio Habert,

Cristiano Piacsek Borges

Tese (doutorado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Química, 2011.

Referências Bibliográficas: p. 112-118.

1.Membranas compostas. 2.Fibras ocas. 3. Permeação de vapor. I. Habert, Alberto Cláudio, *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

Eu dedico este trabalho aos meus pais Walter e Dilma, co-autores em tudo na minha vida, aos meus irmãos Alexandre e Rodrigo, cúmplices das minhas vitórias e ao meu tio Walmi, meu grande incentivador.

AGRADECIMENTOS

Deixo aqui os meus sinceros agradecimentos a todas as pessoas que diretamente ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

A minha família pelo apoio incondicional em todos os instantes, e a Daniela Tavares pelas constantes palavras de incentivo.

Aos meus orientadores Cláudio Habert e Cristiano Borges, pela indiscutível competência e dedicação na transmissão de conhecimentos.

Aos meus amigos do PAM, que me receberam calorosamente e sempre ajudaram quando necessário. Gostaria de agradecer em especial a Silvana, Gaby, Carol Miranda, Fred, Rafael e Roberto Bastos.

Ao CNPQ pela bolsa de doutorado.

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

DESENVOLVIMENTO DE MEMBRANAS ANISOTRÓPICAS COMPOSTAS DE
POLIURETANO/POLI(ÉTER SULFONA) PARA RECUPERAÇÃO DE
HIDROCARBONETOS VOLÁTEIS

Walter Bom Braga Junior

Junho/2011

Orientadores: Alberto Cláudio Habert
Cristiano Piacsek Borges

Programa: Engenharia Química

As emissões de compostos orgânicos voláteis (COVs) durante o transporte e armazenamento do petróleo e seus derivados constituem um sério problema ambiental, e estão sendo incluídas no planejamento de metas ambientais das indústrias e refinarias. O processo de permeação de vapor por membrana pode ser aplicado para recuperação dos COVs em todas as fontes de emissões de vapores. Entretanto, o aumento de escala do processo ainda está dependente da confecção de membranas com melhores propriedades de transporte. Este trabalho estudou a obtenção de membranas anisotrópicas compostas por inversão de fases via extrusão tripla. Foram utilizadas soluções poliméricas de Poli(éter sulfona) (PES) e Poliuretano (PU) para formação do suporte e da pele, respectivamente, através da extrusão simultânea de ambas as soluções. As fibras ocas obtidas foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), permeação de gases (CO_2/N_2) e permeação de vapor de hexano. Foram obtidas fibras ocas com pele na camada externa ou interna. As caracterizações mostraram que foi possível obter fibras ocas com pele na camada externa com seletividade para permeação de vapor de hexano. Também foram obtidas fibras ocas com pele na camada interna com propriedades morfológicas adequadas a permeação de vapor, embora a permeação axial através do suporte tenha contribuído para a redução da seletividade.

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

DEVELOPMENT OF ANISOTROPIC COMPOSITE MEMBRANES OF
POLYURETHANE /POLY(ETHER SULFONE) FOR
VOLATILE HYDROCARBONS RECOVERY

Walter Bom Braga Junior

June/2011

Advisors: Alberto Cláudio Habert
Cristiano Piacsek Borges

Department: Chemical Engineering

Emissions of volatile organic compounds (VOCs) during transport and storage of petroleum and its derivatives constitute a serious environmental problem, which are being included in the environmental planning of industries and refineries. The process of steam permeation through membranes can be applied for VOCs recovery from all sources of vapor emissions. However, scaling up of these processes is still dependent on the production of membranes with better mass transfer properties. In this work, the synthesis of anisotropic composite membranes was investigated by using phase inversion through triple spinneret. Poly (ether sulfone) (PES) and Polyurethane (PU) were used as support and skin polymers, respectively, by simultaneous extrusion of both polymeric solutions. Hollow fibers were prepared with skin in the outer or inner layer. The fibers were characterized by scanning electron microscopy (SEM), gas permeation (CO_2/N_2) and vapor permeation (hexane). Results showed that it was possible to obtain hollow fibers with the selective layer in the outer skin with good selectivity for vapor permeation of hexane. Hollow fibers prepared with skin in the inner layer presented morphological properties suitable for vapor permeation, although the permeation through the axial support has contributed to the reduction in the selectivity. vapor permeation, although the permeation through the axial support has contributed to the reduction of selectivity.

ÍNDICE

1 - INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	1
1.1) Contextualização	1
1.2) Tecnologias de recuperação de COVs	7
1.3) Aplicações da permeação de vapor por membrana.....	8
1.4) Objetivo da Tese.....	10
2 - FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO DA LITERATURA	11
2.1) Introdução	11
2.2) Processo de permeação de vapor.....	13
2.3) Efeito das Variáveis Operacionais	16
2.3.1) Vazão de alimentação.....	16
2.3.2) Concentração da alimentação.....	16
2.3.3) Pressão do permeado	17
2.3.4) Temperatura	18
2.4) Preparação de Membranas Poliméricas.....	18
2.4.1) Inversão de Fases	19
2.4.2) Equilíbrio de Fases em Soluções Poliméricas.....	20
2.4.3) Dinâmica da Separação de Fases.....	22
2.4.4) Efeitos Viscosos e de Solidificação	24
2.4.5) Influência das Variáveis no Sistema Ternário.....	25
2.4.6) Mecanismo de Formação de Membranas.....	27
2.4.7) Cinética de Precipitação	29
2.4.8) Membranas nas formas Plana e Cilíndrica (Fibras Ocas)	31
2.5) Membranas para Permeação de Vapores de Hidrocarbonetos	34
3 - MATERIAIS E MÉTODOS	44
3.1) Obtenção de membranas planas	44
3.1.1) Membranas densas integrais.....	44
3.2) Obtenção de fibras ocas	45
3.3) Fabricação dos módulos de permeação	47
3.4.1) Microscopia eletrônica de varredura	49
3.4.2) Permeação de N ₂ e CO ₂	49
3.4.3) Permeação de vapor de hexano	50
3.4.3.1) Sistema de permeação de vapor	51
3.5.3.2) Metodologia experimental da permeação	52
4 - RESULTADOS e DISCUSSÕES	54
4.1) Membranas planas.....	54
4.1.1) Membranas planas integrais	54
4.2) Membranas na forma de fibras ocas.....	55
4.2.1) Fibras ocas com pele externa	56
4.3) Fibras com banho aquecido.....	77
4.5) Fibras ocas com pele interna	90
4.6) Testes de Permeação em Módulos.	105
4.6.2) Seleção de fibras e caracterização do módulo.....	105
4.6.2) Testes de Permeação de vapor de Hexano.	106

5 - CONCLUSÕES E SUGESTÕES	109
5.1) Conclusões	109
5.2) Sugestões	110
6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	112

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 – “Smog” fotoquímico na cidade do Rio de Janeiro.	2
Figura 1.2 - Perfil do número de ultrapassagens do padrão de concentração de ozônio na região metropolitana de São Paulo (Poluição do Ar Legislação Estadual - Decreto 50.753/06, FIESP)	6
Figura 1.3 - Esquema simplificado de uma unidade de recuperação de COVs em postos de combustíveis.	9
Figura 1.4 - Esquema simplificado do sistema de recuperação de COVs instalados na base de carregamento.....	9
Figura 1.5 – Representação esquemática dos PSM.....	11
Figura 1.6 – Representação esquemática da seção transversal dos diferentes tipos de morfologia de membranas.	12
Figura 1.7 – Mecanismo sorção e difusão.	14
Figura 1.8 – Representação do diagrama ternário formado pelo sistema polímero, solvente e não-solvente durante a inversão de fases.....	19
Figura 1.9 – Representação esquemática da (a) variação de energia livre de mistura e da (b) segunda derivada da energia livre de mistura com a composição de polímero na solução. ϕ_p é a fração volumétrica de polímero. (ordenadas com sentido a completar)	21
Figura 1.10 – Representação esquemática do diagrama de energia livre de Gibbs com a temperatura e composição	22
Figura 1.11 – Esquema simplificado da formação de membranas planas pela técnica de inversão de fases, onde J_S é o fluxo de solvente, J_{NS} o fluxo de não-solvente e FP a frente de precipitação.....	23
Figura 1.12 – Diagrama esquemático dos tipos de mecanismos de precipitação.....	24

Figura 1.13 – Representação esquemática de um sistema quaternário.....	26
Figura 1.14 – Representação de um sistema quaternário como pseudo- ternário.	27
Figura 1.15 – Esquema simplificado, dos possíveis caminhos cinéticos no diagrama ternário (CARVALHO 2005).....	29
Figura 1.16 – Representação esquemática da extrusão simples de uma solução polimérica utilizada para a obtenção de membranas na forma de fibras ocas (CARVALHO, 2005).	32
Figura 1.17 – Esquema simplificado da extrusão tripla (CARVALHO 2005).	33
Figura 1.18 – Representação esquemática da influência da razão de encolhimento entre as camadas de soluções sobre a morfologia das fibras ocas de camada dupla resultantes. Adaptado de DONGFEI LI <i>et al.</i> (2004).....	42
Figura 2.1 – Representação esquemática da vista em corte das extrusoras triplas com suas dimensões.	45
Figura 2.2 – Esquema simplificado do sistema para fiação utilizado no preparo de fibras ocas.	47
Figura 2.3 – Esquema de confecção dos módulos de permeação de fibras com pele interna.....	48
Figura 2.4 – Representação esquemática dos sistemas de permeação de gases, para (a) fibras ocas e (b) membrana plana. (PEISINO, 2009).....	50
Figura 2.5 – Esquema simplificado do sistema de permeação de vapor: 1 Válvula controladora de pressão, 2 Rotâmetro, 3 Frasco lavador de gás, 4 Válvula agulha, 5 Válvula de três vias, 6 Válvula esfera, 7 Cristalizador, 8 Manômetro, 9 Bomba de vácuo.....	51
Figura 4.1 – Fotomicrografias da membranas compostas de PU/PES obtidas com DEB de 33,5 cm. (A) seção transversal; (B) seção transversal próxima à superfície externa;	

(C) seção transversal próxima a superfície interna; e (D) superfície externa. Pressão para extrusão das soluções da pele e do suporte de 0,1 e 6,0 bar, respectivamente..... 57

Figura 4.2 – Fotomicrografias das membranas compostas de PU/PES obtidas com DEB de 10 cm. (A) seção transversal; (B) e (C) seção transversal próxima à superfície externa; e (D) superfície externa. Pressão para extrusão das soluções da pele e do suporte de 0,1 e 6,0 bar, respectivamente..... 59

Figura 4.3 – Fotomicrografias das membranas compostas de PU/PES obtidas com DEB de 48 cm. (A) e (B) seção transversal; (C) seção transversal próxima à superfície externa; e (D) superfície externa. Pressão para extrusão das soluções da pele e do suporte de 0,1 e 6,0 bar, respectivamente..... 60

Figura 4.4 – Representação esquemática simplificada da câmara de convecção forçada. 62

Figura 4.5 – Fotomicrografias das membranas compostas de PU/PES obtidas na câmara de convecção forçada. Pressão para extrusão das soluções da pele e do suporte de 0,1 e 6,0 bar, respectivamente. Fibras com DEB de 37 cm (A 1, A 2 e A 3) e DEB de 16 cm (B 1, B 2 e B 3)..... 63

Figura 4.6 – Fotomicrografias das membranas de PU/PES obtidas utilizando atmosfera saturada com THF e DEB de 20 cm. Pressão para extrusão das soluções da pele e do suporte de 0,1 e 6,0 bar, respectivamente. (A) e (B), seção transversal; (C), (E) e (F) detalhes da seção transversal; (D) superfície externa..... 66

Figura 4.7 – Fotomicrografias das membranas de PU/PES obtidas utilizando atmosfera saturada com THF e DEB de 15 cm. Pressão para extrusão das soluções da pele e do suporte de 0,1 e 6,0 bar, respectivamente. (A) e (B) seção transversal; (C) e (D) detalhes da seção transversal; (E) e (F) superfície externa..... 67

Figura 4.8 – Fotomicrografias das membranas de PU/PES obtidas utilizando atmosfera saturada com THF e DEB de 10 cm. Pressão para extrusão das soluções da pele e do suporte de 0,1 e 6,0 bar, respectivamente. (A) e (B) seção transversal; (C) região entre pele/suporte; (D) superfície externa. 68

Figura 4.9 – Fotomicrografias das membranas de PU/PES obtidas utilizando atmosfera saturada com THF e DEB de 5 cm. Pressão para extrusão das soluções da pele e do suporte de 0,1 e 6,0 bar, respectivamente. (A) e (B) seção transversal; (C) região entre pele/suporte; (D) superfície externa.	69
Figura 4.10 – Fotomicrografias das membranas de PU/PES obtidas utilizando DEB de 4 cm. Pressão para extrusão das soluções da pele e do suporte de 0,1 e 6,0 bar, respectivamente. (A) e (B) seção transversal; (C) região entre pele/suporte; (D) superfície externa.....	70
Figura 4.11 – Fotomicrografias das membranas de PU/PES obtidas utilizando DEB de 4 cm. Pressão para extrusão das soluções da pele e do suporte de 0,2 e 6,0 bar, respectivamente. (A) e (B) seção transversal; (C) região entre pele/suporte; (D) superfície externa.....	72
Figura 4.12 – Fotomicrografias das membranas de PU/PES obtidas utilizando DEB de 0 cm. Pressão para extrusão das soluções da pele e do suporte de 0,2 e 6,0 bar, respectivamente. (A) e (B) seção transversal; (C) região entre pele/suporte; (D) superfície externa.....	73
Figura 4.13 – Fotomicrografias das membranas de PU/PES obtida utilizando DEB de 4 cm. Pressão para extrusão das soluções da pele e do suporte de 0,2 e 6,0 bar, respectivamente. (A) e (B) seção transversal; (C) região entre pele/suporte; (D) superfície externa.....	74
Figura 4.14 – Fotomicrografias das membranas de PU/PES obtidas utilizando DEB de 0 cm. Pressão para extrusão das soluções da pele e do suporte de 0,2 e 6,0 bar, respectivamente. (A) e (B) seção transversal; (C) região entre pele/suporte; (D) superfície externa.....	75
Figura 4.15 – Fotomicrografias das membranas de PU/PES obtidas utilizando DEB de 0 cm e temperatura do banho a 60 °C. Pressão para extrusão das soluções da pele e do suporte de 0,2 e 7,0 bar, respectivamente (A) e (B) seção transversal; (C) e (D).região entre pele/suporte.....	78

Figura 4.16 – Fotomicrografias das membranas de PU/PES obtidas utilizando e DEB de 0 cm e temperatura do banho a 60 °C. Pressão para extrusão das soluções da pele e do suporte de 0,69 e 7,0 bar, respectivamente (A) e (B) seção transversal; (C) região entre pele/suporte; (D) superfície externa. 80

Figura 4.17 – Fotomicrografias das membranas de PU/PES obtidas utilizando DEB de 0 cm e temperatura do banho a 60 °C. Pressão para extrusão das soluções da pele e do suporte de 0,34 e 7,0 bar, respectivamente. (A) e (B) seção transversal; (C) região entre pele/suporte; (D) superfície externa. 81

Figura 4.18 – Fotomicrografias das membranas de PU/PES obtidas utilizando DEB de 0 cm e temperatura do banho a 60 °C. Pressão para extrusão das soluções da pele e do suporte de 0,2 e 7,0 bar, respectivamente. (A) seção transversal; (C) e (B) região entre pele/suporte; (D) superfície externa. 82

Figura 4.19 – Fotomicrografias das membranas de PU/PES obtidas utilizando DEB de 0 cm e temperatura do banho a 60 °C. Pressão para extrusão das soluções da pele e do suporte de 1,5 e 7,0 bar, respectivamente. (A) e (B) seção transversal; (C) região entre pele/suporte; (D) superfície externa. 83

Figura 4.20 – Fotomicrografias das membranas de PU/PES obtidas utilizando DEB de 0 cm e temperatura do banho a 60 °C. Pressão para extrusão das soluções da pele e do suporte de 1,0 e 7,0 bar, respectivamente. (A) e (B) seção transversal; (C) região entre pele/suporte; (D) superfície externa. 84

Figura 4.21 – Fotomicrografias das membranas de PU/PES obtida utilizando DEB de 0 cm e temperatura do banho a 60 °C. Pressão para extrusão das soluções da pele e do suporte de 0,69 e 7,0 bar, respectivamente. (A) e (B) seção transversal; (C) região entre pele/suporte; (D) superfície externa. 85

Figura 4.22 – Fotomicrografias das membranas de PU/PES obtidas utilizando DEB de 0 cm e temperatura do banho a 60 °C. Pressão para extrusão das soluções da pele e do suporte de 0,1 e 7,0 bar, respectivamente. (A) e (B) seção transversal; (C) região entre pele/suporte; (D) superfície externa. 86

Figura 4.23 – Fotomicrografias das membranas de PU/PES obtidas utilizando DEB de 0 e temperatura do banho a 60 °C. Pressão para extrusão das soluções da pele e do suporte de 0,2 e 7,0 bar, respectivamente. (A) e (B) seção transversal; (C) Região entre pele/suporte; (D) superfície externa.	88
Figura 4.24 – Fotomicrografias das membranas de PU/PES com pele interna obtidas utilizando DEB de 1 cm. Pressão para extrusão das soluções da pele e do suporte de 0,5 e 6,0 bar, respectivamente. (A) e (B) e (C) seção transversal e (D) ampliação da pele sem adesão ao suporte.	91
Figura 4.25 – Fotomicrografias das membranas de PU/PES com pele interna obtidas utilizando DEB de 10 cm. Pressão para extrusão das soluções da pele e do suporte de 1,0 e 6,0 bar, respectivamente. (A) e (B) e (C) seção transversal e (D) ampliação da pele não aderida ao suporte.	93
Figura 4.26 – Fotomicrografias das membranas de PU/PES com pele interna obtidas utilizando DEB de 10 cm. Pressão para extrusão das soluções da pele e do suporte de 1,0 e 6,0 bar, respectivamente. (A) e (B) seção transversal; (C) Região entre pele/suporte; (D) corte longitudinal da fibra.	94
Figura 4.27 – Fotomicrografias das membranas de PU/PES com pele interna obtidas utilizando DEB de 15 cm. Pressão para extrusão das soluções da pele e do suporte de 1,0 e 6,0 bar, respectivamente. (A) e (B) seção transversal; (C) Região entre pele/suporte (D) corte longitudinal da fibra.	95
Figura 4.28 – Fotomicrografias das membranas de PU/PES com pele interna obtidas utilizando DEB de 10 cm. Pressão para extrusão das soluções da pele e do suporte de 1,72 e 6,0 bar, respectivamente. (A), (B) e (C) seção transversal; (D) Região entre pele/suporte.....	96
Figura 4.29 – Fotomicrografias das membranas de PU/PES com pele interna obtidas utilizando DEB de 5 cm. Pressão para extrusão das soluções da pele e do suporte de 1,0 e 6,0 bar, respectivamente. (A) e (B) seção transversal; (C) Região entre pele/suporte. (D) corte longitudinal da fibra.	98

Figura 4.30 – Fotomicrografias das membranas de PU/PES com pele interna obtidas utilizando e DEB de 10 cm. Pressão para extrusão das soluções da pele e do suporte de 1,0 e 6,0 bar, respectivamente. (A) seção transversal; (B) e (C) Região entre pele/suporte; (D) corte longitudinal da fibra.	99
Figura 4.31 – Fotomicrografias das membranas de PU/PES com pele interna obtidas utilizando DEB de 15 cm. Pressão para extrusão das soluções da pele e do suporte de 1,0 e 6,0 bar, respectivamente. (A) e (B) seção transversal; (C) Região entre pele/suporte; (D) corte longitudinal da fibra.	100
Figura 4.32 – Fotomicrografias das membranas de PU/PES com pele interna obtidas utilizando DEB de 10 cm. Pressão para extrusão das soluções da pele e do suporte de 0,69 e 6,0 bar, respectivamente. (A) e (B) seção transversal; (C) Região entre pele/suporte e (D) corte longitudinal da fibra.....	101
Figura 4.33 – Fotomicrografias das membranas de PU/PES com pele interna obtidas utilizando DEB de 2 cm. Pressão para extrusão das soluções da pele e do suporte de 0,30 e 6,0 bar, respectivamente. (A) e (B) seção transversal; (C) Região entre pele/suporte; (D) corte longitudinal da fibra.	102
Figura 4.34 – Fotomicrografias da membrana de PU/PES com pele interna obtidas com DEB de 5 cm. Pressão para extrusão das soluções da pele e do suporte de 0,30 e 6,0 bar, respectivamente. (A) e (B) seção transversal; (C) Região entre pele/suporte; (D) corte longitudinal da fibra.	103
Figura 4.35 – Fotomicrografias das membranas de PU/PES com pele interna obtidas utilizando DEB de 10 cm. Pressão para extrusão das soluções da pele e do suporte de 0,30 e 6,0 bar, respectivamente (A) e (B) seção transversal; (C) Região entre pele/suporte; (D) corte longitudinal da fibra.	104
Figura 4.36 – Fotomicrografias da extremidade cortada de um módulo, onde se observa o descolamento da pele interna de um lado.....	105

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Efeito de tratamento térmico em membranas de PDMS/PES (YI LI, <i>et al.</i> 2004).....	39
Tabela 3.1 – Dimensões das extrusoras utilizadas.	45
Tabela 4.1 – Resultados de permeação de hexano e nitrogênio em membranas planas integrais densas.....	54
Tabela 4.2 – Resultados de permeação da membrana plana integral densa de PU (éter).	55
Tabela 4.3 – Resultados de permeação das membranas compostas de PU/PES.....	61
Tabela 4.4 – Resultados de permeação das membranas composta de PU/PES.....	64
Tabela 4.5 – Resultados de permeação das membranas composta de PU/PES.....	71
Tabela 4.6 – Resultados de permeação das membranas compostas de PU/PES.....	76
Tabela 4.7 – Resultados de permeação das da membranas compostas de PU/PES com banho de precipitação a 60°C e solução do suporte PES/PVP/NMP de 15/10/75 % (m/m).	89
Tabela 4.8 – Resultados de permeação das membranas compostas de PU/PES com banho de precipitação a 60°C e solução do suporte PES/PVP/NMP de 20/7/73 % (m/m).	89
Tabela 4.9 – Resultados de permeação do módulo de fibras ocas com pele interna de PU/PES com 15% de PU, DEB de 10 cm e pressão da solução da pele de 0,69 bar. ..	106
Tabela 4.10 – Resultados de permeação de vapor de hexano em módulos de fibras ocas. As fibras selecionadas foram preparadas com banho de precipitação aquecido (60°C).	107
Tabela 5.1 – Principais conclusões sobre os efeitos das variáveis de obtenção de fibras ocas.	109

1 - INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1) Contextualização

A crescente preocupação do impacto da atividade humana sobre a biosfera, principalmente, no tocante a mudança climática e em outras formas de poluição atmosférica, acirra cada vez mais os limites e exigências das legislações ambientais em todo planeta. Dentro desse escopo as emissões de compostos orgânicos voláteis (COVs) possuem considerável importância tanto relativo aos impactos ambientais quanto ao elevado desperdício de matérias primas cada vez mais escassas.

Os COVs podem ser definidos como substâncias orgânicas, cujas pressões de vapor à temperatura ambiente são maiores que 0,5 mmHg (70 Pa), os pontos de ebulição são inferiores a 260° C e quando emitidos para a atmosfera participam de reações fotoquímicas.

No Brasil, as leis ambientais ainda são incipientes no que tange ao controle dessas emissões, entretanto esse deve ser o próximo passo na arregimentação de uma legislação ambiental mais eficiente e abrangente.

As emissões de hidrocarbonetos voláteis ocorrem em todas as etapas da cadeia produtiva do petróleo, porém as maiores perdas se dão nas etapas de carregamento e comercialização, por causa da movimentação de grandes volumes de derivados leves e voláteis (por exemplo, gasolina e álcool etílico) e pela contínua liberação proporcionada pelos “vents” dos reservatórios dos postos de serviços.

O principal risco ambiental das emissões de COVs é a formação do “smog” fotoquímico causado pela reação dos hidrocarbonetos voláteis com o óxidos de nitrogênio (NO_x), catalisada pela radiação solar (Figura 1.1). O “smog” fotoquímico é uma névoa densa, altamente oxidante de coloração marrom avermelhada, composta principalmente pelo ozônio e o nitrato de peroxiacetila (NPA) observada em grandes cidades como São Paulo, Tóquio e Los Angeles.

O ozônio na estratosfera é muito importante porque nos protege da elevada incidência da radiação ultravioleta, mas alta concentração no nível do solo representa um sério problema ambiental por ser altamente tóxico.

A elevada capacidade oxidativa do ozônio, o torna capaz de modificar o equilíbrio químico ambiental de ecossistemas, alterando a bioquímica das plantas. Estudos mostram que a concentração de ozônio existente nas grandes cidades pode afetar a produção agrícola, reduzindo a safra de forma discreta, mas economicamente significativa. Na Europa uma redução de 5% da produção agrícola está associada à exposição ao ozônio de $6000 \mu\text{g}/\text{m}^3 \cdot \text{h}$. Nos EUA a Agência de Proteção Ambiental (EPA) estimou perdas agrícolas anuais de 500 milhões de dólares causadas pelo ozônio (CETESB, 2005; EPA, 2006).



Figura 1.1 – “Smog” fotoquímico na cidade do Rio de Janeiro.

Com o objetivo de prevenir a formação do “smog” fotoquímico, os Estados Unidos e a União Européia promoveram atualizações em suas legislações ambientais, incluindo limites de emissões de COVs. Os Estados Unidos, através da emenda de lei (“*Clean Air Act Amendments*” - CAAA) de 1990, deu ênfase ao controle de poluentes causadores de chuva ácida e a redução de ozônio na atmosfera. A União Européia aprovou, em 1995, a diretiva 94/63/EC cuja principal prerrogativa foi estabelecer o controle de emissões da gasolina automotiva em toda cadeia produtiva, da refinaria até os postos de abastecimento (SOUZA, 2004).

A Diretiva Européia teve início em 1996 e era composta de três etapas, com duração de três anos cada. Na primeira fase (1996 a 1998) foi determinada a

modificação da forma de carregamento para “*bottom loading*” (carregamento pelo fundo) em caminhões tanques e a instalação de Unidades de Recuperação de Vapores (URV) nos terminais de distribuição de movimentação superior a 150.000 t/ano. Na segunda fase (1999 a 2001) a instalação de URV foi imposta a terminais com movimentação acima de 25.000 t/ano, e na terceira (2002 a 2004) incluiu os terminais com movimentação maiores que 10.000 t/ano. No entanto, nos terminais com movimentação inferior a 25.000 t/ano foi permitida a instalação de sistemas de balanço de vapor interligados aos tanques de armazenagens em lugar das URVs. Nos sistemas de balanço de vapor, os vapores contidos no caminhão tanque são enviados para o reservatório da base de distribuição ao invés de serem lançados na atmosfera.

O limite fixado pela União Européia foi de 35g de COVs/m³ de gasolina carregado. A Alemanha adotou um limite mais rigoroso que a União Européia, fixando o valor em 0,15 g de COVs/m³. A EPA estabeleceu o limite de 10g de COVs/m³ de gasolina carregada (SOUZA, 2004; PEZOLT,1997).

No Brasil, o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), que é o órgão responsável por gerir a legislação ambiental, não possui nenhuma resolução que aborda a emissão de compostos orgânicos voláteis, contudo iniciativas regionais estão sendo implementadas com base no Artigo 225 da Constituição Federal, que através do princípio da precaução, permite aos órgãos ambientais estabelecerem algum tipo de controle sobre as emissões de hidrocarbonetos.

O estado de São Paulo através da Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB) e por meio do Decreto 50.753 de 2006 criou classificações para as áreas (sub-regiões) de monitoramento da poluição atmosférica. As sub-regiões podem ser classificadas como: saturadas (SAT), vias de saturação (EVS) e não saturada (NS). A classificação é feita de acordo com as medidas da qualidade do ar em comparação com os padrões estabelecidos. Nas áreas tidas como saturadas e em vias de saturação a CETESB estabelecerá um programa de redução de emissões atmosféricas (PREA) aos empreendimentos que se encontram em operação. Os empreendimentos em áreas não saturadas, mas que possuem o total de emissões anuais superior ou igual a estabelecida pela linhas de corte (Anexo 11 do decreto), também farão parte do PREA. A linha de corte para emissões de COVs são de 40 t/ano.

O PREA condiciona a renovação da licença de operação de um determinado empreendimento ao cumprimento de metas de redução e a compensações, na forma de créditos, que podem ser adquiridos ou realizados em outro empreendimento dentro da mesma área.

No manual para aplicação do Decreto 50.753/06, que tem por finalidade divulgar e esclarecer as novas obrigações legais cita, como exemplo de geração de créditos e metas de redução, a implantação de sistemas de recuperação de vapores em postos de gasolina:

“Se for implementado um sistema de recuperação de vapores orgânicos, para cada litro de gasolina comercializada, deixará de ser emitido para atmosfera cerca de 1,3g de compostos orgânicos voláteis (COVs), precursores da formação de ozônio na atmosfera. Considerando que todos os COVs emitidos na transferência de combustíveis são hidrocarbonetos não metano, num posto com 8 bombas e quatro tanques subterrâneos, com movimentação anual de 2 milhões de litros, poderão ser obtidos créditos de emissões de 2,6 toneladas de COVs por ano.”

Além da preservação ambiental e da necessidade de se proteger a saúde dos trabalhadores, as grandes perdas financeiras envolvidas nessas emissões motivam a minimização e a recuperação das mesmas.

No Brasil, pouco se tem pesquisado a respeito das emissões de COVs, porém um estudo de caráter exploratório, realizado na base de carregamento da refinaria de Mataripe na Bahia, estimou um fator de emissão de 200g de COVs/m³ de gasolina do tipo C carregada pelo bocal superior do caminhão tanque (SOUZA, 2004). Como o carregamento pelo bocal superior do caminhão tanque é amplamente utilizado no país, e o consumo anual de gasolina do tipo C no Brasil é de cerca de 23.542.000 m³/ano (Fonte: Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo e do Gás Natural 2006 – ANP). A quantidade anual emitida de COVs somente nos terminais de distribuição, durante o processo de carregamento, é de aproximadamente 4.708 t/ano o que corresponde a um volume de 7.521 m³/ano, (considerando a densidade do vapor condensado como 626

kg/m³). Este volume equivale a 251 caminhões de 30m³ cada. O estudo focaliza apenas a etapa de carregamento.

A etapa de descarregamento da gasolina nos postos de serviço provoca elevada emissão de vapores de gasolina porque o volume de gasolina descarregado no reservatório do posto libera o mesmo volume de vapor saturado para a atmosfera. Outro processo responsável por emissões de substâncias da gasolina, é o alívio de pressão dos reservatórios subterrâneos através do respiro dos tanques (“vents”). Uma estimativa simplificada com base na lei dos gases ideais (Anexo 2) estipulou um fator de emissão para a etapa de descarregamento de 1,40 kg/m³ de gasolina descarregada e de 1,37 kg/m³ de gasolina vendida. Todo o volume de gasolina consumido no país passa pelas etapas de carregamento, descarregamento e venda gerando uma emissão total de 69.920 t/ano, equivalente a 111.693 m³/ano. Esse volume emitido gera um prejuízo anual (considerando o preço da gasolina C de R\$: 2,00/litro) de 223,39 milhões de Reais, além dos prejuízos causados ao meio ambiente que são difíceis de mensurar e, certamente, mais significativos.

Além da indústria do petróleo, as indústrias de tintas e vernizes também participam com uma expressiva parcela da emissão de COVs e para o agravamento do problema. A contribuição das indústrias de tintas e vernizes não se restringe às ocasionadas pelos processos de produção, envasamento e transporte dos produtos. Ocorrem emissões inerentes ao próprio uso dos produtos, uma vez, que grande parte das tintas e vernizes utilizam solventes orgânicos em suas composições. Cabe também aos grandes usuários destes insumos, como indústria automobilística e grandes industriais em geral, tomarem medidas que visem à minimização e recuperação destas emissões.

Não existe no país um inventário nacional das emissões atmosféricas, em especial, das emissões de COVs, porém estimativas estaduais dão uma idéia da natureza do problema. Pires em 2005 realizou um inventário das emissões atmosféricas causadas por fontes fixas no Estado do Rio de Janeiro (RJ). O trabalho se baseou em dados da FEEMA de 2004, e revelou que são emitidos no RJ cerca de 25.850 toneladas por ano de COVs (fonte fixas). Desse total emitido 21.790 t/ano são provenientes de fontes consideradas como tridimensionais (fontes difusas, como movimentação e estocagem de líquidos voláteis), sendo a maior contribuição, cerca de 80%, proveniente

principalmente dos processos de estocagens e transferência de líquidos orgânicos e das emissões próprias de processos industriais como a fabricação de tintas e vernizes.

As elevadas emissões de COVs somadas a timidez das políticas públicas de levantamento, monitoramento e de redução das emissões, já se manifestam sob a forma de elevada concentração de ozônio em grandes centros do país como São Paulo e Rio de Janeiro. Um estudo realizado pela CETESB na região metropolitana de São Paulo mostrou que o ozônio é o poluente que mais vezes ultrapassa os padrões de qualidade (Figura 1.2) como explicita o sumário executivo do documento (CETESB, 2003). Este quadro levou a classificação de 141 municípios como áreas saturadas em ozônio, sendo que o Estado de São Paulo é formado por 154 municípios. No Rio de Janeiro LA ROVERE et al. (2002) realizaram um estudo de monitoramento das concentrações dos poluentes atmosféricos, que constatou que no período de 1999 a 2001 houve várias violações aos limites do padrão de concentração de ozônio. Mais recentemente o jornal O Globo do dia 06 de setembro de 2009 (página 14), noticiou que nas imediações da Refinaria Duque de Caxias (REDUC) a concentração de ozônio ultrapassou os limites do tolerável cerca de 150 vezes por ano. A reportagem mostrou que a população que vive no entorno da refinaria, já sofre de problemas respiratórios decorrentes da elevada concentração de ozônio que se origina das emissões de COVs

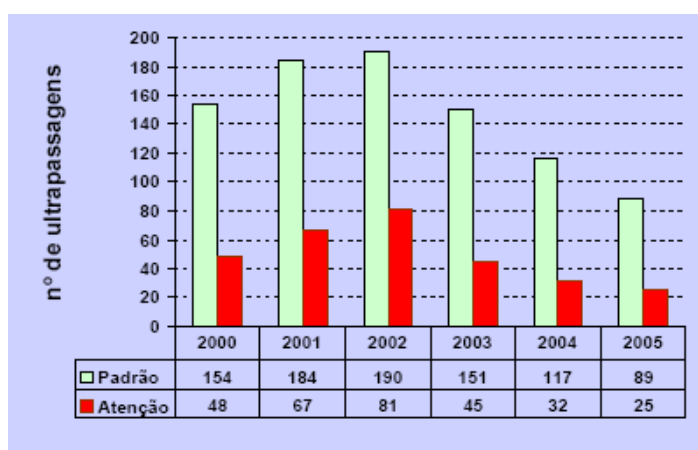


Figura 1.2 - Perfil do número de ultrapassagens do padrão de concentração de ozônio na região metropolitana de São Paulo (Poluição do Ar Legislação Estadual - Decreto 50.753/06, FIESP)

O crescimento do país é um compromisso nacional, e este leva ao aumento da produção e consumo de produtos que impactam o meio ambiente com emissões de

COVs (combustíveis, solventes, tintas, vernizes e petroquímicos em geral), podendo levar a um cenário de elevadas concentrações de ozônio nas grandes cidades do país. Esta situação pode desencadear medidas emergenciais, que por definição, apresentam elevada eficiência em prazos estreitos, porém possuem custos muito elevados, podendo até, comprometer o próprio crescimento econômico. A alternativa será introduzir, a partir de agora e de forma gradativa, medidas eficientes de diminuição e recuperação de COVs, garantindo que o crescimento econômico não produza o agravamento do bem estar sócio-ambiental.

1.2) Tecnologias de recuperação de COVs

Existem várias tecnologias para recuperação de vapores orgânicos, em geral, compostas de duas etapas: separação dos hidrocarbonetos e liquefação dos mesmos. As principais técnicas de recuperação de hidrocarbonetos são:

- ❖ Adsorção
- ❖ Absorção
- ❖ Condensação
- ❖ Separação por Membrana Seletiva

O processo de adsorção ocorre, por exemplo, em um leito de carvão ativo, onde o hidrocarboneto adsorve na superfície do carvão, sendo posteriormente desorvido pela aplicação de vácuo e encaminhado a um condensador. A desvantagem do processo é a operação em batelada e o grande volume do leito de carvão.

Na absorção, os hidrocarbonetos são absorvidos por um solvente em uma torre de absorção, para gasolina é utiliza-se querosene entre -25 °C e -30 °C, o qual é aquecido após a absorção em uma torre de dessorção, seguido da condensação dos vapores recuperados (CONCAWE 1999). A principal desvantagem deste processo é o elevado custo operacional e a baixa eficiência quando se dispõe de uma grande variedade de constituintes.

O processo de liquefação direta consiste em resfriar a corrente de vapor em uma unidade de refrigeração mecânica, onde são condensados cerca de 80-90% dos vapores de hidrocarbonetos, e o restante é enviado a uma unidade de refrigeração por nitrogênio líquido que condensará a fração de hidrocarboneto residual da corrente de vapor (CONCAWE 2002b). As principais desvantagens do processo são: o alto custo operacional e de manutenção das unidades de refrigeração, além da necessidade constante de parada para descongelamento o que obriga a existência de duas unidades em paralelo.

No processo de separação por membrana a diferença de pressão parcial através da membrana é a força motriz para o processo. Esta promove a difusão preferencial dos hidrocarbonetos pela membrana formando a corrente de permeado, rica em hidrocarbonetos. O permeado pode ser enviado a um condensador ou retornar ao reservatório de combustível. O processo por membrana pode ser aplicado em correntes com uma ampla faixa de variação de concentração e vazão. A eficiência de recuperação pode chegar até 99%. O processo possui ainda, as vantagens da facilidade de instalação e de operação, tornando-o um dos mais promissores para recuperação de vapores de hidrocarbonetos.

1.3) Aplicações da permeação de vapor por membrana

O processo de permeação de vapor por membrana pode ser aplicado em todas as fontes de emissões de orgânicos voláteis. Entretanto, uma das aplicações que está mais em evidência atualmente, pelas justificativas apresentadas anteriormente, é a recuperação dos vapores de gasolina liberados pelos “vents” dos reservatórios dos postos de combustíveis. A Figura 1.3 mostra uma unidade de permeação com esta finalidade, na qual os vapores da gasolina e o ar são circulados pelo módulo de permeação, onde uma bomba de vácuo promove a diferença de pressão parcial através da membrana, fazendo com que as moléculas de hidrocarbonetos permeiem preferencialmente e retornem ao reservatório. O módulo de membrana é dimensionado para retirar quase todo o hidrocarboneto da corrente de alimentação, a qual é descartada na atmosfera com concentrações reduzidas de hidrocarbonetos.

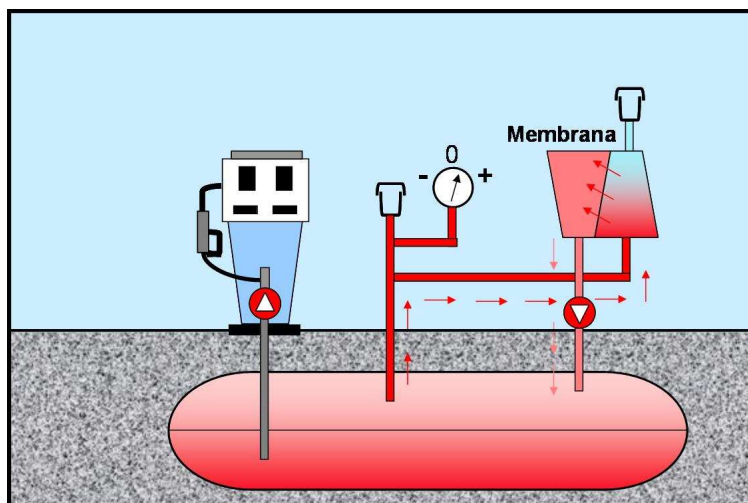


Figura 1.3 - Esquema simplificado de uma unidade de recuperação de COVs em postos de combustíveis.

Outra aplicação muito interessante seria a recuperação dos vapores provenientes da etapa de carregamento nas refinarias e nas bases de distribuição, como mostra a Figura 1.4. Os vapores que saem do caminhão durante o carregamento são succionados por um bocal instalado um pouco acima do braço de carregamento, e são enviados para o sistema de membranas. Neste sistema os vapores de hidrocarbonetos são separados e concentrados, a corrente de permeado retorna ao reservatório e o a corrente de ar isenta de hidrocarbonetos é descartada para atmosfera.

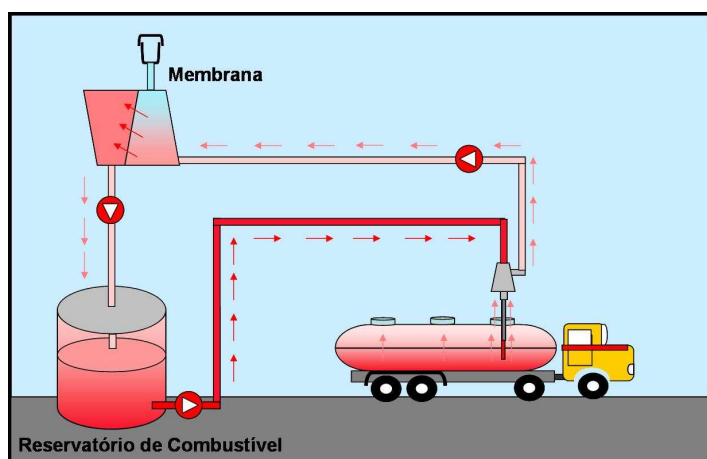


Figura 1.4 - Esquema simplificado do sistema de recuperação de COVs instalados na base de carregamento.

Os sistemas de permeação por membrana podem ser elaborados de acordo com a fonte de emissão, além dos exemplos citados é possível aplicá-los nas etapas de produção e envasamentos de tintas e vernizes, nos processos de pinturas industriais, na

etapa de secagem durante a produção de polímeros ou em qualquer processo que produza uma corrente de COVs em quantidades que sejam prejudiciais ao meio ambiente. O componente mais importante do sistema é a membrana, que deve ser preparada a partir da seleção e avaliação do material polimérico, procurando características de transporte (permeabilidade e seletividade) que confirmem elevada eficiência ao processo.

1.4) Objetivo da Tese

O objetivo principal deste trabalho consiste em estudar o mecanismo de obtenção de membranas anisotrópicas compostas através da extrusão tripla via inversão de fases por imersão precipitação. Para realização deste estudo foram investigadas as influências das principais variáveis operacionais de obtenção de fibras ocas relacionando-as com características morfológicas e com as propriedades de transporte das fibras obtidas.

2 - FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO DA LITERATURA

Este capítulo apresenta os principais conceitos e definições dos processos de separação por membranas (PSM), principalmente no que tange ao processo de permeação de vapor e a formação de membrana polimérica por imersão precipitação. Serão abordados os aspectos relativos às variáveis que influenciam o desempenho do processo de permeação e a morfologia da membrana no processo de fiação de fibras ocas.

2.1) Introdução

A separação de gases e vapores tem interesses motivados pela crescente preocupação em torno das questões ambientais, somado à necessidade de mudança de paradigma energético dada à diminuição da oferta de energia não renovável. Neste contexto, aos processos de separação por membranas (PSM) estão adquirindo elevada importância frente os métodos clássicos de separação, principalmente porque o desenvolvimento de membranas mais eficientes tem possibilitado o aumento da escala de aplicações.

As membranas são definidas como barreira seletiva que separa duas fases e que restringe total ou parcial o transporte de uma ou mais espécies químicas presentes nas fases (HABERT *et al*, 2006). A parcela da corrente de alimentação que permeia a membrana é conhecida como permeado, já a fração que não atravessa é chamada de concentrado ou não-permeado (Figura 2.1).

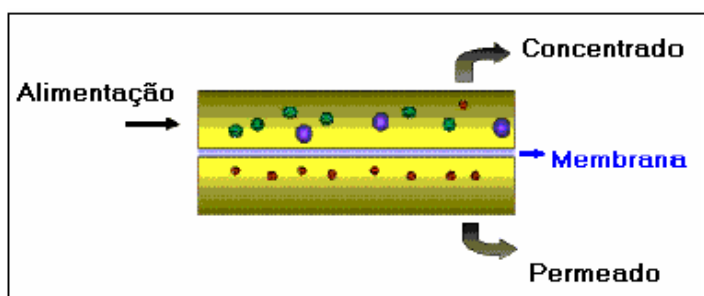


Figura 2.1 – Representação esquemática dos PSM.

As membranas podem ser classificadas em duas grandes categorias: densas ou porosas, de acordo com as características da superfície da membrana que está em contato com a solução de alimentação (HABERT *et al*, 2006). Em relação à morfologia as membranas podem ser isotrópicas ou anisotrópicas. São conhecidas como isotrópicas as membranas que possuem estrutura unicamente densa ou porosa com poros de diâmetros regulares ao longo da membrana. Anisotrópicas são as membranas que possuem na superfície poros bem menores que os encontrados no suporte ou que possuam uma camada densa, intitulada de pele. Se a pele e o suporte forem do mesmo material a membrana é dita integral, se forem de materiais distintos será classificada como composta. A Figura 2.2 ilustra os diferentes tipos de morfologia.

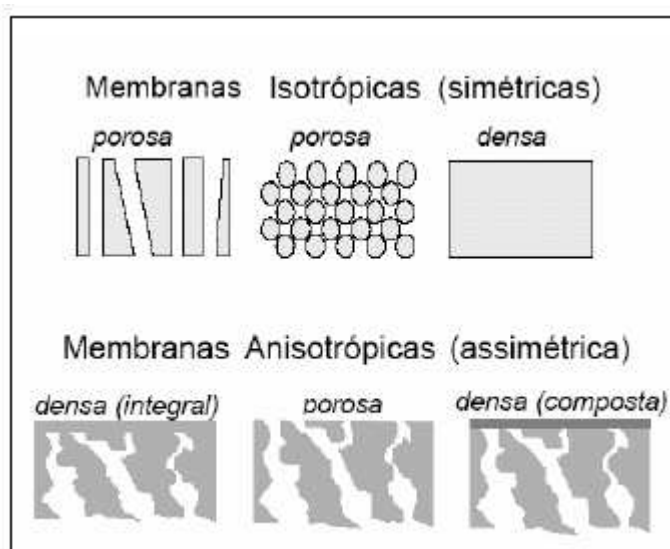


Figura 2.2 – Representação esquemática da seção transversal dos diferentes tipos de morfologia de membranas.

As membranas podem ser tubulares ou planas, sendo que para permeação de gás e vapores, as membranas mais utilizadas são tubulares com diâmetro diminuto, denominadas como fibras ocas. A principal vantagem é a maior razão entre área de permeação e volume ocupado, permitindo a construção de módulos com elevada densidade de empacotamento (área superficial da membrana / volume interno do módulo).

As membranas poliméricas são utilizadas na maioria dos PSM devido à facilidade de formação, baixo preço e variedade dos materiais disponíveis. As principais

características para garantir um bom desempenho são a permeabilidade e a seletividade. Para os processos que utilizam membranas densas, como a permeação de gases e vapores, a seletividade (α) é definida pela relação entre a composição dos componentes de interesse no permeado (Y_A/Y_B) e na alimentação (X_A/X_B), conforme apresentado na Equação 2.1. O fator de enriquecimento (β) também é utilizado para representar a capacidade de separação da membrana, sendo definido pela relação entre a composição do componente mais permeável no permeado (Y_A) sobre a composição do mesmo componente na alimentação (X_A), conforme apresentado na Equação 2.2 (HABERT *et al.*, 2006).

$$\alpha_{A/B} = \frac{Y_A / Y_B}{X_A / X_B} \quad (2.1)$$

$$\beta_A = \frac{Y_A}{X_A} \quad (2.2)$$

Outro importante parâmetro de avaliação da permeação de vapor é a recuperação, que é definida como a razão entre a quantidade (numero de mols) do vapor orgânico (hidrocarbonetos voláteis) da corrente de permeado sobre a da corrente de alimentação.

2.2) Processo de permeação de vapor

A transferência de massa através da membrana no processo de permeação de vapor segue o modelo de sorção e difusão, no qual o soluto se dissolve na membrana para, em seguida, difundir e desorver do outro lado, como mostra a Figura 2.3.

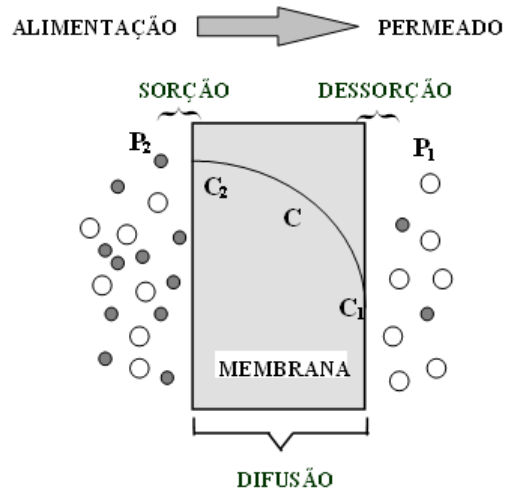


Figura 2.3 – Mecanismo sorção e difusão.

As variáveis operacionais que influenciam o processo são a pressão, a concentração e a temperatura. As propriedades da molécula permeante também têm relevante papel nas características do transporte e entre as mais importantes estão: massa molar, diâmetro e forma, além da compatibilidade com o polímero que forma a membrana. A influência da membrana no transporte é função, principalmente, da mobilidade segmental, a qual é afetada pelo grau de cristalinidade e de reticulação do polímero. As etapas de sorção e desorção são determinadas pelo equilíbrio termodinâmico, enquanto a etapa de difusão está associada a aspectos cinéticos. A difusão na matriz polimérica pode ser descrita pela lei de Fick, na qual o fluxo difusivo é expresso pelo produto entre o gradiente de concentração, que é a força motriz, e o coeficiente de difusão (D_i), como descrito na Equação 2.3.

$$j_i = -D_i \nabla c_i \quad (2.3)$$

A lei de Fick pode ser simplificada considerando o fluxo difusivo unidirecional, perpendicular à superfície da membrana, e o coeficiente de difusão constante ao longo da espessura da membrana, obtendo-se a Equação 2.4.

$$j_i = \frac{D_i}{\ell} (c_i' - c_i'') \quad (2.4)$$

Onde ℓ é a espessura da membrana, c_i' é concentração na interface alimentação/membrana e c_i'' é a concentração na interface membrana/permeado.

Na forma simplificada, a sorção pode ser descrita pela lei de Henry (Equação 2.5), onde o coeficiente de sorção, S_i , é independente da concentração na fase gasosa c_i^A .

$$c_i' = S_i c_i^A \quad (2.5)$$

O transporte dos permeantes através de uma matriz polimérica densa pode, então, ser expresso incorporando a relação de solubilidade na lei de Fick, ou seja:

$$j_i = \frac{S_i D_i}{\ell} (c_i^A - c_i^P) \quad (2.6)$$

O produto dos coeficientes de sorção (S_i) e de difusão (D_i) é representado pela permeabilidade (P_i), e se tratando de misturas gasosas, a concentração pode ser substituída pela pressão parcial do componente (p_i), sendo assim a Equação 2.6 pode ser reescrita como:

$$j_i = \frac{P_i}{\ell} (p_i^A - p_i^P) \quad (2.7)$$

A razão entre a permeabilidade e a espessura, P_i/ℓ , pode também definir um coeficiente de transferência de massa do componente na membrana, K_m .

Nesta descrição não são considerados efeitos de plastificação da matriz polimérica pelos permeantes, assim como não são consideradas resistências à transferência de massa externas à membrana, ou seja, devido ao efeito de polarização de concentração.

Para polímeros vítreos o termo de difusão é normalmente dominante, logo a permeabilidade é fortemente influenciada pelo aumento no tamanho molecular. O comportamento oposto ocorre em polímeros elastoméricos, nos quais a contribuição da

etapa de sorção é mais significativa, observando-se aumento na permeabilidade com o tamanho da molécula do penetrante.

2.3) Efeito das Variáveis Operacionais

Os efeitos das variáveis operacionais foram estudados na permeação de vapores de hidrocarbonetos (heptano, hexano e pentano) em membrana densa de poli(dimetil siloxano), PDMS, por BRAGA JUNIOR (2007), cujas principais conclusões são sumarizadas a seguir.

2.3.1) Vazão de alimentação

A vazão de alimentação influencia a velocidade de escoamento através do módulo e, dependendo do valor do fluxo permeado, pode possibilitar a formação de um perfil de concentração em direção a superfície da membrana. Este efeito é conhecido como polarização de concentração, cuja intensidade afeta o desempenho do processo. As equações de Sherwood possibilitam relacionar o coeficiente de transferência de massa com as condições de escoamento, propriedades do fluido e características geométricas do módulo, sendo freqüentemente utilizadas para o dimensionamento e análise do processo. Normalmente, operação com velocidades de escoamento elevadas minimizam a resistência à transferência de massa na fase fluida, mas, por outro lado, reduzem o tempo de residência no módulo e a recuperação. Desta forma, no projeto do módulo de permeação, deve-se procurar um compromisso entre as condições de escoamento e a recuperação desejada.

2.3.2) Concentração da alimentação

A influencia da concentração é exercida diretamente sobre a força motriz para a permeação do vapor, já que mantendo constante a pressão do permeado e aumentando a concentração da alimentação, aumenta-se a diferença da pressão parcial na membrana ocasionando fluxos mais elevados.

Se a membrana sofrer efeito de plastificação para um determinado tipo de componente, este efeito será mais severo à medida que a composição da alimentação for mais rica neste componente, até que a membrana atinja o grau de inchamento máximo. A plastificação da membrana provoca aumento da permeabilidade e, conseqüentemente, do fluxo de permeado de todas as espécies, não só do plastificante, podendo acarretar na diminuição da seletividade, como constataram YEOM *et al.* (2002) na permeação de misturas binárias de hidrocarbonetos clorados com nitrogênio em membranas de PDMS. O efeito de plastificação é mais comum em membranas elastoméricas na presença de solventes orgânicos.

O efeito da concentração na permeabilidade de membranas elastoméricas está intimamente ligado ao tipo de isoterma de sorção que a membrana apresenta para um determinado componente. Se a membrana apresentar uma isoterma de sorção na forma de exponencial acentuada, o que caracteriza intensa plastificação, mais pronunciado será o aumento da permeabilidade com a concentração. O coeficiente de sorção é dependente do tamanho da molécula, principalmente, porque moléculas maiores possuem maior temperatura crítica e são mais condensáveis. Desta forma, em geral, o efeito de plastificação é mais acentuado para moléculas com maiores massas molares, como verificado por YEOM *et al.* (2002).

2.3.3) Pressão do permeado

Para uma determinada composição e pressão de alimentação, quanto menor for a pressão do permeado maior será a diferença de pressão parcial através da membrana. Portanto, para maximizar o fluxo de permeado, a pressão do permeado deve ser a menor possível. Baixas pressões são facilmente alcançadas em escala de laboratório, porém são significativamente onerosas em escala industrial. Como a pressão do permeado afeta diretamente a força motriz, tanto o grau de recuperação, quanto o fluxo de permeado diminuem com o aumento da pressão do permeado como mostrou LEEMANN *et al.* (1996).

Quando se eleva a pressão do permeado, caso se iguale à pressão de saturação do permeante, a etapa de dessorção pode tornar-se a controladora do processo de

permeação. Deste modo a dependência do fluxo de permeado com a pressão do permeado é mais expressiva para componentes que apresentam baixa pressão de saturação na temperatura do processo.

Para permeação de vapor, a seletividade normalmente é reduzida pelo aumento da pressão do permeado como mostrou LEEMANN *et al.* (1996). Essa diminuição pode ser explicada pelo acréscimo do inchamento no lado do permeado, relacionado ao aumento da fugacidade dos componentes em maiores valores de pressão.

2.3.4) Temperatura

A temperatura influencia de modo distinto as duas principais etapas da permeação de vapor. A solubilidade dos permeantes em um determinado polímero depende da proximidade de sua temperatura crítica em relação à temperatura de operação. Desta forma, um aumento da temperatura torna os componentes menos condensáveis, reduzindo sua concentração na matriz polimérica. Por outro lado, aumenta a mobilidade segmental das cadeias poliméricas facilitando a difusão (HABERT *et al.*, 2006).

O efeito do aumento da mobilidade segmental é preponderante para componentes com temperatura crítica abaixo da temperatura de operação da permeação, como observado na permeação do nitrogênio através de membranas elastoméricas. O efeito oposto, ou seja, redução da permeabilidade com a temperatura, foi observado na permeação de vapores de solventes orgânicos em PMDS (LEEMANN *et al.* 1996; YEOM *et al.*, 2002). Desta forma, se a corrente de alimentação for composta da mistura binária de um componente condensável com um não condensável (nitrogênio e hidrocarbonetos, por exemplo), o aumento de temperatura tende a diminuir a seletividade, já que a permeabilidade dos componentes tende a se aproximar.

2.4) Preparação de Membranas Poliméricas

Existem vários métodos de preparação de membranas poliméricas tais como: sinterização, estiramento, gravação (“track-etching”), extrusão de polímero fundido,

recobrimento e inversão de fases. A maioria deles produz membranas com morfologias específicas, porém o método de inversão de fases permite uma ampla faixa de morfologias, além de envolver uma única etapa, simplificando a produção e reduzindo custos.

2.4.1) Inversão de Fases

Um dos métodos de inversão de fases consiste no espalhamento (ou extrusão) seguido de imersão da solução polimérica em um banho de não solvente para o polímero utilizado. Esse processo provoca uma alteração da composição da solução polimérica, levando-a a separação em duas fases, uma rica em polímero e outra pobre. A fase rica forma a matriz sólida da membrana, enquanto a fase pobre originará os poros.

Para o sistema formado pelo polímero, solvente e não solvente, as regiões de miscibilidade e onde ocorre a separação de fase, podem ser representadas através de um diagrama ternário de componentes, como mostra a Figura 2.4.

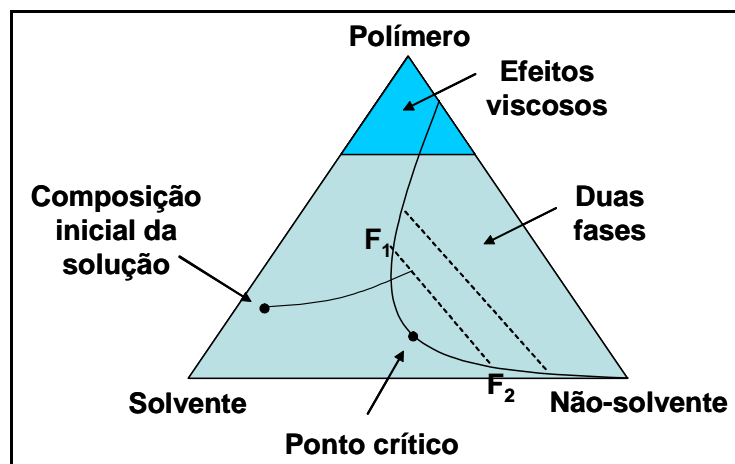


Figura 2.4 – Representação do diagrama ternário formado pelo sistema polímero, solvente e não-solvente durante a inversão de fases.

O diagrama da Figura 2.4 mostra que a solução polimérica ao entrar em contato com o banho de não-solvente, pode sofrer variações na sua composição em direção a região de separação de fases. Estas variações são ocasionadas tanto pelo fluxo de saída do solvente para o banho de imersão, quanto pelo fluxo de entrada do não-solvente.

Nesta região há formação de duas fases, uma rica em polímero (F₁) e outra pobre (F₂). Cabe ressaltar que para muitos sistemas, mesmo antes da imersão em banho de não solvente, pode haver mudança da composição provocada pela evaporação do solvente e/ou pela entrada de não solvente (por exemplo, vapor d' água do ar atmosférico).

2.4.2) Equilíbrio de Fases em Soluções Poliméricas

A descrição do processo de inversão de fases pode ser feita pela variação da energia livre de Gibbs (ΔG_m) do sistema polímero, solvente e não-solvente, representada através da Equação 2.8 em termos da variação de entropia (ΔS_m) e de entalpia da mistura (ΔH_m).

$$\Delta G_m = -T.\Delta S_m + \Delta H_m \quad (2.8)$$

Para que ocorra a separação de fases, dois critérios que minimizem o ΔG_m , devem ser atendidos, como mostram as Equações 2.9 e 2.10.

$$(\Delta G_m)_{\text{Duas_Fases}} < (\Delta G_m)_{\text{Uma_Fase}} \quad (2.9)$$

$$\left[\frac{\partial^2(\Delta G_m)}{\partial n_i^2} \right]_{T,P,n_j \neq n_i} > 0 \quad (2.10)$$

A Equação 2.9 estabelece que haverá separação de fases quando ocorrer uma redução na energia total do sistema, enquanto a Equação 2.10 mostra a condição termodinâmica de estabilidade para um sistema a uma determinada temperatura (T) e pressão (P). A Figura 2.5 ilustra, para um sistema parcialmente miscível, a variação da energia livre de Gibbs e de sua segunda derivada em função da composição.

Na Figura 2.5, ϕ_p representa a composição do polímero e os pontos A, B e C delimitam as regiões com diferentes características e representam os pontos de mínimo, tangente e inflexão, respectivamente. As regiões de 0-B1 e de B2-1 são regiões estáveis

com apenas uma fase. Já as regiões entre B_1-C_1 e C_2-B_2 , ainda que satisfaçam ao critério de estabilidade (Equação 2.10), apresentam condições favoráveis para a separação de fases líquido-líquido (Equação 2.9) e são denominadas de metaestáveis.

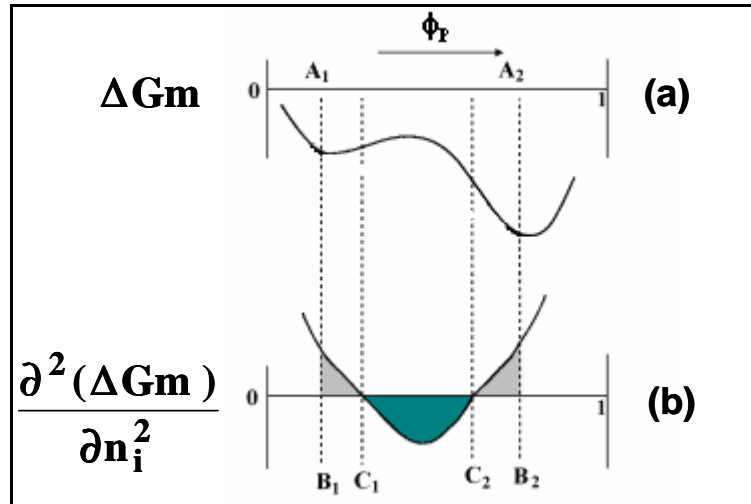


Figura 2.5 – Representação esquemática da (a) variação de energia livre de mistura e da (b) segunda derivada da energia livre de mistura com a composição de polímero na solução. ϕ_p é a fração volumétrica de polímero. (ordenadas com sentido a completar)

As composições C_1 e C_2 representam pontos de inflexão e o limite inferior da região metaestável, conhecida como região espinodal. Na faixa de composição entre C_1 e C_2 a mistura é instável resultando na separação de fases com composições A_1 e A_2 . As composições em equilíbrio na separação de fases líquido-líquido correspondem a igualdade de potencial químico e aos valores mínimos de ΔG_m , intituladas pontos binodais. Sendo assim, a reta tangente à curva de energia livre de mistura representa uma linha de amarração, que liga os pontos de composição das duas fases em equilíbrio, A_1 e A_2 .

A temperatura altera as composições que delimitam as diferentes regiões. A Figura 2.6 mostra para um sistema polímero-solvente, um diagrama esquemático de ΔG_m em função de ϕ_p , para diversas temperaturas. Um diagrama de temperatura em função da composição de polímero pode ser obtido a partir da projeção das composições das fases rica e pobre em polímero, como ilustrado na Figura 2.6, obtendo-se a curva binodal. A projeção dos pontos de inflexão originam a curva espinodal.

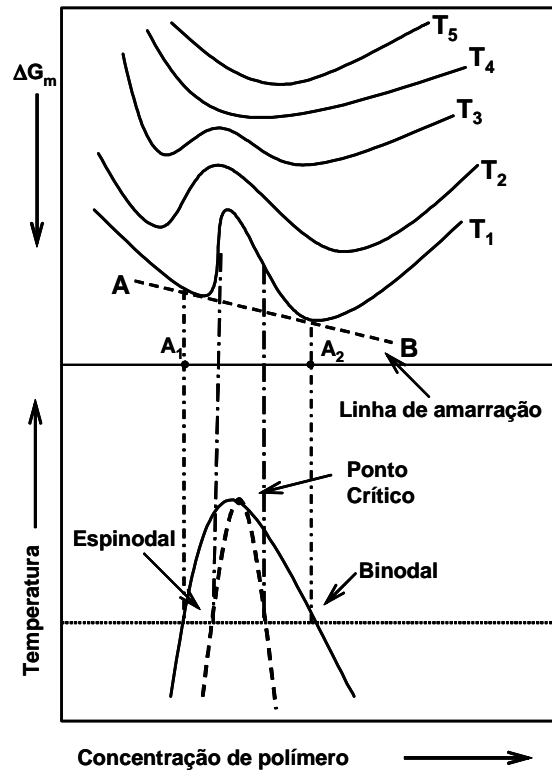


Figura 2.6 – Representação esquemática do diagrama de energia livre de Gibbs com a temperatura e composição

O diagrama da Figura 2.6 mostra que para sistemas poliméricos o aumento da temperatura diminui a região de separação de fases, até atingir a temperatura referente ao ponto crítico onde não existe mais separação de fases em toda a faixa de composição.

2.4.3 Dinâmica da Separação de Fases

O processo de separação de fases por imersão precipitação apresenta diferentes tipos de comportamento dependendo da composição inicial da solução e dos fluxos de saída de solvente e entrada de não-solvente. Estes fatores determinam a composição da solução no momento da separação de fases, representada pela (intercessão) intersecção entre o “caminho” da composição da solução no diagrama ternário e a curva binodal, resultando em um tipo específico de morfologia, como mostram as Figuras 2.4, e 2.7

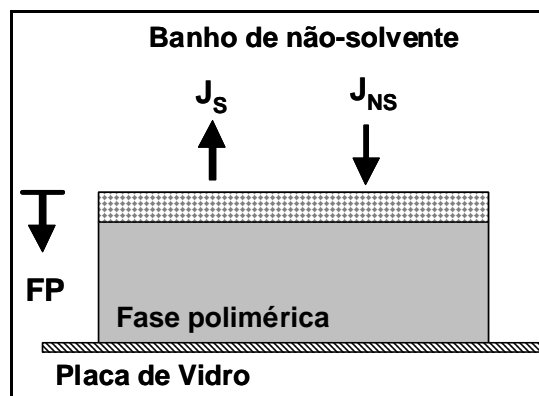


Figura 2.7 – Esquema simplificado da formação de membranas planas pela técnica de inversão de fases, onde J_S é o fluxo de solvente, J_{NS} o fluxo de não-solvente e FP a frente de precipitação.

A Figura 2.7 mostra um esquema simplificado dos fluxos de solvente (J_S) e não-solvente (J_{NS}) entre o filme polimérico e o banho de não-solvente. A saída de solvente e a entrada de não-solvente levam a formação de uma frente de precipitação (FP) que caminha no sentido da placa de vidro. A densificação da região da solução próxima à interface com o banho de não-solvente altera os fluxos de solvente e não-solvente, reduzindo-os.

Dois tipos de mecanismo são empregados para descrever o processo de inversão de fases, são eles: nucleação e crescimento e separação espinodal (Figura 2.8). O mecanismo de nucleação e crescimento ocorre quando a linha de composição ultrapassa a curva binodal na região metaestável. Neste caso, ocorre a formação de núcleos da fase pobre em polímero. Logo após a formação dos primeiros núcleos, devido a diferenças de potencial químico entre as fases, haverá transferência de massa entre os núcleos e a solução circundante, fazendo com que estes núcleos cresçam, até que o aumento da concentração de polímero na fase concentrada atinja a região de solidificação, (gelificação e vitrificação) precipitando a fase polimérica. Este mecanismo forma membranas porosas, com poros do tipo célula fechada.

Na separação espinodal a linha de composição ultrapassa rapidamente a curva binodal, interceptando também a curva espinodal. Sendo assim, não há tempo suficiente para formação e crescimento de núcleos, e a separação de fases ocorre de forma instantânea levando a formação de poros interconectados na membrana.

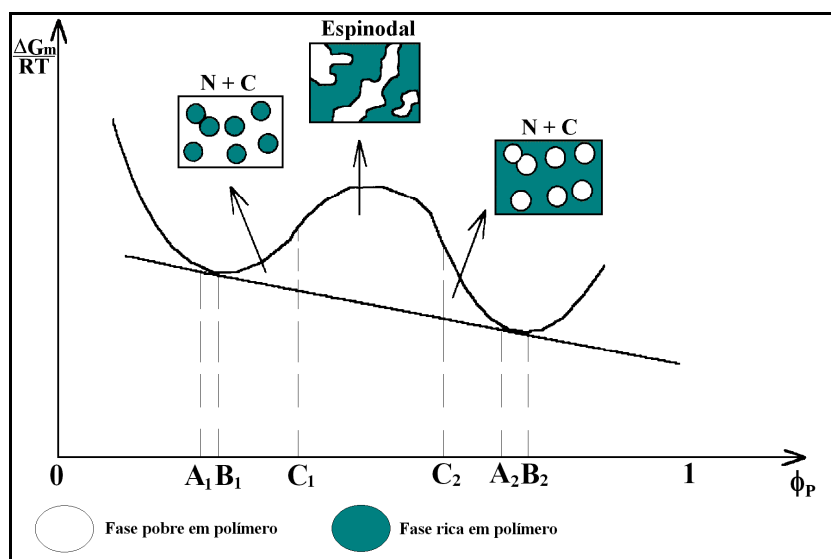


Figura 2.8 – Diagrama esquemático dos tipos de mecanismos de precipitação.

2.4.4) Efeitos Viscosos e de Solidificação

Durante a etapa de separação de fases, o aumento de concentração da fase rica em polímero impõe a ação de efeitos viscosos, pertinentes aos sistemas poliméricos, fixando a estrutura da matriz polimérica no estado sólido. Esses fenômenos de solidificação são frequentemente denominados pelo termo geral “gelificação”. Entretanto, a definição do fenômeno de gelificação não é sempre muito clara, sendo a mesma também utilizada para os casos onde, além de formação de géis, ocorrem os fenômenos de vitrificação da fase concentrada ou de cristalização do polímero.

O gel é considerado uma estrutura tridimensional, originada a partir de interações físico-químicas (ligações secundárias) entre os segmentos da cadeia polimérica e os componentes de baixa massa molar, ou pela vitrificação da fase rica em polímero (Mark et al., 1987; van de Witte et al., 1996a). A formação do gel pode ocorrer devido a várias interações intermoleculares, tais como: ponte de hidrogênio, interações dipolo-dipolo, interações hidrofóbicas e ligações entre o soluto e o solvente. Dependendo do tipo de interação, o gel pode apresentar elevada estabilidade termodinâmica dificultando a coalescência das fases. Alguns autores afirmam que não é necessária a ocorrência da separação de fases líquido-líquido para formação de géis

(François *et al.*,1986), outros dizem que a gelificação resulta da separação de fases líquido-líquido (Arnauts e Berghmans 1987) e que esta cessa no início da formação do gel.

Outro fenômeno envolvido na fixação da matriz polimérica é o da vitrificação, que é a redução brusca da mobilidade segmental das cadeias poliméricas marcando a transição para o estado sólido. Desta forma a geleificação seria um estado intermediário anterior a vitrificação, sendo esses dois fenômenos complementares e de difícil caracterização.

2.4.5) Influencia das Variáveis no Sistema Ternário

2.4.5.1) Interação entre o Par Solvente e Não-solvente

A natureza das interações entre o solvente e o não-solvente deve permitir que eles sejam miscíveis em toda faixa de composição. Elevado grau de interações entre eles aumentam a região de separação de fases facilitando a precipitação. As linhas de amarração da região de separação de fases se tornam mais inclinadas, diminuindo a partição do polímero na fase pobre em polímero. O não-solvente mais utilizado é a água devido ao baixo custo, porém dependendo do sistema outros não-solventes podem ser utilizados.

2.4.5.2) Interação entre o Par Polímero e Solvente

Solventes com baixo grau de interação com o polímero apresentam uma faixa de solubilidade estreita com a composição, aumentando a região de separação de fases. Estas soluções são sensíveis às mudanças de composição provocadas pela entrada de não-solvente, principalmente se este possuir elevada interação com o solvente. Por outro lado, quanto maior a afinidade com o polímero, maior será a região de miscibilidade, retardando o início da precipitação e alterando significativamente a morfologia.

2.4.5.3) Interação entre o Par Polímero e Não-solvente

Por definição o não-solvente não possui grande afinidade com o polímero, mesmo assim esse tipo de interação também influencia a morfologia, uma vez que ela altera a inclinação das linhas de amarração da região de imiscibilidade. Sistemas com interação polímero/não-solvente muito fraca tende a promover a rápida separação de fases, com elevada concentração de polímero, na fase rica em polímero, entrando rapidamente na região dos efeitos viscosos. Este tipo de comportamento tende a produzir membranas porosas.

2.4.5.4) Adição de Aditivos – Sistemas Quaternários

Aditivos são freqüentemente utilizados para melhor controlar os aspectos morfológicos no preparo das membranas. Também podem ser utilizados para modificar a natureza química da superfície da membrana (visando minimizar a formação de incrustações) e para aumentar a viscosidade da solução polimérica para que o processo de fiação se torne viável. A presença de aditivos nas soluções de preparo de membrana altera as interações entre os componentes do sistema (polímero/solvente/não-solvente), introduzindo mais uma variável no sistema, que fica dependente de quatro componentes, conforme ilustrado na Figura 2.9.

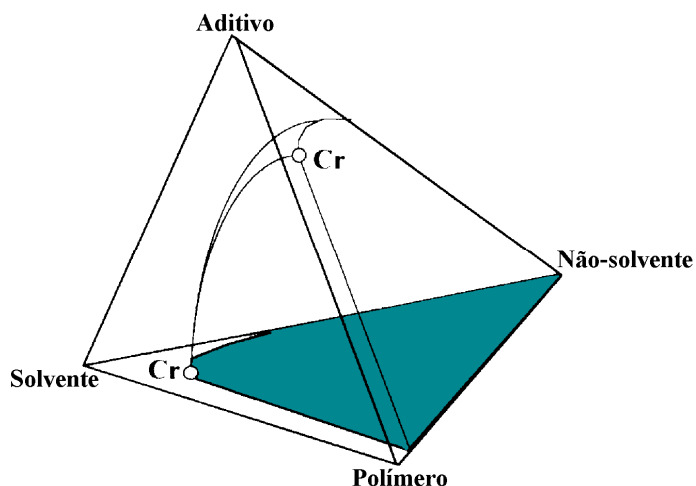


Figura 2.9 – Representação esquemática de um sistema quaternário.

Assim como no diagrama ternário, cada vértice simboliza um componente puro, enquanto os eixos que ligam dois vértices representam sistemas binários. As faces do tetraedro representam as diferentes combinações de sistemas ternários e qualquer

composição dentro do diagrama é uma composição do sistema quaternário. A curva binodal e o ponto crítico dos sistemas ternários são representados agora como uma superfície binodal, e uma linha crítica. Devido à complexidade de representação de sistemas quaternários, muitos autores costumam simplificar e representá-los como sistema ternário, considerando o par polímero-aditivo como um pseudocomponente, como mostra a Figura 2.10.

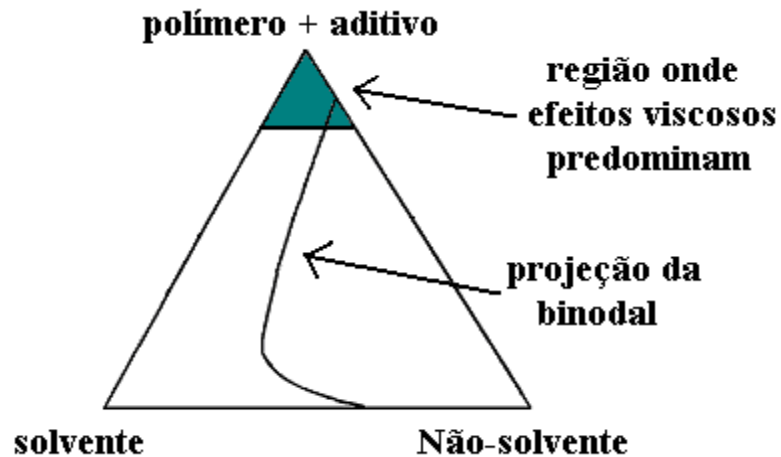


Figura 2.10 – Representação de um sistema quaternário como pseudo- ternário.

2.4.6) Mecanismo de Formação de Membranas

A morfologia final da membrana é dependente das interações entre as variáveis discutidas anteriormente e é difícil de generalizar. Considerando a imersão de uma solução em um banho de não solvente, as condições iniciais (temperatura e composição) e as interações polímero/solvente/não-solvente irão determinar o fluxo de saída de solvente (J_S) e o fluxo de entrada de não solvente (J_{NS}) e determinar a morfologia da membrana. Por causa do elevado grau de interação solvente/não-solvente e da baixa compatibilidade entre o polímero e o não solvente, assim como devido a grande diferença de viscosidade entre a solução polimérica e o banho coagulante, em geral, o fluxo de saída de solvente é maior que o fluxo de entrada de não-solvente. Essa desigualdade acarreta a diminuição da espessura da membrana em relação do filme polimérico espalhado. A amplitude desta desigualdade também terá forte influencia sobre a morfologia: de maneira geral, quanto maior for o fluxo de entrada de não solvente, maior será a porosidade de membrana formada.

As mudanças na composição da solução durante a formação de membranas podem ser representadas em um diagrama de fase através do “caminho” cinético de composição, como indicado na Figura 2.4. Este caminho pode ser interpretado de duas formas (Reuvers *et al*,1987). A partir de um ponto inicial que representa determinada composição inicial do filme polimérico espalhado, o caminho cinético pode ser considerado como a evolução da composição da solução polimérica durante a formação da membrana, ou seja, o regime transiente da variação de composição da solução. De outra forma, considerando um dado momento durante as transferências de massa envolvidas no processo de formação da membrana, ele pode expressar o perfil de composição ao longo da espessura da solução polimérica.

O caminho cinético permite interpretar e correlacionar os tipos de morfologia resultantes com as diferentes variações de composição da solução durante o processo de inversão de fases. Segundo Wienk *et al.* (1996) e van de Witte *et al.* (1996a), quatro tipos principais de caminhos cinéticos podem ser identificados, como mostra a Figura 2.11 para sistemas ternários.

Se durante a transferência de massa entre a solução e o banho, a composição da solução atingir a curva binodal acima do ponto crítico e o processo de separação líquido-líquido se iniciar na região de metaestabilidade, o mecanismo predominante é o de nucleação e crescimento, ocorrendo a formação de núcleos da fase pobre em polímero dispersos na fase concentrada, como mostra o caminho A. Este caminho é comum para muitos sistemas ternários e resulta em membranas porosas contendo poros isolados, com baixa interconectividade, o que diminui o fluxo de permeado. Por outro lado, quando o processo de separação de fases iniciar na região espinodal não haverá a formação e crescimento de núcleos, mas regiões interconectadas de baixa ou alta concentração em polímero, que darão origem a poros interconectados. Membranas com esse tipo de morfologia são mais permeáveis.

Uma outra possibilidade é de que a transferência de massa leve diretamente à região de efeitos viscosos (caminho C), sem que haja separação de fases líquido-líquido, acarretando na formação de membranas densas. Em geral, este tipo de comportamento ocorre durante a evaporação controlada do solvente, porém, pode ocorrer também no

processo de imersão-precipitação quando o fluxo de entrada de não-solvente na solução é muito menor do que o fluxo de saída de solvente. O quarto caminho não possibilita a formação de membranas e ocorre quando a separação se inicia abaixo do ponto crítico, originando a formação de látex, ou seja, núcleos da fase concentrada em polímero dispersos em uma fase pobre em polímero.

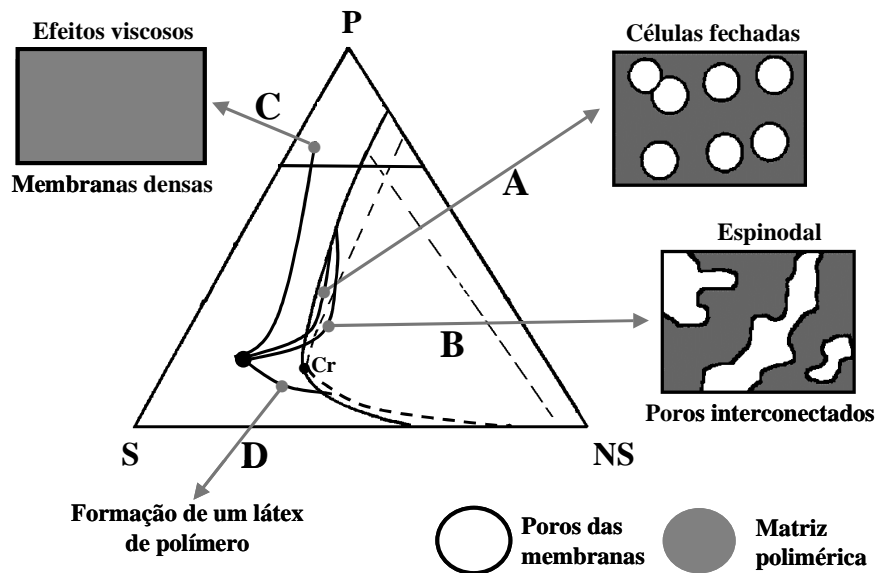


Figura 2.11 – Esquema simplificado, dos possíveis caminhos cinéticos no diagrama ternário (CARVALHO 2005).

2.4.7) Cinética de Precipitação

Segundo Reuvers *et al*, 1987, há dois tipos de comportamento cinético para a precipitação de soluções polimérica, e que produzem membranas com diferentes morfologias. Nos sistemas em que a interação solvente/não-solvente é baixa a composição da solução pode evoluir sem ultrapassar a curva binodal, favorecendo o aumento gradativo da concentração do polímero e possibilitando atingir a região de efeitos viscosos antes do início da separação líquido-líquido. Esse processo é denominado de precipitação com atraso e produz membranas anisotrópicas densas, geralmente utilizadas para separação de gases. O outro tipo de comportamento, denominado como precipitação instantânea, ocorre em sistemas com elevada interação entre o solvente e não-solvente, a qual promove taxas iniciais elevadas para a transferência de massa, induzindo à separação de fases líquido-líquido. Essas condições de precipitação favorecem a obtenção de membranas porosas ou anisotrópicas com pele

porosa. Em ambas as situações, os efeitos de gelificação e vitrificação da solução polimérica próximo à interface com o banho diminuem as taxas de transferência de massa entre este e as camadas subjacentes à interface. Desta forma, estas camadas apresentam a tendência ao crescimento dos núcleos formados da fase pobre em polímero, o que resulta em uma subcamada altamente porosa.

2.4.7.1) Composição do Banho de Precipitação

Com a finalidade de diminuir o fluxo de saída de solvente da solução polimérica, pode-se adicionar solvente ao banho de não-solvente, reduzindo a força motriz para transferência de massa. A redução do fluxo de solvente retarda a precipitação, mas mantém a baixa a concentração do polímero e, portanto, favorece a formação de membranas porosas, sendo uma exceção ao mecanismo proposto por Reuvers *et al.*, (1987).

Dependendo do teor de solvente no banho de precipitação, pode haver o aumento do tamanho de poros superficiais, devido ao favorecimento do mecanismo de nucleação e crescimento. Esse efeito é muito utilizado na obtenção de fibras ocas, com superfície interna porosa, onde o teor de solvente no banho de precipitação pode chegar até 70 % ou mais dependendo da DEB utilizada, uma vez, que quanto maior o teor de solvente maior será o estiramento gravitacional provocado pela DEB.

2.4.7.2) Composição da Solução Polimérica

O aumento da concentração de polímero na solução aproxima a solução da região onde ocorrem efeitos viscosos (gelificação e vitrificação), possibilitando a obtenção de membranas com pele densa e com poros nas camadas interiores (membrana anisotrópica). Este efeito se intensifica quanto maior for a concentração inicial de polímero, produzindo membranas com pele cada vez mais espessa (Mulder *et al*, 1991). Por outro lado, quanto menor for a concentração de polímero, maior será a tendência de formar membranas porosas.

O efeito da adição de não-solvente depende da volatilidade do mesmo e do tempo de exposição do filme polimérico na atmosfera antes da imersão no banho de precipitação. Se o não-solvente for volátil e o tempo de exposição antes da imersão for suficiente, o fluxo de saída do não-solvente irá aumentar a concentração do polímero na superfície levando a densificação. Porém se o não-solvente possuir baixa volatilidade, ou se o tempo de exposição for pequeno, a adição de não-solvente favorecerá a separação de fases e, conseqüentemente, a formação de poros.

Pode-se também alterar a solução polimérica através da adição de aditivos, como, por exemplo, a poli(vinil pirrolidona), PVP. A PVP possui elevada massa molar e características anfífilas, sendo miscível tanto com a fase polimérica quanto com os componentes do banho de precipitação. Estas características afetam o mecanismo de separação de fase e a velocidade de precipitação, tendo como conseqüências principais a redução na formação de macrovazios e a geração de poros interconectados.

2.4.8) Membranas nas formas Plana e Cilíndrica (Fibras Ocas)

Como discutido anteriormente, a técnica de inversão de fases é a mais empregada na obtenção de membranas para as mais variadas aplicações, isto porque permite o controle do tipo de morfologia através das condições de precipitação. Esta técnica pode ser empregada para o preparo de membranas com diferentes geometrias, em particular, plana e cilíndrica.

2.4.8.1) Membranas Planas

As membranas planas são obtidas pelo espalhamento da solução polimérica sobre um substrato plano (placa de vidro/teflon, tecido ou papel) por meio de uma faca de espalhamento que limita a espessura do filme. O substrato contendo o filme da solução pode ser imerso imediatamente ou pode permanecer algum tempo exposto à atmosfera para saída de componentes voláteis ou absorção de vapor.

As membranas planas podem ser obtidas por espalhamento simultâneo de duas soluções poliméricas ou utilizando dois banhos consecutivos. O espalhamento

simultâneo ou sucessivo é utilizado na produção de membranas compostas e utiliza uma faca com duas espessuras distintas para o espalhamento da solução da pele sobre a do suporte. A utilização de banhos consecutivos, denominado como banho duplo, visa à utilização de um banho inicial que irá interagir com a solução polimérica através da saída de solvente e entrada de não-solvente, aumentando a concentração de polímero nas camadas interfaciais, antes da imersão no banho final de precipitação. A escolha dos dois não-solventes é dependente do tipo do sistema polímero/solvente, sendo que as propriedades físico-químicas dos mesmos exercem acentuada influência na morfologia das membranas obtidas.

2.4.8.1) Membranas na forma de Fibras Ocas

As membranas na forma de fibras ocas são auto suportadas, o que reduz os custos de fabricação, e possuem maior relação entre a área de permeação e o volume de módulo que as membranas planas, possibilitando equipamentos mais compactos. As fibras ocas obtidas por imersão e precipitação são feitas a partir da extrusão de uma solução polimérica em um banho de não solvente, como mostra a Figura 2.12. Para estas membranas existem duas frentes de precipitação, uma vindo da superfície interna e outra da externa. Essa característica aumenta a complexidade do processo, pois os parâmetros que controlam a precipitação e os fluxos de solvente e não-solvente, em ambas as frentes, podem causar interferência mútua.

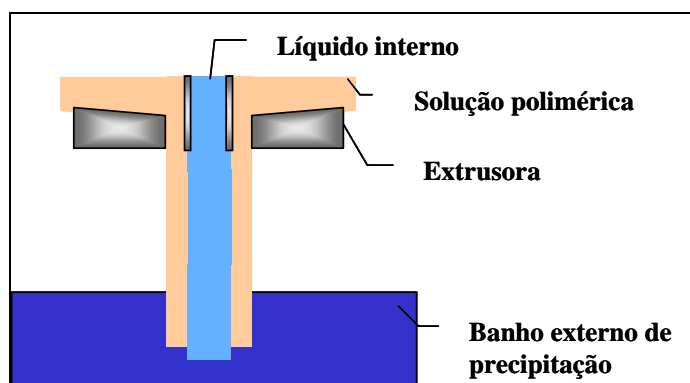


Figura 2.12 – Representação esquemática da extrusão simples de uma solução polimérica utilizada para a obtenção de membranas na forma de fibras ocas (CARVALHO, 2005).

As principais variáveis que influenciam a formação das fibras ocas são as mesmas que estão envolvidas no preparo de membranas planas. O tempo de exposição da solução à atmosfera, antes de imersão no banho de não solvente, será dado pela distância entre a saída da extrusora e o banho de precipitação, sendo denominado de DEB. No caso de fibras ocas, para obter uma superfície interna com elevada porosidade e uma superfície externa sem poros ou com pouca porosidade, o banho interno é composto de uma mistura de solvente com não-solvente.

A obtenção de membranas anisotrópicas por extrusão simples (Figura 2.12) com pele densa fina e isenta de defeitos, não é fácil. Uma alternativa é a obtenção de membranas porosas e depois recobri-las com uma solução polimérica para a formação da pele. Para reduzir esses dois processos em uma única etapa, o processo de extrusão foi modificado, incorporando a extrusão da solução da pele junto com a do suporte, esse processo ficou conhecido como extrusão tripla, como mostra a Figura 2.13.

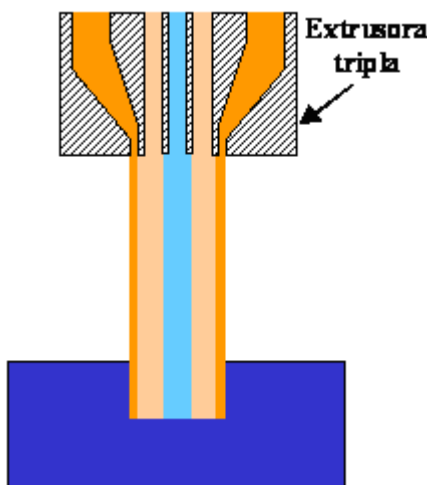


Figura 2.13 – Esquema simplificado da extrusão tripla (CARVALHO 2005).

O processo de extrusão tripla confere uma grande flexibilidade no preparo de fibras, permitindo obter fibras com materiais distintos para a pele e para o suporte. Entretanto, é necessário que os polímeros da pele e do suporte sejam compatíveis resultando em uma boa adesão entre as duas camadas.

2.5) Membranas para Permeação de Vapores de Hidrocarbonetos

Em comparação com a permeação de gases e a pervaporação, na literatura, há poucos trabalhos relativos à permeação de vapores orgânicos. No entanto, as membranas desenvolvidas para esses dois processos possuem características morfológicas similares as desejadas para a permeação de vapor, ampliando a análise dos sistemas investigados para o preparo de membranas. Na maioria dos trabalhos de permeação de vapor a membrana é preparada a partir do recobrimento de uma membrana porosa (microfiltração ou ultrafiltração) com o polímero que se deseja investigar as propriedades de transporte, permeabilidade e seletividade (BAKER *et al*, 1987; CHA *et al*, 1997; WOO-IK *et al*, 2000; GUIZARD *et al*, 2001; GALES *et al*, 2002; OBUSKOVIC, *et al* 2003).

O poli(dimetil siloxano), PDMS, é o material mais utilizado devido às elevadas seletividade e permeabilidade aos solventes orgânicos. Porém, o grau de inchamento provocado pelos mesmos diminui a resistência mecânica da membrana. Duas estratégias são freqüentemente utilizadas para contornar esse problema: aumento do grau de reticulação do polímero e utilização de suporte poroso com alta estabilidade química. A utilização em conjunto dessas técnicas confere a membrana resistência necessária, sem ocasionar grande diminuição do fluxo de permeado.

Baker *et al*. (1987) avaliaram a permeabilidade de alguns dos principais solventes orgânicos: acetona, tolueno, octano e tricloroetano em diferentes materiais poliméricos, tais como: PVC, PDMS, Cloropreno, Fluorel, Hypalon, NBR e copolímero de policarbonato e silicone. Dentre os polímeros testados, o PDMS e o Neoprane apresentaram elevadas permeabilidade e seletividade e se destacaram pela capacidade de formar filmes com espessuras reduzidas, o que aumenta o fluxo de permeado.

CHA *et al*.(1997) estudaram a utilização de fibra oca composta, utilizando um suporte poroso de polipropileno com uma camada seletiva de PDMS, para recuperação de alguns solventes orgânicos tais como: tolueno, metanol, acetona e cloreto de metileno. A camada seletiva de silicone possuía 1µm de espessura e o recobrimento foi realizado por polimerização via plasma. A membrana apresentou efeito de plastificação para todos os solventes testados, tornando a permeabilidade e, conseqüentemente, a

recuperação dependentes da composição de alimentação. Valores de recuperação elevados foram obtidos para todos os solventes testados, em particular, quando a alimentação ocorreu por dentro das fibras.

LIU *et al.* (1997) investigaram a utilização de fibra oca composta, que consistia de uma camada fina de poli(éter amida) sobre um suporte poroso de poli(fluoreto de vinilideno), para recuperação de vapores de gasolina. Foram realizados experimentos com misturas de alguns componentes da gasolina (hexano, ciclohexano e heptano) e com a própria gasolina. Nos ensaios realizados com a mistura ternária a concentração de COVs (carbono orgânico volátil) na corrente de alimentação variou de 5 a 10 % mol, correspondendo a um permeado com concentração de COVs entre 70 a 80 % mol. Para a gasolina, com uma alimentação de 21 a 41 % mol, foi obtido um permeado com concentração de 70 a 91 % mol. Embora tenham sido constatados efeitos de plastificação da membrana, estes resultados indicam um substancial enriquecimento dos componentes orgânicos no permeado.

Nos experimentos com a mistura binária (COVs + N₂) a recuperação acompanhou a ordem da facilidade de condensação, ou seja, heptano > ciclohexano > hexano, indicando que a etapa de sorção foi preponderante no processo de transferência de massa através da membrana.

WOO-IK *et al.* (2000) estudaram a polimerização via plasma do hexametildisiloxano (HMDS) sobre uma membrana porosa de polipropileno para a recuperação de vapores orgânicos do ar. Segundo os autores, a polimerização via plasma permite peles ultrafinas e livre de defeitos e, ainda, o controle do grau de reticulação do polímero. Porém, a preparação de membranas via deposição por plasma ainda está em desenvolvimento e, por ser uma técnica em duas etapas, a produção de fibras em escala comercial teria elevado custo, tanto no investimento inicial, quanto no custo de produção. Os autores compararam os seus resultados de seletividade (CO₂/N₂, O₂/N₂, CH₄/N₂, C₃H₈/N₂ e n-C₄H₁₀/N₂) com membranas de PDMS e de Poli(trimetil propeno), PTMSP. As membranas obtidas apresentaram permeabilidades próximas às da membrana de PTMSP, porém inferiores a de PDMS. Os autores alegaram que nos experimentos realizados a espessura da membrana não foi controlada e que esta técnica permite a redução da mesma até 0,1µm, o que melhoraria os resultados.

Alguns autores estudam a preparação de copolímeros de dimetil siloxano e outros monômeros com menor afinidade aos COVs. Esses estudos visam aumentar a resistência química do PDMS, como é o caso de GUIZARD *et al.* (2001) que investigaram o preparo de terpolímeros de dimetil siloxano e monômeros fluorados, para recobrimento de suportes microporosos de poli(fluoro vinilideno) e poli(éter sulfona). Os autores alegam que as membranas sintetizadas são mais resistentes aos vapores orgânicos e ao aumento de temperatura devido à elevada energia da ligação C-F, sem que isso leve a um decréscimo acentuado de permeabilidade. As membranas foram submetidas à permeação de vapores de hexano, etanol e acetato de etila, obtendo-se permeabilidades em torno de $1 \times 10^{-10} \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$. Entretanto, similar as membranas de PDMS, também foi observado efeito de plastificação com a variação da composição da alimentação.

Para permeação de gases, copolímeros de poliuretanos (PU) são muito pesquisados, pois variando os tipos e os teores dos monômeros reagentes, pode-se variar a cristalinidade do copolímero obtido, que resultará em valores distintos de seletividade e permeabilidade. A grande flexibilidade dos poliuretanos também o faz serem bastante estudados na obtenção de membranas para separação pervaporação e permeação de vapor. PARK *et al.* (2002), por exemplo, sintetizaram uma gama de PU e poli(uretano ureia) (PUU) a base de 4,4'-difenilmetano diisocianato (MDI) e diversos oligômeros. Com os materiais sintetizados foram preparadas membranas planas por evaporação controlada. As membranas foram caracterizadas por análise termogravimétrica (TGA) e calorimetria diferencial de varredura (DSC), além de serem submetidas à permeação de CO_2 , N_2 e O_2 .

Os resultados de DSC indicaram que houve separação de fases em microdomínios, em particular, entre os segmentos similares ao PDMS e os segmentos de poliéteres. Esta separação foi confirmada através de microscopia eletrônica e explicada pela diferença entre os parâmetros de solubilidade do PDMS em relação aos poliéteres. Os copolímeros em que os segmentos característicos do PU eram predominantemente formados por grupos rígidos, a separação de fases não foi observada. Os testes de permeabilidade mostraram que copolímeros com uma pequena adição de segmentos característicos do PDMS apresentaram aumento nos valores de permeabilidade (CO_2 ,

O₂ e N₂) e na seletividade em relação ao nitrogênio. Este resultado foi interpretado, considerando que a separação de fases aumentou a tortosidade para a difusão molecular.

Uma característica importante da permeação de vapor é a diferença que existe entre vapores (por exemplo, vapor de gasolina ou solventes) e gases permanentes (por exemplo, O₂ e N₂). Esta diferença favorece a separação, pois a solubilidade (sorção) do vapor na membrana é predominante. Dessa característica pode-se concluir que se a difusão através da membrana for lenta, a “vantagem termodinâmica” não será aproveitada. Assim, as membranas para permeação de vapor são constituídas preferencialmente por polímero elastoméricos, uma vez que esses possuem maiores coeficientes de difusão do que polímeros vítreos.

Existem na literatura vários estudos de obtenção de fibras ocas para separação de gases, onde o objetivo perseguido é sempre a confecção de membranas anisotrópica, com pele ultrafina e livre de defeitos sobre um suporte poroso, características morfológicas idênticas as das membranas de permeação de vapores. Para este fim, a extrusão tripla objetivando a preparação de membranas compostas em uma única etapa é uma opção atraente, como discutido anteriormente.

No entanto, existem na literatura trabalhos que utilizam fiação simples (extrusão dupla) para obter membrana para permeação de gases, como fizeram DOMINIC e KOROS (2000), que obtiveram membranas de fibras ocas de poliimida (Matrimid[®]) por esta técnica. Os autores investigaram a variação da volatilidade da solução polimérica, realizando experimentos utilizando apenas o N-metil-pirrolidona (NMP) como solvente e adicionando tetrahidrofurano (THF) na solução do polímero nas proporções de 5 e 10%. Os resultados mostraram que quanto maior a DEB mais espessa foi a pele, o que foi correlacionado à saída de solvente antes da imersão no banho de não-solvente. Considerando um mesmo valor da DEB, também foi observado que a espessura da pele foi maior para a solução que continha maior teor de THF, já que este aumenta a volatilidade da solução. Os testes de permeabilidade de O₂, N₂, CO₂ e He revelaram que os maiores valores de seletividade foram obtidos em membranas com peles mais espessas, porém a permeabilidade seguiu o caminho inverso.

Os autores também se preocuparam em realizar um estudo sobre a influência da umidade na atmosfera presente entre a extrusora e o banho de não-solvente. A umidade pode ser absorvida na superfície da solução, iniciando o processo de separação de fase e resultando em poros ou defeitos. Durante a fiação a atmosfera ambiente tinha umidade relativa de 65-70%. Um experimento sob atmosfera de nitrogênio com umidade relativa menor que 15% foi realizado. A comparação entre os valores de seletividade e permeabilidade do experimento sob atmosfera controlada e os demais, nas mesmas condições, não mostraram nenhuma diferença significativa. Cabe ressaltar, porém que a temperatura de fiação (temperatura da extrusora) era de 50°C, bem maior que a temperatura ambiente, fato este, que reduz a absorção de umidade na superfície da fibra nascente.

Outro aspecto importante que preocupou os autores, refere-se à secagem das fibras. A água é o não-solvente mais utilizado no processo de inversão de fases, porém a sua elevada tensão interfacial, pode levar a sinterização dos poros do suporte durante a etapa de secagem. Para investigar este tipo de influencia, três procedimentos distintos foram realizados para a secagem de fibras oriundas de uma mesma batelada. Os procedimentos foram: a secagem direta das fibras retiradas do banho de água; a troca da água pelo etanol antes da secagem; e troca da água pelo etanol, seguido da troca pelo hexano antes da secagem. As fibras secas após o banho de hexano tiveram o maior valor de permeabilidade, seguido das fibras retiradas do banho de etanol, e das fibras retiradas do banho de água. O interessante foi perceber que a espessura da pele mudou drasticamente entre os tipos de procedimentos. Quanto maior a tensão interfacial do líquido do banho anterior à secagem, maior foi a espessura observada para a pele, confirmando a sinterização dos poros.

Frente à dificuldade de se obter fibras anisotrópicas, com pele fina e sem defeitos, mesmo utilizando extrusão tripla, alguns autores recorrem a pós-tratamentos para melhorar as características das membranas obtidas. YI LI *et al.* (2004) estudaram a extrusão tripla de duas soluções de PES, como pele e como suporte, e utilizaram tratamentos térmicos e recobrimento com PDMS para aumentar a seletividades das fibras obtidas. As fibras foram submetidas a duas condições: aquecimento direto em forno a vácuo da temperatura ambiente até 75°C, permanecendo nessa condição por três horas para depois ser resfriada naturalmente; a outra condição foi o aquecimento numa

taxa de 1°C/min até a temperatura de 150°C, permanecendo por uma hora e depois resfriada naturalmente. Depois do tratamento térmico as fibras foram recobertas com uma solução de 3% m/m de PDMS. As comparações dos resultados das fibras, antes e depois dos tratamentos, são mostradas na Tabela 2.1.

Os baixos valores de seletividade (0,94) apresentados pelas fibras sugerem o mecanismo de difusão por Knudsen, indicando que o tratamento térmico não conseguiu reduzir os defeitos da pele, apenas intensificou a sinterização dos poros internos como se pode perceber pela redução dos valores de permeabilidade e pelo aumento da espessura da pele. Porém, houve um aumento considerável da seletividade após o recobrimento com PDMS, pois os defeitos da pele foram recobertos, tornando predominante o mecanismo de transporte por sorção-difusão.

Tabela 2.1 – Efeito de tratamento térmico em membranas de PDMS/PES (YI LI, *et al.*2004).

Etapas	Fibras Iniciais	Tratamento Térmico 75°C	Tratamento Térmico 150°C
<i>Antes do Recobrimento</i>	-	-	-
Pemeabilidade (O₂) (GPU)	513	294	86,8
Pemeabilidade (N₂) (GPU)	544	422	93,6
Seletividade Ideal	0,94	0,93	0,93
<i>Depois do Recobrimento</i>	-	-	-
Pemeabilidade (O₂) (GPU)	11,3	10,8	4,04
Pemeabilidade (N₂) (GPU)	2,15	1,80	1,14
Seletividade Ideal	5,26	6,00	3,54
Espessura da Pele (Å)	389	407	1089

A membrana anisotrópica para permeação de vapores deve apresentar uma pele fina e sem defeitos, assim como completa adesão da pele no suporte. DONGFEI LI *et al.* (2004) estudaram aspectos morfológicos e estruturais na obtenção de fibras-ocas anisotrópicas por extrusão tripla, com pele de polimida (Matrimid[®]) sobre suporte de PES. Em alguns casos foi utilizado o poli(óxido de etileno), PEO, como aditivo. Os autores investigaram a formação de macrovazios em função da viscosidade da solução, da espessura da membrana, da temperatura de fiação, da composição do líquido interno e da razão de encolhimento (*draw ratio*) entre a espessura do filme polimérico extrusado e da fibra formada. Eles também investigaram as causas e os tipos de delaminação.

O estudo confirmou a observação feita por KESTING *et al.* (1989) de que soluções viscosas têm menor propensão à formação de macrovazios, principalmente se a viscosidade for maior que 50 Pa.s. A supressão de macrovazios na pele foi atribuída a elevada viscosidade da solução da pele (120 Pa.s). Entretanto, os autores observaram que a espessura do filme também tem relativa importância, eles confirmaram através de espalhamento de membranas planas com espessura crescente, que existe um limite ao qual a membrana formada exibe uma estrutura porosa. Esse limite de espessura depende de cada material, e no caso da Matrimid® estaria entre 237 e 2270 µm, constatados pelos experimentos.

Devido à pequena espessura da pele, em geral, elas não apresentam macrovazios, porém o mesmo não acontece com o suporte. Visando a supressão da formação de macrovazios, uma pequena quantidade de Matrimid® foi adicionada a solução do suporte (PES/Matrimid® 15/1) com o intuito de aumentar a viscosidade de 25,9 para 44,1 Pa.s, porém o efeito desejado não foi conseguido. Os autores conseguiram eliminar a formação de macrovazios pela adição de PEO (PES/PEO 3/2). Este efeito não pode ser correlacionado com a viscosidade, uma vez que a solução polimérica teve baixa viscosidade (17,5 Pa.s). Uma possível explicação é que o PEO possui caráter de surfactante, que altera a velocidade de precipitação e diminui a formação de macrovazios.

Os autores perceberam que o fator de redução (Equação 2.11) também influenciou a formação de macrovazios.

$$\phi = \frac{[(D_{\text{orifício externo DI}}^2 - D_{\text{agulha DE}}^2) - (D_{\text{capa da agulha DI}}^2 - D_{\text{capa da agulha DE}}^2)]_{\text{Extrusora}}}{[D_{\text{DE}}^2 - D_{\text{DI}}^2]_{\text{Fibra}}} \quad (2.11)$$

onde, DI significa diâmetro interno e DE diâmetro externo. A agulha da extrusora é a denominação dada ao menor orifício por onde sai o líquido interno, a capa da agulha é o orifício de saída da solução do suporte e o orifício externo é a saída da solução da pele.

Pela Equação 2.11, pode-se alterar o fator de redução através da variação do diâmetro da fibra formada, o qual depende da velocidade de fiação. Quanto maior a velocidade de fiação, maior será a tensão que a fibra nascente estará submetida,

diminuindo o diâmetro da fibra formada e aumentando a razão de encolhimento. Para duas soluções de suporte testadas em três tipos de fator de redução, (11, 25 e 145), houve a redução de macrovazios na solução mais viscosa (44 Pa s) e o total desaparecimento na solução menos viscosa (13,5 Pa s). Os autores justificam que o aumento de tensão pode induzir uma instabilidade extra, levando à separação espinodal, e também a rápida retração da fibra, dificulta a difusão de não-solvente. Eles acrescentaram ainda, que outros trabalhos da literatura já observaram a redução de macrovazios por influencia da tensão.

No que se refere à delaminação, os autores inventaram um método de separar a pele do suporte, fraturando-a em nitrogênio líquido perpendicular ao eixo da fibra, assim eles puderam observar a superfície interna da pele e a superfície externa do suporte. Foi observado que as fibras sem delaminação apresentaram uma estrutura porosa e uniforme na superfície interna da camada da pele. Já as fibras com delaminação apresentaram regiões densas e porosas distribuídas aleatoriamente ao longo da superfície interna da pele. Para os autores, isto provavelmente ocorre porque a delaminação cria alguns espaços entre as camadas interna e externa da fibra nascente. Os espaços criados podem ser preenchidos por não-solvente ou pela fase pobre em polímero, induzindo a separação de fases líquido-líquido em apenas alguns pontos na interface entre as soluções.

Outra variável importante, na obtenção de fibras sem delaminação é o fator de redução. Os autores concluíram que se a camada da pele possuir a mesma razão de encolhimento do suporte, não haverá delaminação [Figura 2.14 (a)]. No entanto, se o encolhimento do suporte for muito maior que o da pele, provavelmente haverá delaminação [Figura 2.14 (b)]. No caso em que o encolhimento da pele é muito maior que o do suporte, três casos poderão acontecer: rompimento da pele, fibras sem delaminação e deformação do suporte. A pele irá romper sempre que ele possuir baixa resistência em comparação com o suporte [Figura 2.14 (c)]. Se a pele for constituída de um material flxível, tal como um elastômero, ela poderá se moldar uniformemente em volta do suporte originando fibras sem delaminação [Figura 2.14 (d)]. Porém se a pele for muito mais resistente que o suporte, este poderá ser deformado, em função das tensões geradas [Figura 2.14 (e)].

DONGFEI LI *et al.* (2004) também observaram que a utilização do mesmo solvente para a pele e para o suporte facilita a interpenetração das soluções, resultando em fibras ocas sem delaminação com estrutura porosa na interface da pele com o suporte, condição ideal que favorece o transporte de massa através da membrana. Entretanto, nos experimentos realizados com solventes distintos, foram observadas formações de uma camada sem poros na superfície externa ou suporte, e uma estrutura porosa na parte interna da pele. Essa diferença de morfologia favorece a delaminação, e a densificação da interface do suporte representa uma maior resistência à transferência de massa.

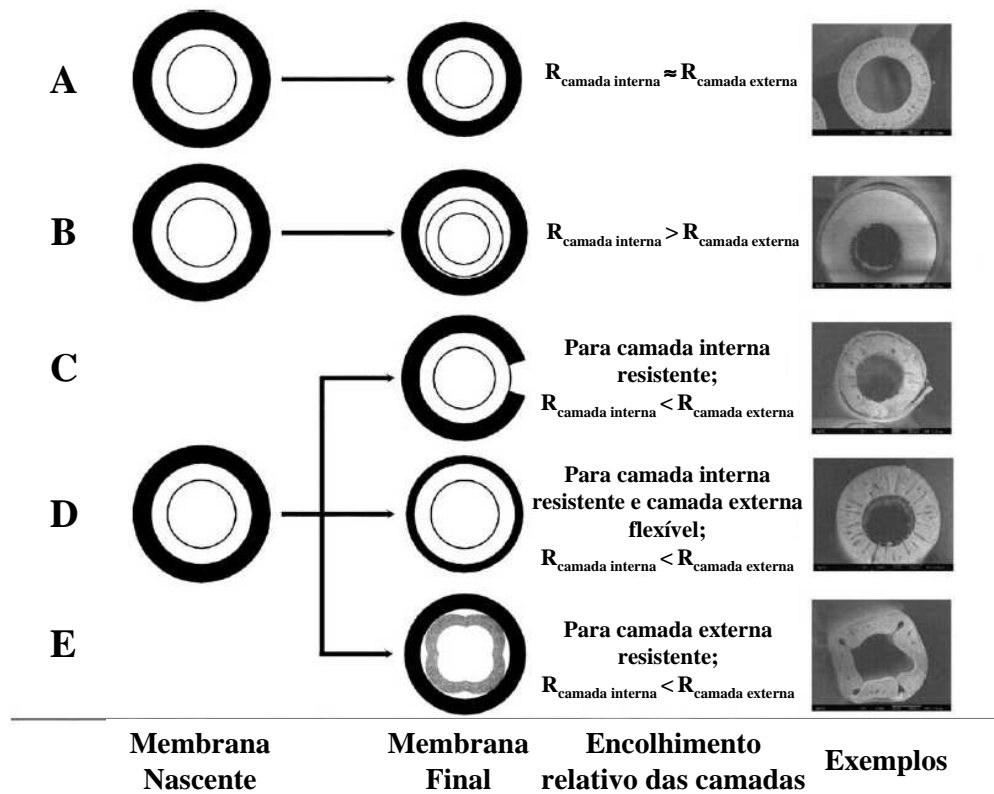


Figura 2.14 – Representação esquemática da influência da razão de encolhimento entre as camadas de soluções sobre a morfologia das fibras ocas de camada dupla resultantes. Adaptado de DONGFEI LI *et al.* (2004).

DUARTE (2003) investigou a obtenção de fibras ocas anisotrópicas por extrusão tripla de soluções de poliuretana (PU) e poli(éter sulfona) (PES), com e sem adição de sais de prata, que objetivavam o transporte facilitado do propeno em relação

ao propano. Para o sistema investigado, sem adição de sais de prata, foi constatado que a utilização de tetrahidrofurano (THF) como solvente na solução de PU (pele) levou a melhores resultados que utilização do N-metil-2-pirrolidona (NMP), apesar deste também ser o solvente do suporte. O que foi observado a mistura da solução da pele com o do suporte, levando formação de macroporos na pele quando esta continha NMP. Já com a utilização do THF a interface entre a pele e o suporte ficou bem definida, preservando a integridade da pele.

DUARTE (2003) também constatou que a adição de NMP no líquido interno diminuiu a formação de macroporos, oriundos da superfície interna. Tal fato ocorreu pela redução do fluxo de saída do NMP para o líquido interno, o que diminui velocidade de precipitação da superfície interna, permitindo apenas a expansão de macroporos vindo da superfície externa. As fibras produzidas pelo autor apresentaram baixos valores de seletividades CO_2/N_2 quando a vazões de solução da pele era baixa, que originavam pele muito finas, mais sucessíveis a defeitos. Porém, para maiores vazões de solução de pele, observou-se um aumento de sua espessura, resultando em bons valores de seletividade. Cabe ressaltar, no entanto que os valores de permeabilidades reduziram com o aumento da espessura da pele.

3 - MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são descritos os materiais, métodos de obtenção de membranas planas e fibras ocas e o tipo de caracterização que foi utilizado para o acompanhamento do trabalho.

3.1) Obtenção de membranas planas

A obtenção de membranas planas foi realizada para investigar as propriedades de transporte de diferentes poliuretanos e para a seleção do material indicado para posterior confecção de fibras ocas. As condições utilizadas para o preparo das membranas planas anisotrópicas também servem como um estudo preliminar para o estabelecimento das condições adequadas para as fiações.

3.1.1) Membranas densas integrais

As membranas densas integrais de poliuretanos série Elastolan da Basf, denominados como PU, PU1185 e PUC70A15W, foram preparadas a partir das soluções dos polímeros em THF (Vetec) na concentração de 10% m/m. Após total dissolução do polímero, cerca de 10 mL da solução foi vertido em um recipiente de Teflon que, em seguida, foi colocado em uma câmara com atmosfera e fluxo de nitrogênio para evaporação controlada. Depois de cerca de 24 horas as membranas já estavam formadas.

A membrana de PDMS foi preparada através da mistura dos reagentes RTV615 A e B (General Electric) na proporção de 1/10. O becker com a mistura foi mantido sob vácuo para retirar o ar dissolvido, em seguida, a mistura foi espalhada sobre uma placa de Teflon com uma faca de aço inoxidável. O filme foi colocado em uma estufa na temperatura de 60°C durante uma hora para a reticulação do polímero.

3.2) Obtenção de fibras ocas

As membranas na forma de fibras ocas foram produzidas pelo processo de inversão de fases utilizando extrusão tripla. Foram utilizadas soluções de PU em THF e em N-metil-pirrolidona (NMP) em diferentes concentrações, para formação da pele. A solução do suporte foi preparada a partir da dissolução de poli(éter sulfona), (PES), fornecida pela Basf, e Poli(vinil pirrolidona), (PVP) K90 da Fluka, em NMP da Vetec. Foram testadas algumas variações de composição, porém a composição mais utilizada em base mássica foi: PES 20%, PVP 7% e NMP 73%. Foram utilizadas três extrusoras projetadas com com dimensões distintas, sendo que a extrusora E3 foi utilizada nos ensaios de fibras com pele na camada interna. A Figura 3.1 e a Tabela 3.1. mostram as dimensões das extrusoras utilizadas.

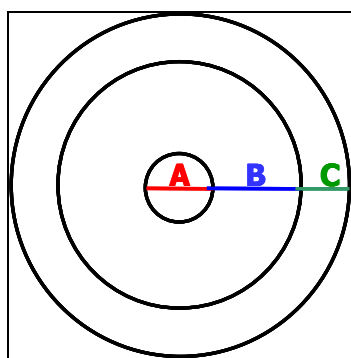


Figura 3.1 – Representação esquemática da vista em corte das extrusoras triplas com suas dimensões.

Tabela 3.1 – Dimensões das extrusoras utilizadas.

Extrusoras	A (μm)	B (μm)	C (μm)
E1	302	501	208
E2	317	385	217
E3	326	290	470

Antes da fiação a solução do suporte foi filtrada, pressurizando-a sobre uma fina tela de aço inoxidável, localizada na base do taque de aço inoxidável hermeticamente fechado. A pressão de 6 bar foi suficiente para forçar a passagem da solução pela tela, e

conduzi-la através de mangueira tipo polyflo[®] ao tanque da fiação. Este procedimento era realizado para impedir que ocorresse entupimento da extrusora durante a fiação.

A extrusão das soluções do suporte e da pele através dos orifícios da extrusora também foi realizada por pressurização. No caso do líquido interno, utilizou-se uma bomba com velocidade variável para conduzi-lo através da extrusora. A Figura 3.2 mostra um esquema simplificado do equipamento de fiação.

Os principais parâmetros de controle da fiação são:

- DEB – distância entre a extrusora e o banho de não-solvente, afeta o tempo de exposição da solução ao ambiente;
- Vazão da solução do suporte, controlada pela pressão no tanque de solução– Influencia a espessura da parede da fibra formada e, conseqüentemente, suas dimensões.
- Vazão da solução da pele, controlada pela pressão no tanque da solução da pele – afeta a espessura da pele na fibra formada.
- Vazão de líquido interno, controlada pela rotação da bomba – influencia a velocidade de precipitação e a espessura do suporte.
- Velocidade de recolhimento das fibras, controlada pela rotação dos rolamentos de recolhimento das fibras - influencia na tensão aplicada na fibra nascente e, conseqüentemente, no tempo de exposição ao ambiente e na espessura da fibra formada.

Cada parâmetro citado acima, possui uma influência dependente das características do sistema estudado. Eles também interagem mutuamente no resultado da morfologia da membrana, e em suas propriedades de transporte.

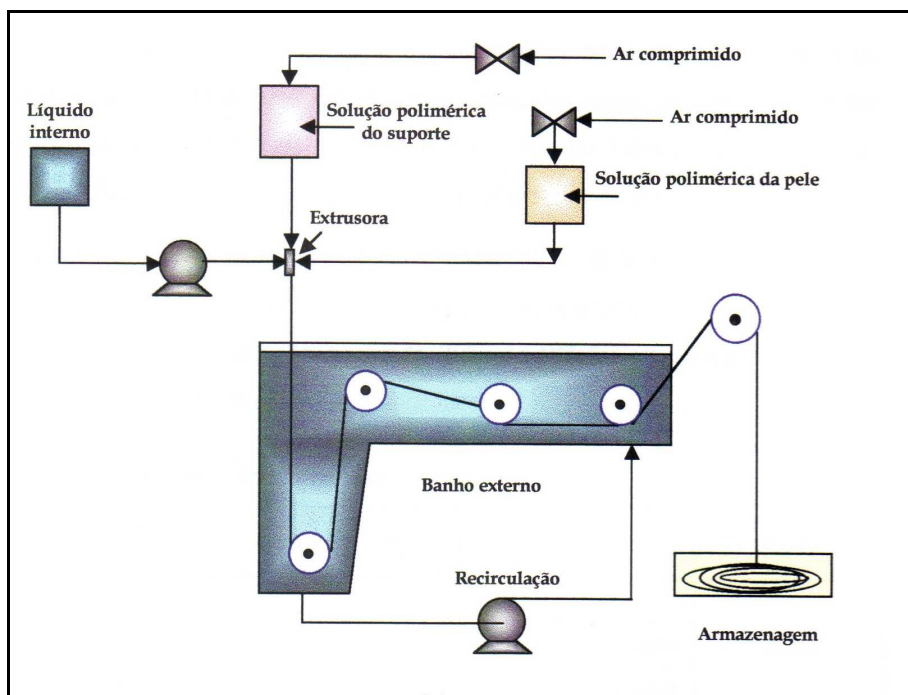


Figura 3.2 – Esquema simplificado do sistema para fiação utilizado no preparo de fibras ocas.

A fiação ocorre de forma contínua, mas as fibras são recolhidas de acordo com os parâmetros utilizados. Depois de recolhidas as fibras eram colocadas em recipientes com água na estufa à 60 °C durante 12 horas para retirada de solvente residual. Em seguida as fibras eram submetidas ao procedimento de troca de solvente, para evitar o coalescimento dos poros do suporte, durante a secagem, devido à elevada tensão superficial da água. Nesse procedimento a membrana foi imersa em banho de etanol e posteriormente, imersa em banho de hexano, durante três horas em cada banho. Essa sequência em que a tensão superficial é reduzida gradativamente preserva a integridade dos poros da membrana. Para finalizar, as fibras eram postas para secar à temperatura ambiente.

3.3) Fabricação dos módulos de permeação

Para a caracterização das fibras composta tradicionais (com pele na parte externa) através da permeação de gases eram fabricados módulos unitários que utilizavam uma fibra com 16,20 cm ($5,6 \text{ cm}^2$) de comprimento para permeação no sistema como mostra na Figura 3.5. O módulo era fechado em uma das extremidades e a outra era conectada a um transdutor de pressão ou a um fluxímetro de bolhas dependendo do fluxo de permeado. Para caracterização por permeação de vapor de

hexano, foram testados os mesmos módulos produzidos para permeação de gases e também módulos similares contendo 4 fibras com 17,5 cm ($24,2 \text{ cm}^2$) de comprimento cada fibra.

Na caracterização das fibras com pele na parte externa, devido à permeação axial pelo suporte na extremidade da alimentação torna-se necessário fazer um tratamento para evitar que o fluxo convectivo que *by pass* a pele diminua a seletividade da membrana. Para medição do fluxo de permeado utilizando o fluxímetro de bolhas um módulo com maior área foi construído tendo uma área de $50,9 \text{ cm}^2$ de membrana.

O tratamento consistiu em preparar em um pequeno recipiente contendo resina epóxi, diluída com hexano na proporção de uma parte de hexano para 20 de resina, em frações mássicas. Em seguida mergulhava parte do módulo (cerca de 0,5 cm a partir da extremidade) na resina diluída, para que a mesma penetrasse no suporte poroso. O módulo permanecia mergulhado na resina por meia hora e depois era retirado e fazia passar ar comprimido pelo interior do módulo para desobstruir as fibras de cola. O módulo ficava secando com o a vazão de ar comprimido por 24 horas. O mesmo procedimento era repetido para a outra extremidade.

O módulo foi construído numa configuração que se assemelha a um trocador de calor casco-tubo. As fibras foram dispostas longitudinalmente dentro de uma carcaça de aço inox, e as extremidades foram coladas com resina epóxi (Araldite 24 h - Vantico), conforme ilustrado na Figura 3.4.

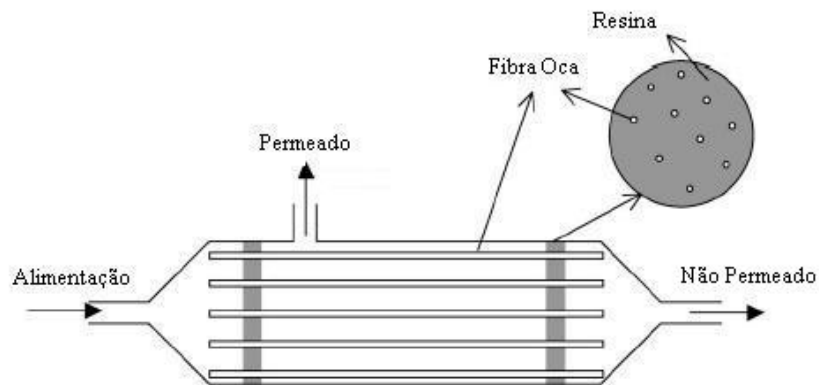


Figura 3.3 – Esquema de confecção dos módulos de permeação de fibras com pele interna..

3.4) Caracterização das membranas produzidas

As membranas foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) para investigações morfológicas, por permeação de nitrogênio (N₂) e dióxido de carbono (CO₂) para verificação da integridade da camada seletiva, e por permeação de vapor de hexano para o levantamento das propriedades de transporte.

3.4.1) Microscopia eletrônica de varredura

As membranas foram caracterizadas pelo MEV para avaliação das variáveis envolvidas no preparo sobre a morfologia das membranas produzidas. Foi utilizado o equipamento QUANTA 200 da FEI Company. As amostras foram preparadas pela fratura de pequenas amostras em nitrogênio líquido, com o intuito de preservar as estruturas morfológicas das membranas. As amostras foram recobertas com uma camada de 300Å de ouro pelo equipamento *sputtering* da Jeol. Foram tiradas fotomicrografias da secção transversal e das superfícies superior (pele) e inferior (suporte) das membranas em diferentes ampliações.

3.4.2) Permeação de N₂ e CO₂

As membranas planas e as fibras foram caracterizadas quanto à permeação de N₂ e CO₂ puros. O procedimento consiste em colocar a membrana em uma célula no qual a membrana funciona como uma barreira que separa a célula em duas regiões: a de alimentação e a de permeado. A região de alimentação fica mantida a uma pressão constante de um determinado gás, enquanto a pressão do lado do permeado aumenta com o tempo, devido ao processo de permeação.

O lado do permeado possui um transdutor de pressão que gera um sinal de 4 a 20 mA, de acordo com a pressão, e um sistema de armazenamento de dados. O sistema é previamente calibrado para relacionar o valor da corrente (I) com o valor de pressão (P), convertendo os dados de dI/dt em dP/dt. O volume do lado do permeado pode ser considerado constante para qualquer gás na CNTP e deve ser conhecido. Utilizando a lei dos gases ideais a permeabilidade pode ser calculada pela Equação 3.1.

$$\frac{P_i}{\ell} = \frac{\left(\frac{dP_p}{dt} \right)}{\frac{ART}{V} \left[P_A - P_p(t) - t \frac{dP_p}{dt} \right]} \quad (3.1)$$

onde o P_i/ℓ é o coeficiente de permeabilidade de um determinado gás através da membrana, ℓ é a espessura da membrana, A é a área de permeação da membrana, P_A a pressão de alimentação do gás, $P_p(t)$ é a pressão de permeado em um determinado tempo (t), T é a temperatura do experimento, R é a constante do gás ideal e dP_p/dt é o coeficiente angular da curva que relaciona a pressão do permeado com o tempo.

Para evitar que efeitos de plastificação alterem os resultados, a membrana era submetida primeiramente a permeação de N_2 e depois de CO_2 . Elevados valores de permeabilidade e valores de seletividade próximos ou inferiores a de 1 indicam defeitos na pele da membrana ou a presença de poros.

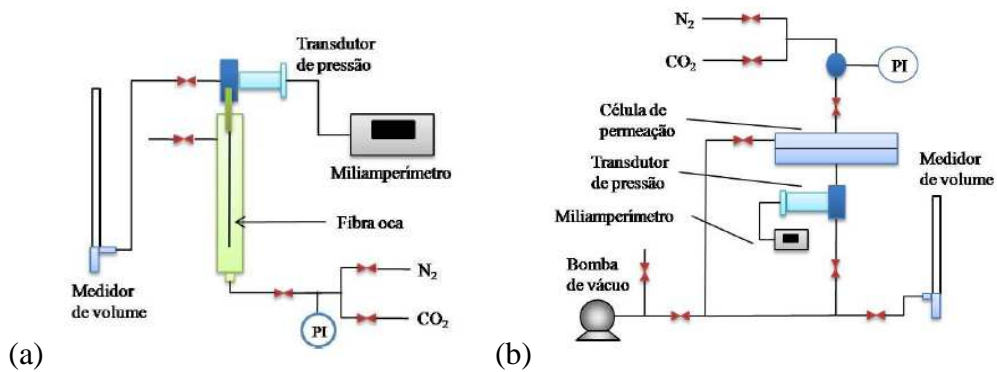


Figura 3.4 – Representação esquemática dos sistemas de permeação de gases, para (a) fibras ocas e (b) membrana plana. (PEISINO, 2009).

3.4.3) Permeação de vapor de hexano

As membranas planas da etapa de seleção de materiais e as fibras obtidas foram submetidas à permeação de vapor de hexano, visando obter os valores de permeabilidade e seletividade do hexano em N_2 .

3.4.3.1) Sistema de permeação de vapor

O sistema de permeação de vapor é apresentado esquematicamente na Figura 3.6, consistindo basicamente da célula de permeação, linhas de admissão de nitrogênio, sistema de geração de vapor, medidores de vazão e de frascos coletores de amostras das correntes de alimentação, permeado e não-permeado.

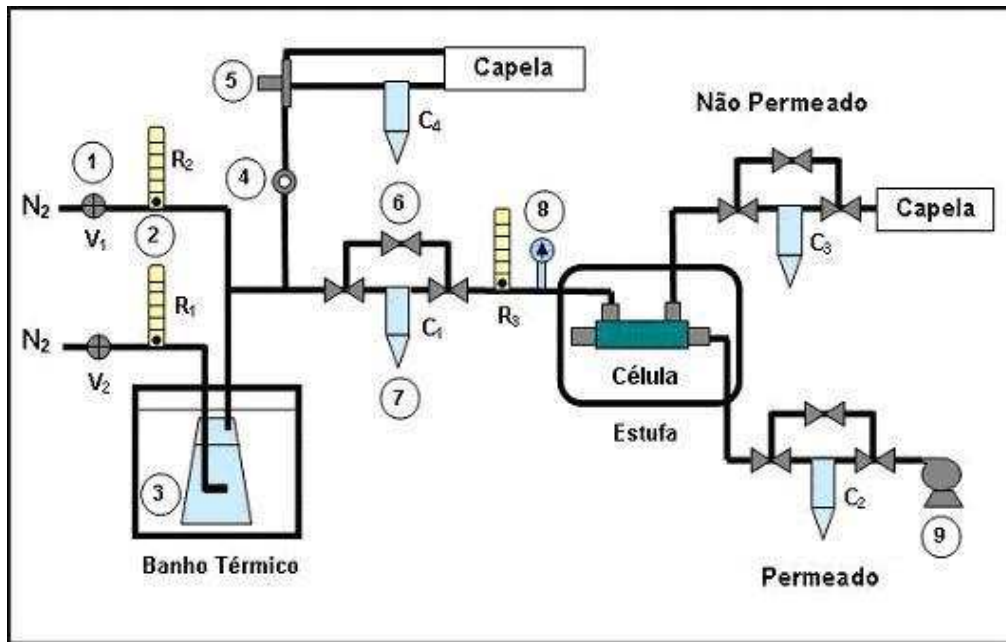


Figura 3.5 – Esquema simplificado do sistema de permeação de vapor: 1 Válvula controladora de pressão, 2 Rotâmetro, 3 Frasco lavador de gás, 4 Válvula agulha, 5 Válvula de três vias, 6 Válvula esférica, 7 Cristalizador, 8 Manômetro, 9 Bomba de vácuo.

O vapor é obtido pelo borbulhamento de nitrogênio em um frasco lavador de gás de 500 mL, contendo hidrocarbonetos líquidos e imerso em um banho térmico. Essa metodologia produz uma corrente de nitrogênio com composição de hidrocarbonetos acima da saturação, por causa do efeito de arraste. Quanto maior é a vazão de nitrogênio no frasco lavador de gás, maior é o efeito de arraste. Para obter uma faixa ampla de composição e vazão, a corrente que sai do frasco lavador de gás é diluída com uma corrente de nitrogênio puro. Para aumentar o grau de liberdade do sistema, permitindo variar a composição de alimentação sem alterar a vazão, parte da corrente de vapor produzida é descartada antes de entrar no módulo de membrana. A medida e o controle das vazões de nitrogênio, como da vazão de vapor que alimenta o módulo são feitos através de rotâmetros.

Os cristalizadores instalados nas saídas do permeado e do não permeado, também foram utilizados para quantificar a quantidade de hexano nessas correntes e, através do balanço de massa do sistema, calcular os parâmetros de avaliação de desempenho tais como o grau de recuperação e a permeabilidade. Como a permeabilidade é fortemente influenciada pela temperatura, a célula de permeação ficou acondicionada em uma estufa com temperatura controlada em 30°C. A função da bomba de vácuo (Edwards[®], Speedvac 2) no sistema é aumentar a diferença de pressão parcial dos componentes entre os lados da membrana, maximizando a força-motriz da permeação

3.5.3.2) Metodologia experimental da permeação

Os ensaios iniciais foram realizados utilizando o hexano, mistura de isômeros (Vetec, P.A.), como composto orgânico representativo dos vapores de gasolina, possibilitando a determinação da composição por gravimetria e simplificando o balanço de massa do sistema de permeação.

A etapa inicial do procedimento experimental consistia em encher o frasco lavador de gás com o hexano, para depois acoplá-lo ao sistema dentro do banho térmico na temperatura de 30°C. As válvulas (V_1 e V_2) de controle de pressão da alimentação de nitrogênio eram abertas e regulada para 1 bar de pressão, e a vazão de nitrogênio regulada pelos Rotômetros R_1 e R_2 para valores pré-determinados na etapa de levantamento da curva de calibração. Durante os ensaios de permeação a corrente de vapor resultante do arraste e da diluição do nitrogênio, contorna (“*by pass*”) o cristalizador C_1 e a vazão de alimentação era ajustada pela válvula agulha na linha de descarte e pelo rotâmetro R_3 .

Nos primeiros instantes dos experimentos, durante o período de estabilização, em torno de 15 minutos, todas as vazões eram reguladas e os cristalizadores contornados (“*by pass*”). Decorrido este período, as válvulas esferas eram posicionadas de modo a permitir que as correntes de permeado e não permeado percorressem os cristalizadores imersos em banho de nitrogênio líquido. Ao final dos experimentos, as

válvulas esferas eram novamente posicionadas para permitir o contorno dos cristalizadores.

A duração dos ensaios variava em torno de 30 minutos. Depois dos ensaios, os cristalizadores eram pesados e a massa de hexano das correntes de permeado e de não-permeado calculadas.

Os experimentos com membranas planas foram realizados com baixas vazões resultando em baixos número de Reynolds, em virtude da pequena área de permeação da célula. Para comparar as membranas os experimentos foram realizados nas mesmas condições operacionais.

3.6.3.3) Procedimento de cálculo dos parâmetros de avaliação do sistema

O fluxo molar de permeado foi calculado dividindo o número de moles de hexano retido no cristizador do permeado, pela área da membrana e pelo tempo de corrida do experimento. Cabe ressaltar que esse valor calculado representa uma média, já que a composição de hexano no lado da alimentação e do lado do permeado variam ao longo da célula. Quanto maior é a recuperação alcançada maior será a variação de composição e do fluxo ao longo da célula.

O coeficiente de transferência de massa K_i (P_i/ℓ) é calculado utilizando-se a Equação 2.8 que define K_i como sendo a razão entre o fluxo de permeado e a força motriz da permeação. A força-motriz da permeação de vapor é a diferença da pressão parcial através da membrana. A pressão parcial de um determinado componente pode ser calculada pela lei de Dalton, como o produto da pressão total pela fração molar do componente. Como o lado do permeado, na maioria dos ensaios, estava submetido a elevado vácuo, admite-se que a pressão do permeado sob estas condições seja igual a zero. Quando alimentação é realizada por dentro das fibras, por causa da perda de carga que ocorre ao longo do módulo, a pressão parcial não pode ser calculada utilizando-se a pressão de alimentação, porém para o caso de células para membranas planas esse efeito pode ser desprezado porque a alimentação ocorre frontalmente à membrana.

4 - RESULTADOS e DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos nos experimentos que tiveram como objetivos principais, o estudo das propriedades de transporte polímeros, adequados para o preparo de membranas anisotrópicas compostas, e a verificação da viabilidade do preparo de membranas através do espalhamento simultâneo de soluções. Neste sentido, investigou-se a caracterização de membranas planas densas e suas propriedades de transporte para permeação de gases e vapores, bem como a obtenção e caracterização de membranas planas e de fibras ocas por extrusão tripla.

4.1) Membranas planas

4.1.1) Membranas planas integrais

Membranas planas densas isotrópicas foram obtidas por evaporação controlada do solvente, utilizando dois tipos de poli(uretanos), PU, um com extensor de cadeia do tipo éter e outro do tipo éster. Em ambas soluções precursoras se utilizou uma concentração de polímero de 10 % (m/m) em THF. Para servir como referência, uma membrana de poli(dimetil siloxano), PDMS, também foi preparada. Essas membranas foram caracterizadas por permeação de N₂ e vapor de hexano. A Tabela 4.1 mostra os resultados obtidos em experimentos realizados nas mesmas condições operacionais.

Tabela 4.1 – Resultados de permeação de hexano e nitrogênio em membranas planas integrais densas.

Material	Concentração de Hexano na alimentação (% m/m)	(P/ℓ) _{C6} (GPU)	Desvio Padrão (GPU)	(P) _{C6} (Barrer)	Seletividade Ideal (C ₆ H ₁₄ /N ₂)
PU – Ester	13,52	9,0	0,2	900	350
PU – Éter	11,54	72,6	3,7	5.809	5.480
PDMS	11,42	119,5	5,1	35.837	156

(1 GPU = 10⁻⁶ cm³/cm².s.cmHg) (1 Barrer = 10⁻¹⁰ cm³.cm/cm².s.cmHg)

Os resultados da Tabela 4.1 mostram que a membrana de PDMS possui o maior valor de permeabilidade (P) e o menor valor de seletividade. Considerando que a eficiência da membrana tem que levar em conta esses dois parâmetros, qualitativamente, a membrana de poliuretano com o segmento éter, PU - éter, foi a que apresentou o melhor resultado. A seletividade desta membrana foi mais de 20 vezes superior a de PDMS, enquanto a permeabilidade foi cerca de 7 vezes menor. A comparação com os resultados da literatura (BRAGA JUNIOR, *et al* 2007) indica que a permeabilidade é elevada o suficiente para ser utilizada na recuperação de vapores orgânicos. Cabe mencionar, ainda, que o desempenho pode ser melhorado pela redução da espessura da membrana.

Desta forma, para a obtenção de membranas anisotrópicas compostas, optou-se por utilizar a PU - éter como material para constituir a pele, em função do seu melhor desempenho na permeação de vapor. A permeabilidade do CO₂ em membranas planas de PU – éter também foi determinada e os resultados são apresentados na Tabela 4.2, assim como sua comparação com a permeação de N₂. A comparação dos resultados da permeação de gases através de membranas densas com aqueles obtidos para membranas anisotrópicas compostas possibilita estabelecer critérios de avaliação da integridade da camada seletiva e da resistência oferecida pelo suporte microporoso.

Tabela 4.2 – Resultados de permeação da membrana plana integral densa de PU (éter).

Material	(P/l)_{N2} (GPU)	(P/l)_{CO2} (GPU)	(P/l)_{N2} (Barrer)	(P/l)_{CO2} (Barrer)	Seletividade Ideal (CO₂/N₂)
PU – Éter	1,06 x10 ⁻²	4,72 x10 ⁻¹	1,06	47,24	44,56

4.2) Membranas na forma de fibras ocas

O preparo de membranas anisotrópicas compostas tem sido amplamente utilizado nos processos de separação com membranas, pois possibilita aumentar o fluxo permeado e manter a seletividade do material utilizado no preparo da camada densa. A utilização de PU como material seletivo encontra dificuldade na seleção do suporte, devido ao fato que a maioria dos solventes utilizados para PU também são solventes

para os materiais comumente empregados no preparo de membranas microporosas utilizadas como suportes da camada seletiva. Polímeros fluorados e nylon são opções que poderiam ser utilizadas, mas encontram problemas de adesão entre os materiais. A alternativa utilizada neste trabalho foi a técnica de espalhamento simultâneo de soluções poliméricas para promover a formação da pele e da camada porosa em uma única etapa. A geometria de fibras ocas foi escolhida por apresentar vantagens que possibilita, tais como a auto-sustentação e a elevada densidade de empacotamento.

4.2.1) Fibras ocas com pele externa

O trabalho de DUARTE (DUARTE, ET AL 2008) foi utilizado para a seleção das condições iniciais para a investigação do preparo de fibras ocas compostas livres de defeitos. Neste sentido, utilizou-se uma solução de PU 10% (m/m) em tetrahidrofurando, THF, como solução para a formação da pele e uma solução de poli(éter sulfona), PES 20%, poli(vinil pirrolidona), PVP 7% e N-metil-2-pirrolidona, NMP 73% (m/m) foi escolhida para a formação do suporte microporoso. O THF foi escolhido por ser um solvente volátil e permitir o aumento da concentração de PU durante a exposição à atmosfera antes da imersão no banho de precipitação. Desta forma foram realizados experimentos com distâncias entre a extrusora e o banho externo de precipitação (DEB) entre 10 e 48 cm com o objetivo de estudar o efeito da evaporação do solvente da solução da pele antes a imersão da fibra nascente no banho de precipitação.

No experimento inicial foi utilizada a extrusora E1 (ver Capítulo 3) nas seguintes condições: líquido interno com composição de 50% água em NMP na vazão de 3 mL/min, pressão para extrusão da solução da pele em torno de 0,1 bar e para extrusão da solução do suporte em torno de 6 bar. A pressão de 6 bar produziu uma vazão mássica de 2,2 g/min da solução do suporte. Foi avaliada a influência da DEB 10 e 33,5 cm e as Figuras 4.1 e 4.2 mostram as fotomicrografias das fibras obtidas.

A fotomicrografia da Figura 4.1(A) mostra a presença de macroporos oriundos principalmente da superfície interna. Os macroporos diminuem a resistência ao transporte, facilitando o fluxo de permeado. Entretanto, há redução na resistência

mecânica da fibra. No caso da permeação de vapor, na maioria das situações encontradas, a diferença de pressão através da membrana fica em torno de 1 atm, pois a força motriz é relacionada à diferença de pressão parcial (concentração) promovida pelo vácuo imposto no lado do permeado.

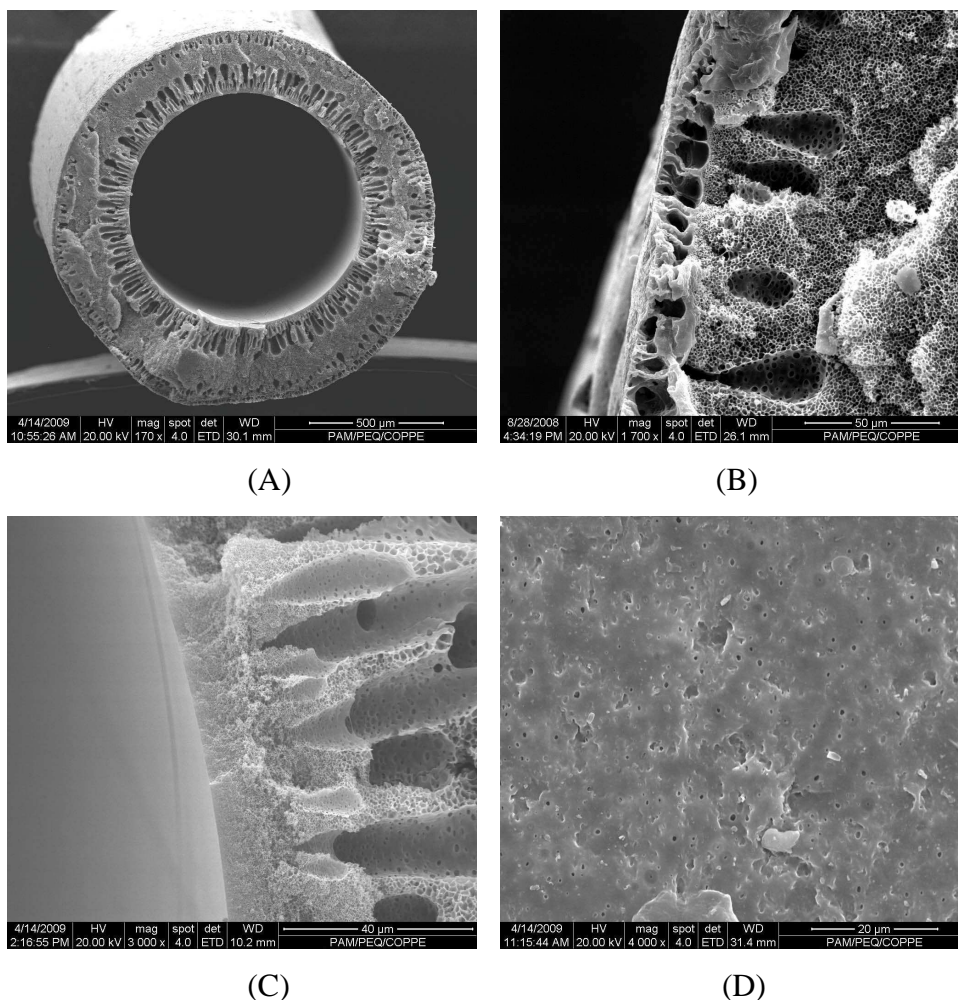


Figura 4.1 – Fotomicrografias da membranas compostas de PU/PES obtidas com DEB de 33,5 cm. (A) seção transversal; (B) seção transversal próxima à superfície externa; (C) seção transversal próxima a superfície interna; e (D) superfície externa. Pressão para extrusão das soluções da pele e do suporte de 0,1 e 6,0 bar, respectivamente.

A DEB de 33,5 cm resultou em adesão das soluções da pele e do suporte, não sendo possível uma distinção clara da fronteira entre a camada de PU com a de PES. A formação de macroporos na camada da pele também é observada na Figura 4.1(B). A fotomicrografia da Figura 4.1 (C) mostra que o suporte apresentou uma densificação na região próxima à superfície interna, que pode contribuir para a resistência na permeação

de vapor. Entretanto, os poros das camadas mais internas do suporte são interconectados, diminuído esta resistência. A Figura 4.1 (D) mostra que a superfície externa da fibra (pele) apresenta razoável densificação, porém com alguns poros visíveis ao MEV, que reduz a seletividade da membrana.

As fotomicrografias na Figura 4.2 mostram os resultados para a DEB de 10 cm nas mesmas condições anteriores. Como pode ser observado, a diminuição da DEB manteve a adesão entre as soluções e propiciou uma melhor visualização da interface entre as diferentes regiões da membrana. Nesta condição não houve formação de macroporos na camada relativa a PU, que apresentou espessura em torno de 5 μm . A superfície da pele apresentou uma certa irregularidade (Figura 4.2.(D)), provavelmente em função da presença de fenômenos interfaciais durante a precipitação, tal como efeito Maragóni. Porém, a observação da seção transversal da pele (Figura 4.2.(C)) mostra ausência de poros, indicando que essas irregularidades não necessariamente constituem defeitos na pele que propiciem escoamento convectivo ou de Knudsen. A caracterização das fibras por permeação de gás e de vapor será apresentada posteriormente.

Era de se esperar que o favorecimento da evaporação do THF em maiores valores de DEB promovesse uma densificação da camada de PU, pois sua precipitação somente ocorre após contato com o banho externo. Por outro lado, deve-se considerar que a solução do suporte começa a precipitar na saída da extrusora, logo após o contato com o líquido interno. Essa diferença no tempo necessário para o início da precipitação de cada solução pode permitir que a frente de precipitação do suporte propague e atinja a região da solução de PU antes da sua precipitação. Esta situação pode propiciar condições favoráveis a formação de macroporos na pele, resultante da transferência de NMP para esta região. Esse efeito torna-se mais pronunciado quando maior for a DEB e quanto mais rápida for a precipitação do suporte. Isto significa que a composição do líquido interno também influencia a morfologia da pele, pois quanto menor é a quantidade de NMP na composição do líquido interno mais rápida é a precipitação e maior é o favorecimento para a transferência de NMP para a solução de PU.

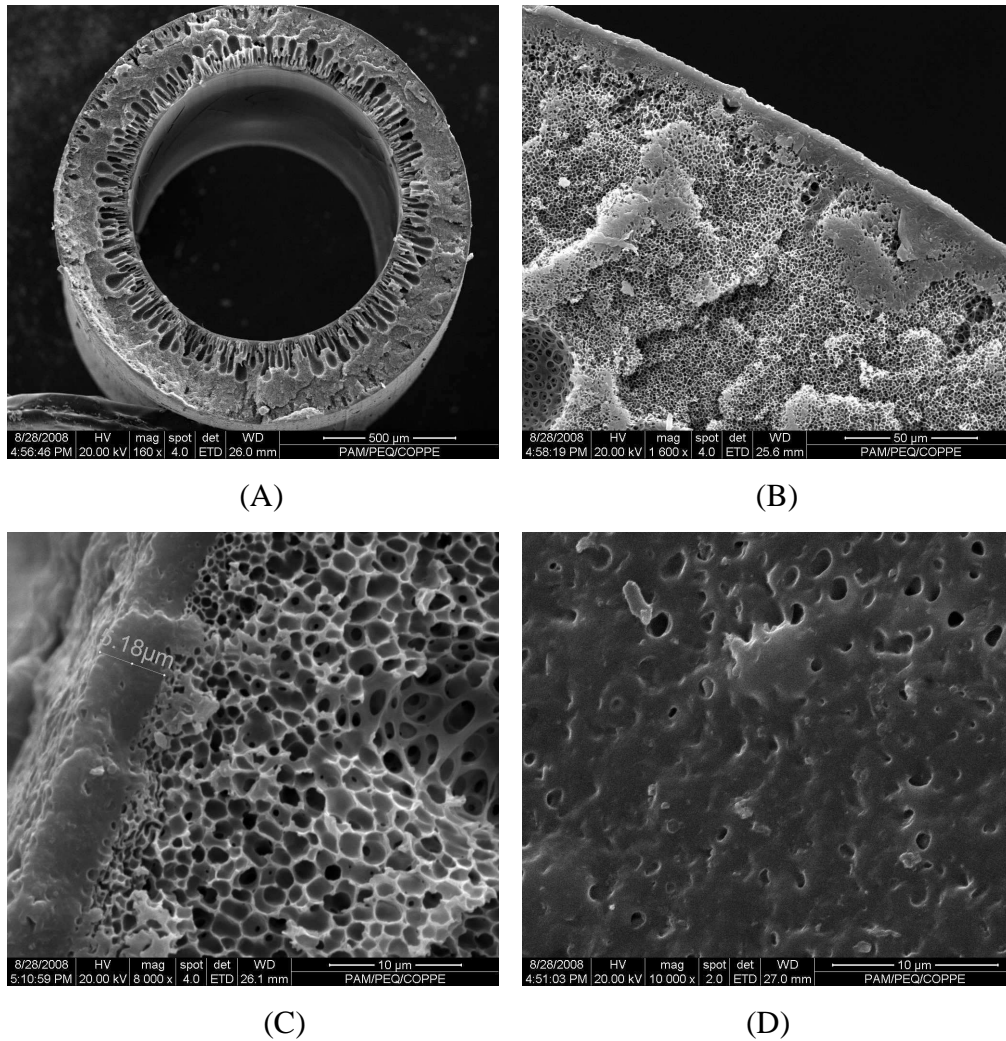


Figura 4.2 – Fotomicrografias das membranas compostas de PU/PES obtidas com DEB de 10 cm. (A) seção transversal; (B) e (C) seção transversal próxima à superfície externa; e (D) superfície externa. Pressão para extrusão das soluções da pele e do suporte de 0,1 e 6,0 bar, respectivamente.

Para melhor avaliação da hipótese anterior, realizou-se a extrusão com DEB de 48 cm, utilizando as mesmas condições e soluções dos experimentos anteriores, porém com água como líquido interno (Figura 4.3). Neste caso, há uma maior diferença no potencial químico do solvente entre a solução e o líquido interno, facilitando uma rápida densificação da região interna da fibra próxima à interface com o líquido interno. Este efeito retarda a transferência de massa entre o líquido interno e as camadas mais afastadas da interface, prolongando a estabilidade destas camadas, o que favorece a formação e o crescimento de macroporos.

A comparação das três condições testadas torna evidente que o favorecimento da transferência solvente entre as soluções, proporcionada na condição de DEB elevado,

promove a nucleação e crescimento de macroporos da superfície externa para a interna. No caso da maior DEB e água no líquido interno, a transferência entre as soluções, associada com a rápida precipitação próxima a interface com o líquido interno, possibilitam, inclusive, que haja crescimento de macroporos que se estendem da região correspondente à solução externa até o interior da solução do suporte, criando duas frentes de macrovazios, como apresentado na Figura 4.3. Desta forma, a competição entre as velocidades de precipitação das diferentes soluções é crucial para a determinação da morfologia final da fibra.

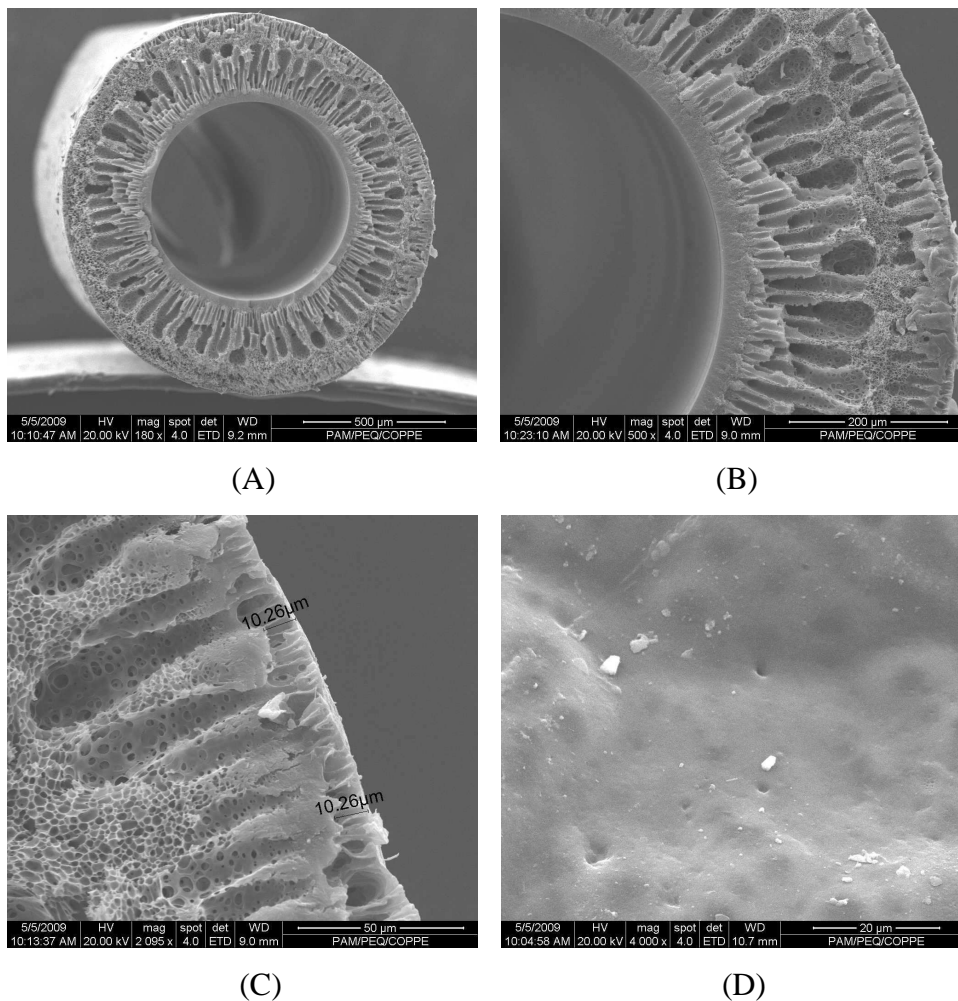


Figura 4.3 – Fotomicrografias das membranas compostas de PU/PES obtidas com DEB de 48 cm. (A) e (B) seção transversal; (C) seção transversal próxima à superfície externa; e (D) superfície externa. Pressão para extrusão das soluções da pele e do suporte de 0,1 e 6,0 bar, respectivamente.

A Tabela 4.3 apresenta os resultados dos testes de permeação de CO₂ e N₂ das fibras produzidas com diferentes DEB e líquidos internos.

Tabela 4.3 – Resultados de permeação das membranas compostas de PU/PES.

Líquido interno	DEB (cm)	$(P/\ell)_{CO_2}$ (GPU)	$(P/\ell)_{N_2}$ (GPU)	α (CO_2/N_2)
NMP/H ₂ O (1/1)	10	9,7	2,8	3,4
NMP/H ₂ O (1/1)	33	2,7	1,6	1,7
H ₂ O	48	8,6	7,9	0,92

Na comparação entre os valores de permeabilidade e seletividade, mostrados na Tabela 4.3, verifica-se que a membrana obtida com o menor valor de DEB apresentou o maior valor de seletividade. Nas diferentes condições utilizadas para a fiação são observados valores de permeabilidade semelhantes. Estes resultados indicam que o suporte é a principal resistência a transferência de massa, independente da presença de poros na região da pele. Outro fato a ser ressaltado é o aumento da seletividade na condição em menor influencia da transferência de massa entre as soluções. Estes resultados reforçam as hipóteses discutidas na avaliação morfológica.

Esses resultados mostram que o aumento da DEB não pode ser utilizado como recurso para aumentar o efeito de densificação provocado apenas pela evaporação do solvente. Uma alternativa para atenuar o efeito da frente de precipitação do suporte sobre a pele foi aumentar a evaporação do solvente utilizando uma câmara de evaporação forçada, como mostra a Figura 4.4. A câmara de evaporação forçada consiste de um cilindro no qual era injetado nitrogênio na parte inferior e na parte superior era submetido a um baixo valor de vácuo originado pela exaustão. A vazão de nitrogênio através da câmara visa aumentar a taxa de evaporação do THF da solução da pele.

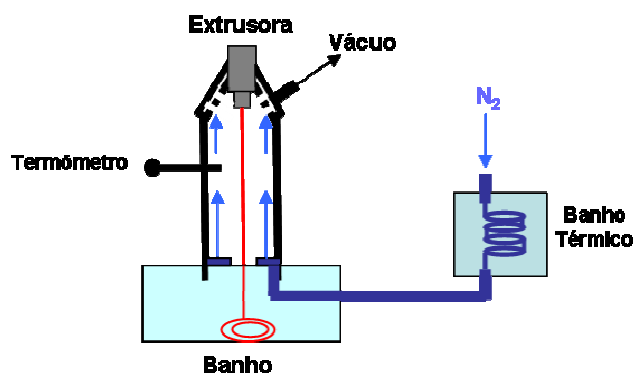
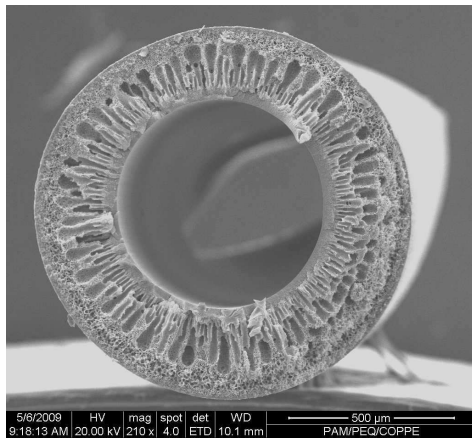
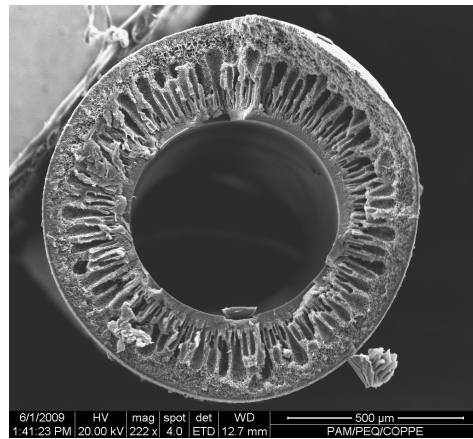


Figura 4.4 – Representação esquemática simplificada da câmara de convecção forçada.

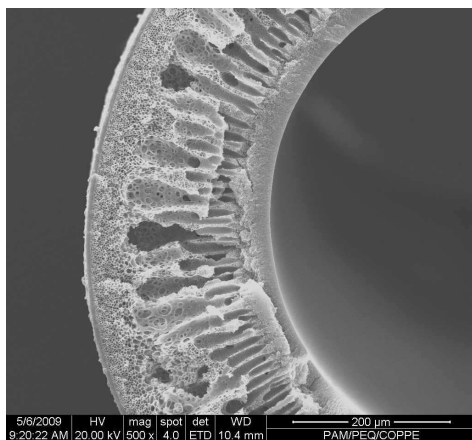
O teste inicial utilizou DEB de 37 cm, vazão de nitrogênio de $740 \text{ cm}^3/\text{min}$ e aquecimento da corrente gasosa à temperatura de 30°C . Entretanto, o aquecimento não foi eficiente para alterar a condição de evaporação do solvente, sendo realizado outro teste, dessa vez na temperatura ambiente e com uma vazão de gás maior ($22.200 \text{ cm}^3/\text{min}$). Devido a turbulência provocada pelo escoamento de gás, a fiação só ficou estável com DEB de 16 cm. Nestes testes foram utilizadas as mesmas composições das soluções da pele, do suporte e do líquido interno ($\text{NMP}/\text{H}_2\text{O} = 1/1$). Também foram utilizadas as mesmas pressões para os reservatórios das soluções do suporte e da pele. A Figura 4.5 mostra comparativamente as fotomicrografias das membranas obtidas nas respectivas condições.



(A 1)



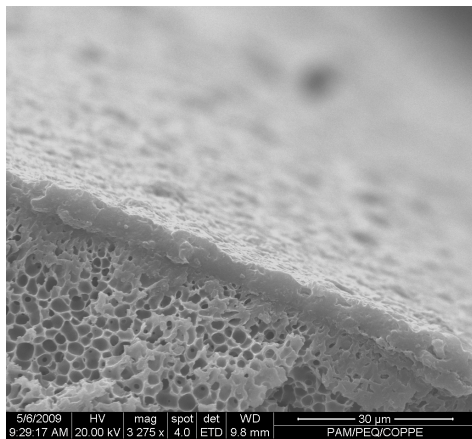
(B 1)



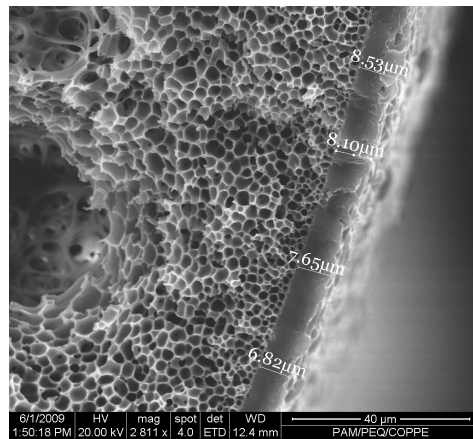
(A 2)



(B 2)



(A 3)



(B 3)

Figura 4.5 – Fotomicrografias das membranas compostas de PU/PES obtidas na câmara de convecção forçada. Pressão para extrusão das soluções da pele e do suporte de 0,1 e 6,0 bar, respectivamente. Fibras com DEB de 37 cm (A 1, A 2 e A 3) e DEB de 16 cm (B 1, B 2 e B 3).

Comparando as fotomicrografias das fibras obtidas na câmara de convecção forçada (Figura 4.5), observa-se que não houve diferenças morfológicas significativas entre elas. Outra característica observada é que apesar do aumento da DEB para 37 cm não houve formação de macroporos na camada da pele, como nas fibras anteriores. Isto mostra que houve uma intensificação da evaporação do solvente da solução da pele durante a passagem da fibra nascente pela câmara. Este aumento da evaporação reduz a influencia da transferência de massa com a solução suporte. As fotomicrografias A3 e B3 da Figura 4.5 mostram que a pele apresentou algumas irregularidades na superfície em ambos os casos. Essas irregularidades não constituem poros propriamente ditos, provavelmente, sendo provenientes da taxa de evaporação, mas eventualmente podem introduzir defeitos que reduzem a seletividade, como observado nos testes de permeação mostrados na Tabela 4.4.

Tabela 4.4 – Resultados de permeação das membranas composta de PU/PES.

Líquido interno	DEB (cm)	$(P/\ell)_{CO_2}$ (GPU)	$(P/\ell)_{N_2}$ (GPU)	A (CO ₂ /N ₂)
NMP/H ₂ O (1/1)	37	1,61	0,71	2,2
NMP/H ₂ O (1/1)	16	10,5	7,3	1,4

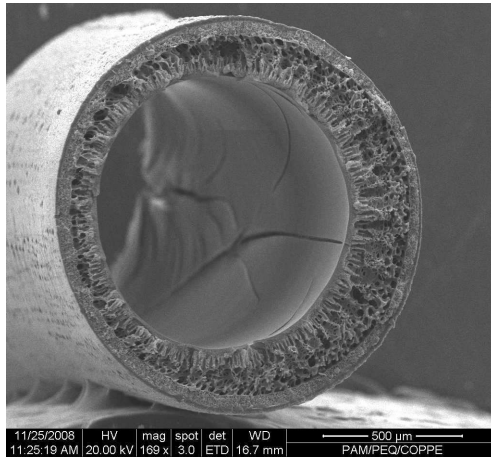
Os resultados da permeação de gases e a análise da morfologia revelaram que, apesar de suprimir a formação de macroporos na pele, a convecção forçada induz gradientes de tensão superficial e oscilação na composição da solução da pele, promovendo as irregularidades (efeito Maragoni). Uma outra possibilidade associada a elevadas taxas de evaporação é a gelificação da solução. Cabe ressaltar que mesmo sem a condição de evaporação forçada, observa-se irregularidades na pele das fibras que também podem estar associadas à gelificação da solução. A gelificação na saída da extrusora pode ser induzida pela proximidade da concentração de PU na solução da pele (10% m/m) com o limite de solubilidade do polímero em THF (baseando em observação experimental). A elevada volatilidade do solvente, também pode favorecer a ocorrência desse fenômeno que aumentam a tensão de cisalhamento na camada da pele da fibra nascente.

Com o intuito de investigar o efeito da taxa de evaporação para minimizar a presença de irregularidades superficiais foram realizados experimentos com atmosfera saturada em THF. A câmara utilizada no experimento de atmosfera de nitrogênio pode ser mantida saturada em THF, eliminando a entrada do gás inerte e fechando a saída dos vapores. O ambiente interno fica saturado com a evaporação do solvente da fibra nascente. Esse efeito diminui a diferença do potencial químico do solvente entre a fibra nascente e a atmosfera circundante, reduzindo a taxa de evaporação.

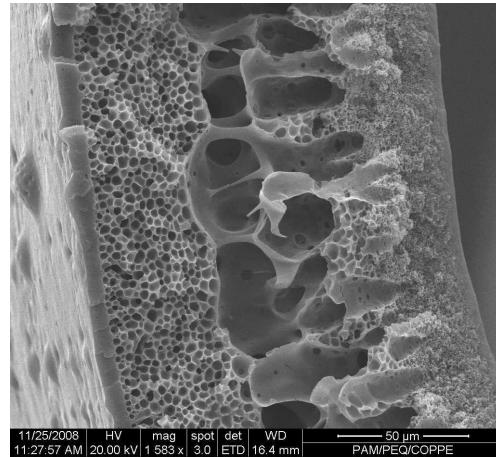
A fiação com atmosfera saturada foi conduzida nas seguintes condições: 6 bar para pressurização da solução do suporte gerando uma vazão mássica de 2 g/min, cerca de 0,1 bar para a pressurização da solução pele, vazão de líquido interno de 1,9 mL/min (50% água/NMP) e DEB de 20, 15, 10 e 5 cm. Nestas condições obteve-se uma velocidade média de fiação de 1020 cm/min. Inicialmente para manter a atmosfera controlada, utilizou-se uma vazão de purga de nitrogênio de 233 mL/min.

As Figuras 4.6, 4.7, 4.8 e 4.9 mostram as fotomicrografias das fibras obtidas com DEB de 20, 15, 10 e 5 cm, respectivamente. Na comparação entre essas condições pode-se perceber que houve variação significativa da morfologia com a variação na DEB.

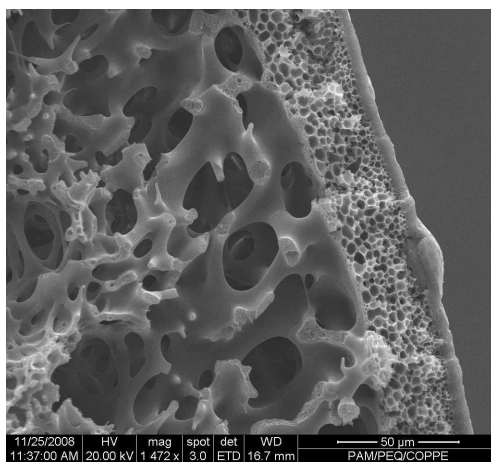
Para as DEB de 20 e 15 cm, observa-se uma região intermediária entre a superfície interna e a camada da pele com morfologia apresentando macroporos com elevada interconexão. Essa morfologia pode ser interpretada considerando o crescimento e coalescência dos núcleos que originam os macroporos, promovendo a interconectividade. Já a região logo abaixo da camada da pele apresentou poros do tipo célula fechada, os quais podem aumentar a resistência ao transporte. Estes efeitos estão associados à redução da evaporação do THF, o qual pode difundir em direção à solução do suporte, favorecendo a precipitação desta na região próxima à interface com a solução da pele e originar poros do tipo célula fechada. Esta precipitação retarda a transferência de massa entre os núcleos originados pela frente de precipitação interna, favorecendo sua coalescência. A superfície externa da membrana, novamente, apresentou irregularidades similares às observadas anteriormente.



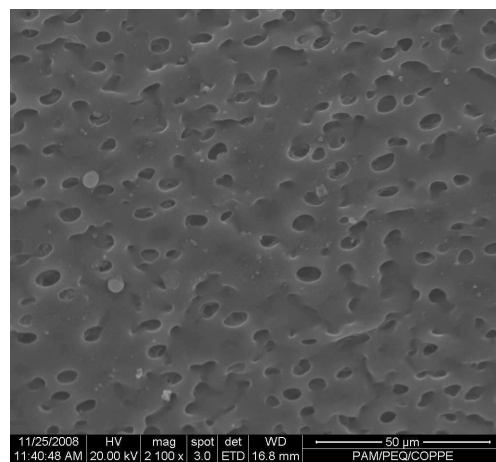
(A)



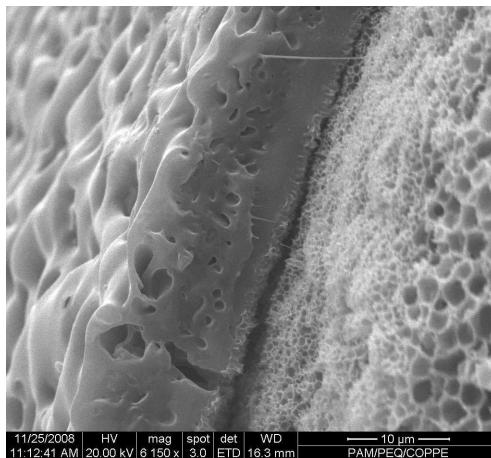
(B)



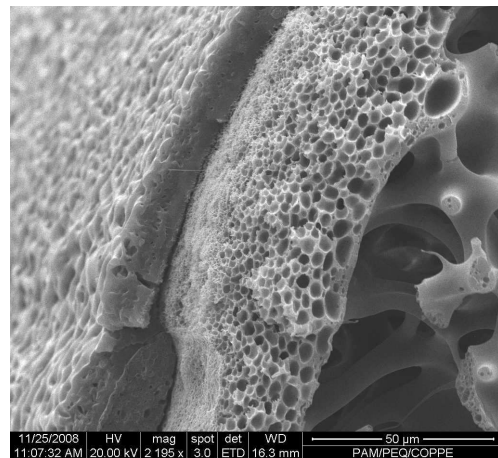
(C)



(D)

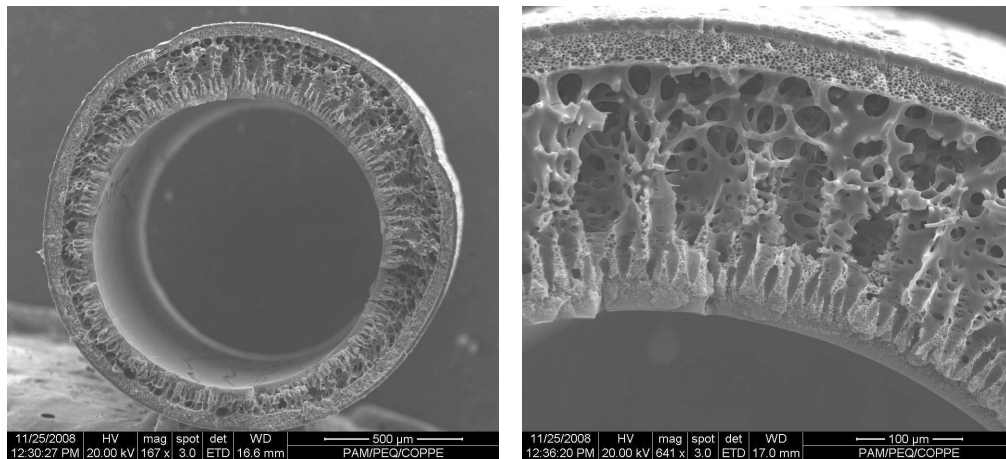


(E)



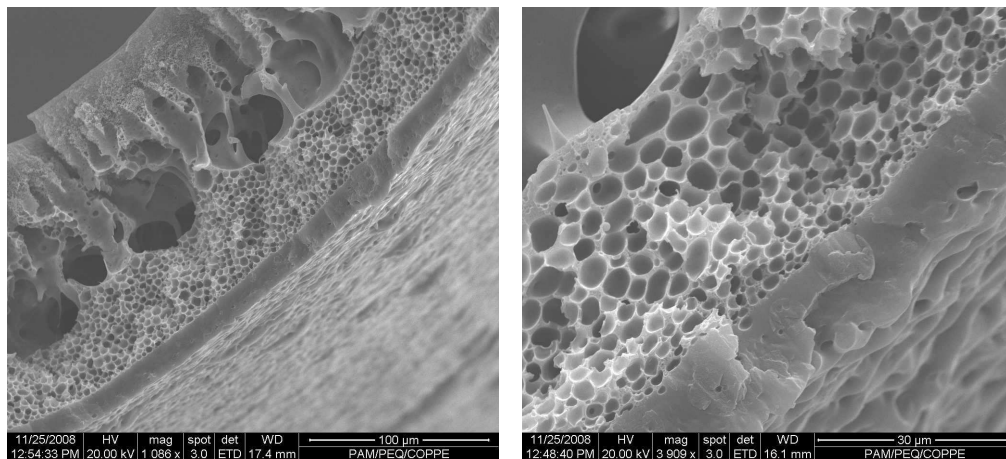
(F)

Figura 4.6 – Fotomicrografias das membranas de PU/PES obtidas utilizando atmosfera saturada com THF e DEB de 20 cm. Pressão para extrusão das soluções da pele e do suporte de 0,1 e 6,0 bar, respectivamente. (A) e (B), seção transversal; (C), (E) e (F) detalhes da seção transversal; (D) superfície externa.



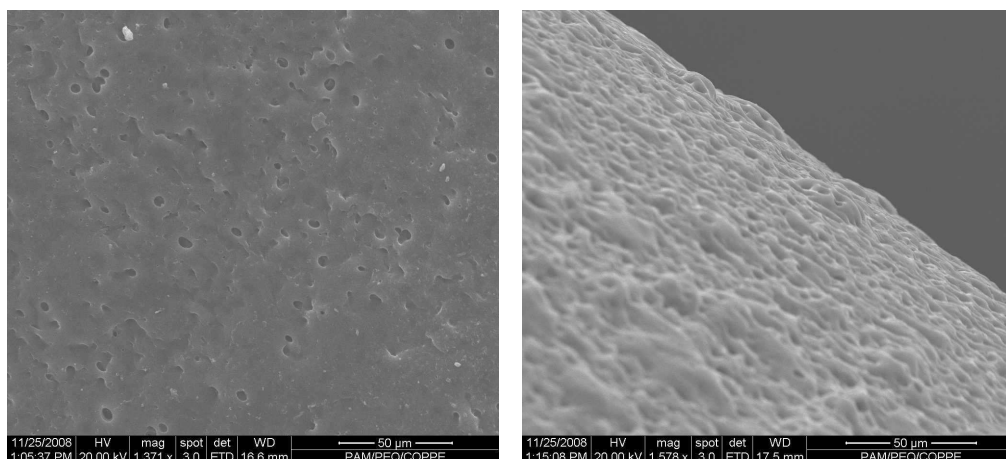
(A)

(B)



(C)

(D)



(E)

(F)

Figura 4.7 – Fotomicrografias das membranas de PU/PES obtidas utilizando atmosfera saturada com THF e DEB de 15 cm. Pressão para extrusão das soluções da pele e do suporte de 0,1 e 6,0 bar, respectivamente. (A) e (B) seção transversal; (C) e (D) detalhes da seção transversal; (E) e (F) superfície externa.

As fibras formadas com DEB de 10 e 5 cm (Figuras 4.8 e 4.9) apresentaram uma morfologia do suporte similar às com DEB 20 e 15 cm, entretanto a região da pele apresentou uma morfologia porosa na superfície e uma região densificada intermediária entre a pele e o suporte. Com a redução da DEB e sob atmosfera saturada, a saída de solvente é reduzida e ao imergir no banho de não-solvente há a formação de duas frentes de precipitação, uma oriunda da camada externa da pele e outra da superfície interna do suporte. A redução da DEB de 10 para 5 cm não mostrou alteração morfológica significativa, corroborando com hipótese aventada.

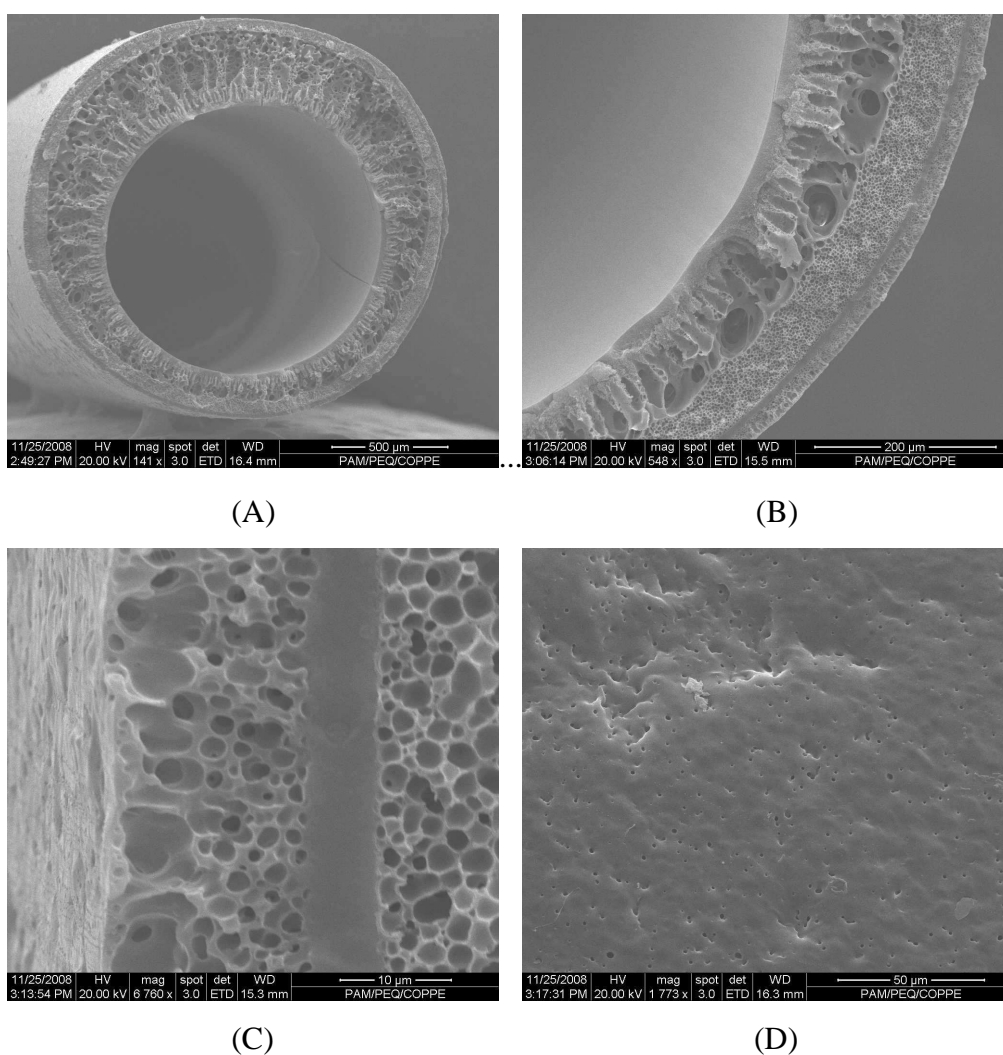


Figura 4.8 – Fotomicrografias das membranas de PU/PES obtidas utilizando atmosfera saturada com THF e DEB de 10 cm. Pressão para extrusão das soluções da pele e do suporte de 0,1 e 6,0 bar, respectivamente. (A) e (B) seção transversal; (C) região entre pele/suporte; (D) superfície externa.

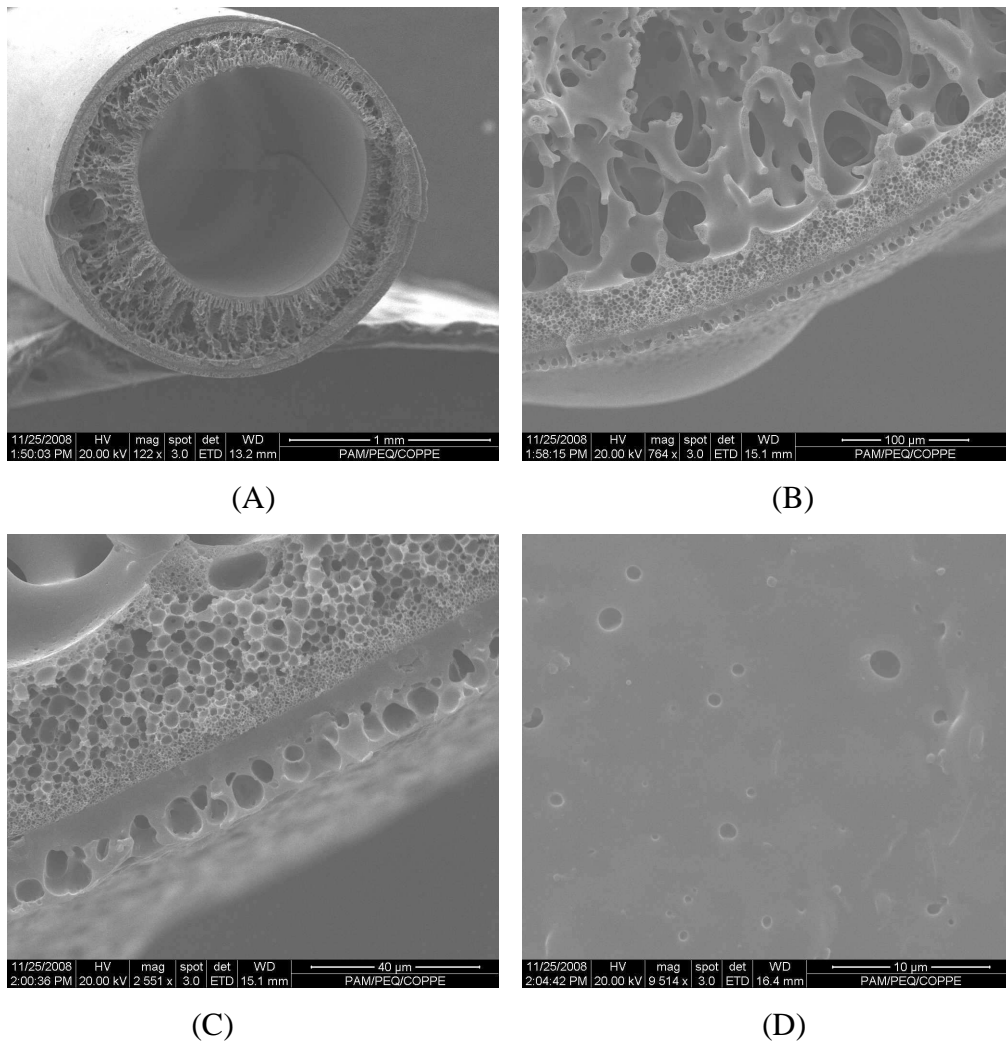


Figura 4.9 – Fotomicrografias das membranas de PU/PES obtidas utilizando atmosfera saturada com THF e DEB de 5 cm. Pressão para extrusão das soluções da pele e do suporte de 0,1 e 6,0 bar, respectivamente. (A) e (B) seção transversal; (C) região entre pele/suporte; (D) superfície externa.

Para todas DEB investigadas, os testes com atmosfera saturada não reduziram as irregularidades superficiais da pele, indicando que essa característica pode ser inerente a precipitação do PU na concentração utilizada. Alguns trabalhos na literatura (DUARTE *et al* 2008, PEISINO *et al* 2009) argumentam que a frente de precipitação originada do suporte atinge a pele e provoca defeitos e poros na pele. Em elevados valores de DEB esse comportamento também foi observado como já discutido anteriormente. A redução da DEB e a modificação da composição do líquido interno podem, então, contribuir para o aumento da seletividade da membrana. Sendo assim, novos testes foram realizados para atenuar a influência da frente de precipitação do suporte. Para melhorar a centralização da fibra foi utilizada a extrusora (E2).

O aumento da concentração de NMP no líquido interno tende a atrasar a precipitação do suporte e como isso diminuir a densificação da camada interna do suporte e, conseqüentemente, a formação de macroporos. Para o teste foi utilizado um líquido interno composto de água/NMP a 30/70% (m/m), mantendo as mesmas composições das soluções de suporte e pele, utilizadas anteriormente. Com o aumento do teor de solvente no líquido interno, o atraso na precipitação do suporte tornou a fibra nascente muito sensível a DEB devido ao estiramento gravitacional. Esta condição leva a uma diminuição do diâmetro da fibra e frequentemente intensifica o efeito de Coriolis (formação de espirais na fibra nascente). A condição de fiação mais estável foi obtida com DEB de 4 cm. A Figura 4.10 mostra as fotomicrografias das fibras obtidas nessa condição.

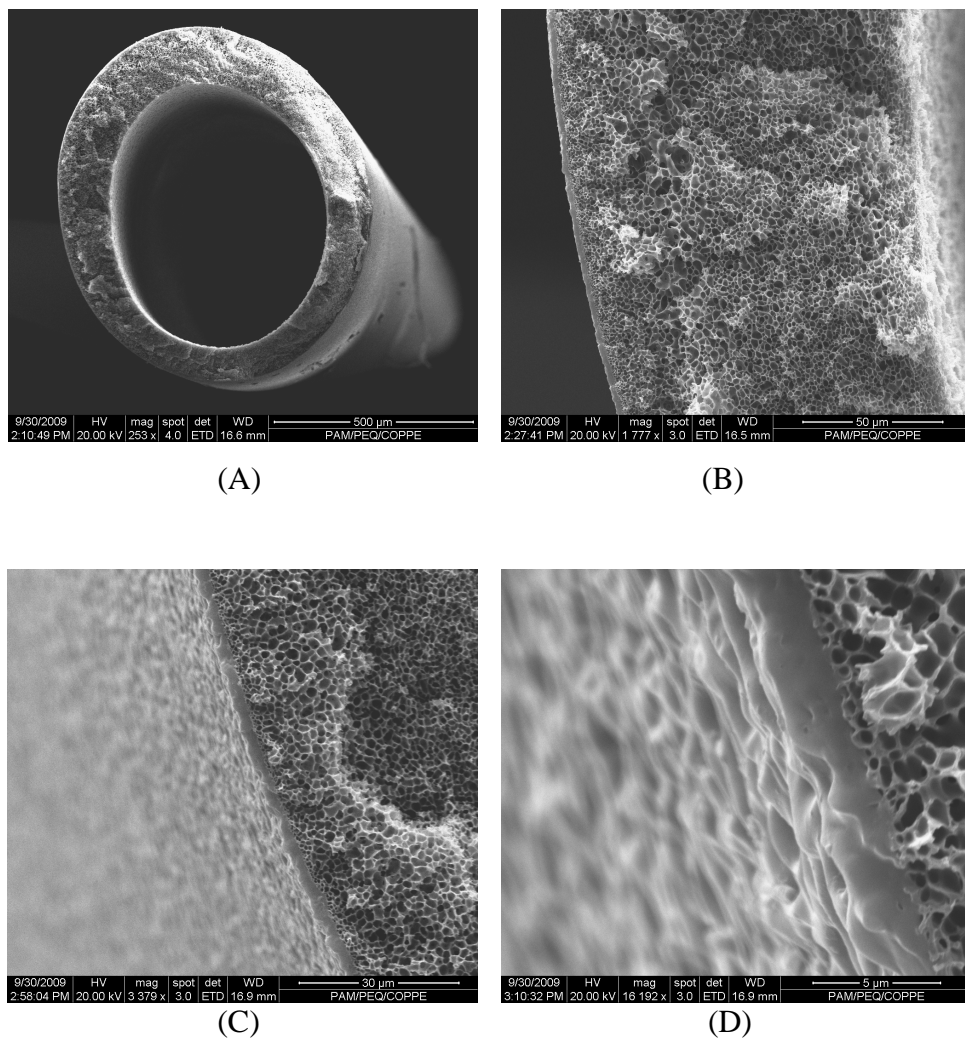


Figura 4.10 – Fotomicrografias das membranas de PU/PES obtidas utilizando DEB de 4 cm. Pressão para extrusão das soluções da pele e do suporte de 0,1 e 6,0 bar, respectivamente. (A) e (B) seção transversal; (C) região entre pele/suporte; (D) superfície externa.

É possível perceber nas fotomicrografias da Figura 4.10 que o aumento do teor de NMP no líquido interno alterou completamente a morfologia da fibra, reduzindo a densificação na região do suporte próxima à superfície interna da fibra e, conseqüentemente, suprimindo a formação de macroporos. Os testes de permeação de gases, mostrados na Tabela 4.5 indicam um aumento da seletividade, confirmando os efeitos esperados. Entretanto, eventuais irregularidades da pele seletiva ainda limitaram a seletividade para valores inferiores aos observados para PU.

Tabela 4.5 – Resultados de permeação das membranas composta de PU/PES.

Líquido interno	DEB (cm)	$(P/\ell)_{CO_2}$ (GPU)	$(P/\ell)_{N_2}$ (GPU)	α (CO ₂ /N ₂)
NMP/água (0.7/0.3)	4	2.2	0.7	3.2

A membrana apresentou uma espessura média da pele em torno de 2,2 μ m e aumentar a espessura da pele poderia ser uma alternativa para diminuir a influência de defeitos sobre a seletividade da membrana. No entanto, quando o reservatório de solução da pele era pressurizado com pressões acima de 0,1 bar o aumento da vazão provocava o descolamento da pele do suporte.

Soluções poliméricas de PU/THF com concentrações acima de 10% (m/m) são instáveis, próximas ao limite de solubilidade do sistema. Para aumentar a concentração polimérica da solução da pele acima de 10% (m/m) e manter sua estabilidade, adicionou-se NMP. Sendo assim, foram preparadas duas soluções de PU/NMP/THF com composição de 15/10/75 % (m/m) e 20/10/70 % (m/m). As soluções preparadas se mostraram estáveis não se observando precipitação parcial. Para investigar o efeito do aumento da concentração de PU foram realizadas fiações repetindo as condições da fiação anterior. Foi utilizado a extrusora E2, com 6 bar de pressão do reservatório da solução do suporte e líquido interno de água/NMP a 30/70% (m/m). A pressão do reservatório da pele foi mantida a 0,2 bar.

No experimento utilizando a solução com 15 % (m/m) PU a vazão mássica da solução de suporte foi de 2,8 g/min, a vazão de líquido interno foi de 2,0 mL/min, que resultou numa velocidade de fiação de 796 cm/min. As Figuras 4.11 e 4.12 mostram as

fotomicrografias das fibras obtidas com DEB de 4 cm e com a extrusora imersa no banho externo (DEB 0cm).

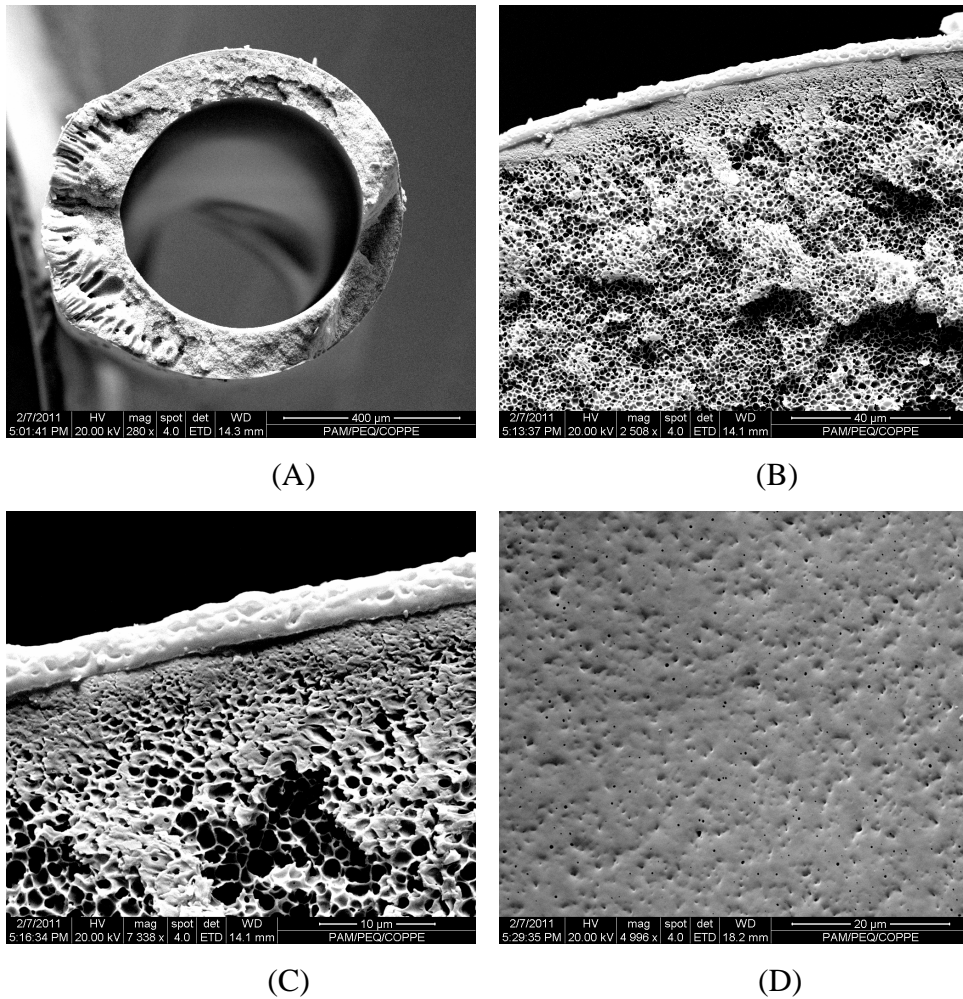


Figura 4.11 – Fotomicrografias das membranas de PU/PES obtidas utilizando DEB de 4 cm. Pressão para extrusão das soluções da pele e do suporte de 0,2 e 6,0 bar, respectivamente. (A) e (B) seção transversal; (C) região entre pele/suporte; (D) superfície externa.

As fotomicrografias mostradas na Figura 4.11 indicam que ocorreu uma deformidade na circunferência externa da fibra, e que nessa região houve uma profusão de macroporos que cresceram da parte externa para a interna. Essa deformidade pode ter sido provocada pela gelificação na saída da extrusora, como percebido durante a fiação. A imersão direta da extrusora no banho de fiação (DEB 0 cm) força a precipitação logo na saída da extrusora, desfavorecendo o processo de gelificação. As fotomicrografia das fibras obtidas com DEB 0 cm são mostradas na Figura 4.12.

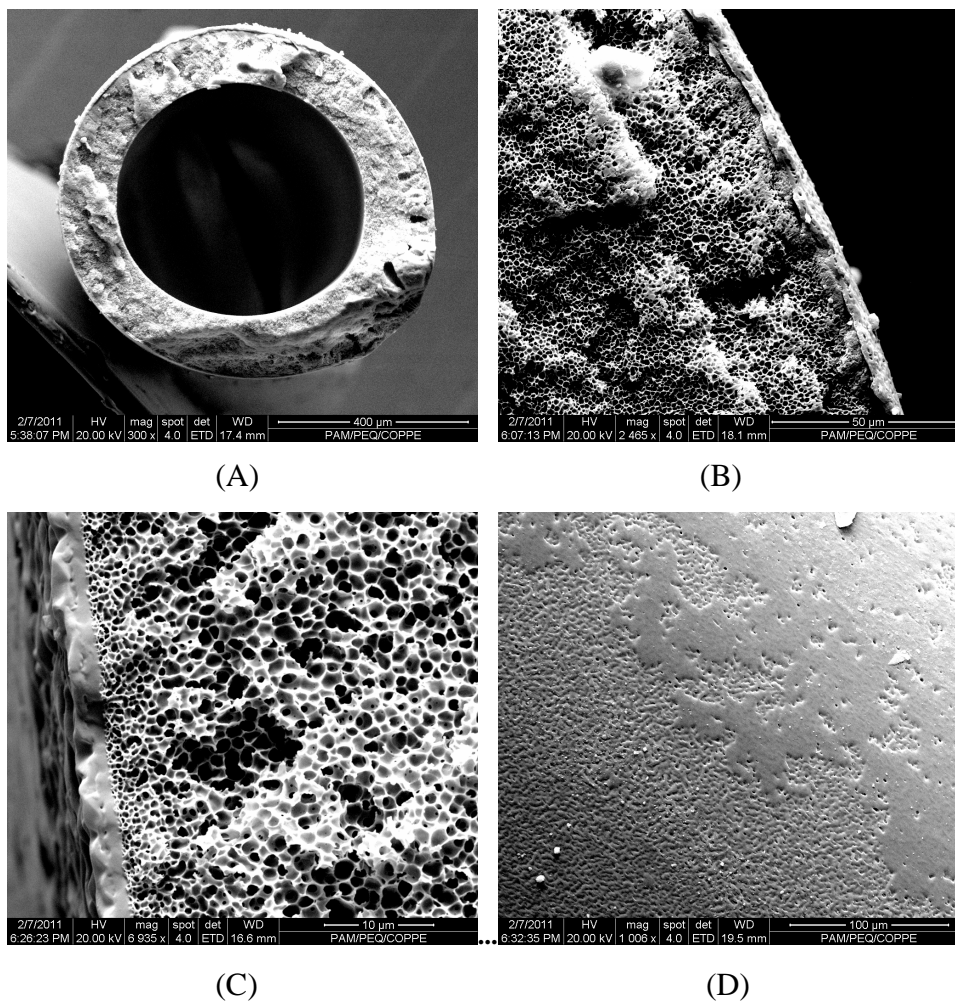


Figura 4.12 – Fotomicrografias das membranas de PU/PES obtidas utilizando DEB de 0 cm. Pressão para extrusão das soluções da pele e do suporte de 0,2 e 6,0 bar, respectivamente. (A) e (B) seção transversal; (C) região entre pele/suporte; (D) superfície externa.

As fotomicrografias mostradas na Figura 4.12 indicam que a imersão da extrusora no banho de fiação, reduziu a deformação da fibra, mas não foi suficiente para suprimir a gelificação na saída da extrusora.

A camada da pele apresentou uma espessura média de 4 μm em DEB 4cm e 2,8 μm em DEB 0 cm. Em ambas, houve boa adesão ao suporte, havendo a nítida distinção entre as camadas correspondentes as soluções da pele e do suporte. Novamente, a pele apresentou irregularidades superficiais que diminuem a seletividade.

Nesta condição, aumentos adicionais da concentração de PU ou da vazão da solução da pele não foram viáveis. Durante a fiação na pressão de 0,2 bar as fibras

tinham que ser constantemente cortadas, pois a precipitação da solução da pele não era completa, levando à adesão das fibras umas nas outras. Isto ocorreu porque o aumento da concentração de PU introduz efeitos viscosos na precipitação da pele, reduzindo a velocidade de precipitação. Além disso, se ao sair do banho de fiação, a pele ainda não estava totalmente precipitada, o contato com a primeira roldana do sistema de fiação poderia intensificar a formação de defeitos.

No experimento utilizando a solução de 20% (m/m) PU a vazão mássica da solução de suporte foi de 3,0 g/min, a vazão de líquido interno foi de 2,2 mL/min, que resultou numa velocidade de fiação de 824 cm/min. As Figuras 4.13 e 4.14 mostram as fotomicrografias das fibras obtidas com DEB de 4 cm e 0 cm, respectivamente.

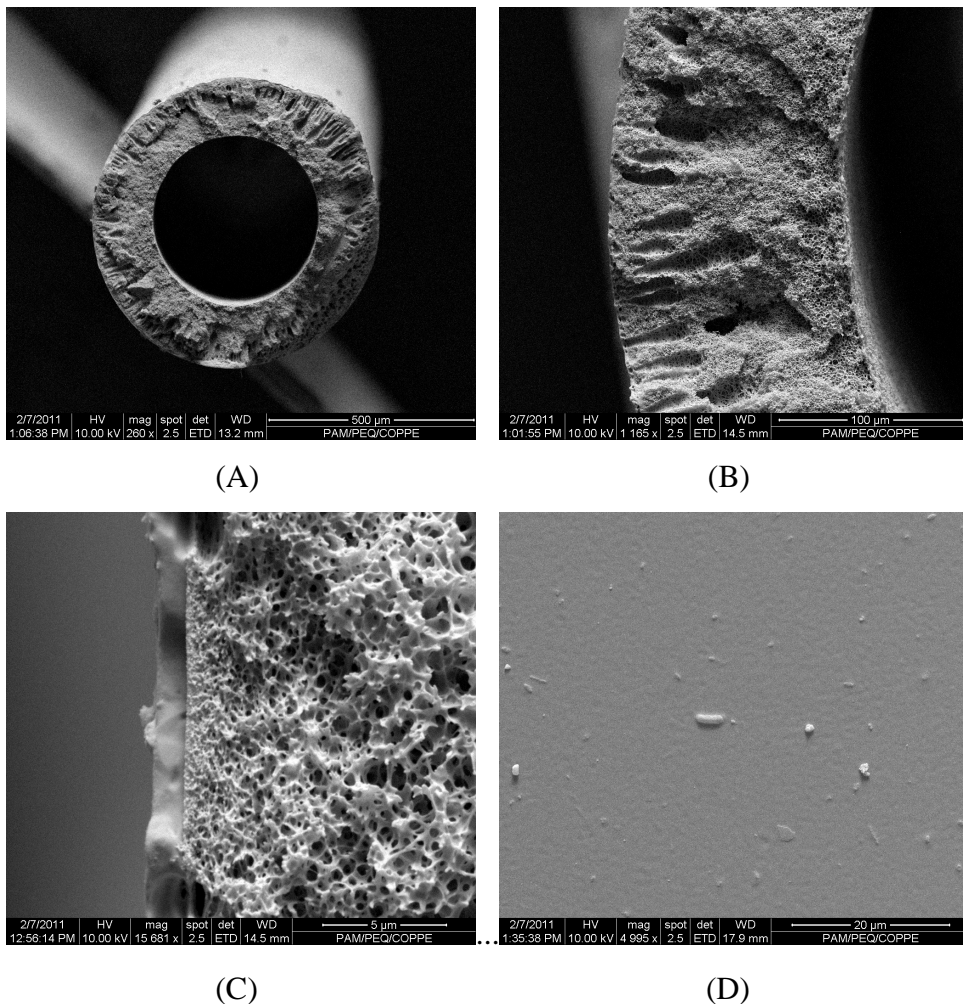


Figura 4.13 – Fotomicrografias das membranas de PU/PES obtida utilizando DEB de 4 cm. Pressão para extrusão das soluções da pele e do suporte de 0,2 e 6,0 bar, respectivamente. (A) e (B) seção transversal; (C) região entre pele/suporte; (D) superfície externa.

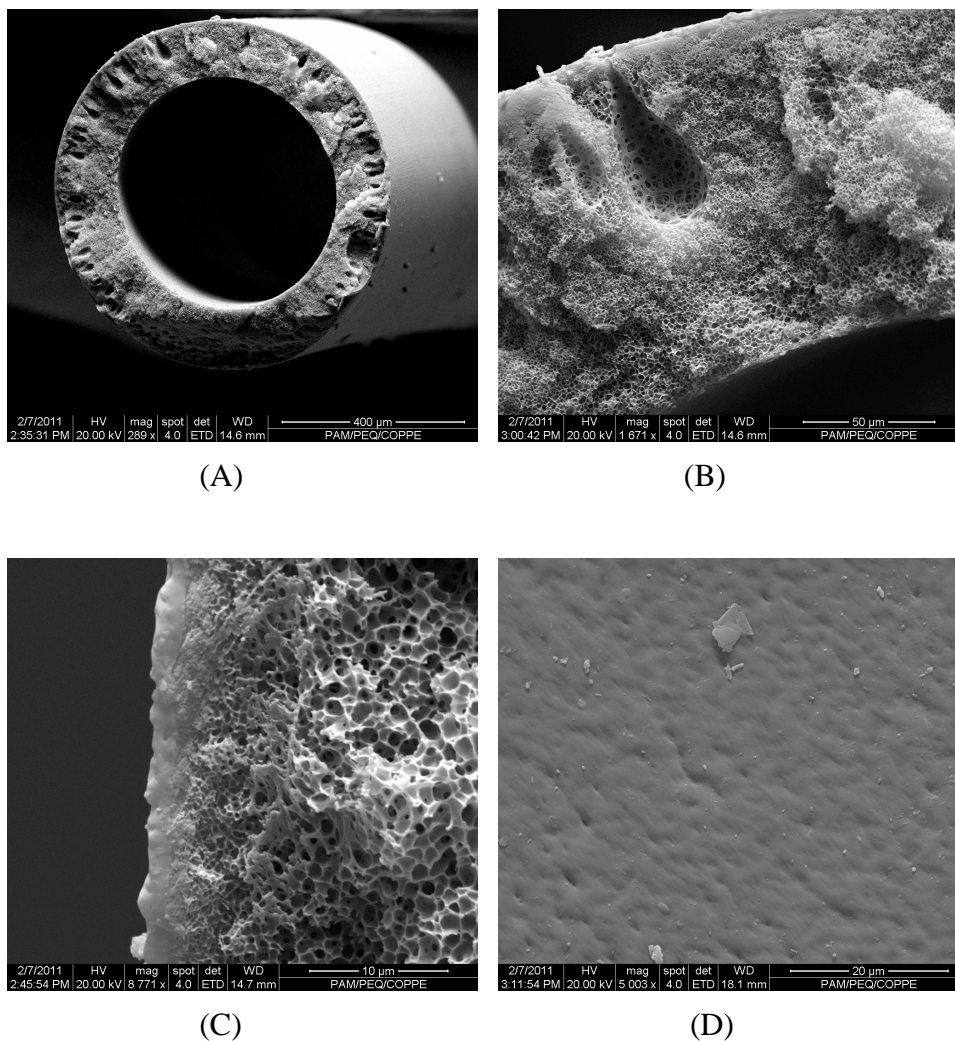


Figura 4.14 – Fotomicrografias das membranas de PU/PES obtidas utilizando DEB de 0 cm. Pressão para extrusão das soluções da pele e do suporte de 0,2 e 6,0 bar, respectivamente. (A) e (B) seção transversal; (C) região entre pele/suporte; (D) superfície externa.

As fotomicrografias mostradas nas Figuras 4.13 e 4.14 mostram que diferentemente das fibras obtidas com 15% (m/m) de PU, as com 20% (m/m) de PU não apresentaram deformidade na fibra causada por geleificação. Em ambas as DEB são perceptíveis a presença de alguns macroporos originados perto da superfície externa, indicando que a precipitação da fibra pode ter começado da parte externa para a parte interna, devido ao baixo valor de DEB e alto teor de NMP no líquido interno. Este perfil de precipitação, em princípio, teria a vantagem de reduzir a influência da transferência de massa entre as soluções, em particular, diminuindo o fluxo de NMP na direção da

solução da pele, como observado nos casos anteriores. Entretanto, se a formação de um núcleo inicial de macroporo ocorrer muito próximo à pele, a pressão exercida pelo crescimento do macroporo pode romper a pele, formando um defeito. A Figura 4.14 (B) sugere a ocorrência desse efeito. Pode-se observar através das fotomicrografias 4.14 (C) e (D) que a o aumento da concentração de PU promoveu uma densificação mais regular da pele, havendo boa adesão, mas com uma clara distinção entre as camadas. Nessa condição também se observa a adesão de as fibras umas nas outras, indicando a presença de solvente residual. O corte das fibras, logo na saída do banho de fiação, minimizou esse problema. Foram realizados testes de permeação de gases nas fibras obtidas que são mostrados na Tabela 4.6.

Tabela 4.6 – Resultados de permeação das membranas compostas de PU/PES.

Concentração PU (m/m)%	DEB (cm)	$(P/\ell)_{CO_2}$ (GPU)	$(P/\ell)_{N_2}$ (GPU)	α (CO ₂ /N ₂)
15	4	145,5	141,7	1,03
		24,13	35,32	0,68
15	0	172,7	194,3	0,89
		151,1	110,4	1,37
20	4	49,8	37,10	1,34
		6,14	8,07	0,76
		17,5	19,9	0,88
		3,18	2,92	1,09
20	0	6,88	6,69	1,03
		16,02	12,57	1,28

Os resultados de permeação de gases mostrados na Tabela 4.5 foram medidos através de módulos contendo apenas uma fibra com 16,2 cm de comprimento útil. Os testes foram realizados com diferentes amostras de fibras de uma mesma batelada. Os valores de permeabilidades mostraram que existe uma heterogeneidade muito grande das amostras dentro de uma mesma batelada. Isto pode ser explicado pelo cisalhamento da fibra nascente nas roldanas do sistema, como mencionado anteriormente, agravado pela densificação lenta da pele ao sair do banho de precipitação. Os valores de

seletividades comprovaram a existência de defeitos, contrariando as fotomicrografias das membranas que indicavam boa adesão e densificação.

Tendo como base os resultados anteriores, que morfologicamente foram bem promissores, mas que os testes de permeação evidenciaram a presença de defeitos, os esforços seguiram na direção de diminuir o tempo para a densificação da pele. A utilização de banho aquecido, visando aumentar a saída de solvente e a fiação com pele no interior das fibras foram duas abordagens distintas que foram investigadas.

4.3) Fibras com banho aquecido

Os resultados das fiações utilizando soluções de pele contendo 15 e 20 % (m/m) de PU mostraram que o aumento da concentração de PU pode produzir fibras com morfologia mais adequada para conferir seletividade às membranas. Entretanto, o aumento da viscosidade resultante do aumento da concentração, não apenas diminui a entrada de não solvente, mas reduz também a saída do solvente. Esse efeito retarda a precipitação da pele, levando ao cisalhamento prematuro da mesma nas roldanas do sistema de fiação.

Na tentativa de contornar esse efeito indesejado foram realizados testes com banho externo de precipitação aquecido. Como o aquecimento do banho promove a geração de vapor, só foram realizadas fiações com DEB 0 cm para evitar a absorção de vapor d'água pela solução da pele.

Primeiramente, foram realizados testes com o banho de precipitação aquecido a 60°C, com a mesma concentração da solução de suporte utilizada anteriormente, líquido interno com água/NMP a 30/70 % (m/m) e soluções de PU com 20 % (m/m). Nesta fiação utilizou-se uma pressão de 7 bar no reservatório de solução do suporte, que resultou numa vazão mássica de 4,0 g/min. A vazão de líquido interno foi de 1,8 mL/min e a pressão do reservatório da pele foi de 0,2 bar. A fibra foi recolhida numa velocidade de fiação de 858 cm/min. As fibras obtidas são mostradas na fotomicrografias da Figura 4.15

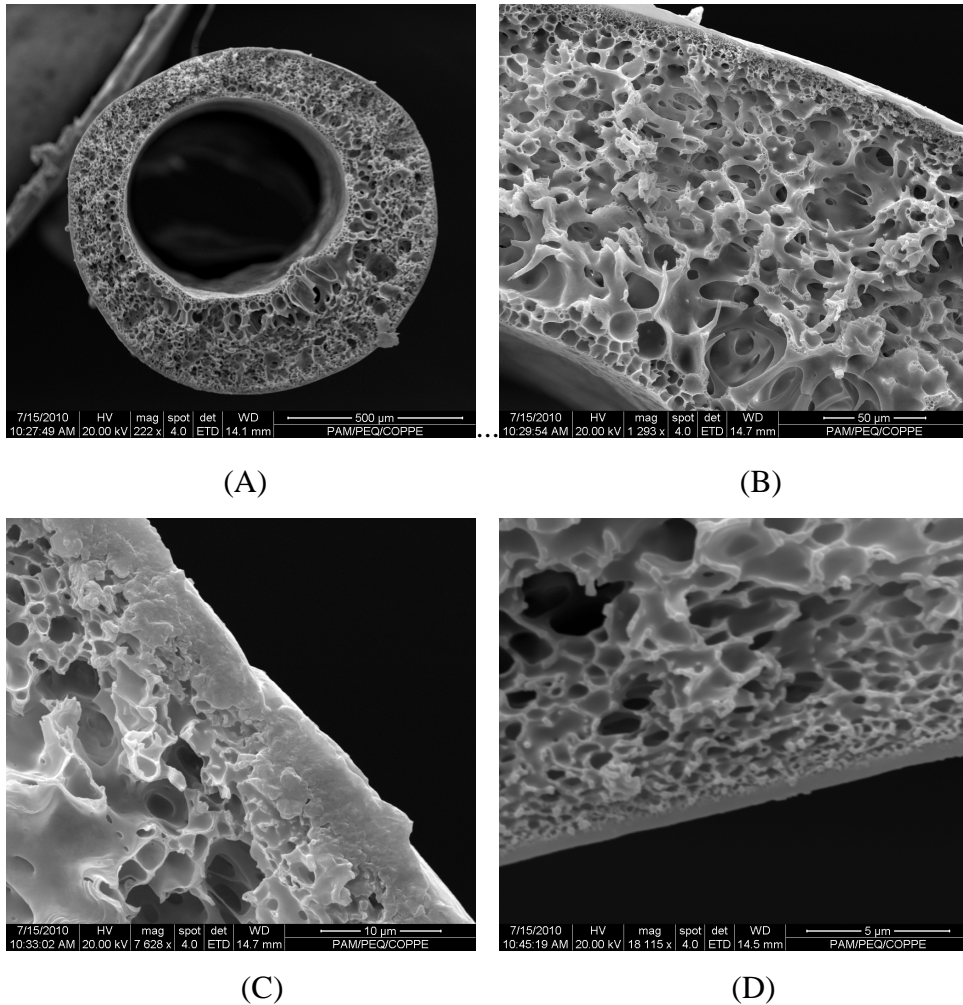


Figura 4.15 – Fotomicrografias das membranas de PU/PES obtidas utilizando DEB de 0 cm e temperatura do banho a 60 °C. Pressão para extrusão das soluções da pele e do suporte de 0,2 e 7,0 bar, respectivamente (A) e (B) seção transversal; (C) e (D).região entre pele/suporte.

As fibras obtidas com banho aquecido a 60°C apresentaram morfologia totalmente diferente das fibras obtidas na temperatura ambiente. As fotomicrografias apresentadas na Figura 4.15 sugerem uma mudança no mecanismo de precipitação. As fibras obtidas na temperatura ambiente precipitavam através do mecanismo de nucleação e crescimento de fases, tendo muitas vezes a formação de macroporos. Por outro lado, as fibras obtidas com o banho aquecido mostram morfologia típica de fases interpenetradas, como as resultantes do mecanismo de separação espinodal. O aumento de temperatura acelera a transferência de massa entre as fases, facilitando atingir a região de instabilidade termodinâmica, sem que haja ocorrência de nucleação, favorecendo a separação pelo mecanismo espinodal. A pele apresentou uma boa adesão e densificação. Em relação a adesão das fibras no banho de recolhimento, o aumento de

temperatura provocou uma significativa melhora, mas não resolveu completamente. O aumento da vazão mássica de solução da pele acentuava o problema.

Para investigar o efeito do aumento da concentração de PU mantendo a precipitação a 60°C, foram preparadas duas soluções de pele com composição PU/NMP/THF de 25/15/60 % (m/m) e 30/15/55 % (m/m). As duas soluções foram utilizadas para fiação nas mesmas condições da fibra anterior.

A membrana obtida com solução de PU de 25 % (m/m) utilizou uma pressão de 7 bar no reservatório de solução do suporte que resultou numa vazão mássica de 4,3 g/min. A vazão de líquido interno foi de 2,7 mL/min. A vazões mássicas da solução de pele foi avaliada utilizando pressões de 0,69, 0,34 e 0,2 bar. As fibras foram recolhidas numa velocidade de fiação de 696 cm/min e suas fotomicrografias são apresentadas nas Figuras 4.16, 4,17 e 4,18, respectivamente.

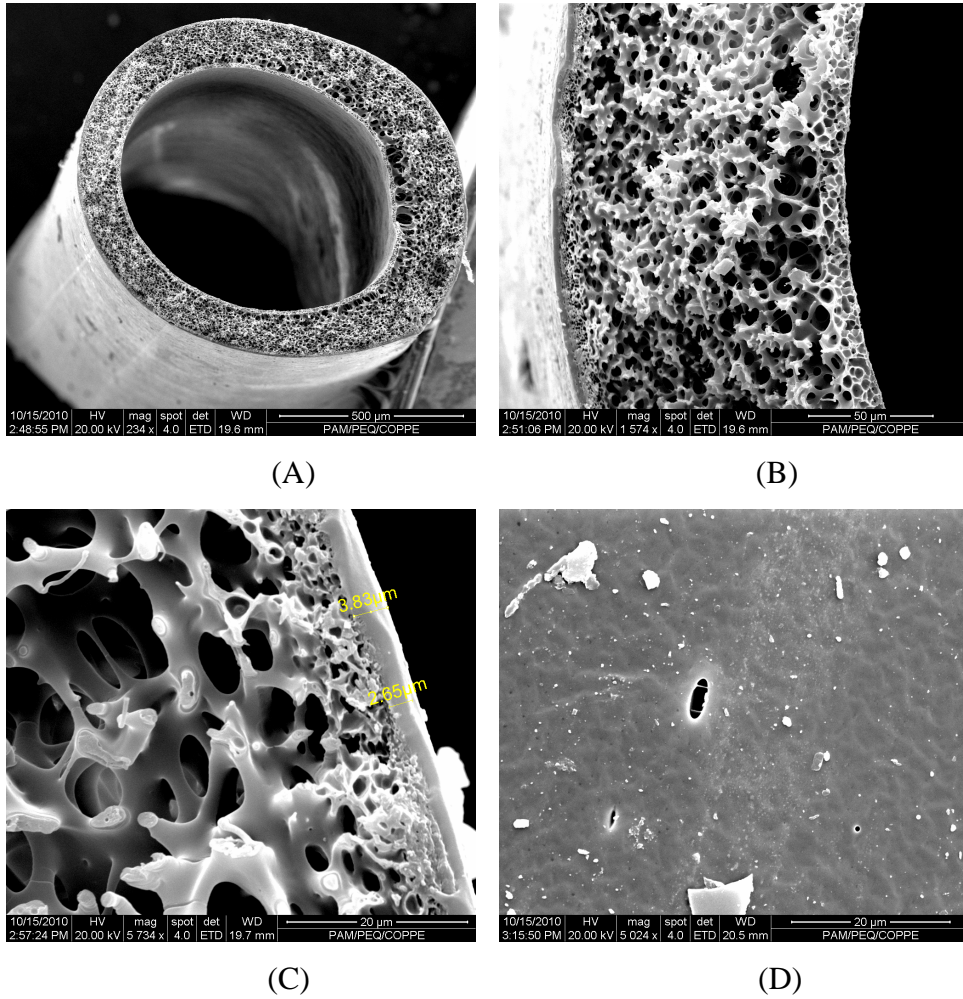


Figura 4.16 – Fotomicrografias das membranas de PU/PES obtidas utilizando e DEB de 0 cm e temperatura do banho a 60 °C. Pressão para extrusão das soluções da pele e do suporte de 0,69 e 7,0 bar, respectivamente (A) e (B) seção transversal; (C) região entre pele/suporte; (D) superfície externa.

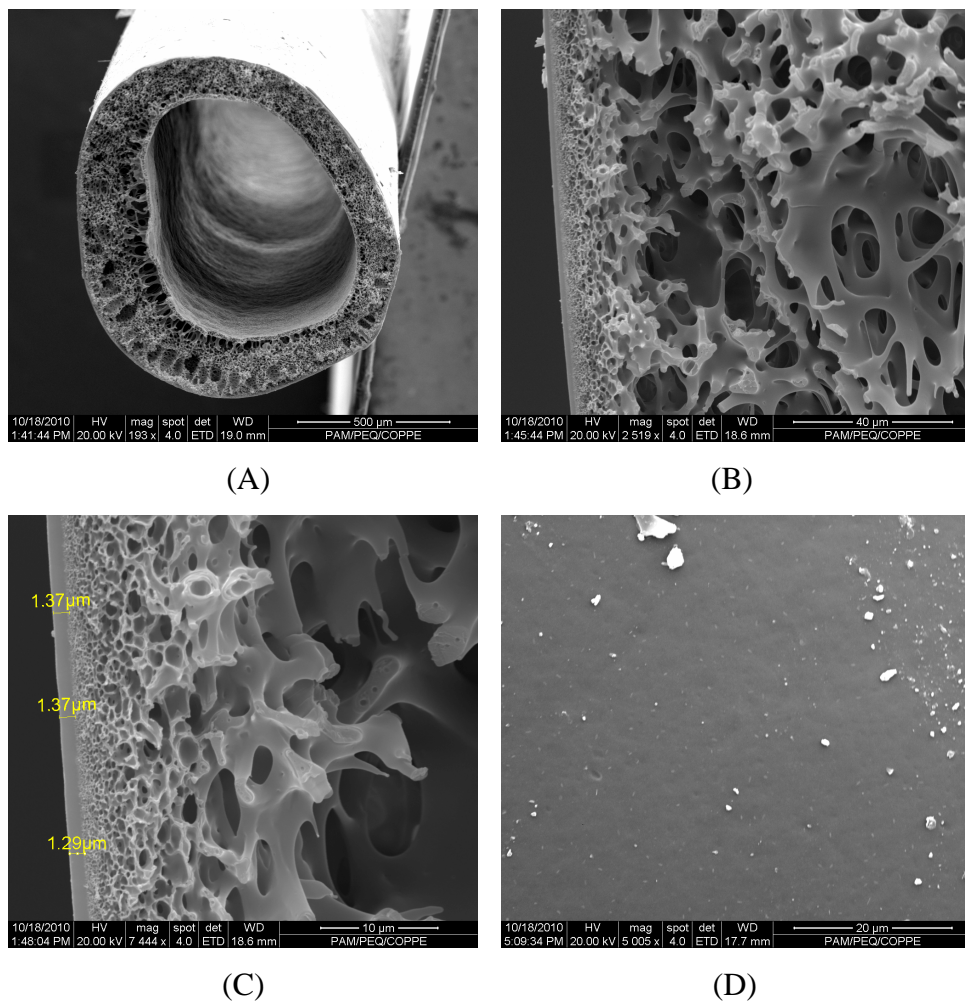


Figura 4.17 – Fotomicrografias das membranas de PU/PES obtidas utilizando DEB de 0 cm e temperatura do banho a 60 °C. Pressão para extrusão das soluções da pele e do suporte de 0,34 e 7,0 bar, respectivamente. (A) e (B) seção transversal; (C) região entre pele/suporte; (D) superfície externa.

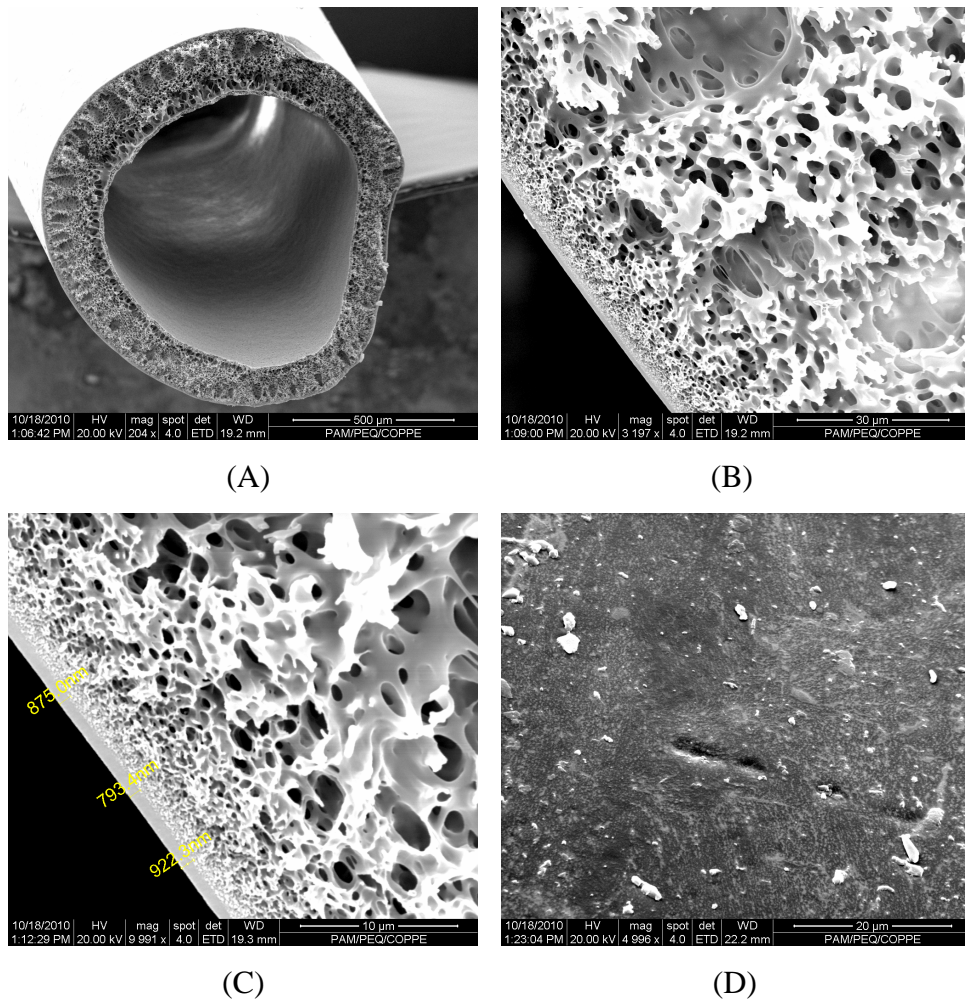


Figura 4.18 – Fotomicrografias das membranas de PU/PES obtidas utilizando DEB de 0 cm e temperatura do banho a 60 °C. Pressão para extrusão das soluções da pele e do suporte de 0,2 e 7,0 bar, respectivamente. (A) seção transversal; (C) e (B) região entre pele/suporte; (D) superfície externa.

As fibras apresentadas pelas Figuras 4.16, 4.17 e 4.18 mostraram morfologias semelhantes, diferindo basicamente, na espessura da pele. Quando pressão do reservatório foi maior, resultou em uma maior espessura da pele de PU. Na maior pressão utilizada, que foi de 0,69 bar, a pele obtida apresentou uma espessura média de cerca de 3,0 μm , na pressão de 0,34 bar a espessura foi em torno de, 1,30 μm , e na pressão de 0,2 bar a pele não chegou a 1,0 μm . Apesar de diminuir a permeabilidade, o aumento da espessura da pele reduz a possibilidade de defeitos. No entanto, o aumento da vazão de solução de PU reduz a velocidade de precipitação da solução da pele, que por sua vez aumenta a propensão a defeitos. Qualitativamente isso foi claramente

observado durante a obtenção dessas fibras, pois na maior pressão utilizada, novamente, observou-se a adesão das fibras umas nas outras.

A fiação com a solução de PU a 30 % (m/m) também utilizou líquido interno de água/NMP a 30/70 % (m/m) na vazão de 2,1 mL/min e uma pressão do reservatório de 7 bar, que gerou uma vazão mássica de 4,8 g/min. Devido a maior viscosidade da solução da pele, a fiação foi realizada com pressões de 1,5, 1,0 e 0,69 bar no reservatório de solução de PU. A velocidade de recolhimento foi de 642 cm/min. As fotomicrografias das fibras obtidas são mostradas nas Figuras 4.19, 4.20 e 4.21.

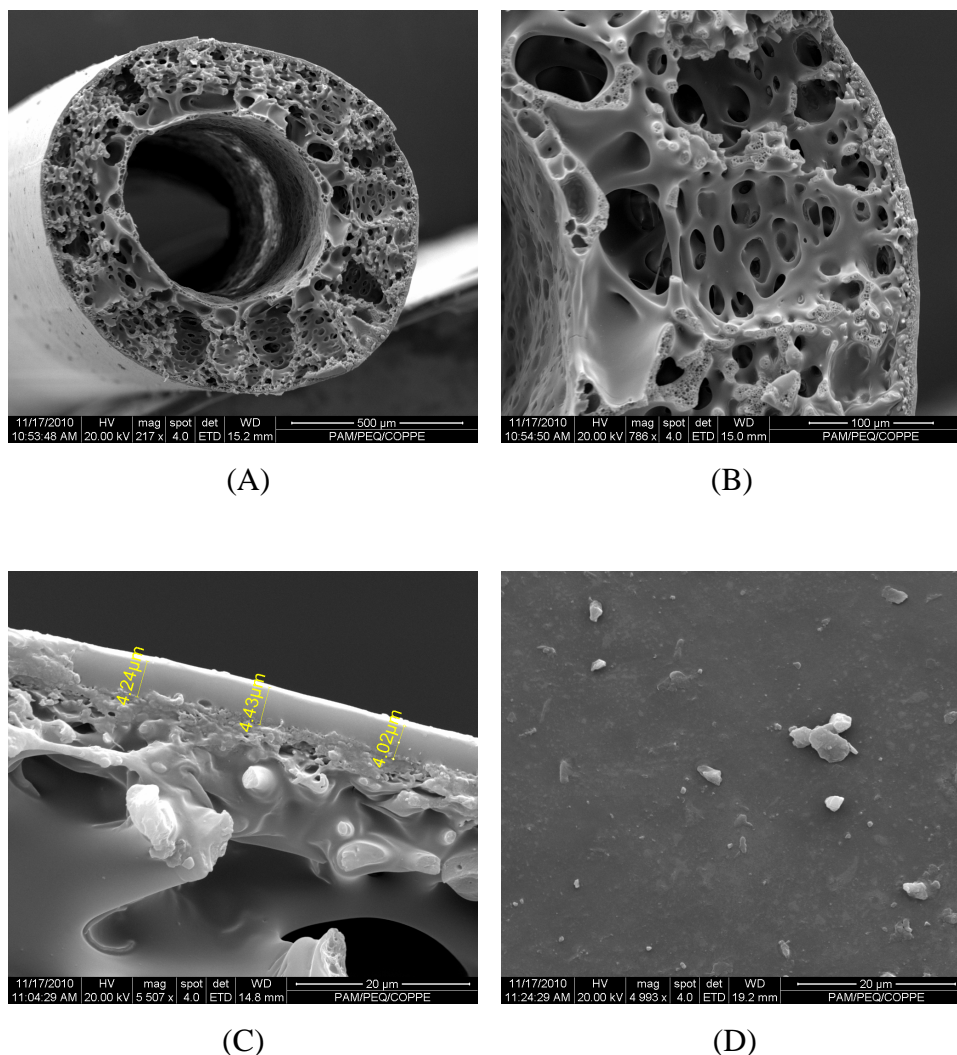
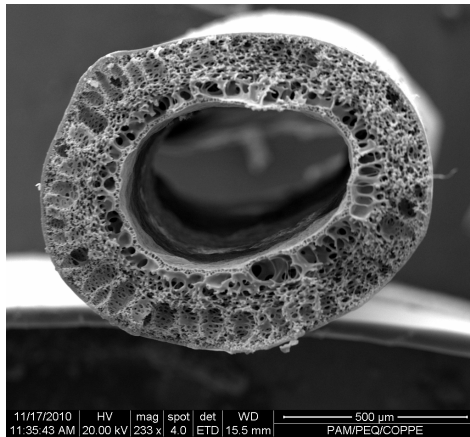
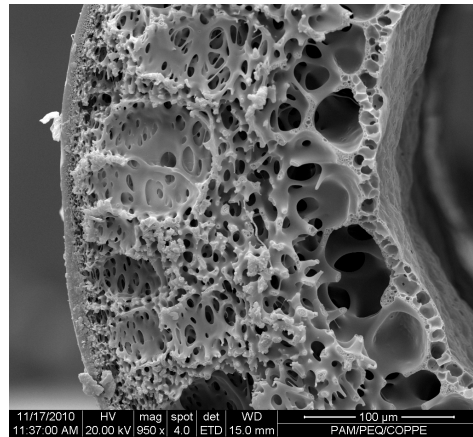


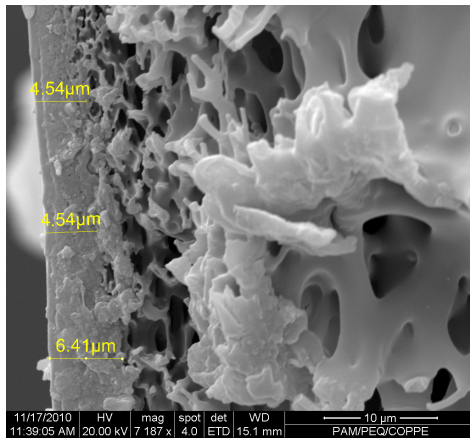
Figura 4.19 – Fotomicrografias das membranas de PU/PES obtidas utilizando DEB de 0 cm e temperatura do banho a 60 °C. Pressão para extrusão das soluções da pele e do suporte de 1,5 e 7,0 bar, respectivamente. (A) e (B) seção transversal; (C) região entre pele/suporte; (D) superfície externa.



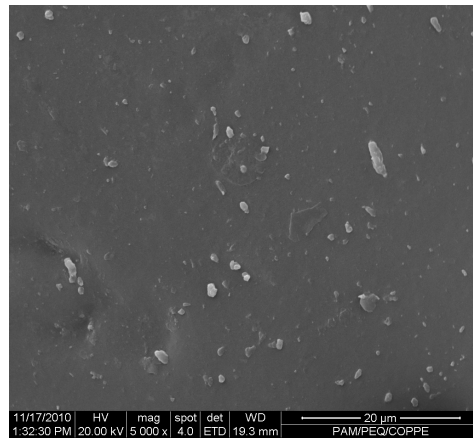
(A)



(B)



(C)



(D)

Figura 4.20 – Fotomicrografias das membranas de PU/PES obtidas utilizando DEB de 0 cm e temperatura do banho a 60 °C. Pressão para extrusão das soluções da pele e do suporte de 1,0 e 7,0 bar, respectivamente. (A) e (B) seção transversal; (C) região entre pele/suporte; (D) superfície externa.

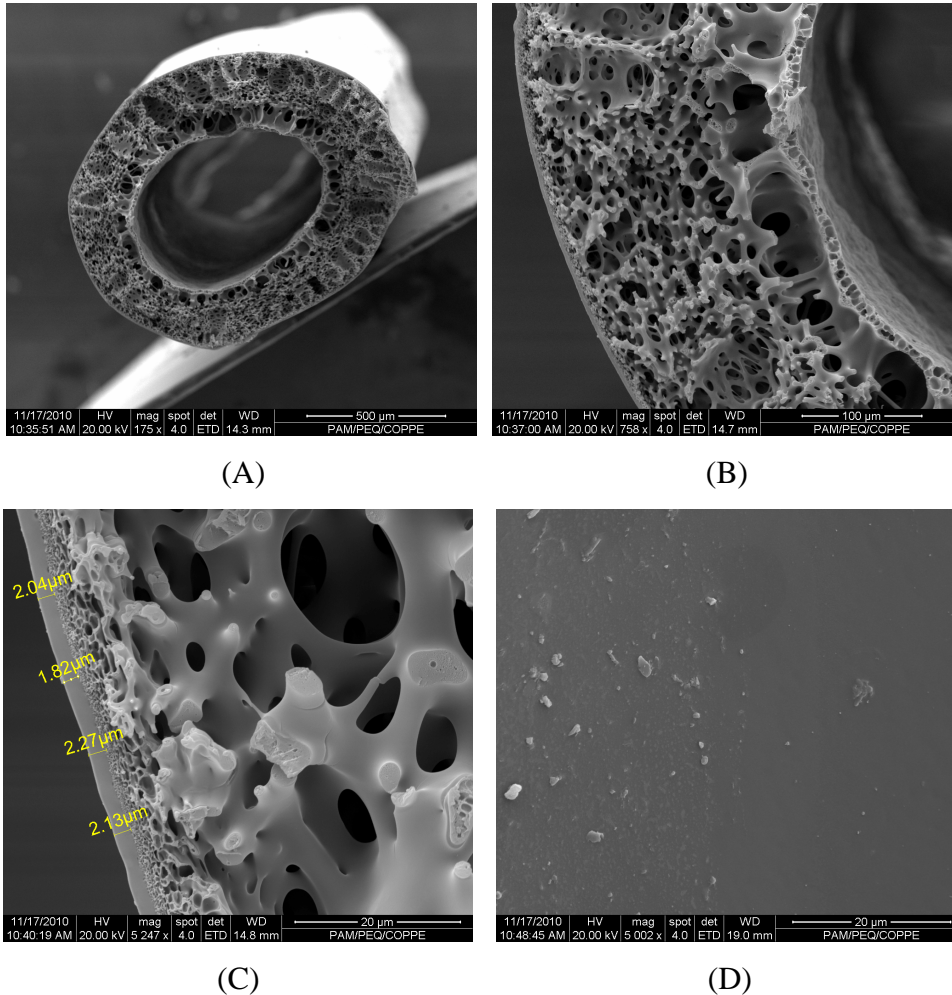


Figura 4.21 – Fotomicrografias das membranas de PU/PES obtida utilizando DEB de 0 cm e temperatura do banho a 60 °C. Pressão para extrusão das soluções da pele e do suporte de 0,69 e 7,0 bar, respectivamente. (A) e (B) seção transversal; (C) região entre pele/suporte; (D) superfície externa.

As fibras obtidas (Figuras 4.19, 4.20 e 4.21) apresentaram morfologias semelhantes às demais confeccionadas com banho aquecido a 60 °C. A pele apresentou boa adesão e certo grau de misturas das soluções pode ser percebido. Houve pouca variação da espessura da pele, que pode ter sido influenciada pela mistura parcial das soluções na interface entre o suporte e a pele. Nas pressões de 1,5 e 1,0 bar a pele apresentou uma espessura média de 4,2 μm , já na pressão de 0,69 bar a espessura média foi de 2,1 μm . Durante a fiação, também foi observado a aderência entre as fibras no banho de recolhimento, necessitando o corte freqüente das fibras.

Para efeito de comparação, também foram obtidas fibras com solução de PU a 10% (m/m) em THF, repetindo-se a composição da solução de suporte e do líquido

interno. Inicialmente tentou-se utilizar a mesma pressão do reservatório de solução do suporte dos testes anteriores (7 bar), porém houve o aparecimento do efeito de gelificação na saída da extrusora, que só veio a desaparecer com a redução da pressão para 5 bar. Este efeito ilustra a interdependência da precipitação das diferentes camadas da fibra. A pressão do reservatório de solução da pele foi de 0,1 bar e a velocidade de fiação foi de 589 cm/min. As fotomicrografias das Fibras obtidas, são apresentadas na Figura 4.22.

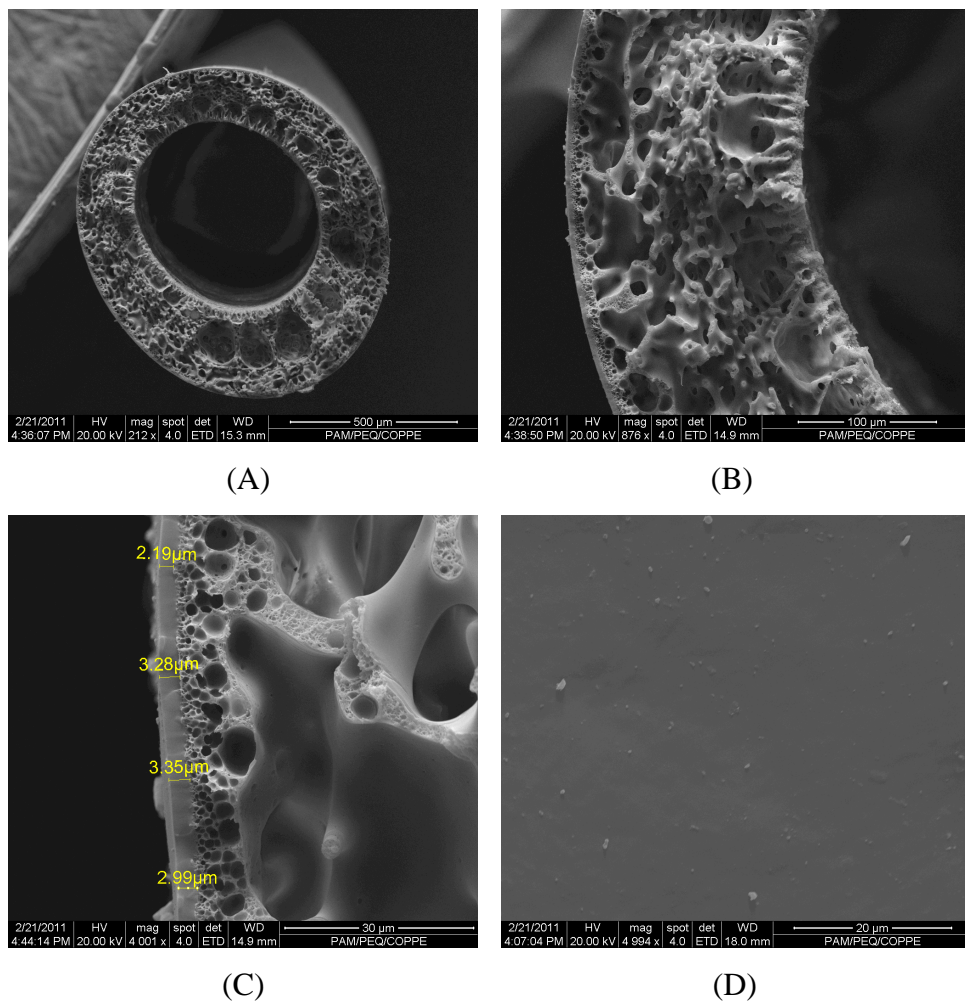


Figura 4.22 – Fotomicrografias das membranas de PU/PES obtidas utilizando DEB de 0 cm e temperatura do banho a 60 °C. Pressão para extrusão das soluções da pele e do suporte de 0,1 e 7,0 bar, respectivamente. (A) e (B) seção transversal; (C) região entre pele/suporte; (D) superfície externa.

As fotomicrografias das fibras apresentadas na Figura 4.22, mostraram as mesmas características morfológicas que as membranas produzidas anteriormente com o banho aquecido a 60° C. Novamente, nessa temperatura, as fibras obtidas apresentam morfologia que indica a predominância do mecanismo de separação de fases espinodal. A pele apresentou excelente adesão e densificação, não observando defeitos através do MEV.

A análise de os resultados mostrou que a utilização de banho aquecido a 60 °C favorece a densificação da pele, especialmente para soluções de pele com concentração elevada de PU. Entretanto, o aumento da temperatura do banho, altera o mecanismo de precipitação por separação, de nucleação e crescimento de fases para precipitação espinodal. As fibras com morfologia espinodal apresentaram uma mistura parcial das soluções na interface entre o suporte e a pele. Essa região pode apresentar uma elevada resistência a transferência de massa durante a permeação.

Para investigar o efeito da composição da solução do suporte quando o banho de precipitação é mantido a 60 °C, utilizou-se a composição de PES/PVP/NMP de 15/10/75 % (m/m), que apresenta menor concentração de polímeros e desfavorece o mecanismo de precipitação espinodal. A pressão de 7 bar foi utilizada no reservatório da solução polimérica do suporte, conferindo uma vazão mássica de 4,3 g/min. Para a solução da pele se utilizou solução de PU/NMP/THF com 20/10/70 % (m/m), mantendo a pressão do reservatório da solução em 0,2 bar. Foi utilizado líquido interno de água/NMP a 30/70 % (m/m) na vazão de 2,0 mL/min. A velocidade de fiação foi de 673 cm/min. As fotomicrografias das fibras obtidas são mostradas na Figura 4.23.

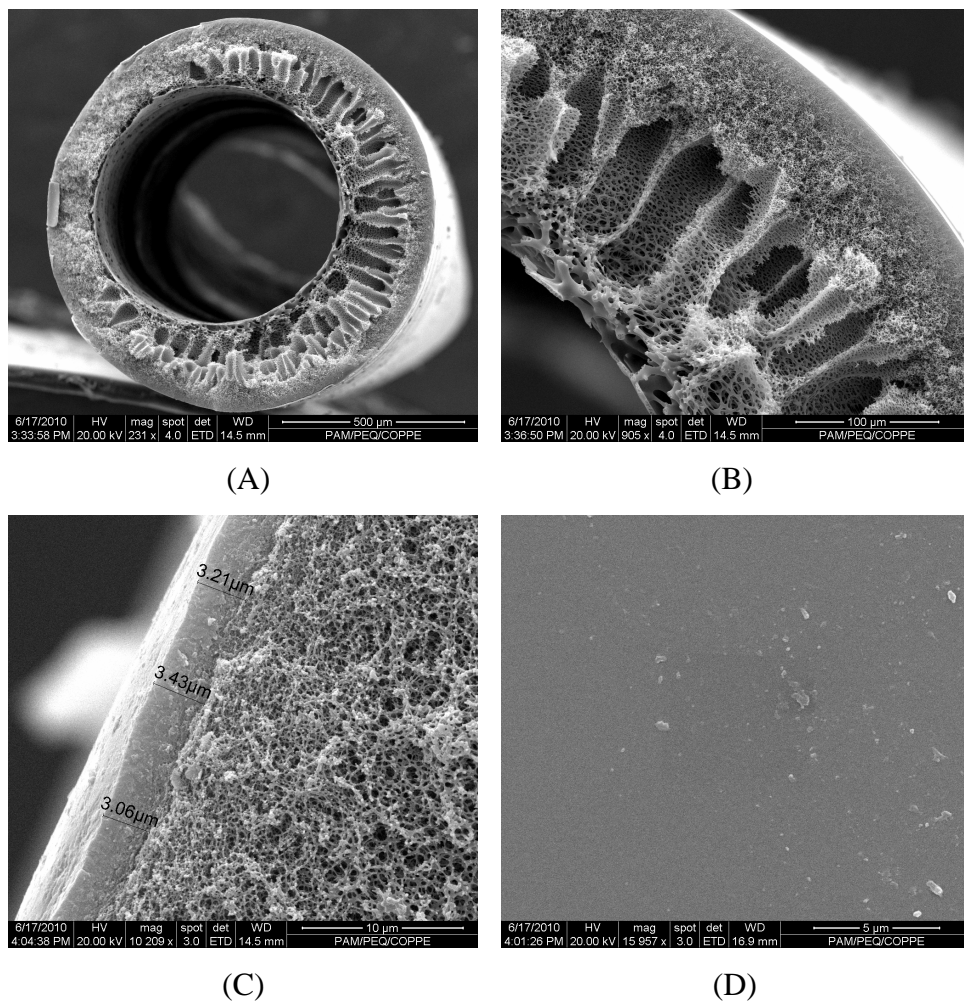


Figura 4.23 – Fotomicrografias das membranas de PU/PES obtidas utilizando DEB de 0 e temperatura do banho a 60 °C. Pressão para extrusão das soluções da pele e do suporte de 0,2 e 7,0 bar, respectivamente. (A) e (B) seção transversal; (C) Região entre pele/suporte; (D) superfície externa.

As fotomicrografias mostradas na Figura 4.23 indicam que a alteração na composição da solução do suporte favoreceu morfologia por precipitação característica das iniciadas na região metaestável, onde ocorre a separação por nucleação e crescimento das fases. A formação de macroporos nas fibras é resultante da frente de precipitação que teve início próximo à superfície externa. A pele apresentou uma boa adesão e densificação, com espessura média em torno de 3,2 µm.

As caracterizações através de permeação de gases das fibras obtidas com banho a 60°C são mostradas na Tabelas 4.7 e 4.8. Os resultados foram obtidos com diferentes módulos, cada um contendo apenas uma fibra com comprimento em torno de 16 cm.

Tabela 4.7 – Resultados de permeação das da membranas compostas de PU/PES com banho de precipitação a 60°C e solução do suporte PES/PVP/NMP de 15/10/75 % (m/m).

Concentração PU (m/m)%	Pressão do reservatório da solução da pele (bar)	$(P/\ell)_{CO_2}$ (GPU)	$(P/\ell)_{N_2}$ (GPU)	α (CO ₂ /N ₂)
20	0,2	290,1	300,9	0,96
		511,4	618,8	0,83

Tabela 4.8 – Resultados de permeação das membranas compostas de PU/PES com banho de precipitação a 60°C e solução do suporte PES/PVP/NMP de 20/7/73 % (m/m).

Concentração PU (m/m)%	Pressão do reservatório da solução da pele (bar)	$(P/\ell)_{CO_2}$ (GPU)	$(P/\ell)_{N_2}$ (GPU)	α (CO ₂ /N ₂)
10	0,1	3249,5	367,7	0,88
		188,1	2531,6	0,74
20	0,2	0,53	0,016	33,4
		0,52	0,019	27,2
25	0,69	0,89	0,11	8,3
		0,43	0,19	2,25
25	0,34	0,23	0,12	1,9
		1200,3	1361,5	0,88
25	0,2	2425	3665,5	0,66
		419,1	421,3	0,99
30	1,5	9,89	12,9	0,77
		0,19	0,0046	41,5
30	1,0	0,28	0,026	10,6
		1,73	2,00	0,86
30	0,69	24,3	28,3	0,87
		0,76	0,029	25,5
30	0,69	2,91	1,87	1,55
		138,5	105,2	1,31

Os resultados de permeação das fibras obtidas com banho aquecido mostrados nas Tabelas 4.7 e 4.8 indicam que, para algumas condições, foi possível obter seletividade para CO₂ e N₂. No entanto, uma grande variação nos valores de permeabilidade e de seletividade persistiu também nessas condições. Em geral, foi observado que o aumento da concentração de PU e da pressão do reservatório de solução da pele tende a contribuir para o aumento da seletividade. Por outro lado, os efeitos viscosos associados a elevada concentração de PU e a maior vazão mássica de solução da pele atrasam a precipitação completa da pele, favorecendo o aparecimento de defeitos. Desta forma, para atingir valores de permeação próximos aos intrínsecos da PU são ainda necessários ajustes das condições de fiação e pós-tratamentos para reduzir a variação dos resultados.

4.5) Fibras ocas com pele interna

O preparo de fibras ocas sem defeitos ainda é um desafio, sendo que a maioria dos trabalhos utiliza algum tipo de pós-tratamento para reduzir a presença de possíveis defeitos, tal como o recobrimento da membrana com outro material, mais permeável, com a finalidade de bloquear defeitos superficiais. O surgimento de defeitos na camada seletiva das fibras pode ser provocado por inúmeras causas. Para o sistema investigado, o cisalhamento da pele da fibra nascente com as partes móveis do banho de fiação, assim como a aderência entre as fibras durante o recolhimento são os principais fatores que podem provocar defeitos.

A maioria dos trabalhos da literatura sobre extrusão simultânea de duas soluções poliméricas utiliza a camada seletiva na parte externa da fibra e o suporte poroso na parte interna. Essa configuração deixa a pele da fibra muito exposta, favorecendo à ocorrência de defeitos. Desta forma, nesse trabalho também foi investigado a produção de fibras com pele seletiva na parte interna, com o intuito de melhor preservar a integridade da fibra formada.

Para a fiação foi utilizada a extrusora E3, cujos orifícios proporcionam a formação de uma pele fina na parte interna e de um suporte espesso na parte externa. Os

testes iniciais para obter uma fibra com pele na camada interna empregaram para a solução da pele de 20/80% (m/m) de PU/NMP e para a solução do suporte de 20/7/73 % (m/m) de PES/PVP/NMP. Como líquido interno utilizou-se o etanol absoluto na vazão de 1,7 mL/min (DUARTE,*et al.*; 2008). Essa escolha foi realizada tendo em vista a menor afinidade do etanol com o NMP. Essa característica diminui os fluxos de transferência de massa do banho de precipitação (etanol) para a solução de PU e provoca redução na velocidade de precipitação. A pressão no reservatório da solução de suporte foi de 6 bar e da solução da pele foi de 0,5 bar e a DEB foi de 1 cm. A velocidade de fiação foi de 688 cm/min. As fotomicrografias das fibras obtidas são apresentadas na Figura 4.24.

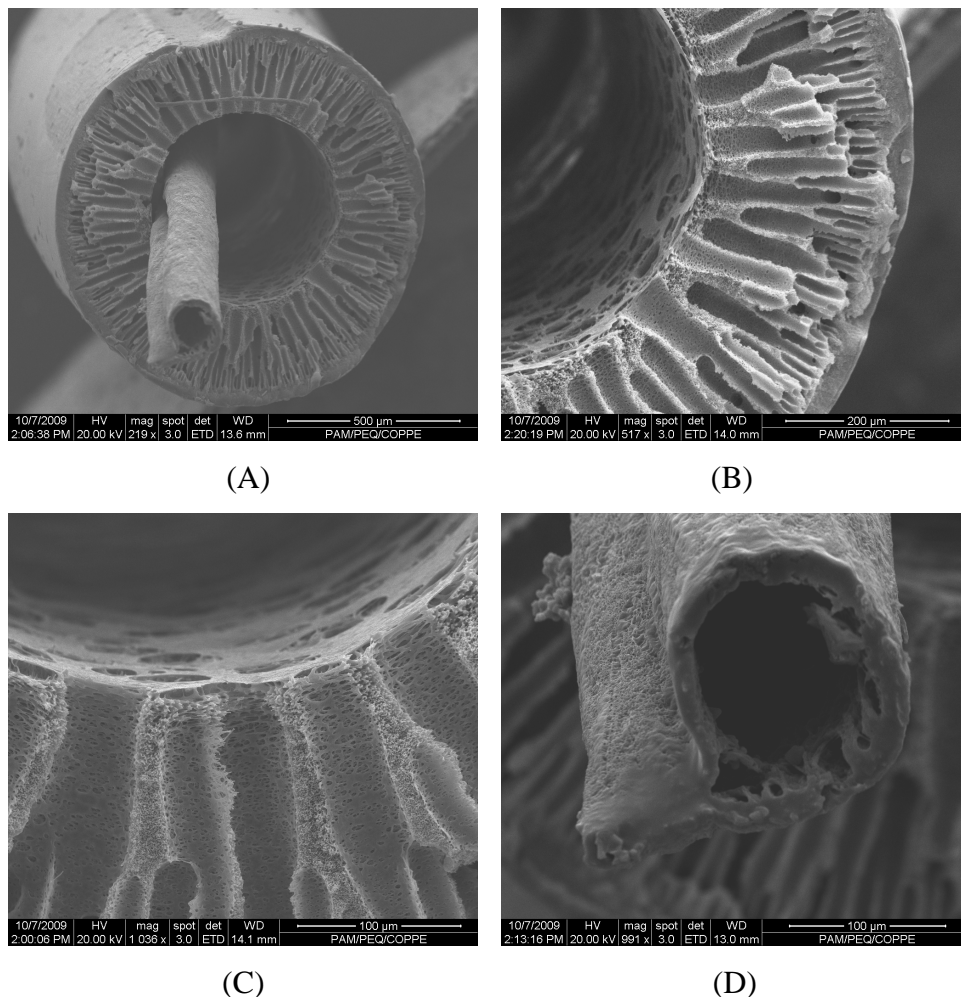


Figura 4.24 – Fotomicrografias das membranas de PU/PES com pele interna obtidas utilizando DEB de 1 cm. Pressão para extrusão das soluções da pele e do suporte de 0,5 e 6,0 bar, respectivamente. (A) e (B) e (C) seção transversal e (D) ampliação da pele sem adesão ao suporte.

Pelas fotomicrografias mostradas na Figura 4.24 pode-se ver que houve delaminação da pele. É possível afirmar que a frente de precipitação oriunda da região externa para a interna produz macroporos, que praticamente atravessaram toda a seção transversal da membrana. A diferença entre o tempo de precipitação de ambas as soluções, provavelmente, foi o motivo da delaminação da pele. O baixo valor de DEB utilizado leva ao início rápido da precipitação do suporte, fazendo com que a frente de precipitação avance por toda a seção transversal da membrana, atingindo a pele antes de sua precipitação. A fase diluída em polímero no interior dos macroporos nascentes favorece a coalescência entre as duas soluções, agindo como uma barreira entre a pele e o suporte e causando o descolamento. A fotomicrografia da Figura 4.24 (C) confirma que os macroporos atingiram a região entre as duas soluções.

Para facilitar a adesão da pele ao suporte investigou-se o efeito da composição das soluções da pele e do suporte, assim como a DEB. Para a solução da pele, optou-se por utilizar uma solução com 15/10/75% (m/m) de PU/NMP/THF, com o objetivo de acelerar sua precipitação. A composição da solução do suporte também foi alterada, para reduzir a propensão de formar macroporos. A nova composição foi de 15/10/75 % (m/m) de PES/PVP/NMP, respectivamente. O aumento da DEB para 10 cm foi empregado para facilitar a precipitação da pele e, concomitantemente, atrasar a precipitação da solução do suporte, facilitando a adesão. A velocidade de recolhimento de fibras foi de 704 cm/min, a vazão de líquido interno foi de 2,9 mL/min de etanol absoluto, as pressões nos reservatórios das soluções do suporte e da pele foram de 6 bar e 1,0 bar, respectivamente. As fotomicrografias das fibras obtidas são mostradas na Figura 4.25.

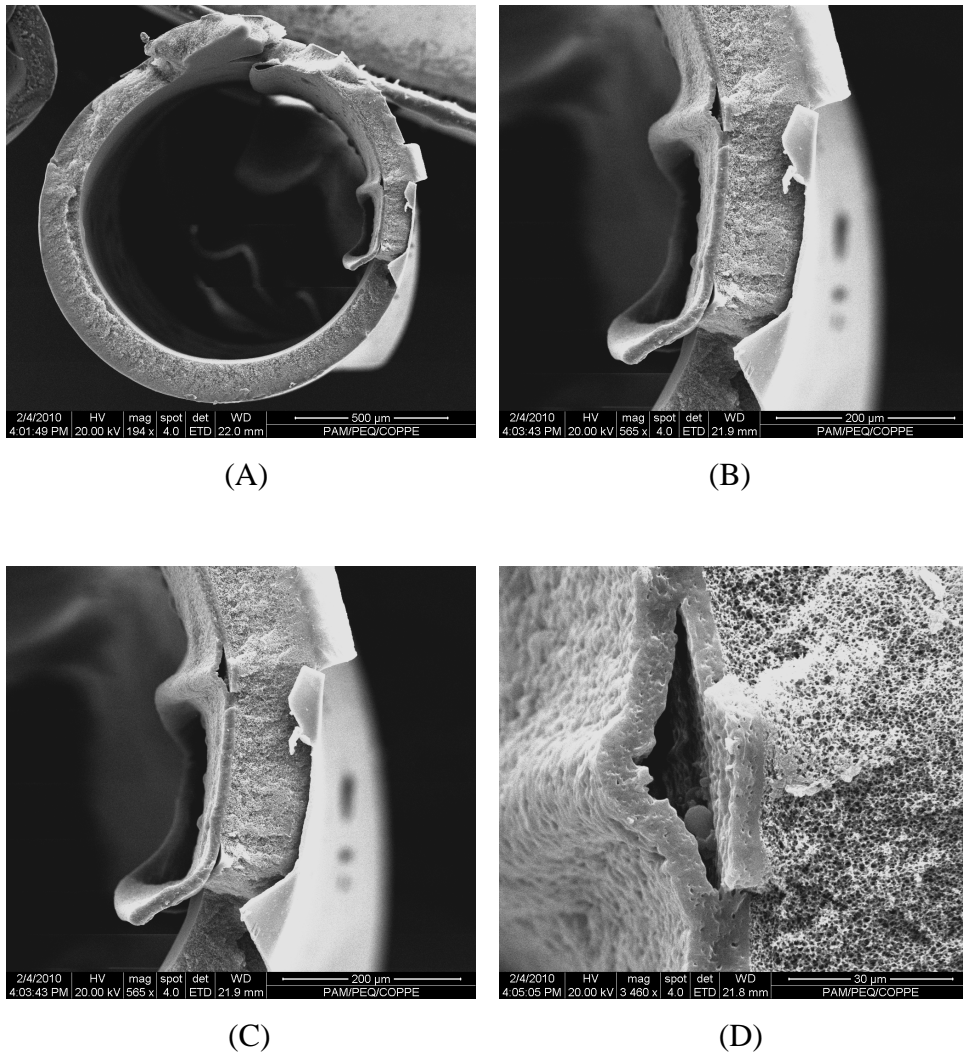


Figura 4.25 – Fotomicrografias das membranas de PU/PES com pele interna obtidas utilizando DEB de 10 cm. Pressão para extrusão das soluções da pele e do suporte de 1,0 e 6,0 bar, respectivamente. (A) e (B) e (C) seção transversal e (D) ampliação da pele não aderida ao suporte.

As alterações nas condições de fiação promoveram uma adesão parcial da pele, como pode ser visto pela Figura 4.25. A alteração na composição do suporte resultou no efeito esperado de suprimir a ocorrência de macroporos. Nas fotomicrografias da Figura 4.25 pode-se perceber que houve um descolamento parcial da pele de um lado do suporte. A adesão parcial pode ser explicada considerando que durante a passagem da fibra pelas roldanas o tensionamento provoca o descolamento de um dos lados e a aderência no lado oposto. Isto implica que a precipitação da pele ainda esta lenta com relação a do suporte. Este fato se deve, provavelmente, pela utilização de etanol como líquido interno.

Para confirmação dessa hipótese, utilizou-se água como líquido interno nas mesmas composições para as soluções de suporte e pele, com a intenção de diminuir o tempo de precipitação da pele e acentuar a adesão. A fiação foi realizada com DEB de 10 e 15 cm. As pressões dos reservatórios das soluções do suporte e da pele foram de 6 bar e de 1,0 bar, respectivamente. A vazão mássica da solução da pele foi de 0,95 g/min, a vazão de líquido interno foi de 2,6 mL/min e a velocidade de fiação foi de 804 cm/min. As fotomicrografias das fibras obtidas são mostradas nas Figuras 4.26 e 4.27.

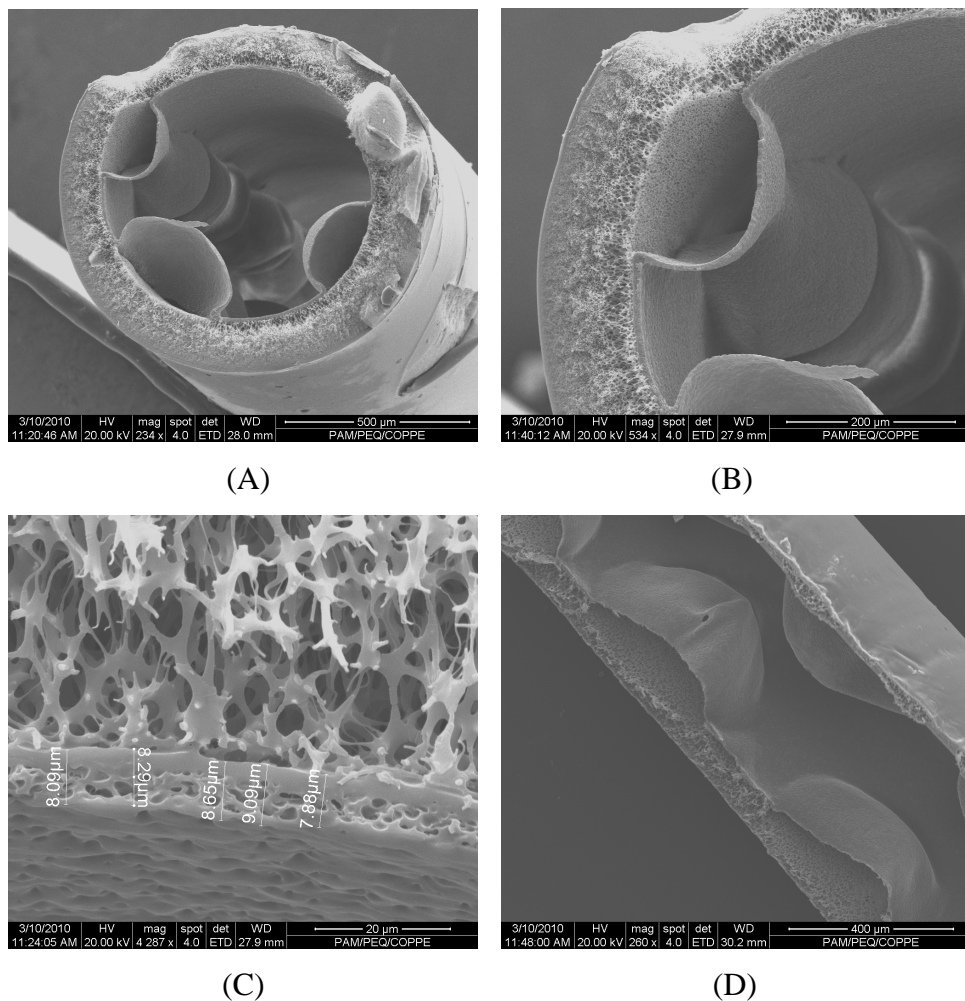
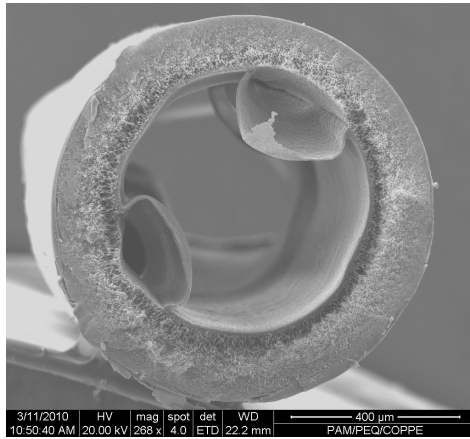
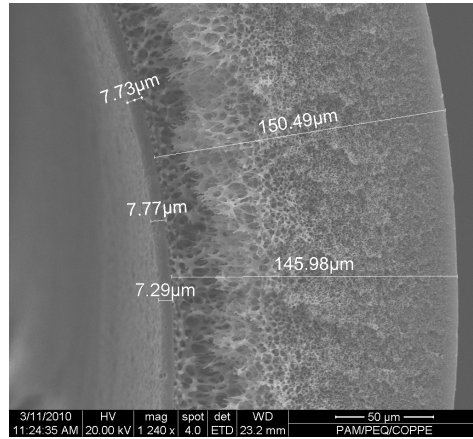


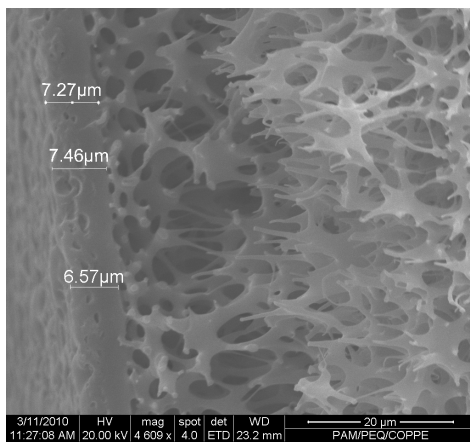
Figura 4.26 – Fotomicrografias das membranas de PU/PES com pele interna obtidas utilizando DEB de 10 cm. Pressão para extrusão das soluções da pele e do suporte de 1,0 e 6,0 bar, respectivamente. (A) e (B) seção transversal; (C) Região entre pele/suporte; (D) corte longitudinal da fibra.



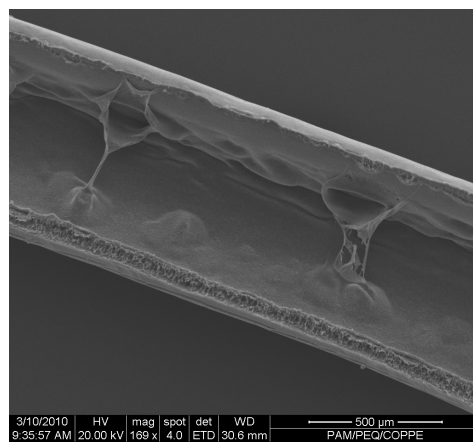
(A)



(B)



(C)



(D)

Figura 4.27 – Fotomicrografias das membranas de PU/PES com pele interna obtidas utilizando DEB de 15 cm. Pressão para extrusão das soluções da pele e do suporte de 1,0 e 6,0 bar, respectivamente. (A) e (B) seção transversal; (C) Região entre pele/suporte (D) corte longitudinal da fibra.

As fotomicrografias apresentadas nas Figuras 4.26 e 4.27 mostraram que utilização de água como líquido interno, em substituição ao etanol absoluto, alterou significativamente a adesão entre as camadas da pele e do suporte. A água como líquido interno reduz o tempo de precipitação da pele facilitando a adesão. Entretanto, observa-se a formação de pontos de descolamento, correspondente a regiões em que a coalescência da fase diluída foi favorecida.

A intensificação da transferência de massa entre o líquido interno e a solução da pele atuou favorecendo a adesão. Desta forma, para acelerar ainda mais esse efeito,

testes com banho externo aquecido foram realizados. Para efeito de comparação com as fibras com pele externa produzidas na mesma condição de temperatura, foram utilizadas as mesmas composições para as soluções poliméricas do suporte e da pele, assim como a mesma temperatura para o banho, 60°C. Assim, a composição da solução do suporte foi 20/7/73% (m/m) de PES/PVP/NMP, e da solução de pele foi 20/10/70 % (m/m) de PU/NMP/THF. O reservatório da solução do suporte foi submetido a uma pressão de 6 bar e o da pele 1,72 bar. A velocidade de fiação foi de 723 cm/min, a vazão de líquido interno foi de 2,2 mL/min e a DEB foi de 10 cm. As fotomicrografias das fibras obtidas são mostradas na Figura 4.28.

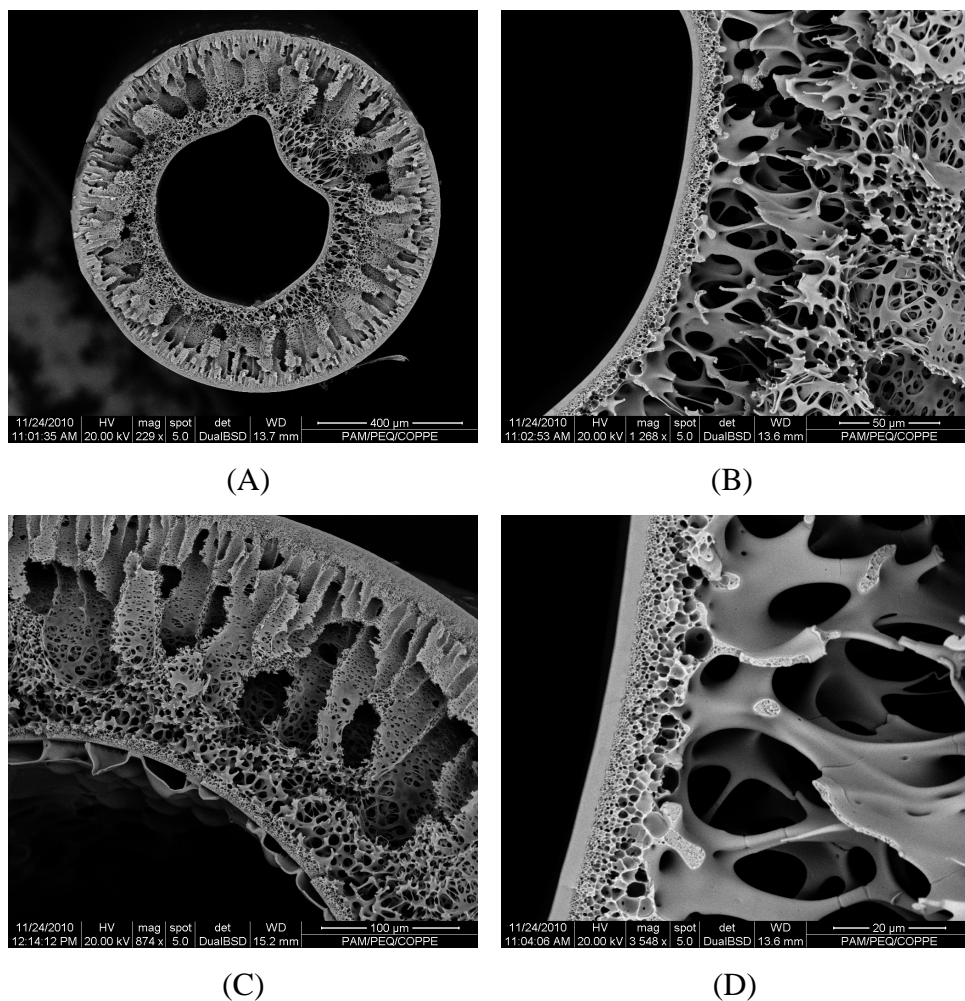


Figura 4.28 – Fotomicrografias das membranas de PU/PES com pele interna obtidas utilizando DEB de 10 cm. Pressão para extrusão das soluções da pele e do suporte de 1,72 e 6,0 bar, respectivamente. (A), (B) e (C) seção transversal; (D) Região entre pele/suporte.

As fotomicrografias mostradas na Figura 4.28 comprovaram que a adesão da pele ao suporte foi favorecida. Entretanto, em algumas fibras, ocorreu a formação de pontos de descolamento da pele em relação ao suporte, assim como pode ser observado efeitos relacionados a expansão visco-elástica (die-swell) da solução. O banho externo aquecido intensifica a fluxo de saída do solvente da solução da pele para o líquido interno, acelerando a sua precipitação. Efeito similar foi observado anteriormente, com a fibra preparada com a pele na superfície externa.

Para investigar o efeito da composição da solução da pele quando a fiação é realizada com o banho aquecido, foram utilizadas as mesmas composições empregadas com o banho temperatura ambiente, ou seja, 15/10/75 % (m/m) PU/NMP/THF e 10/90 % (m/m) de PU/THF.

Para a fiação com a solução da pele 15/10/75% (m/m) de PU/NMP/THF a pressão do reservatório da solução do suporte foi de 6 bar, enquanto que para a solução da pele foi de 1,0 e 0,69 bar. Para reduzir a deformação ocasionada pela expansão visco-elastica, aumentou-se a vazão de líquido interno para 3,4 mL/min. A velocidade de fiação ficou entre 1047 e 1252 cm/min. Os valores de DEB utilizados foram de 5, 10 e 15 cm. As fotomicrografias das fibras obtidas são apresentadas nas Figuras 4.29, 4.30, 4.31 e 4.32.

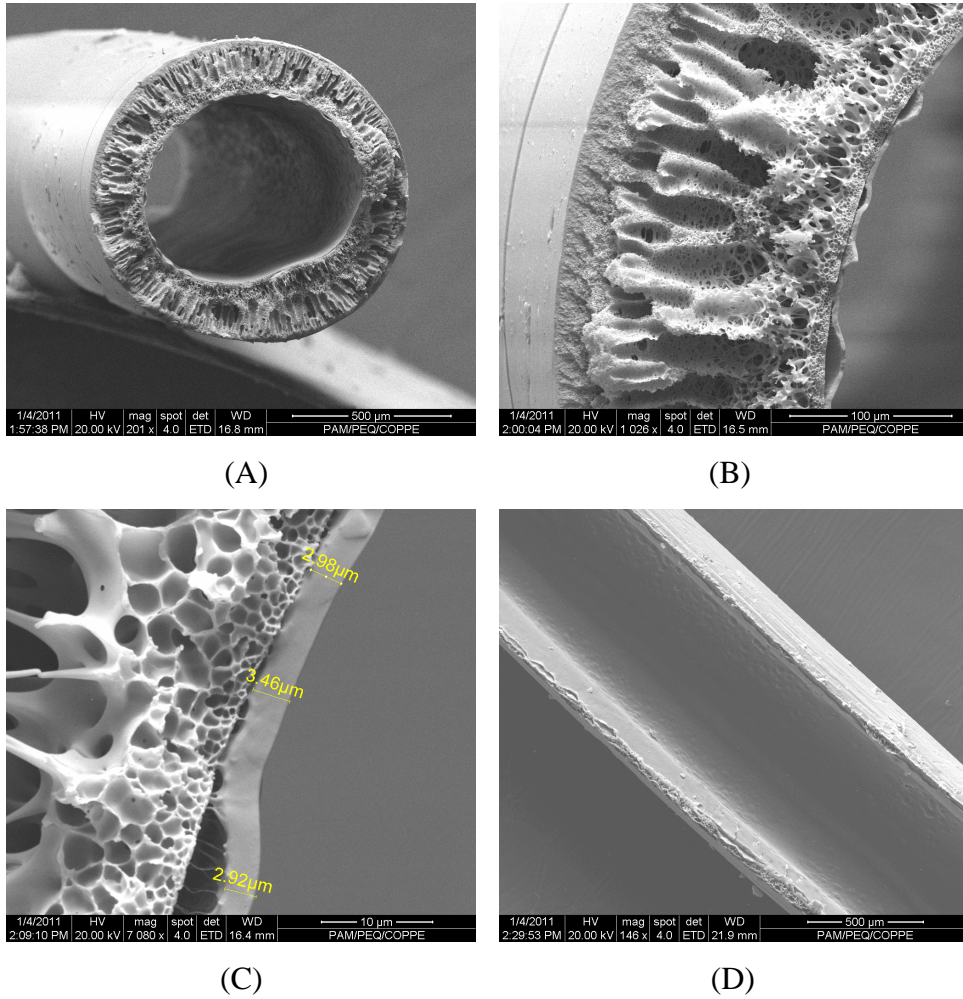


Figura 4.29 – Fotomicrografias das membranas de PU/PES com pele interna obtidas utilizando DEB de 5 cm. Pressão para extrusão das soluções da pele e do suporte de 1,0 e 6,0 bar, respectivamente. (A) e (B) seção transversal; (C) Região entre pele/suporte. (D) corte longitudinal da fibra.

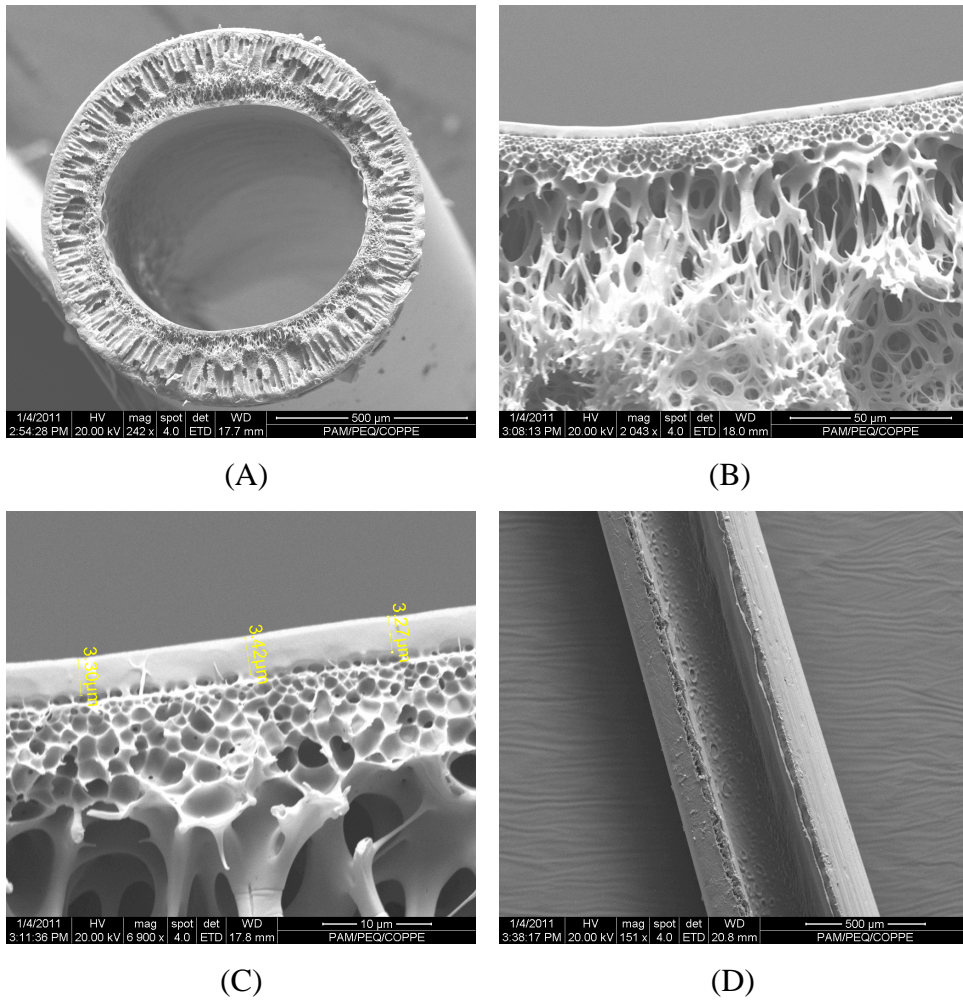


Figura 4.30 – Fotomicrografias das membranas de PU/PES com pele interna obtidas utilizando e DEB de 10 cm. Pressão para extrusão das soluções da pele e do suporte de 1,0 e 6,0 bar, respectivamente. (A) seção transversal; (B) e (C) Região entre pele/suporte; (D) corte longitudinal da fibra.

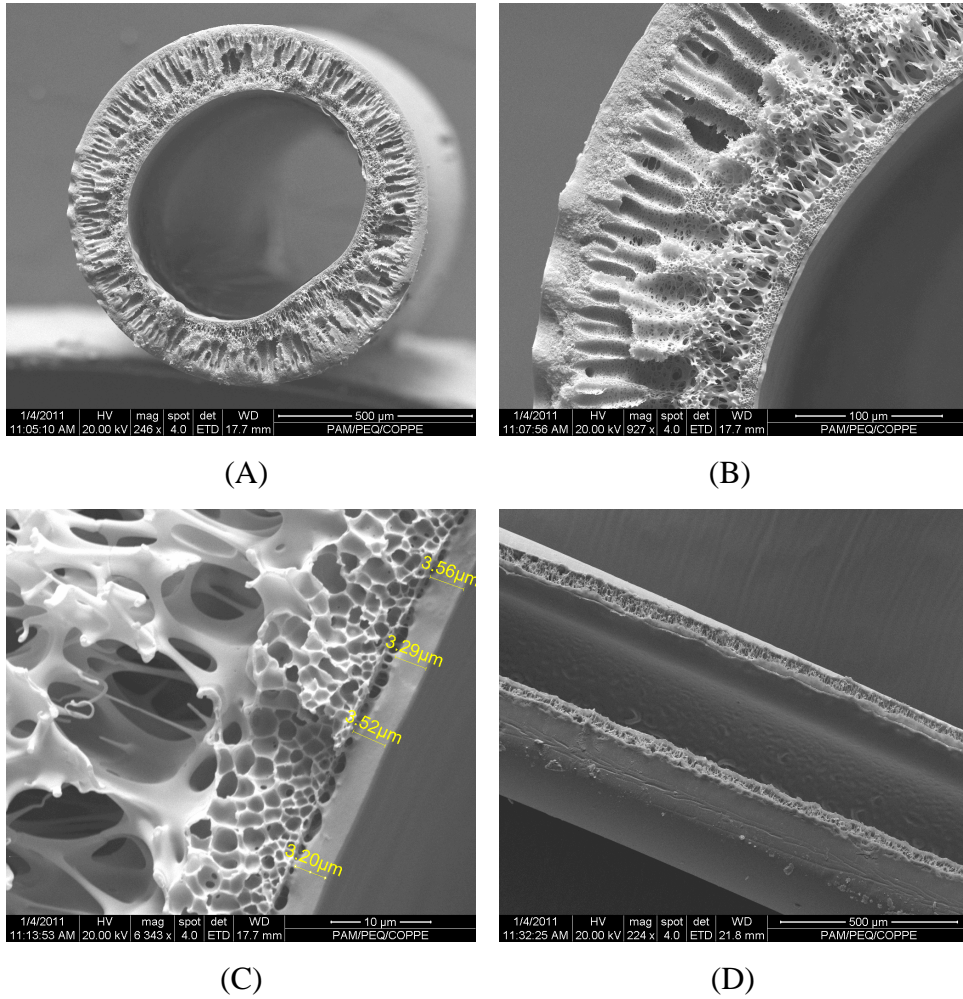


Figura 4.31 – Fotomicrografias das membranas de PU/PES com pele interna obtidas utilizando DEB de 15 cm. Pressão para extrusão das soluções da pele e do suporte de 1,0 e 6,0 bar, respectivamente. (A) e (B) seção transversal; (C) Região entre pele/suporte; (D) corte longitudinal da fibra.

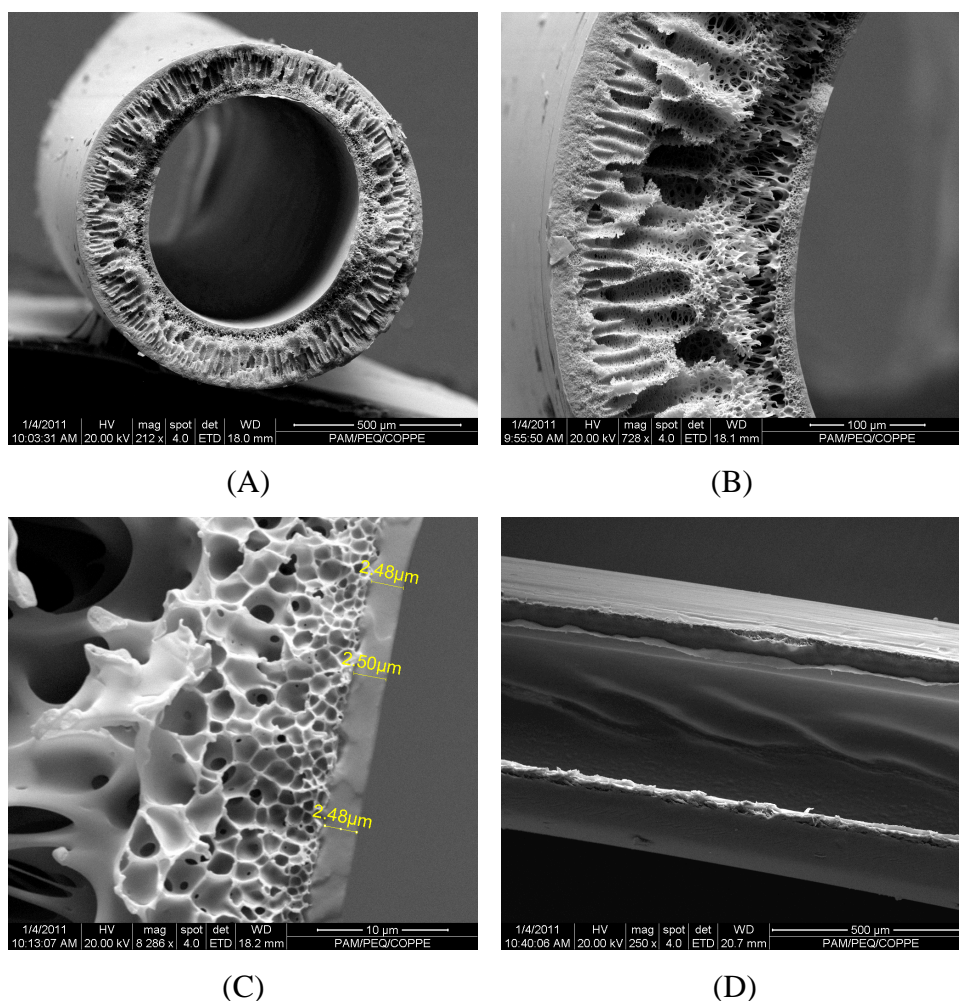


Figura 4.32 – Fotomicrografias das membranas de PU/PES com pele interna obtidas utilizando DEB de 10 cm. Pressão para extrusão das soluções da pele e do suporte de 0,69 e 6,0 bar, respectivamente. (A) e (B) seção transversal; (C) Região entre pele/suporte e (D) corte longitudinal da fibra.

Analisando as fotomicrografias mostradas nas Figuras 4.29 a 4.32 verifica-se que apesar da variação do valor de DEB e da vazão mássica da solução de pele as morfologias das fibras obtidas não apresentaram grandes diferenças. Em todas as condições houve boa adesão da camada de PU no suporte. Também ocorreu a formação de pequenos pontos de descolamento da pele no suporte.

A fiação com o banho aquecido e composição da solução da pele de 10/90 % (m/m) de PU em THF foi realizada mantendo a composição da solução de suporte anterior e água como o líquido interno. As pressões dos reservatórios da solução do

suporte e da pele foram de 6 bar e 0,3 bar, respectivamente. A vazão de líquido interno de 3,3 mL/min foi utilizada para as DEB de 2, 5 e 10 cm. A velocidade de fiação entre o maior e o menor valor de DEB foi de 1082 até 1324 cm/min. As fotomicrografias das fibras obtidas são apresentadas nas Figuras 4.33, 4.34, e 4.35 .

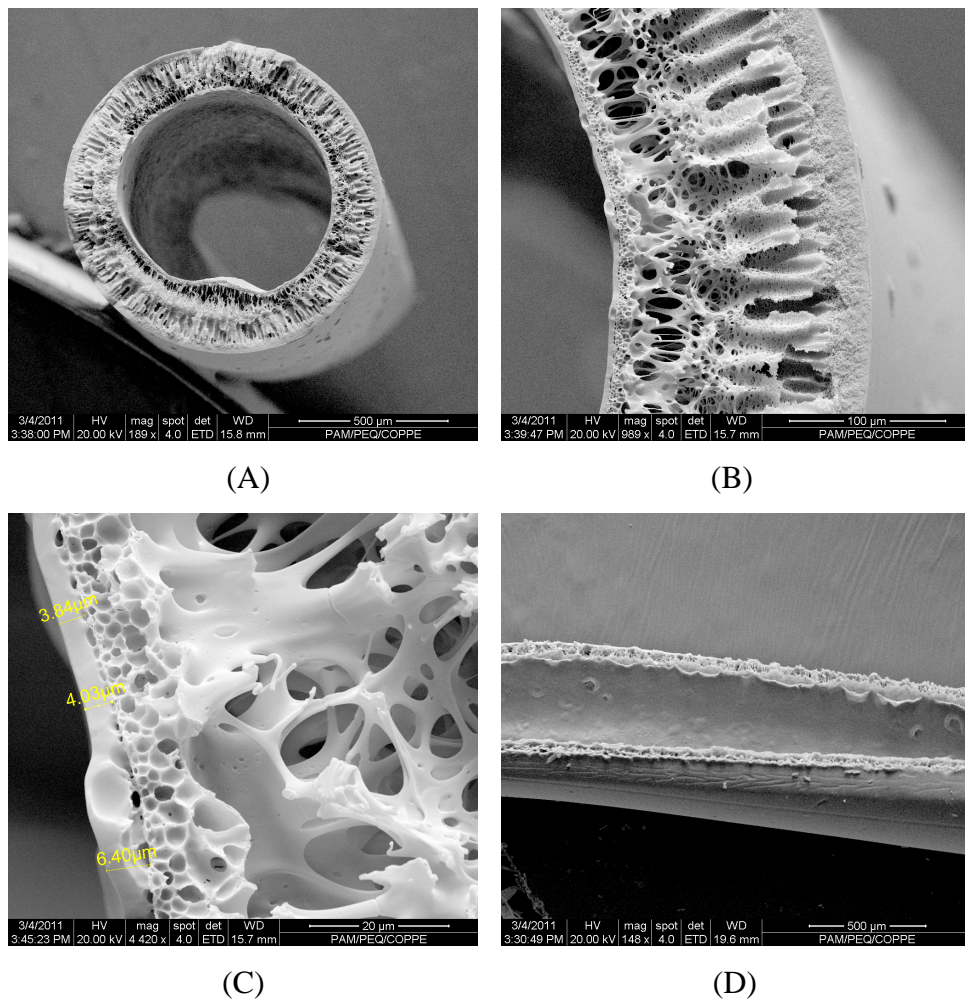


Figura 4.33 – Fotomicrografias das membranas de PU/PES com pele interna obtidas utilizando DEB de 2 cm. Pressão para extrusão das soluções da pele e do suporte de 0,30 e 6,0 bar, respectivamente. (A) e (B) seção transversal; (C) Região entre pele/suporte; (D) corte longitudinal da fibra.

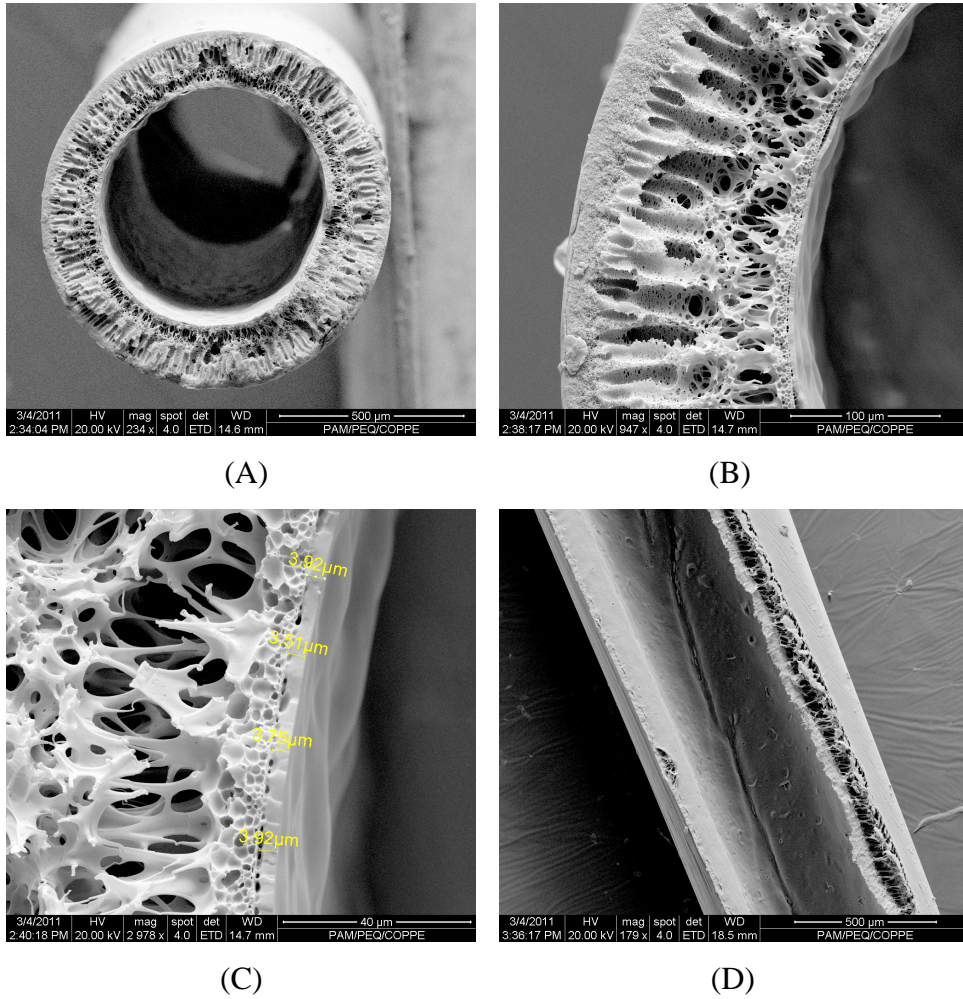


Figura 4.34 – Fotomicrografias da membrana de PU/PES com pele interna obtidas com DEB de 5 cm. Pressão para extrusão das soluções da pele e do suporte de 0,30 e 6,0 bar, respectivamente. (A) e (B) seção transversal; (C) Região entre pele/suporte; (D) corte longitudinal da fibra.

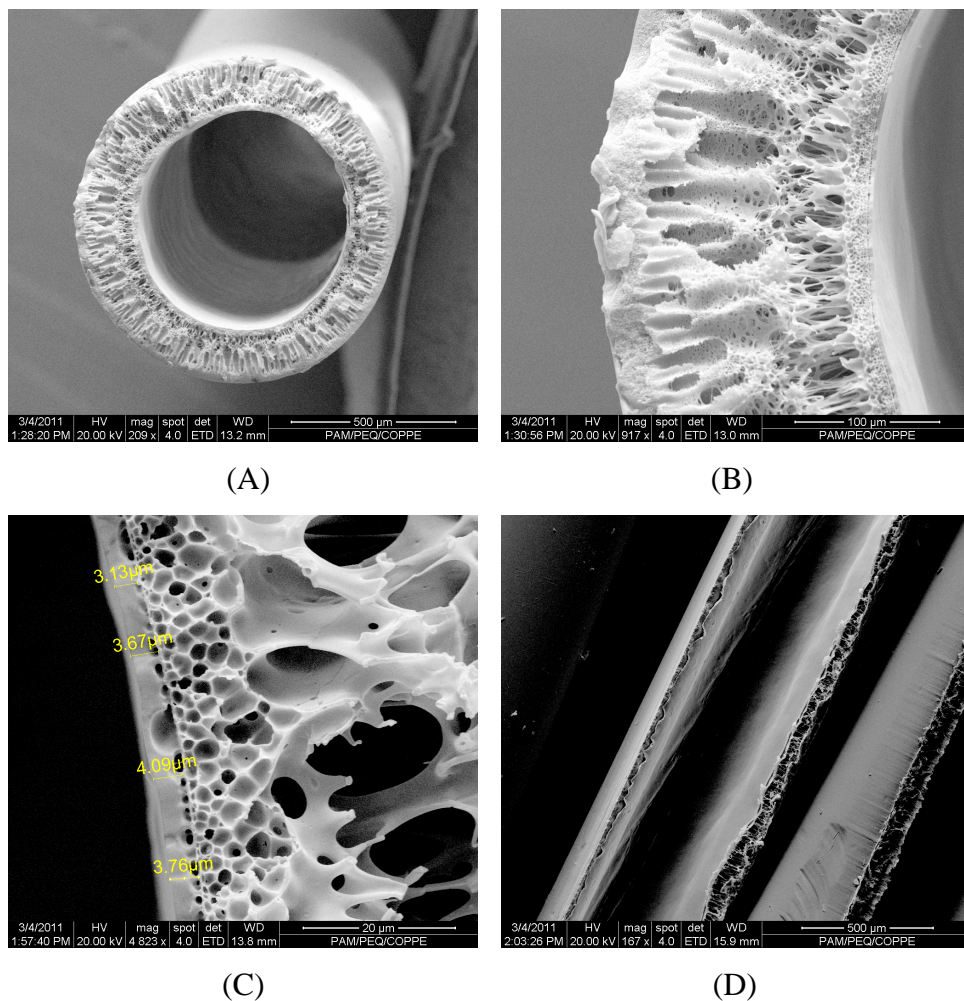


Figura 4.35 – Fotomicrografias das membranas de PU/PES com pele interna obtidas utilizando DEB de 10 cm. Pressão para extrusão das soluções da pele e do suporte de 0,30 e 6,0 bar, respectivamente (A) e (B) seção transversal; (C) Região entre pele/suporte; (D) corte longitudinal da fibra.

Analisando as micrografias mostradas nas Figuras 4.33 a 4.35 e comparando com os demais resultados obtidos com outras soluções, de uma maneira geral, pode-se perceber que houve diminuição da adesão da pele no suporte com a utilização da solução de 10% (m/m) de PU em THF. Contudo, o efeito do aumento do DEB favoreceu a adesão, tendo obtido o melhor resultado em 10 cm.

Comparando a adesão da pele ao suporte e sua uniformidade, das fibras obtidas é com o banho aquecido com as fibras obtidas à temperatura ambiente, pode-se perceber que ocorreu uma melhora em ambas características. Na temperatura ambiente a superfície da pele era repleta de poros e irregularidades, no entanto o aumento de

temperatura promoveu a densificação e melhor adesão. Este efeito foi observado para as fibras com pele interna ou pele externa.

4.6) Testes de Permeação em Módulos.

4.6.2) Seleção de fibras e caracterização do módulo.

Com base nas fotomicrografias das fibras, as membranas obtidas com 15% (m/m) de PU, DEB de 10 cm e pressão do reservatório de 0,69 bar foram escolhidas para os testes de permeação de gases. Os testes foram realizados em fibras com pele interna, preparando-se um módulo com área suficiente para possibilitar a medição através da medida de deslocamento de bolhas (bolhómetro). O módulo apresentou uma área de permeação de 50,9 cm². Neste caso, a corrente de alimentação ocorre pelo interior das fibras e a seção transversal porosa do suporte fica exposta a corrente de alimentação, possibilitando a permeação axial pelo suporte sem passar através da pele seletiva. Este escoamento convectivo através dos poros do suporte acaba reduzindo a seletividade. Além disso, na etapa do corte das extremidades dos módulos contendo cola e fibras, é freqüente o descolamento da pele do suporte no sentido do corte, aumentando ainda mais a possibilidade de vazamentos, como mostra a Figura 4.36.

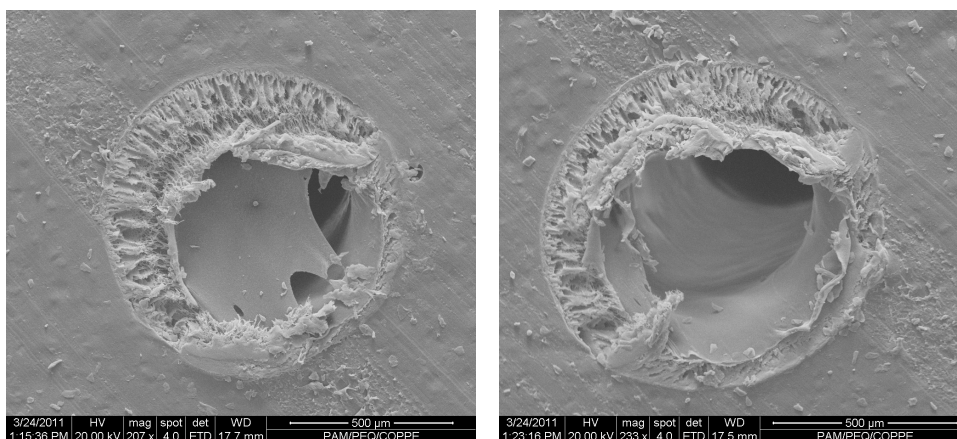


Figura 4.36 – Fotomicrografias da extremidade cortada de um módulo, onde se observa o descolamento da pele interna de um lado.

Para reduzir possíveis vazamentos pela região porosa do suporte, foi aplicada resina epóxi para obstrução da seção transversal do suporte, sem o bloqueio dos canais

de alimentação das fibras. Depois da aplicação desse procedimento o módulo foi caracterizado por permeação de N₂ e CO₂ cujos valores de permeabilidade são mostrados na Tabela 4.9.

Tabela 4.9 – Resultados de permeação do módulo de fibras ocas com pele interna de PU/PES com 15% de PU, DEB de 10 cm e pressão da solução da pele de 0,69 bar.

Concentração PU (m/m)%	Temperatura (°C)	DEB (cm)	(P/ℓ) _{CO2} (GPU)	(P/ℓ) _{N2} (GPU)	α (CO ₂ /N ₂)
15	60	10	36,80	36,82	0,99

De acordo com os dados de permeabilidade para nitrogênio e dióxido de carbono, mostrados na Tabela 4.9 o módulo confeccionado com as membranas não apresentou seletividade para gases. Isso indica que o procedimento para obstrução da permeação axial do suporte não foi eficiente. Entretanto, a utilização destes módulos na permeação de vapor ainda é possível, pois a diferença no diâmetro cinético entre os hidrocarbonetos presentes na fase vapor e o nitrogênio é grande suficiente para que a contribuição do escoamento através da seção transversal do suporte seja pequena, quando comparada com a permeação por sorção e difusão na pele densa de poliuretano. Desta forma, mesmo não tendo alcançado a seletividade intrínseca do PU na permeação de gases, o módulo foi utilizado para investigar o desempenho na remoção de compostos orgânicos voláteis.

4.6.2) Testes de Permeação de vapor de Hexano.

Para realização dos testes de permeação de vapor de hexano, como caracterização para aplicação em permeação de vapores orgânicos, foram escolhidas algumas fibras já caracterizadas por permeação de gases. Do conjunto de fibras com pele externa foram escolhidas as condições que apresentaram seletividade para a separação CO₂/N₂. Para as fibras com pele na camada interna, a condição mostrada na Tabela 4.9 foi utilizada. Os valores de permeabilidade dos módulos testados com hexano são mostrados na Tabela 4.10.

Foram testados módulos com diferentes áreas, para uma mesma condição. Os módulos com área em torno de 5 cm² eram constituídos de uma única fibra, os com área de 24 cm² possuíam quatro fibras e o de pele interna possuíam 15 fibras. Os módulos unitários, testados correspondem aos mesmos módulos testados na permeação de gases e que obtiveram bons valores de seletividade. Os módulos de 4 fibras tiveram como objetivo a comparação com os módulos unitários para verificar a influência da heterogeneidade das fibras na permeação de vapor.

Tabela 4.10 – Resultados de permeação de vapor de hexano em módulos de fibras ocas. As fibras selecionadas foram preparadas com banho de precipitação aquecido (60°C).

Fibra	Área (cm ²) do módulo	Condições* PU / pressão (%(m/m) / bar)	Composição da alimentação% (mol/mol)	Permeabilidade (GPU)
Pele externa	5,6	20/0,2	8,80	55,0
Pele externa	5,6	20/0,2	11,41	50,9
Pele externa	24,2	20/0,2	9,23	61,6
Pele externa	24,2	20/0,2	9,79	60,6
Pele externa	24,2	20/0,2	9,63	59,4
Pele externa	5,6	30/0,69	9,79	26,2
Pele externa	5,6	30/0,69	10,94	26,7
Pele externa	24,2	30/0,69	9,02	37,8
Pele externa	24,2	30/0,69	8,57	29,8
Pele externa	24,2	30/0,69	9,16	26,1
Pele interna	50,9	15/0,69	5,90	73,6
Pele interna	50,9	15/0,69	5,34	77,3
Pele interna	50,9	15/0,69	4,84	80,0

*As condições relacionadas são relativas a concentração de PU na composição da solução da pele e a pressão do reservatório da solução da pele.

Na Tabela 4.10 são mostrados os valores de permeabilidades de algumas membranas na permeação de vapores de hexano. Na comparação entre os valores de permeabilidade do módulo unitário com o do módulo de 4 fibras observa-se que sempre ocorre um aumento da permeabilidade, isso é um indicativo da heterogeneidade das fibras. Outra característica observada é a dependência da permeabilidade com a composição da alimentação. Geralmente em membranas elastoméricas a dependência da permeabilidade com a composição está relacionada com o efeito do inchamento. Nesse caso, quanto maior a composição de compostos orgânicos na alimentação maior será a permeabilidade. Para o conjunto de dados obtidos, não se pode atribuir a variação da

permeabilidade simplesmente ao inchamento. O que pode estar ocorrendo é que além do inchamento, a presença de pequenos defeitos na membrana, leva a condensação capilar nesses orifícios obstruindo o fluxo convectivo através dos mesmos. Quanto maior é a obstrução desses defeitos por condensação capilar menor será a permeabilidade. O efeito da condensação capilar está relacionado ao aumento da composição de alimentação, pois quanto mais próximo da composição de saturação maior é tendência do vapor de condensar. Outra indicação desse fenômeno, é que a variação entre os módulos com áreas distintas é relativamente pequena. Isto indica que na comparação entre a permeação de gases e a permeação de vapor, esta não é tão sensível aos defeitos da membrana quanto à primeira, por causa da condensação capilar de vapores. Uma fibra que não apresente seletividade à permeação de gases, pode ser utilizada para permeação de vapores, pois a obstrução por condensação forma uma barreira para a passagem de gases. Na aplicação de recuperação de hidrocarbonetos voláteis, apenas estes condensariam nos defeitos da membrana enquanto que o nitrogênio e o oxigênio não. Como a diferença de pressão utilizada no processo é de apenas uma atmosfera os compostos orgânicos condensáveis formariam uma barreira garantindo a seletividade. Este efeito confirma a premissa utilizada na seleção do módulo com fibras com pele interna para os testes de permeação de vapor.

5 - CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Neste capítulo serão apresentadas as principais conclusões e sugestões para trabalhos futuros.

5.1) Conclusões

- O objetivo de obter fibras ocas com seletividade apropriada para a recuperação de hidrocarbonetos voláteis foi atingido.
- Foram obtidas fibras ocas com pele interna e com morfologia apropriada para separação de vapor.
- As hipóteses levantadas sobre a interação entre as variáveis operacionais de obtenção de fibras ocas foram confirmada pelos resultados.

Tabela 5.1 – Principais conclusões sobre os efeitos das variáveis de obtenção de fibras ocas.

Variáveis Estudadas	Hipóteses Confirmadas
Efeito da DEB	✓ Elevados valores da DEB favorece a interação da frente de precipitação do suporte sobre a pele em detrimento da taxa de evaporação do solvente.
Efeito da taxa de evaporação	✓ O aumento da taxa de evaporação da pele através da convecção forçada, suprimiu o efeito da frente de precipitação do suporte sobre a pele.
Efeito do líquido interno	✓ O aumento do teor de NMP no líquido interno atrasou a precipitação do suporte alterando a morfologia do suporte e a interação entre a frente de precipitação do mesmo e a pele. ✓ A substituição de etanol para água, como líquido interno, para as fibras com pele interna aumentou a densificação da pele, por causa da maior interação entre a água e o NMP.

Tabela 5.1 (Continuação) Principais conclusões sobre o efeito das variáveis de obtenção de fibras ocas com pele na camada externa.

Variáveis Estudadas	Hipóteses Confirmadas
Efeito da concentração de PU na solução da pele	<ul style="list-style-type: none"> ✓ O aumento da concentração de PU na solução da pele atrasou a precipitação da mesma. ✓ O atraso na precipitação levou a não completa precipitação da solução da pele, gerando defeitos.
Efeito da temperatura do banho de precipitação	<ul style="list-style-type: none"> ✓ O aumento da temperatura do banho acelerou a saída de solvente da solução da pele aumentando a densificação. ✓ O aumento da densificação conferiu adesão entre a pele e o suporte nas fibras com pele interna.

5.2) Sugestões

Algumas sugestões para trabalhos futuros são relacionadas a seguir:

- Estudo e testes para selagem eficiente da permeação axial dos módulos de fibras com pele interna.
- Alteração na composição da solução do suporte das fibras com pele interna para evitar a densificação da camada mais externa, diminuindo assim a resistência ao transporte.
- Testes de permeação de vapores com misturas multicomponentes para melhor avaliação das propriedades de transportes.
- Testes de validação com vapores de gasolina com análise das características da gasolina recuperada.

- Otimização dos parâmetros de processo utilizando efluente real, e fibras compostas de PU/PES.

6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ARNAUTS, J. e BERGHMANS, H., 1987, *Polymer Communication*, v. 28, pp. 66.

BAKER R. W., 2002 “Future directions of membrane gas separation technology” *Ind. Eng. Chem. Res.* V 41 pp 1393-1411.

BAKER R. W., 2004 *Membrane Technology and Applications. Second Edition.* John Wiley & Sons ISBN: 0-470-85445-6

BAKER W. R., YOSHIOKA N., MOHR J. M. *et al*, 1987 “Separation of organic vapors from air” *Journal of Membrane Science* v 31 pp 259-271.

BHAUMIK D., MAJUMDAR S., SIRKAR K. K., 2003 “Pilot-plant and laboratory studies on vapor permeation removal of VOCs from waste gas using silicone-coated hollow fibers” *Journal of Membrane Science* v 167 pp 107-122.

BRAGA JUNIOR, WALTER B. 2007, “Recuperação de hidrocarbonetos voláteis de correntes gasosas por permeação de vapor” Dissertação M.Sc., PEQ/COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

C. GUIZARD, B. BOUTEVIN, F. GUIDA, *et al* 2001 “VOC vapour transport properties of new membranes based on cross-linked fluorinated elastomers” *Separation and Purification Technology* v 22-23 pp 23-30.

CARVALHO, ROBERTO B. 2005. “Fibras ocas compostas para nanofiltração e osmose inversa preparadas pela técnica de precipitação por imersão de duas soluções poliméricas extrusadas simultaneamente” Tese D.Sc., PEQ/COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

CETESB, “Manual para aplicação do decreto 20.753/06”, 2006 Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br>>. Acesso em: 15 Nov. 2006.

CETESB, “Relatório de qualidade do Ar no Estado de São Paulo”, 2005 Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br>>. Acesso em: 15 Nov. 2006.

CETESB, Estudo do comportamento do ozônio na região metropolitana de São Paulo, 2003 Disponível em:<<http://www.cetesb.sp.gov.br>>. Acesso em: 26 Julho. 2008.

CHA J.S., MLIK V., BHAUMIK, R. Li., *et al*, 1997. “Removal of VOCs from waste gas streams by permeation in a hollow fiber permeator” *Journal of Membrane Science* v 128 pp195-211.

CONCAWE. Best available techniques to reduce emissions from refineries. Report 99/01. Brussels, 1999. Disponível em: <<http://www.concawe.be>>. Acesso em: 23 Nov. 2006.

CONCAWE. VOC emissions from loading gasoline onto sea-going tankers in EU 15: control technology and cost-effectiveness. Report No. 6/02. Brussels, 2002b. Disponível em: <<http://www.concawe.be>>. Acesso em: 23 Nov. 2006.

DONGFEI LI, TAI-SHUNG C., RONG W., 2004 “Morphological aspects and structure control of dual-layer asymmetric hollow fiber membranes formed by a simultaneous co-extrusion approach” *Journal of Membrane Science* v 243 pp 155-175.

DUARTE, L. T. PEREIRA C C., HABERT A. C. 2008, “Polyurethane/ Polyethersulphone composite hollow fibers produced by simultaneous spinning of two polymer solutions” *Journal of Membrane Science* v 311 pp 12-22.

DUARTE, LUCIANA T., 2003, “Desenvolvimento de membranas contendo metais de transição para transporte facilitado de propeno” Tese D.Sc., PEQ/COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

E. E. B. MEULEMAM, J. H. A. WILLEMSSEN, M. H. V. MULDER *et al* 2001 “EPDM as a selective membrane material in pervaporation” *Journal of Membrane Science* v 188 pp 235-249.

EPA, 1999, *What You Need to Know About Ozone and Your Health*. Disponível em: <<http://www.epa.com>> acesso em: 13 Dezembro 2006.

FENG X., SOURIRAJAN S., HANDAN T. F., 1993. “ Separation of volatile organic compound/nitrogen mixtures by polymeric membranes” *Ind. Eng. Chem. Res.* V 32 pp 533-539.

FIESP, Poluição do Ar Legislação Estadual - Decreto 50.753/06 Disponível em: <<http://www.fiesp.com.br/irs/cosema/>>. Acesso em: 26 Julho. 2008.

FRANÇOIS, J.; GAN, J.Y.S.; GUENET, J.M.; 1986, *Macromolecules*, v. 19, pp. 2755
GALES L., MENDES A., COSTA C., 2002. “Removal of acetone, ethyl acetate and ethanol vapors from air using a hollow fiber PDMS membrane module” *Journal of Membrane Science* v 197 pp 211-222.

HABERT, ALBERTO CLÁUDIO; BORGES, CRISTIANO PIACSEK; NOBREGA, RONALDO, 2006, *Processos de Separação por Membranas*. 1 ed Rio de Janeiro e-papers.

HO BUM P. CHOON K. K. , YOUNG M. L., 2002, “Gas separation properties of polysiloxane/polyether mixed soft segment urethane urea membranes” *Journal of Membrane Science* v 204 pp 257-269.

JIANG X., KUMAR A., 2005. “Performance of silicone-coated polymeric membrane in separation of hydrocarbons and nitrogen mixtures” *Journal of Membrane Science* v 254 pp 179-188.

KHAN F. I., GHOSHAL A. Kr., 2000. “Removal of volatile organic compounds from polluted air - Review” *Journal of Loss in the Process Industries* v 13 pp 527-545.

LA ROVERE, E.L.; CAVALCANTI, P.M.P.S.; LOPES JR.,D.Q.; KRONENBERGER, G.; MENDES, F.E.; SZWAR CFITER, L. MONTEIRO, L.C., 2002, *Avaliação do Programa de Inspeção e Manutenção (I/M) dos Veículos em Uso do Rio de*

Janeiro. Relatório de Pesquisa elaborado pelo Laboratório Interdisciplinar de Meio Ambiente para o Ministério do meio Ambiente. COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro.

LEEMANN M., EIGENBERGER G., STRATHMANN H., 1996. “Vapour permeation for the recovery of organic solvents from waste air streams: separation capacities and process optimization” *Journal of Membrane Science* v 113 pp 313-322.

LÜDTKE, O.; BEHLING, R. -D.; OHLROGGE, K., 1998. “Concentration polarization in gas permeation” *Journal of Membrane Science* v 146 pp 145-157.

M.L. YEOW, R.W. FIELD, K. Li *et al* 2002, “Preparation of divinyl-PDMS/PVDF composite hollow fiber membranes for BTX removal” *Journal of Membrane Science* v 203 pp 137-143.

MULDER, M., 1991, *Basic Principles of Membrane Technology*, 1 ed., Boston, Dordrecht, Kluwer Academic Publishers.

NA PENG, TAI-SHUNG C., 2008 “The effects of spinneret dimension and hollow fiber dimension on gas separation performance of ultra-thin defect-free Torlon hollow fiber membranes” *Journal of Membrane Science* v 310 pp 455-465.

OBUSKOVIC G., MAJUMDAR S., SIRKAR K. K., 2003 “Highly VOC-selective hollow fiber membranes for separation by vapor permeation” *Journal of Membrane Science* v 217 pp 99-116.

OHLROGGE K., BROCKMOLLER J. WIND J. 1993 *et al*, “Engineering aspects of the plant design to separate volatile hydrocarbons by vapor permeation” *Separation Science and Technology* v 28 pp 227-240.

PEISINO, ALLAN L. 2009. “Membranas Anisotrópicas Densas para a Remoção de CO₂ e H₂S do Gás Natural” Dissertação M.Sc., PEQ/COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

- PEREIRA, CRISTINA, C, 1999 “Desenvolvimento de fibras ocas anisotrópicas para separação de gases” Tese D.Sc., PEQ/COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- PEZOLT, D.J.; COLLICK, S.J.; JOHNSON, H.A.; ROBBINS, L.A. Pressure swing adsorption for VOC recovery at gasoline loading terminals. *Environmental-Progress*. v.16, n.1, p. 16-19, spring 1997.
- PIRES, DILSON OJEDA, 2005, *Inventário de Emissões Atmosféricas de Fontes Estacionárias e sua Contribuição para a Poluição do Ar na Região Metropolitana do Rio de Janeiro*. Dissertação de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil
- R. E. KESTING, A.K. FRITZSCHE, M. K. MURPHY, A. C. HANDERMANN, C. A. CRUSE, R. F. MALON, “Process for forming asymmetric gas separation membranes having graded density skins” US Patent 4871494 (1989).
- RAUTENBACH, R. e HELMUS, F. P., 1994. “Some considerations on mass-transfer resistances in solution-diffusion-type membrane processes” *Journal of Membrane Science* v 87 pp 171-181.
- REUVERS, A.J., 1987, *Membrane formation. Diffusion induced demixing processes in ternary systems*, Ph.D. dissertation, University of Twente, Enschede, The Netherlands.
- RIBEIRO Jr. C. P., BORGES C. P., LAGE P. L.C., 2005 “A new route combining direct-contact evaporation and vapor permeation for obtaining high-quality fruit juice concentrates. Part I: modeling and simulation” *Ind. Eng. Chem. Res.* v 44 pp 6888 – 6902.
- RIBEIRO Jr. C. P., BORGES C. P., LAGE P. L.C., 2005 “A new route combining direct-contact evaporation and vapor permeation for obtaining high-quality fruit juice concentrates. Part II: modeling and simulation” *Ind. Eng. Chem. Res.* v 44 pp 6903 – 6915.

- SANDER U., JANSSEN H. 1991. "Industrial application of vapour permeation" *Journal of Membrane Science* v 61 pp 113-129.
- SHAH M. R., NOBLE R. D., CLOUGH D. E., 2006. "Analysis of transient permeation as a technique for determination of sorption and diffusion in supported membranes" *Journal of Membrane Science* v 280 pp 452-460.
- SOUZA A. M. 2004, Estudo de emissões de vapores orgânicos no carregamento de gasolina em caminhões tanque. Tese de Mestrado, Escola Politécnica, Engenharia Ambiental, Universidade Federal da Bahia, Salvador, Brasil.
- STRATHMANN H., BAUER B., KERRES J., 1990. "Polymer membranes with selective gas and vapor permeation properties" *Makromol. Chem. Macromol. Symp.* V 33 pp 161-178.
- VAN DE WITTE, P.; VAN DEN BERG, J.W.A.; MCHUGH, A.C; et al., 1996b, "In situ analysis of solvent/nonsolvent exchange and phase separation process during the membrane formation of polylactides", *Journal of Applied Polymer Science*, v. 61, pp. 685-695
- WIENK, I., 1993, Ultrafiltration membranes from a polymer blend - hollow fiber preparation and characterization, Ph.D. dissertation, University of Twente, Enschede, The Netherlands.
- WIENK, I.M.; BOOM, R.M.; BEERLAGE, M.A.M.; et al., 1996, "Recent advances in the formation of phase inversion membranes made from amorphous or semi-crystalline polymers", *Journal of Membrane Science*, v. 113, pp. 361-371.
- WIJMANS J. G, BAKER R. W., 1995. "The solution-diffusion model: a review" *Journal of Membrane Science* v 107 pp 1-21.

- WIJMANS, J. G.; ATHAYDE, A. L.; DANIELS, R.; LY, J. H.; KAMARUDDIN, H. D.; PINNAU, I., 1996. "The role of boundary layers in the removal of volatile organic compounds from water by pervaporation". *Journal of Membrane Science* v 109, pp. 135-146.
- WOO-IK S., DONG-HYUN R., SAE-JOON O., JA-KYUNG K., 2000 "A study on development of composite membranes for the separation of organic vapors" *Journal of Membrane Science* v 175 pp 163-170.
- YEOM C.K., LEE S.H., LEE J. M., 2002A. "A characterization of concentration polarization in a boundary layer in the permeation of VOC/N₂ mixtures through PDMS membrane" *Journal of Membrane Science* v 205 pp 155-174.
- YEOM C.K., LEE S.H., LEE J. M., 2002B. "Modeling and evaluation of boundary layer resistance at feed in the permeation of VOC/N₂ mixtures through PDMS membrane" *Journal of Membrane Science* v 204 pp 303-322.
- YEOM C.K., LEE S.H., SONG H. Y., *et al*, 2002C. "Vapor permeations of series of VOCs/N₂ mixtures through PDMS membrane" *Journal of Membrane Science* v 198 pp 129-143.
- YI LI, CHUN C. TAI-SHUNG C *et al* 2004 "Fabrication of dual-layer polyethersulfone (PES) hollow fiber membranes with an ultrathin dense-selective layer for gas separation" *Journal of Membrane Science* v 245 pp 53-60.
- YUJING L., FENG X., DARREN L., 2005. "Separation of gasoline vapor from nitrogen by hollow fiber composite membranes for VOC emission control" *Journal of Membrane Science* v 118 pp 104-115.