



DESENVOLVIMENTO DE MEMBRANAS PARA A REMOÇÃO DE CO₂ DO GÁS NATURAL

Daissy Marcela Angarita Poblador

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: Cristiano Piacsek Borges

Frederico de Araujo Kronemberger

Rio de Janeiro
Dezembro de 2016

DESENVOLVIMENTO DE MEMBRANAS PARA A REMOÇÃO DE CO₂ DO
GÁS NATURAL

Daissy Marcela Angarita Poblador

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. Cristiano Piacsek Borges, D.Sc.

Prof. Frederico de Araujo Kronemberger, D.Sc.

Prof. Wander Luiz Vansoncelos, Ph.D.

Dr. Wilson Mantovani Grava, Ph.D.

Dra. Cristina Cardoso Pereira, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL
DEZEMBRO DE 2016

Poblador, Daissy Marcela Angarita

Desenvolvimento de membranas para a remoção de CO₂ do Gás Natural/ Daissy Marcela Angarita Poblador. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2016.

XVI, 155 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadores: Cristiano Piacsek Borges

Frederico de Araujo Kronemberger

Tese (doutorado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Química, 2016.

Referências Bibliográficas: p. 136-146.

1. Membranas. 2. Inversão de fases. 3. Aditivos. 4. Banho duplo. I. Borges, Cristiano Piacsek Borges *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

Dedicada a mi abuelita Tulia, y en memoria de mi papi Moisés, y mis abuelitos Julia e Aníbal: Siempre serán mi mayor y mejor ejemplo

AGRADECIMENTOS

A Deus, real força motriz de tudo, por permitir-me aprender de/com cada pessoa que colocou no meu caminho,

A mis padres, Martha y Julio, y mi querida familia, por su ejemplo de trabajo, amor, incentivo, apoyo y principalmente por permanecer siempre tan cerca, aun estando tan lejos,

Ao Pedro, agora minha família, quem me acompanhou desde a definição de membranas até a aplicação final, pelo amor, risadas, cumplicidade, e especialmente paciência, ao longo desta viagem louca e estressante.....principalmente pela paciência nas partes estressantes,

Aos meus orientadores, professores Cristiano e Frederico, pela oportunidade, confiança e sábias contribuições ao longo deste projeto,

Ao querido professor Claudio Habert, pela sua amizade e disposição para conversar comigo sobre aspectos relacionados, ou não, com membranas,

Aos amigos que fiz na UFRJ: Mirella, Luciana, Flávia, Mary, Javier e o pessoal de uma sala 22 muito muy distante (Jader, Felipe, Sandro, Vivi), pela companhia, conselhos, resenhas e risadas,

Á Vivi e o Pedro H. por toda a colaboração e *boa* injeção de energia *boa* durante o desenvolvimento dos testes,

Ao querido “Bob” (bem imaterial do PAM), pela imensurável e indispensável ajuda ao longo deste trabalho,

Ao corpo técnico, Thaís, Mariana, Cátia e no final ao colega Rui, pela ajuda recebida durante as análises efetuadas no laboratório...em especial aquelas feitas com caráter urgente,

Á Cristina e Beth, pela diligencia em relação ao material necessário para o desenvolvimento desta Tese,

Aos colegas do PAM pela companhia e contribuições,

Ao CNPq pelo auxílio financeiro durante todo o 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 PARA A REMOÇÃO DE CO₂ DO GÁS NATURAL

Daissy Marcela Angarita Poblador

Dezembro/2016

Orientadores: Cristiano Piacsek Borges

Frederico de Araujo Kronemberger

Programa: Engenharia Química

O presente trabalho consiste no desenvolvimento de membranas planas assimétricas de poli(éter sulfona), aplicáveis na separação do CO₂ do CH₄ proveniente do gás natural, mediante a técnica de precipitação por imersão com banho duplo acoplado auxiliado com diferentes aditivos na solução polimérica. Para atingir este objetivo, a partir do estudo inicial das variáveis de síntese pela técnica mencionada e sua influência na morfologia e desempenho final da membrana, foram avaliados diferentes aditivos como 2-metil 2,4 pentanodiol, glicerol, água, ácido propiônico e nitrato de lítio, na solução polimérica visando auxiliar o processo de separação de fases. Até o momento estas duas estratégias, usadas em conjunto, têm sido pouco estudadas no preparo de membranas aplicáveis na permeação de gases. Entre os aditivos testados o nitrato de lítio (LiNO₃) se mostrou mais promissor na produção de membranas apropriadas para a aplicação desejada. Visando à produção de forma contínua e o maior controle das variáveis de preparo foi desenvolvido um sistema de espalhamento contínuo de membrana procurando maior reprodutibilidade da metodologia proposta. Como resultado desta etapa do estudo foram obtidas membranas com uma morfologia diferenciada responsável pelo aumento da permeância sem queda considerável da seletividade, apropriadas para a aplicação desejada.

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

PREPARATION OF FLAT SHEET MEMBRANES FOR CO₂ REMOVAL FROM
NATURAL GAS

Daissy Marcela Angarita Poblador

December/2016

Advisors: Cristiano Piacsek Borges

Frederico de Araujo Kronemberger

Department: Chemical Engineering

This work focuses on developing flat sheet poly(ether sulfone) (PES) asymmetric membranes, to be applied in CO₂ separation from CH₄ found in natural gas. These membranes were manufactured through dual coagulation bath technique, enhanced with several additives in polymeric solution. Initial manufacturing variables evaluation, as well as its effects on membrane morphology and performance, indicate the need to evaluate additives such as 2-methyl-2,4-pentanediol (MPD), glycerol, water, propionic acid (PA) and lithium nitrate (LiNO₃), in order to support phase separation process. As far as we know, coupling of both strategies have been little studied in order to develop gas permeation membranes. Among tested additives, LiNO₃ has shown to be the most promising for production of membranes appropriate for desired application. Finally, a continuous casting system was designed in order to provide greater control on variables during production stage, enabling greater reproducibility of the proposed methodology. As a result of this part of the study, it was possible to prepare membranes with a differentiated morphology, responsible for the enhancement of permeance without decrease in selectivity, suitable for gas separation.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
2	REVISÃO DA LITERATURA.....	10
2.1	Membranas poliméricas usadas na separação de CO ₂ do Gás Natural (GN).....	10
2.1.1	Mecanismo de transporte.....	10
2.1.2	Membranas comerciais usadas na separação de CO ₂ do GN.....	14
2.1.3	Acetato de Celulose (AC).....	17
2.1.4	Poli(imidas), (PI).....	18
2.1.5	Polímeros perfluorados.....	20
2.1.6	Poli(sulfonas), (PSf).....	20
2.2	Fundamentos de formação de membranas.....	22
2.2.1	Aspectos Termodinâmicos	26
2.2.2	Aspectos Cinéticos.....	30
2.2.3	Trabalhos experimentais relacionados com o processo de formação de membrana pela técnica de inversão de fases.....	37
3	METODOLOGIA	58
3.1	Materiais	58
3.2	Preparo da solução polimérica.....	59
3.3	Ensaio de ponto de turbidez	60
3.4	Tempo de precipitação.....	61
3.5	Preparo de membranas pela técnica de precipitação por imersão com banho simples. 62	
3.6	Preparo de membranas pela técnica de precipitação por imersão com banho duplo. 63	
3.7	Análise das propriedades de transporte.....	63
3.8	Caracterização morfológica.....	65
3.9	Planejamento de experimentos	65
3.10	Sistema de preparo contínuo da membrana por precipitação por imersão com banho duplo acoplado.....	66
4	RESULTADOS.....	70
4.1	Determinação dos pontos de turbidez.....	70
4.2	Avaliação da velocidade de precipitação	73
4.3	Caracterização das membranas obtidas por precipitação por imersão usando banho simples	76

4.4	Caracterização das membranas obtidas por precipitação por imersão usando banho duplo	79
4.4.1	Influência da espessura de espalhamento na morfologia da membrana	84
4.4.2	Influência do tempo de exposição ao ambiente na morfologia da membrana ..	84
4.4.3	Influência do tempo de imersão no primeiro banho de precipitação na morfologia da membrana	85
4.5	Modelo de transporte através das membranas obtidas por precipitação por imersão usando banho duplo	94
4.6	Avaliação de diferentes aditivos na solução polimérica	97
4.6.1	Efeito do aditivo na morfologia da membrana	99
4.6.2	Efeito do aditivo nas propriedades de transporte das membranas sintetizadas por precipitação por imersão com banho duplo sequencial	114
4.7	Preparo contínuo da membrana por precipitação por imersão com banho duplo acoplado	121
4.7.1	Morfologia das membranas preparadas no sistema de espalhamento contínuo	122
4.7.2	Propriedades de transporte das membranas, preparadas no sistema de espalhamento contínuo	128
5	CONCLUSÕES Y RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	132
6	BIBLIOGRAFIA.....	136
	ANEXOS.....	147

LISTA DE FIGURAS

<i>Figura 1-1 Diferentes tipos de membranas existentes, classificados conforme a sua morfologia ou material. Adaptado de (HABERT, BORGES e NOBREGA, 2006).....</i>	<i>6</i>
<i>Figura 2-1 Diagramas e limite de Robeson para CO₂/CH₄, 1991 (a) e 2008 (b). Glass e Rubber correspondem ao tipo de polímero vítreo ou elastomérico. TR faz alusão a polímeros rearranjados termicamente, referenciados no trabalho publicado em 2008. (ROBESON, 1991; ROBESON, 2008).....</i>	<i>13</i>
<i>Figura 2-2 Variação da Energia livre de Gibbs em função da composição de soluções binárias.....</i>	<i>27</i>
<i>Figura 2-3 Variação da Energia livre de Gibbs, sua primeira derivada e segunda derivada em função da composição. Adaptação (MULDER, 1996).....</i>	<i>28</i>
<i>Figura 2-4 Diagrama ternário formado pelo sistema polímero, solvente e não solvente. Adaptação (CARVALHO, 2005).....</i>	<i>29</i>
<i>Figura 2-5 Esquema simplificado dos possíveis caminhos cinéticos de formação de membrana no diagrama ternário ocorridos durante a inversão de fases. Adaptado (CARVALHO, 2005).....</i>	<i>31</i>
<i>Figura 2-6 Representação esquemática dos possíveis caminhos de precipitação, Fonte: (BERTOLDO, 2005).....</i>	<i>33</i>
<i>Figura 2-7 Representação da formação e crescimento de macrovazios em dois tempos diferentes durante a precipitação instantânea. Adaptação (MULDER, 1996).....</i>	<i>34</i>
<i>Figura 2-8 Diagrama de Seletividade ao CO₂/CH₄ e CO₂/N₂, em função da permeabilidade ao CO₂ para diferentes trabalhos reportados na literatura referentes ao uso de aditivos na solução polimérica, assim como relacionados com a técnica de precipitação por banho duplo acoplado.</i>	<i>56</i>
<i>Figura 3-1 Fórmulas estruturais de alguns dos materiais usadas na preparação das membranas.</i>	<i>58</i>
<i>Figura 3-2 Sistema empregado para ensaios de ponto de turbidez. (Bertoldo, 2005) ..</i>	<i>61</i>
<i>Figura 3-3 Equipamento usado para os testes de tempo de precipitação (Adaptado de Bertoldo, 2005).....</i>	<i>61</i>
<i>Figura 3-4. Metodologia seguida para formação de membrana pela técnica de precipitação por imersão usando banho simples. (BERTOLDO, 2005).....</i>	<i>62</i>
<i>Figura 3-5. Metodologia utilizada para a formação de membrana pela técnica de precipitação por imersão usando banho duplo (Bertoldo, 2005).</i>	<i>63</i>

<i>Figura 3-6 Esquema do sistema de permeação de gases.....</i>	<i>64</i>
<i>Figura 3-7. Sistema para a formação contínua de membrana por precipitação por imersão com banho duplo sequencial: (a) Projeto inicial, (b, c) Fotos tiradas durante a montagem do sistema, (d) Instalação de novo motor e inversor de frequência, (e) Sistema em funcionamento.....</i>	<i>67</i>
<i>Figura 3-8. Carga de solução polimérica no compartimento da faca de espalhamento durante o início da operação.....</i>	<i>68</i>
<i>Figura 3-9. Faca de espalhamento com compartimento para adição de primeiro banho de precipitação.</i>	<i>68</i>
<i>Figura 3-10 Processo de formação contínua de membrana, (a) Sistema em operação, vista anterior, (b) membrana Final.....</i>	<i>69</i>
<i>Figura 4-1 Diagrama de fases para os diferentes sistemas PES/NMP/NS e PES-Glic/NMP/NS; quando usado aditivo, a proporção PES:aditivo foi mantida em 3:1 em massa.</i>	<i>72</i>
<i>Figura 4-2. Variação da transmitância da solução de PES/NMP (30/70), e PES-Glic/NMP (30/10/60) em função do tempo de imersão em diferentes banhos de precipitação.....</i>	<i>74</i>
<i>Figura 4-3. Fotomicrografias de membranas obtidas por imersão de fases. (a) banho simples de glicerol (5.000x); (b) banho simples de MPD (5.000x); (c) banho duplo de MPD como primeiro NS e água como segundo NS (20.000x); (d) banho duplo de MPD como primeiro NS e água como segundo NS (30.000x).....</i>	<i>80</i>
<i>Figura 4-4. Efeito da espessura de espalhamento nas propriedades de transporte das membranas sintetizadas pela técnica de banho duplo acoplado: (a) Efeito na Permeância ao CO₂, (b) Efeito na Seletividade ao CO₂/N₂.....</i>	<i>90</i>
<i>Figura 4-5. Efeito do tempo de exposição ao ambiente antes da imersão no banho de precipitação de MPD, nas propriedades de transporte das membranas sintetizadas pela técnica de banho duplo acoplado: a. Efeito na Permeância ao CO₂, b. Efeito na Seletividade ao CO₂/N₂.....</i>	<i>92</i>
<i>Figura 4-6. Efeito do tempo de imersão no primeiro banho de precipitação de MPD, nas propriedades de transporte das membranas sintetizadas pela técnica de banho duplo acoplado: a. Efeito na Permeância ao CO₂, b. Efeito na Seletividade ao CO₂/N₂.....</i>	<i>93</i>
<i>Figura 4-7 Relação entre a porosidade da camada seletiva e a seletividade das membranas desenvolvidas pela técnica de precipitação por imersão com banho duplo sequencial.</i>	<i>96</i>

<i>Figura 4-8 Relação entre a permeância ao CO₂ e o inverso da espessura da camada seletiva das membranas sintetizadas pela técnica de precipitação por imersão com banho duplo acoplado.</i>	97
<i>Figura 4-9 Relação $\frac{\mu}{\mu_0}$ em função da concentração de aditivo na solução polimérica. Onde μ: viscosidade da solução com aditivo; μ_0: viscosidade da solução sem aditivo.</i>	100
<i>Figura 4-10 Fotomicrografias da seção transversal total das membranas de PES preparadas pela técnica de precipitação por imersão com banho duplo sequencial, a partir de diferentes soluções de PES/MPD/NMP: (a) 0% (m/m) MPD (b)10% (m/m) MPD, (c)15% (m/m) MPD.</i>	102
<i>Figura 4-11Aproximação da camada seletiva das membranas de PES preparadas pela técnica de precipitação por imersão com banho duplo sequencial, a partir de duas soluções de PES/MPD/NMP: (a) Sem aditivo (b) 15% (m/m) MPD</i>	103
<i>Figura 4-12Fotomicrografias da seção transversal total (esquerda) e aproximação a camada seletiva (direita) das membranas de PES preparadas pela técnica de precipitação por imersão com banho duplo sequencial, a partir de diferentes soluções de PES/Glic/NMP: (a),(b) 0% (m/m) Glic; (c),(d) 5% (m/m) Glic; (e),(f) 10 % (m/m) Glic</i>	104
<i>Figura 4-13Fotomicrografias da seção transversal das membranas de PES preparadas pela técnica de precipitação por imersão com banho duplo sequencial, a partir de uma solução polimérica usando água como aditivo PES/H₂O/NMP (30/3,7/66,3): (a) seção transversal total e (b) aproximação a camada seletiva</i>	106
<i>Figura 4-14Micrografias da seção transversal total (esquerda) e aproximação da camada seletiva (direita) das membranas preparadas pela técnica de precipitação por imersão com banho duplo sequencial usando 30% de PES, NMP e diferentes concentrações de Ácido Propiônico como aditivo da solução polimérica: (a),(b) 6% (m/m) AP; (c),(d) 11% (m/m) AP; (e),(f) 30% (m/m) AP.</i>	109
<i>Figura 4-15 Micrografias da seção transversal total (esquerda) e aproximação da camada seletiva (direita) de membranas de PES preparadas pela técnica de precipitação por imersão com banho duplo usando diferentes concentrações de Nitrato de lítio como aditivo da solução polimérica: (a),(b) 0,3% (m/m) LiNO₃; (c),(d) 1,8% (m/m) LiNO₃; (e),(f) 3,6% (m/m) LiNO₃; (g),(h) 7,0% (m/m) LiNO₃.</i>	111

<i>Figura 4-16 Influência da viscosidade da solução polimérica na espessura da camada seletiva das membranas sintetizadas com diferentes aditivos pela técnica de precipitação por imersão com banho duplo.....</i>	<i>112</i>
<i>Figura 4-17 Influência da concentração de aditivo na espessura da camada seletiva formada.....</i>	<i>113</i>
<i>Figura 4-18 Relação entre conteúdo de LiNO₃ usado como aditivo na solução polimérica e a permeância de CO₂.....</i>	<i>119</i>
<i>Figura 4-19. Diagrama de Seletividade ao CO₂/CH₄ e CO₂/N₂, em função da permeabilidade ao CO₂ para os resultados apresentados na presente sessão relacionados ao uso de diferentes aditivos na solução polimérica, sintetizados pela técnica de precipitação por banho duplo sequencial, e comparação com outros trabalhos reportados na literatura.</i>	<i>120</i>
<i>Figura 4-20 Micrografias da seção transversal (esquerda: aproximação 500x) e aproximação da camada seletiva (direita; aproximação 20000x) de membranas de PES preparadas pela técnica de precipitação por imersão em banho simples de água, com diferentes condições de espalhamento: (a) Espalhamento manual sobre placa de vidro;(b) espalhamento manual sobre papel non-woven; (c) espalhamento no sistema contínuo sobre papel non-woven, 78µm de espessura; (d) espalhamento no sistema contínuo sobre papel non- woven, 201µm de espessura</i>	<i>123</i>
<i>Figura 4-21 Micrografias da seção transversal (esquerda) e aproximação da camada seletiva (direita) de membranas de PES preparadas no sistema de espalhamento contínuo, pela técnica de precipitação por imersão com banho duplo acoplado de MPD e água, com diferentes composições de glicerol como aditivo, e espessuras de membrana: (a) 0% Glicerol, 42µm (3P); (b) 0% Glicerol, 313 µm (2P); (c) 10% Glicerol, 69µm (1P)</i>	<i>125</i>
<i>Figura 4-22Micrografias da seção transversal (esquerda) e aproximação da camada seletiva (direita) de membranas de PES preparadas pela técnica de precipitação por imersão com banho duplo de MPD e água, com diferentes condições de espalhamento: (a)Velocidade de espalhamento 14cm.min⁻¹, 15s de imersão no banho de MPD (L5); (b) Velocidade de espalhamento 22cm.min⁻¹, 11s de imersão no banho de MPD (L3); (c) Velocidade de espalhamento 28cm.min⁻¹, 5s de imersão no banho de MPD (L6); (d) Velocidade de espalhamento 73 cm.min⁻¹, 7s de imersão no banho de MPD (L7).....</i>	<i>127</i>
<i>Figura 4-23 Diagrama de Seletividade de CO₂/N₂, em função da permeância ao CO₂ para as membranas de PES sintetizadas pela técnica de precipitação por banho simples de</i>	

água e duplo sequencial, apresentadas no presente estudo: Comparação do estudo de variáveis iniciais de banho duplo, uso de diferentes aditivos na solução polimérica e preparo pelo sistema de espalhamento contínuo 130

LISTA DE TABELAS

<i>Tabela 1-1 Composições típicas do gás natural em reservatórios localizados no Brasil.</i>	2
<i>Tabela 2-1 Valores de Permeabilidade de CO₂, Seletividade por solubilidade (CO₂/CH₄), seletividade por mobilidade (CO₂/CH₄), seletividade Ideal (CO₂/CH₄) para alguns polímeros.</i>	12
<i>Tabela 2-2 Principais membranas comerciais usadas na separação de CO₂ do Gás Natural.</i>	16
<i>Tabela 2-3 Efeito do tipo de interação existente entre os componentes do diagrama ternário sobre a distribuição das regiões de estabilidade e instabilidade no mesmo.</i>	36
<i>Tabela 3-1 Composição das diferentes soluções poliméricas usadas para o preparo de membranas pela técnica de precipitação por imersão com banho duplo sequencial</i>	60
<i>Tabela 3-2 Planejamento de experimentos fatorial fracionado usado para o preparo de membranas planas pela técnica de inversão de fases usando banho duplo</i>	66
<i>Tabela 4-1. Parâmetros de solubilidade de Hansen e parâmetro de interação de PES com diferentes solventes.</i>	71
<i>Tabela 4-2 Tempo para o início da precipitação e velocidade de precipitação para a solução de PES/NMP (30/70) e PES-Glic/NMP (30/10/60), em diferentes banhos de precipitação</i>	75
<i>Tabela 4-3 Influência do não-solvente usado no banho de precipitação na morfologia das membranas formadas pelo processo de precipitação por imersão</i>	77
<i>Tabela 4-4 Influência do banho de NS nas propriedades de transporte de membranas de PES formadas pelo processo de precipitação por imersão</i>	78
<i>Tabela 4-5 Influência do suporte de espalhamento nas propriedades de transporte de membranas sintetizadas por precipitação por imersão em banho simples de água e com banho duplo sequencial de MPD e água.</i>	81
<i>Tabela 4-6 Influência de diferentes variáveis de espalhamento na morfologia das membranas sintetizadas usando a técnica de precipitação por imersão com banho duplo sequencial.</i>	83
<i>Tabela 4-7 Influência do tempo de imersão no primeiro banho na morfologia da camada seletiva das membranas sintetizadas pela técnica de precipitação por imersão com banho duplo sequencial.</i>	87

<i>Tabela 4-8 Incidência da formação de macrovazios em função das diferentes variáveis envolvidas na síntese de membranas pela técnica de precipitação por imersão com banho duplo sequencial.</i>	88
<i>Tabela 4-9. Propriedades de transporte das membranas de PES formadas pelo processo de precipitação por imersão com banho duplo sequencial*.</i>	89
<i>Tabela 4-10 Cálculo dos diferentes parâmetros para o modelo de transporte de gases nas membranas de PES formadas pelo processo de precipitação por imersão com banho duplo</i>	96
<i>Tabela 4-11 Parâmetros de solubilidade de Hansen e interação dos diferentes solventes usados no presente estudo.</i>	98
<i>Tabela 4-12 Propriedades de transporte das membranas de PES a 25°C e pressão na alimentação de 3 Bar, com 45s de tempo de exposição ao ambiente, 45s de tempo de imersão no primeiro banho de precipitação de MPD e imersão sucessiva em banho de água.</i>	115
<i>Tabela 4-13 Volume molar da solução NMP/Aditivo.</i>	118
<i>Tabela 4-14 Condições de espalhamento para membranas de PES preparadas pela técnica de precipitação por banho simples de Água.</i>	122
<i>Tabela 4-15 Condições de espalhamento para membranas de PES preparadas pela técnica de precipitação por banho duplo sequencial de MPD e Água.</i>	122
<i>Tabela 4-16 Propriedades de transporte das membranas de PES sintetizadas com banho simples de água preparadas por espalhamento manual e no sistema de espalhamento contínuo.</i>	128
<i>Tabela 4-17 Propriedades de transporte das membranas de PES sintetizadas no sistema de espalhamento contínuo com banho duplo sequencial de MPD e Água.</i>	128

1 INTRODUÇÃO

O aumento populacional, assim como uma crescente preocupação ambiental, tem trazido especial interesse no uso de gás natural (GN) como combustível, especialmente por ser considerada uma alternativa energética mais limpa com menores taxas de emissão, e devido ao aumento significativo na oferta de gás nas reservas mundiais provadas, próximas as do petróleo, consolidando sua participação na matriz energética mundial e viabilizando seu uso como substituto aos derivados do petróleo (diesel e óleo combustível), carvão e energia nuclear (RUFFORD, SMART, *et al.*, 2012; VAZ, MAIA, *et al.*, 2008).

Entre as principais vantagens do uso do gás natural como combustível destaca-se a menor emissão de gases de efeito estufa tais como dióxido de carbono (CO₂) e metano (CH₄). De acordo com o Ministério do Meio Ambiente, a utilização do gás natural gera redução de 20 a 23% nas emissões de CO₂ por unidade de energia gerada em comparação ao uso de óleo combustível e de 40 a 50% em relação ao uso de combustíveis sólidos, como o carvão. Outros fatores que têm incentivado o uso de gás natural incluem: maior segurança em caso de vazamento, baixa concentração de contaminantes em comparação com energias como carvão e lenha, menores emissões de óxidos de enxofre, fuligem e material particulado que o óleo diesel usado como combustível veicular, e um incremento nas reservas comprovadas apropriadas para consumo nacional e internacional (MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE; U.S. ENERGY INFORMATION ADMINISTRATION; GasNet).

Dependendo da localização do reservatório (terra ou mar), dos fatores naturais determinantes no seu processo de formação e das condições de acúmulo (composição da matéria orgânica de origem, geologia do solo, tipo de rocha, se estiver associado ou não ao petróleo, entre outras), o gás natural apresenta uma composição diferenciada, sendo principalmente constituído por metano (70 – 95%) e outros hidrocarbonetos leves. Além destes compostos, o gás natural apresenta uma série de contaminantes como dióxido de carbono, nitrogênio, compostos de enxofre e água, entre outros, que devem ser retirados, já que constituem uma fonte de poluição, reduzem o poder calorífico do gás, promovem problemas de corrosão e incrementam o volume de transporte.

Na Tabela 1-1 são apresentadas composições típicas do gás natural em algumas regiões do país.

Tabela 1-1 Composições típicas do gás natural em reservatórios localizados no Brasil.

Composição (% Vol)	Ceará/Rio Grande do Norte	Sergipe/ Alagoas	Bahia	Espírito Santo	Rio de Janeiro	São Paulo	Amazonas
Metano	74,53	81,32	81,14	88,16	79,69	87,98	68,88
Etano	10,40	8,94	11,15	4,80	9,89	6,27	12,20
Propano	5,43	3,26	3,06	2,75	5,90	2,86	5,19
Butano	2,81	1,84	1,39	1,55	2,13	1,16	1,80
Pentano	1,30	0,74	0,72	0,44	0,77	0,27	0,43
Hidrocarbonetos maiores (+C6)	1,40	0,42	0,30	0,44	0,44	0,07	0,18
Nitrogênio (N ₂)	1,39	1,51	1,43	1,62	0,80	1,16	11,12
Dióxido de carbono (CO ₂)	2,74	1,97	0,81	0,24	0,50	0,23	0,20
Gás sulfídrico, H ₂ S (mg/m ³)	1,50	7,50	7,60	7,50	6,70	Traços	-----

Fonte: Tecnologia da Indústria do Gás Natural, 2008 (VAZ, MAIA, *et al.*, 2008)

Como observado na Tabela 1-1, o gás natural proveniente de diferentes reservatórios apresenta composições muito similares e pouca presença de contaminantes, tendo especial destaque o conteúdo de CO₂ nas diferentes regiões do país, com valores inferiores a 3%. No entanto, as descobertas no pré-sal brasileiro representando um incremento considerável na exploração e produção de petróleo e gás, mostram composições diferentes das encontradas convencionalmente no Brasil, com teores de CO₂ em torno de 5% na Bacia de Campos e entre 1% e 20% de CO₂ na Bacia de Santos. Teores encontrados de CO₂ variando entre 8 e 12% exigem processos de purificação mais eficientes que permitam a remoção deste composto (FARID, 2013; DE ALMEIDA, LIMA, *et al.*, 2010; BELTRÃO, SOMBRA, *et al.*, 2009).

A redução do CO₂ no gás natural deve ser feita já que este contaminante contribui na redução do poder calorífico do gás, aumenta a resistência à detonação (no caso do uso veicular) e, na presença de umidade, pode gerar a corrosão de equipamentos e tubulações, comprometendo a integridade física das unidades de produção e distribuição. Isso ocorre porque o CO₂ reage na presença de água, formando carbonato e liberando um íon H⁺, que ataca o ferro presente na tubulação, conforme as equações abaixo (VAZ, MAIA, *et al.*, 2008; RUFFORD, SMART, *et al.*, 2012):



Por estas razões, no Brasil, o teor máximo de CO₂ permitido no gás natural a ser comercializado no território Brasileiro é de 3% mol, conforme o estabelecido pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) por meio da Resolução ANP No. 16, de 17 de Junho de 2008. Esta normativa se refere ao uso do gás natural de origem interna e externa, e é aplicável às fases de produção, transporte e distribuição em todo o território nacional (AGENCIA NACIONAL DO PETROLEO, 2008). Esta Resolução se encontra no anexo 1.

Para cumprir as especificações dadas pela legislação e reduzir principalmente a corrosividade do gás, são usados processos físicos e químicos, escolhidos em função da qualidade do gás a ser tratado e das especificações do gás de saída. Entre as diferentes tecnologias empregadas para separação e captura de CO₂ do GN encontram-se:

Absorção química. Consiste no condicionamento do gás natural pela reação da fase gasosa com um solvente alcalino, geralmente entrando em contato numa torre recheada para promover a reação. De modo geral, são usadas soluções de amina como monoetanolamina (MEA), dietanolamina (DEA), trietanolamina (TEA), caracterizadas por serem altamente eficientes, mesmo na remoção de baixos teores de gás e apresentarem grande desempenho tanto a alta como baixa pressão de operação. O processo de remoção aplicando aminas como solvente absorvedor é descrito pelas seguintes equações:



Como produtos do processo, tem-se uma fase gasosa com menor concentração de CO₂ e uma fase líquida com alto teor de CO₂, que deve ser regenerada posteriormente para retornar ao processo. Para controlar as características corrosivas desta corrente líquida gerada, a MEA é usada em teores máximos de 20% em massa, evitando a absorção de gases ácidos em excesso que acentuem problemas de corrosão dado o caráter agressivo das aminas oxidadas. Outro fator importante a ser considerado para a recuperação do solvente deve ser o controle de compostos de enxofre (Sulfeto de carbonila –COS- e

dissulfeto de carbono –CS₂) presentes no gás, dado que podem promover reações de degradação da amina circulante e, embora não sejam corrosivos, são sujeitos à hidrólise, propiciando a formação de H₂S e CO₂ na etapa de transporte (BASU, KHAN, *et al.*, 2010; VAZ, MAIA, *et al.*, 2008).

A alta reatividade e estabilidade química da MEA, assim como o fácil processo de recuperação (baseado na sua menor capacidade de absorção de gases ácidos a baixas pressões e altas temperaturas), tem incentivado o uso desta técnica a nível industrial, consolidando-a como o processo mais usado para o tratamento do gás natural, especialmente para frações com alto conteúdo de gases ácidos, e sendo eficiente mesmo quando operando a baixas pressões (até o limite de 500kPa). No entanto, a seletividade pelo H₂S em presença de CO₂, os custos de operação na etapa de regeneração e o grande requerimento de espaço para as instalações nas etapas de operação e recuperação do solvente constituem ainda problemas a serem resolvidos na aplicação da absorção química na remoção de CO₂ (RUFFORD, SMART, *et al.*, 2012; VAZ, MAIA, *et al.*, 2008; YANG, XU, *et al.*, 2008).

Absorção física. Neste processo, procura-se o uso de solventes de baixa volatilidade, inflamabilidade, viscosidade e baixo poder de corrosão, com boa estabilidade e seletividade pelo CO₂ como composto de interesse. Destaca-se o uso da mistura de propilenoglicol dimetiléteres usadas no processo Selexol[®] ou de metanol, no processo Rectisol[®], para tratamento de correntes com altas concentrações de CO₂ e operando a altas pressões. Embora o custo de regeneração do solvente na absorção física seja menor que na absorção química, a baixa capacidade de absorção dos solventes comerciais constitui ainda um desafio para esta técnica (RUFFORD, SMART, *et al.*, 2012).

Adsorção. Esta tecnologia promove a separação do componente ácido (H₂S, CO₂) mediante a adsorção deste na superfície de um agente sólido como carvão ativo ou zeólitas (alumino-silicatos), ou pela reação com algum constituinte do meio sólido. Na adsorção, as características mais desejadas para os materiais a serem utilizados são: boa afinidade pelo composto a ser removido, grande área superficial e alta seletividade. Embora tenham sido testados vários tipos de materiais, seu uso ainda não é atrativo para remoção de CO₂ a nível industrial, dada a baixa produtividade, seletividade e alta demanda de espaço requerida para a unidade de regeneração do material (YANG, XU, *et al.*, 2008; RUFFORD, SMART, *et al.*, 2012).

Destilação criogênica. Este processo visa à separação do CO₂ de gases pouco ou menos condensáveis fazendo uso de altas pressões e baixas temperaturas (inferiores a 0°C). De

modo geral, envolvem uma série de etapas que incluem compressão, esfriamento e expansão do gás, para posterior separação em coluna de destilação. A principal vantagem deste processo consiste na redução de volume do CO₂ por conta da condensação, o que facilita seu transporte e armazenamento. Porém, por se tratar de um processo com elevada demanda energética, é usado principalmente para purificação de correntes onde o conteúdo de CO₂ supere 90% da composição da mistura, o que limita as aplicações comerciais desta tecnologia (RUFFORD, SMART, *et al.*, 2012; VAZ, MAIA, *et al.*, 2008).

Processos de separação com membranas. Estes processos têm mostrado avanços promissores para a remoção de CO₂ do gás natural, e constituem uma alternativa atrativa frente aos processos tradicionais, por conta de sua habilidade de separação sem mudança de fase, fazendo deles processos energeticamente favoráveis, de fácil escalonamento e simplicidade de operação. São caracterizados por apresentarem baixa geração de resíduos e por atuarem em condições brandas de operação (geralmente trabalhando à temperatura ambiente, o que facilita sua aplicação para a separação de compostos termolábeis), assim como pela versatilidade e economia de espaço (já que se trata de uma tecnologia modular), permitindo operação em alto mar (ZHANG, SUNARSO, *et al.*, 2013; RUFFORD, SMART, *et al.*, 2012; BASU, KHAN, *et al.*, 2010).

O princípio da técnica se baseia na permeação seletiva do CO₂ através da membrana quando submetido a um diferencial de pressão ou concentração (força motriz da separação), gerando como resultado duas correntes: a de permeado, rica em CO₂, e a do concentrado, que no caso será gás natural com baixo teor de CO₂. O seu uso em nível comercial está sujeito ao desenvolvimento de membranas altamente seletivas e que sejam resistentes a condições extremas de operação (altas pressões e temperaturas), sem que seja comprometido o seu fluxo de permeação (BAKER e LOKHANDWALA, 2008; ROBESON, 2008).

A seleção da membrana mais apropriada para atingir a separação esperada e cumprir com estes parâmetros depende principalmente de fatores como tipo de material e morfologia da membrana, sendo que estes, por sua vez, demarcam os diferentes tipos de membranas existentes, cuja classificação é mostrada na Figura 1-1.

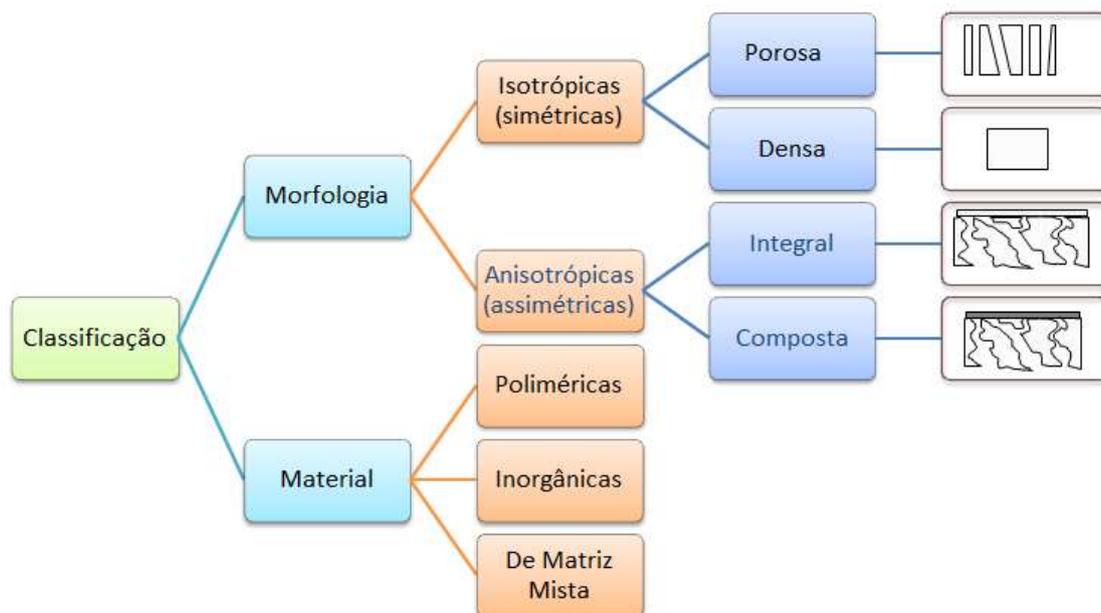


Figura 1-1 Diferentes tipos de membranas existentes, classificados conforme a sua morfologia ou material. Adaptado de (HABERT, BORGES e NOBREGA, 2006).

Em relação ao material empregado, as principais características das membranas aplicáveis na permeação de gases são relacionadas a seguir (BAKER e LOKHANDWALA, 2008; RUFFORD, SMART, *et al.*, 2012; ZHANG, SUNARSO, *et al.*, 2013):

- Membranas Poliméricas. O uso de materiais poliméricos na fabricação de membranas oferece grandes vantagens referentes principalmente ao seu baixo custo, facilidade de obtenção, processamento e escalonamento. Embora estas membranas apresentem uma relação inversamente proporcional entre a permeabilidade e seletividade, a descoberta constante de materiais mais seletivos e novas estratégias para produção de membranas com altos fluxos permitem desenvolver membranas de alto desempenho, consolidando sua aplicação à escala industrial.
- Membranas Inorgânicas. Os principais materiais utilizados são zeólitas, óxidos inorgânicos, peneiras moleculares de carbono ou, recentemente, materiais organometálicos (MOFs, pela sigla em inglês para *Metal organic frameworks*). A permeação é caracterizada por alta seletividade e, em alguns casos, altos fluxos. Entretanto, estas membranas são dificilmente produzidas em larga escala e apresentam dificuldade de escalonamento em função dos seus custos de fabricação.

→ Membranas de Matriz Mista (MMM). A incorporação de partículas inorgânicas em materiais poliméricos procura combinar a excelente seletividade das membranas inorgânicas com a fácil processabilidade e baixo custo dos materiais poliméricos, obtendo membranas com boas propriedades de separação. Contudo, sua produção enfrenta desafios como adesão na interface polímero/partícula, que ocasiona a formação de vazios não seletivos na matriz polimérica. O escalonamento industrial ainda é incipiente para seu uso comercial.

Embora as membranas inorgânicas e MMM tenham apresentado desempenho superior em escala de laboratório, o mercado das membranas comercializadas para tratamento do gás natural encontra-se dominado pelas membranas poliméricas, produzidas a nível industrial a partir da década de 80 para remoção do CO₂, por conta da facilidade de fabricação e custos comparativamente inferiores frente às membranas inorgânicas (SCHOLES, STEVENS e KENTISH, 2012; RUFFORD, SMART, *et al.*, 2012).

Em relação à morfologia, nesta mesma aplicação tem-se utilizado predominantemente membranas poliméricas com morfologia anisotrópica, constituídas por uma pele seletiva depositada sobre um suporte poroso que confere resistência mecânica à membrana. Seu uso preferencial está relacionado com grande área superficial e o aumento significativo do fluxo através da membrana resultando em uma maior produtividade, útil no processamento de 50-700 MM scfd (MM scfd: Milhão de pés cúbicos de gás por dia a 14.7 psia e 60°F, pelas siglas em inglês “*Million Standard Cubic Feet of gas Per Day*”) requeridos em uma instalação normal de gás natural (RUFFORD, SMART, *et al.*, 2012; BAKER, 2004; SANDERS, SMITH, *et al.*, 2013). Membranas com morfologia densa também são apropriadas para permeação de gases, porém apresentam pouco atrativo comercial por conta dos baixos fluxos e pobres propriedades mecânicas frente às membranas anisotrópicas. O uso preferencial de uma ou outra vai depender das condições operacionais e dos fluxos requeridos, assim como do tipo de material empregado (BAKER, 2004).

Na produção destas membranas anisotrópicas, destaca-se o processo de inversão de fases em que uma solução polimérica previamente extrudada ou espalhada é desestabilizada termodinamicamente por mudanças na composição ou na temperatura, gerando a separação em duas fases: uma rica em polímero dando lugar à formação da membrana, e outra pobre dando lugar à formação dos poros. Dada a flexibilidade deste

processo na hora de controlar a morfologia da membrana, é uma das técnicas mais usadas na síntese de membranas anisotrópicas, aplicáveis, por exemplo, para separação de gases e vários tipos de aplicações, sendo empregada na fabricação da maior parte das membranas poliméricas disponíveis no mercado (BAKER, 2004; MULDER, 1996; REUVERS, 1987; SANDERS, SMITH, et al., 2013).

Embora seja um processo amplamente estudado e, hoje em dia, o melhor estabelecido no preparo de membranas, a necessidade da formação de uma morfologia com camadas seletivas finas ($<1\mu\text{m}$) e livres de defeitos, apropriadas para permeação de gases, assim como a complexa relação entre todas as variáveis de preparo e as propriedades de membrana finais está longe de ser completamente entendida (MULDER, 1996; PANDEY e CHAUHAN, 2001; BARZIN e SADATNIA, 2007; GUILLEN, PAN, *et al.*, 2011).

Neste sentido, os trabalhos encontrados na literatura estão voltados na compreensão dos diferentes aspectos termodinâmicos e cinéticos envolvidos no processo de formação de membrana por inversão de fases, alterando as taxas de transferência de massa durante a imersão no banho de precipitação para o maior controle da morfologia final requerida. Entre os principais tópicos estudados encontram-se a alteração das condições de espalhamento (incluindo, por exemplo, etapas de exposição ao ambiente antes da imersão), mudanças na composição da solução polimérica (CHEN, LIOU, et al., 2007; KIM, LEE e TAK, 2001; REN, CHUNG, et al., 2002; WANG, LI e TEO, 2000; JANSEN, BUONOMENNA, et al., 2006), composição do banho de precipitação (JANSEN, BUONOMENNA, et al., 2006; STRATHMANN, KOCK e AMAR, 1975) e modificação da técnica mediante a inclusão de novas etapas (banho duplo) (LI, 1994; KURDI e TREMBLAY, 2001; LEE, KIM e KIM, 2000; YAMASAKI, TYAGI, *et al.*, 1999).

A técnica de banho duplo mediante o uso de dois banhos sequenciais permite o maior controle da espessura da camada seletiva, minimizando a espessura da pele da membrana formada. Isto é possível gerando um atraso na precipitação no primeiro banho de não-solvente que leve à densificação da pele da membrana, seguido por um segundo banho que promova a precipitação de forma instantânea, dando lugar à formação do suporte (VAN'T HOF, 1988; LI, 1994). Esta alternativa combina as vantagens de elevadas seletividades para membranas produzidas por precipitação com atraso e altos fluxos para o caso da precipitação instantânea, viabilizando a fabricação de uma membrana anisotrópica com uma fina camada seletiva e um suporte poroso para a sustentação à membrana em uma única etapa.

Já o uso de aditivos na solução polimérica modifica a interação entre os componentes do sistema formado pelo polímero, solvente e o não solvente, alterando as taxas de transferência de massa durante o processo de formação da membrana. A composição da solução polimérica é aproximada à região de separação de fases, resultando em mudanças na cinética da precipitação. Esta estratégia possibilita a formação de anisotropia pelo controle da relação solvente-aditivo, facilitando adicionalmente o controle das características da pele e da subcamada relacionadas à espessura, assim como presença de poros interconectados (ISMAIL e YEAN, 2003; RUAAN, CHANG e WANG, 1999; VANDEZANDE, LI, *et al.*, 2009; IDRIS, AHMED e LIMIN, 2010).

A metodologia abordada no presente trabalho consiste no desenvolvimento de membranas planas assimétricas de poli(éter sulfona), aplicáveis na separação de CO₂ do CH₄ proveniente do gás natural, mediante a técnica de precipitação por imersão com banho duplo auxiliado por diferentes aditivos na solução polimérica. Para atingir este objetivo, a partir do estudo inicial das variáveis de síntese pela técnica mencionada e sua influência na morfologia e desempenho final da membrana, foi avaliada água, MPD, Glicerol, Nitrato de lítio e ácido propiônico como aditivos na solução polimérica visando auxiliar o processo de separação de fases. Como parte final deste trabalho, foi desenvolvido um sistema de espalhamento contínuo de membrana, visando o maior controle das variáveis de preparo e a maior reprodutibilidade da metodologia proposta.

Conforme a revisão levantada no presente documento, até agora poucos estudos têm abordado o uso destas duas estratégias em conjunto no preparo de membranas planas para permeação de gases, com relação à avaliação de vários tipos de aditivos, incluindo compostos que formam complexos ácido:base de Lewis.

Este trabalho está organizado em 5 Capítulos: primeiro é apresentada uma breve revisão bibliográfica (Capítulo 2) dos diferentes avanços no estudo de membranas poliméricas empregadas para a permeação de gases e, especificamente, para a separação de CO₂ de CH₄. A revisão foi utilizada para a seleção do sistema de estudo e o estabelecimento da metodologia experimental para a realização do presente trabalho (Capítulo 3). Posteriormente, são apresentados os resultados envolvendo o desenvolvimento de membranas planas de poli(éter sulfona) (PES) pela técnica de precipitação por imersão usando banho duplo, o uso de aditivos auxiliando o processo de inversão de fases com banho duplo e, finalmente, o desenvolvimento do sistema de produção contínua de membranas com banho duplo (Capítulo 4), para dar lugar às conclusões e sugestões para trabalhos futuros (Capítulo 5).

2 REVISÃO DA LITERATURA

A seleção da membrana polimérica mais adequada para determinada aplicação, requer a avaliação de diferentes parâmetros. Dentre os principais fatores considerados pode-se destacar:

- Alta permeabilidade, que representa a permeação de um composto com fluxo elevado e, conseqüentemente, menor área de membrana requerida.
- Boa seletividade, que está relacionada à eficiência de processo, com menor número de etapas de separação. Isto influencia diretamente a redução de custos operacionais, devido ao maior fator de recuperação e, indiretamente, à redução na área de membrana necessária.
- Alta estabilidade química, térmica e mecânica nas condições operacionais, mantendo as características de transporte da membrana e, com longo tempo de vida útil, acarretando em menores custos associados à operação.

Todos estes parâmetros são fortemente influenciados pelas propriedades do material, sendo que, adicionalmente, as duas primeiras também são influenciadas pela morfologia da membrana e pelo mecanismo de transporte através dela. Assim, nesta seção serão apresentados os fundamentos de permeação de gases em membranas poliméricas; alguns dos principais materiais poliméricos usados na separação entre CO₂ e CH₄; assim como os principais fundamentos envolvidos no processo de inversão de fases, usado na síntese de membranas aplicáveis na permeação de gases.

2.1 Membranas poliméricas usadas na separação de CO₂ do Gás Natural (GN)

2.1.1 Mecanismo de transporte

As membranas utilizadas para permeação de gases podem ser tanto porosas como densas. Quando há presença de poros, dependendo do tamanho dos mesmos, existem três tipos de mecanismos para permeação de gases: por fluxo convectivo (para poros maiores, entre 0,1-10µm, sem que ocorra separação); difusão de Knudsen (poros inferiores a 0,1µm, com diâmetro tão grande ou inferior ao livre percurso médio do gás); e peneira molecular (para poros na ordem de 5-20 Å, onde o transporte inclui tanto a difusão do gás no poro e na superfície do poro) (BAKER, 2004).

No caso de membranas densas, o transporte das moléculas pela membrana é dado pelo mecanismo de sorção-difusão, onde o permeante é inicialmente dissolvido no material da membrana e, posteriormente, se difunde através da mesma. A relação entre permeabilidade, difusividade e solubilidade pode ser descrita pela seguinte equação:

$$P = D * S \quad (2.1)$$

Onde P é o coeficiente de permeabilidade expresso em Barrer ($1\text{Barrer} = 10^{-10} \text{.cm.cm}^3(\text{STP}) \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}\text{cmHg}^{-1}$); D é o coeficiente de difusividade (cm^2s^{-1}), que reflete a mobilidade das moléculas individuais no material da membrana, sendo inversamente proporcional ao tamanho da molécula; e S , o coeficiente de solubilidade ($\text{cm}^3 (\text{STP}) \text{ cm}^{-3} \text{ cmHg}^{-1}$), que reflete o número de moléculas dissolvidas no material da membrana.

Experimentalmente, P pode ser determinado pela relação:

$$\frac{P}{l} = \frac{Q}{A\Delta p} \quad (2.2)$$

Onde l é a espessura da membrana, Q é a medida da vazão através da membrana, A é a área da superfície da membrana em contato com o lado de alta pressão e Δp é a diferença de pressão através da membrana.

A seletividade ideal do gás A sobre outro gás, B , pode ser definida como:

$$\alpha = \frac{P_A}{P_B} = \frac{D_A S_A}{D_B S_B} \quad (2.3)$$

A relação D_A/D_B , ou seletividade por mobilidade, reflete o transporte preferencial das moléculas de menor tamanho. A relação S_A/S_B , seletividade por sorção ou seletividade por solubilidade, representa o transporte preferencial em função da condensabilidade dos gases. A magnitude destes termos, por sua vez, será influenciada pelo tipo de material polimérico usado na membrana.

Assim, polímeros vítreos, ou materiais poliméricos abaixo da sua temperatura de transição vítrea (T_g), são caracterizados por possuir estrutura mais rígida, com pouca ou nenhuma rotação e mobilidade segmental nas cadeias poliméricas, sendo que a seletividade por mobilidade será o fator predominante na separação (transporte preferencial de partículas de menor tamanho). Para exemplificar, na Tabela 2-1 são apresentados alguns valores, tanto de seletividade por mobilidade quanto de seletividade por solubilidade, reportados na literatura para um polímero elastomérico (Poli(dimetil siloxano), PDMS) e dois polímeros vítreos (do tipo Poli(imida)).

Tabela 2-1 Valores de Permeabilidade de CO₂, Seletividade por solubilidade (CO₂/CH₄), seletividade por mobilidade (CO₂/CH₄), seletividade Ideal (CO₂/CH₄) para alguns polímeros.

Polímero	Permeabilidade ao CO ₂ (Barrer)*	D_{CO_2}/D_{CH_4} , Seletividade por mobilidade	S_{CO_2}/S_{CH_4} , Seletividade por Solubilidade	α_{CO_2/CH_4} , Seletividade Ideal	Fonte
Poli(dimetil siloxano), PDMS	4570	1,1	2,9	3,2	(SHAH, HARDY e STERN, 1986)
Poli(imida) do tipo 6FDA-ODA	23,0	16,3	3,70	60,5	(KIM, KOROS, <i>et al.</i> , 1988)
Poli(imida) do tipo PMDA-ODA	2,71	11,9	3,84	45,9	(KIM, KOROS, <i>et al.</i> , 1988)

$1 \text{ Barrer} = 10^{-10} \text{ cm}^3(\text{CNTP}).\text{cm}/\text{cm}^2.\text{s}.\text{cmHg}$; Temperatura: 35°C, Pressão: 10 atm;

Diamina: ODA: 4,4'oxidianilina; Dianidridos: 6FDA: 2,2'-bis (3,4'dicarboxifenil) hexafluoropropano dianidrido, PMDA: Benzeno-1,2,4,5-Dianidrido tetracarboxílico.

Como observado na Tabela 2-1 para os dois polímeros vítreos apresentados, do tipo poli(imida), a maior contribuição sobre a seletividade total de separação entre CO₂ e CH₄ é determinada, predominantemente, pelo fator D_{CO_2}/D_{CH_4} , resultando em valores de seletividade comparativamente superiores aos apresentados pelo PDMS. Já neste polímero elastomérico, sua estrutura conta com suficiente energia térmica para permitir a rotação limitada da cadeia e maior mobilidade segmental. Deste modo, o fator predominante da separação está constituído pela seletividade por solubilidade (transporte preferencial de partículas mais condensáveis, fator diretamente proporcional ao tamanho da molécula), resultando adicionalmente em valor de permeabilidade apresentado por este polímero muito superior que o apresentado pelos polímeros vítreos (BAKER, 2004).

Como já mencionado, o transporte das moléculas através de membranas de polímeros vítreos e/ou elastoméricos depende da relação entre os coeficientes de difusividade e solubilidade, e a eficiência da separação está orientada pelo balanço entre a seletividade tanto por mobilidade quanto por solubilidade. Tal como observado na Tabela 2-1, esta relação está fortemente influenciada pela natureza do material. Assim, de modo geral, nos polímeros elastoméricos verificam-se altas permeabilidades, por conta da grande mobilidade segmental, maior volume livre e baixa densidade de

empacotamento. Já nos polímeros vítreos, com estrutura muito mais rígida, verifica-se uma boa seletividade, por conta da diferença de tamanho das moléculas.

Este trade-off entre permeabilidade e seletividade, próprio para membranas poliméricas, permite prever que, embora existam no mercado diferentes materiais com boa permeabilidade ou boa seletividade em determinada aplicação, a dificuldade de encontrar aquele que apresente bom comportamento na avaliação destes dois fatores simultaneamente tem sido o principal desafio dos estudos existentes. Uma ferramenta simples que facilita a comparação entre os resultados destas diferentes pesquisas foi desenvolvido por Robeson em 1991 e posteriormente atualizado em 2008, com a representação gráfica do balanço entre seletividade e permeabilidade, e a existência de uma fronteira (“Upper bound curve”) que delimita a habilidade de determinado material para a separação específica. O diagrama de Robeson, apresentado na Figura 2-1 para o par CO_2/CH_4 , é usado atualmente como ponto de referência no desenvolvimento de membranas para permeação de gases, permitindo selecionar o material que exibe melhor desempenho para determinada aplicação.

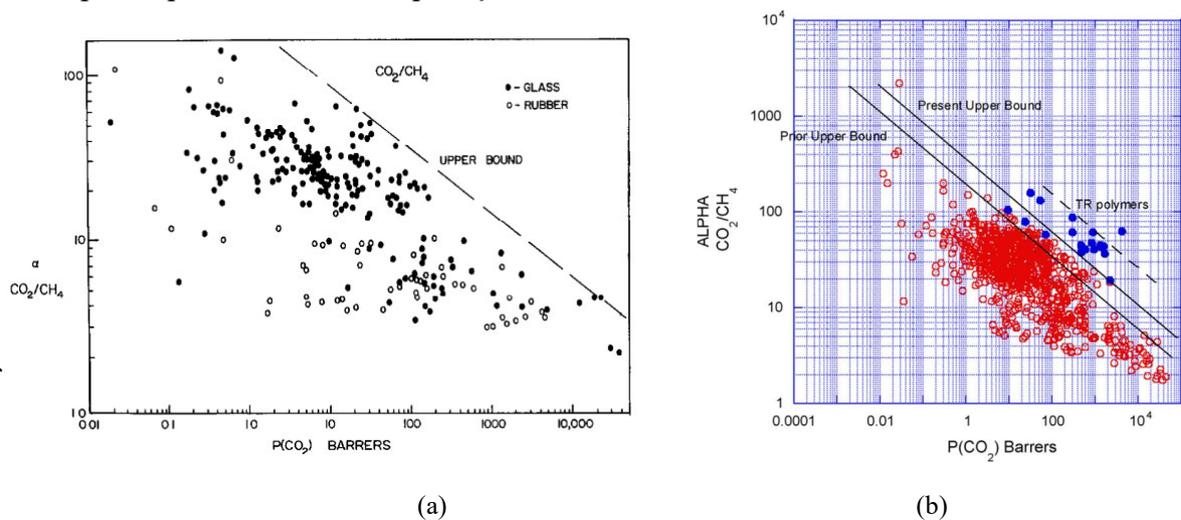


Figura 2-1 Diagramas e limite de Robeson para CO_2/CH_4 , 1991 (a) e 2008 (b). Glass e Rubber correspondem ao tipo de polímero vítreo ou elastomérico. TR faz alusão a polímeros rearranjados termicamente, referenciados no trabalho publicado em 2008. (ROBESON, 1991; ROBESON, 2008)

Na Figura 2-1 (a) pode-se observar comparativamente o comportamento dos materiais poliméricos em função da sua temperatura de transição vítrea (T_g), destacando-se maiores seletividades e razoável permeabilidade para polímeros vítreos. Na Figura 2-1 (b), pode-se perceber o deslocamento do limite de Robeson por conta da descoberta de novos materiais, ressaltando o dinamismo das pesquisas na área. Uma pequena alusão aos materiais usados na separação do CO_2 do CH_4 será dada nos itens a seguir.

2.1.2 Membranas comerciais usadas na separação de CO₂ do GN

No desenvolvimento de membranas aplicáveis na separação de gases e, especificamente, na remoção de CO₂ do gás natural, as pesquisas encontram-se encaminhadas em duas linhas diferentes: Na primeira, o foco principal é o desenvolvimento de novos materiais mais eficientes, que apresentem simultaneamente altas permeabilidades e seletividades; na segunda linha, o foco consiste no estudo do processo de formação de membrana para produzir, principalmente, uma morfologia anisotrópica conformada por uma fina camada seletiva livre de defeitos, responsável por altos fluxos e melhor desempenho (LI, MA, *et al.*, 2011; RUFFORD, SMART, *et al.*, 2012; VAZ, MAIA, *et al.*, 2008). O presente documento constitui uma contribuição a esta última linha de pesquisa, uma vez que ainda existem lacunas a serem preenchidas em relação ao processo de formação de membrana, especialmente relacionadas com a técnica de inversão de fases. A compreensão deste processo é um dos desafios indispensáveis a serem superados para viabilizar a comercialização de diferentes materiais, inclusive das mais novas descobertas.

Nos últimos anos, vários polímeros têm se mostrado promissores para o desenvolvimento de membranas para separar CO₂ do metano, como vários tipos de poli(acetilenos), poli(imidas), polímeros à base de PEO (Poli(óxido de etileno), polímeros termicamente rearranjados (polímeros TR), polímeros com microporosidade intrínseca (PIMs) e poliéteres (DU, PARK, *et al.*, 2012; STERN, 1994; WANG, LI, *et al.*, 2016; ZHANG, SUNARSO, *et al.*, 2013). No entanto, o crescente desenvolvimento de novos materiais seletivos e permeáveis não é condizente com as poucas membranas poliméricas comercializadas, o que poderia estar relacionado com o desempenho destas membranas em operações de longo prazo, com a viabilidade na fabricação de membranas e módulos e com a relação custo-benefício do material (DU, PARK, *et al.*, 2012; WANG, LI, *et al.*, 2016; ZHANG, SUNARSO, *et al.*, 2013; RUFFORD, SMART, *et al.*, 2012).

Para algumas aplicações industriais, como em uma instalação de gás natural, onde 62-85% do custo total de capital baseia-se na própria membrana (HO e WILEY, 2004), a fabricação de módulos de membrana viáveis comercialmente, que sejam aplicáveis na separação de CO₂ em grande escala, continua captando o interesse da maioria dos pesquisadores. Isto se dá tanto pela busca por materiais economicamente viáveis, quanto pelo desenvolvimento de membranas anisotrópicas compostas, sendo a camada seletiva geralmente constituída por um polímero mais caro e o suporte constituído por um material

mais barato, com boa aderência entre ambos (LI, MA, *et al.*, 2011; HO e WILEY, 2004; WANG, LI, *et al.*, 2016; RUFFORD, SMART, *et al.*, 2012).

Paralelamente a estas linhas de pesquisas, o estudo do processo de inversão de fases permitiu o desenvolvimento de uma morfologia anisotrópica, primeiramente desenvolvido por Loeb e Sourirajan na década de 60. Este processo viabilizou a produção das membranas comerciais disponíveis atualmente no mercado, ao permitir o aumento significativo do fluxo através da membrana, resultando em maior produtividade do processo e incentivando seu uso em maiores escalas (BAKER, 2004). Uma lista dos principais polímeros utilizados nas membranas disponíveis comercialmente para a separação de CO₂ do GN encontra-se disponível na Tabela 2-2.

Tabela 2-2 Principais membranas comerciais usadas na separação de CO₂ do Gás Natural.

Nome comercial	Fornecedor	Polímero	Tipo de módulo	Objetivo primário	Especificação	Referência
CYNARA	Cameron	Acetato de celulose	Fibra Oca	Remoção de CO ₂ e H ₂ S	Tem reportado redução de CO ₂ (1,5%-50% no permeado) com concentrações na alimentação variando de 5-85%, Operação em plantas com 5-1200 MM scfd de capacidade.	http://cameron.slb.com/
Separex™	UOP LLC	Acetato de celulose	Espiral	Remoção de gases ácidos (H ₂ S, COS e CO ₂)	Pode operar com um diferencial de pressão de 100 bar, temperatura da alimentação até 65°C, Pressão da alimentação de 400-1600psig, e correntes com CO ₂ de 3-90%. Têm sido reportadas remoções de 75% de CO ₂ na alimentação até 5% no permeado, para uma planta no México com 120 MMscfd.	www.uop.com
Medal	Air Liquide	Poli(imida)/poli(aramida)	Fibra Oca	Remoção de CO ₂ , H ₂ O e H ₂ S	Remoção de 2-5% de CO ₂ (em presença de 4ppm de H ₂ S); reportaram redução de CO ₂ de 18% a 3% para uma planta na Austrália com 130,000 m ³ .h ⁻¹	www.medal.airliquide.com
Z-Top	MTR	Polímeros Perfluorados	Espiral	Separação de CO ₂ de CH ₄	Redução de CO ₂ de >40% na alimentação, até <5% (mol) no permeado; pode remover até <2% em níveis ótimos, com uma recuperação de >95%. Plantas reportadas com capacidades até de 300 MM scfd.	www.mtrinc.com
PRISM^R	Air Products	Poli(sulfona)	Fibra Oca	Separação de CO ₂ de CH ₄ no tratamento de biogás	Reporta remoções de 45 até 2% mol de CO ₂ ; com recuperação de 99,8% de CH ₄ . Operando em plantas com capacidade de até 8 MMscfd.	www.airproducts.com Rufford, 2012
UBE membrane (CO₂ membrane)	UBE Industries	Poli(imida)	Fibra Oca	Remoção de CO ₂ , H ₂ O e H ₂ S	Pode operar a temperaturas de até 100°C; Reporta redução de CO ₂ de 6,1% até 1,8% (20 MM scfd) e de 9,6% até 1,9% (para 100MMscfd)	www.ube.com

*MM scfd: Milhão de pés cúbicos de gás por dia a 14,7 psia e 60°F

Como observado na Tabela 2-2, os polímeros usados comercialmente na separação de CO₂ do gás natural correspondem a polímeros vítreos. Isto possivelmente está relacionado à maior rigidez da cadeia polimérica destes polímeros, atribuindo-lhe altas seletividades para CO₂/CH₄ e melhores propriedades mecânicas quando comparados a polímeros em estado elastomérico. O problema associado às baixas permeabilidades intrínsecas destes materiais, em decorrência da menor mobilidade segmental e do menor espaço livre destes polímeros, tem sido contornado com o desenvolvimento de uma morfologia anisotrópica, possibilitando a síntese de membranas de alto fluxo a partir de polímeros vítreos, dando como resultado as membranas comerciais reportadas na Tabela 2-2. Uma breve explicação das famílias de polímeros listadas é apresentada nos itens seguintes.

2.1.3 Acetato de Celulose (AC)

As membranas de AC, constituídas principalmente por uma combinação de acetato de celulose, diacetato de celulose e/ou triacetato de celulose, foram inicialmente desenvolvidas para o processo de osmose inversa, mas têm sido usadas comercialmente para remoção de CO₂ do gás natural desde metade da década de 80 (WHITE, 2010).

Entre as principais propriedades deste polímero encontram-se a alta seletividade para o par CO₂/CH₄ (valores reportados para seletividade ideal em torno de 40); alta permeabilidade ao CO₂ (até 60GPU) (ZIMMERMAN e KOROS, 1999); fácil processabilidade na produção de membranas planas e na configuração de fibra oca, facilitando a produção de módulos de permeação; e boa estabilidade na operação em campo mesmo com a longa exposição a compostos como o H₂S (RUFFORD, SMART, *et al.*, 2012). Recentemente tem sido usado, adicionalmente, como suporte poroso de membranas assimétricas compostas, devido ao baixo custo desse polímero e método de fabricação bem conhecido, reduzindo o custo de fabricação deste tipo de membranas (SCHOLES, STEVENS e KENTISH, 2012).

O uso de AC em processos de grande escala tem se tornado competitivo com o processo de absorção em casos onde o gás natural apresenta concentrações superiores a 10-20% mol de CO₂, e quando o espaço da instalação é limitado, como em plataformas off-shore (SCHOLES, STEVENS e KENTISH, 2012).

Apesar do bom desempenho destas membranas, este polímero é bastante suscetível à plastificação por CO₂ e hidrocarbonetos aromáticos presentes no gás natural, alterando o desempenho da membrana, com queda considerável da seletividade em até 50%, sendo reportados valores de seletividade CO₂/CH₄ de 12-15 em condições normais

de operação (RUFFORD, SMART, *et al.*, 2012; BAKER, 2002; BAKER e LOKHANDWALA, 2008). Além disso, também verifica-se a redução da resistência mecânica da membrana, acelerando a velocidade de envelhecimento, o que resulta muitas vezes na quebra da membrana (SCHOLES, STEVENS e KENTISH, 2012). Por esta razão e visando aumentar o tempo de vida da membrana nas instalações de tratamento de GN, torna-se necessária a implantação de etapas de pré-tratamento para remoção de água e alguns derivados de hidrocarbonetos (como acetona), presentes na corrente de GN, que podem danificar a membrana (SCHELL, WENSLEY, *et al.*, 1989).

Recentemente, as pesquisas com relação ao AC encontram-se direcionadas à produção de derivados de AC mais estáveis, à produção de membranas de matriz mista com incorporação de zeólitas e complexos metálicos, bem como a modificação própria da estrutura do polímero para contornar problemas de plastificação na operação em campo.

2.1.4 Poli(imidas), (PI)

As poli(imidas) são produtos da poli-condensação de diaminas e dianidridos, resultando em uma série de moléculas distintas com diversas propriedades de separação, muitas vezes imprevisíveis e particulares, em função dos seus precursores (SCHOLES, STEVENS e KENTISH, 2012). Entretanto, estes polímeros têm se mostrado atrativos para a fabricação de membranas aplicáveis na separação de gases, devido às suas propriedades como boa estabilidade térmica e química, assim como altas permeabilidade e seletividade para diversos pares de gases.

A melhora no desempenho das PI com relação à permeabilidade, comparado a outros polímeros vítreos, decorre da presença de agrupamentos volumosos como substituintes da cadeia polimérica, como por exemplo o $-C(CF_3)_2-$, agindo como espaçadores e impedindo o empacotamento das cadeias poliméricas (responsáveis pela queda na permeabilidade). Por sua vez, estes substituintes atuam inibindo a rotação das cadeias poliméricas, o que resulta simultaneamente no aumento da seletividade ao CO_2 frente ao CH_4 quando comparados com outros polímeros vítreos.

No tratamento do GN, esta família de polímeros tem-se mostrado atrativa devido à sua alta permeabilidade ao CO_2 frente a outros polímeros vítreos, boa seletividade ao CO_2/CH_4 (30-40), alta estabilidade térmica e química, assim como fácil processabilidade na produção de membranas assimétricas, surgindo como uma alternativa ao AC no tratamento do GN (BAKER, 2002; STERN, 1994)

O desempenho destas membranas foi reportado por Zimmerman e Koros em seu estudo sobre membranas planas densas de poli(imidas) contendo 6FDA, sendo comparadas com o polímero poli(benzimidazobenzofenanolina), BBL, buscando aumento da seletividade por diferença de tamanho entre os permeantes. Foram encontradas permeabilidades de 0,12 Barrer para o BBL, 27,4 Barrer para 6FDA-TADPO¹ e 63,6 Barrer para 6FDA-TADBP², com seletividades ideais de 71, 52 e 46, respectivamente, a 10 bar e 35°C. Os resultados mostram melhor seletividade para BBL, porém com baixa permeabilidade. O estudo conclui que a maior flexibilidade e volume livre dos polímeros contendo 6FDA foram os responsáveis pelo melhor desempenho destes polímeros (ZIMMERMAN e KOROS, 1999).

Lokhandwala e colaboradores (2010) compararam 3 poli(imidas) na configuração de membrana plana suportadas em non-woven dispostas em módulo espiral e avaliaram seu desempenho usando mistura de composição 20% de N₂, 20% de CO₂, 60% de CH₄, a 200 psig (15 atm) e 22°C. Os autores tiveram resultados para permeabilidades do CO₂ de 13,8 GPU para 6FDA-ODA, 16,6 GPU para 6FDA-mPDA e 30,7 GPU para 6FDA-NDA com seletividades CO₂/CH₄ de 46, 56 e 32, respectivamente (LOKHANDWALA, PINNAU, *et al.*, 2010).

Embora as PI tenham apresentado bom desempenho nos testes em escala de laboratório, sua menor participação no mercado tem sido associada ao elevado custo comparado aos polímeros convencionais, assim como ao fato de serem igualmente suscetíveis a plastificação por CO₂ e contaminantes do GN (p.e. amônia e hidrocarbonetos aromáticos em baixas concentrações). Inclusive verifica-se um efeito maior nas PI, por conta da sua estrutura mais ordenada e, portanto, mais suscetível a mudanças estruturais do que outros polímeros como AC (SCHOLES, STEVENS e KENTISH, 2012). Neste contexto, o foco das pesquisas com este polímero está relacionado à modificação estrutural das diferentes PI visando melhorar o desempenho das membranas resultantes, como enrijecimento da cadeia polimérica para evitar plastificação, porém evitando o empacotamento segmental das cadeias poliméricas para não comprometer a permeabilidade. Superando estes desafios e dada a sua versatilidade e bom desempenho, espera-se o aumento da sua participação no mercado de membranas para separação de gases nos próximos anos (SCHOLES, STEVENS e KENTISH, 2012).

¹ TADPO: Tetramino Difenil éter

² TADBP: 3,3'-ditertbutil-4,4'-diaminodifenil-4''-tertbutilfenilmetano

2.1.5 Polímeros perfluorados

Embora o poli(tetra fluoroetileno), PTFE ou teflon, seja o perfluoropolímero mais conhecido, sua aplicação em processos de separação de gases não tem sido explorado dadas as baixas permeabilidades e pobres propriedades de separação, relacionadas à sua natureza semicristalina, o que somado com sua difícil processabilidade na fabricação de membranas (é insolúvel a qualquer solvente) torna inviável sua exploração comercial (SANDERS, SMITH, *et al.*, 2013; MERKEL, PINNAU, *et al.*, 2006; GOLEMME, 2012).

Neste sentido, a adição de grupos volumosos como substituintes das cadeias poliméricas, inibindo o empacotamento e ordenamento do polímero, gerou a descoberta de polímeros fluorados amorfos como Teflon® AF, Hyflon® AD e Cytop™, adicionalmente solúveis em solventes fluorados, impulsionando assim sua aplicação na separação de gases e processos de pervaporação (SANDERS, SMITH, *et al.*, 2013; GOLEMME, 2012).

Devido a sua estrutura química contendo ligações C-F com alta estabilidade e energia de ligação nos substituintes da cadeia polimérica, este grupo de polímeros apresenta alta estabilidade térmica e química (GUILLEN, PAN, *et al.*, 2011; PINNAU e TOY, 1996; MERKEL, PINNAU, *et al.*, 2006), altas permeabilidades, alto volume livre, comparativamente superior entre polímeros vítreos, com seletividades comparáveis as obtidas por PI. Além disto, tem recebido especial interesse por conta da sua resistência à plastificação ao CO₂ e outros hidrocarbonetos, exibida inclusive em pressões acima de 20 Bar, o que os torna mais atrativos que AC e algumas PI no tratamento do gás natural, inclusive os de baixa qualidade, onde a grande quantidade de contaminantes pode degradar este tipo de membranas (SCHOLES, STEVENS e KENTISH, 2012; MERKEL, PINNAU, *et al.*, 2006).

Entre os principais desafios encontram-se os custos associados ao processo de síntese, pela natureza dos seus precursores, assim como dificuldades no processo de fabricação por conta da retenção de grande quantidade de solventes, afetando as suas propriedades de transporte.

2.1.6 Poli(sulfonas), (PSf)

Este polímero amorfo, hidrofóbico e termoplástico é caracterizado pela presença de unidades repetitivas de difenil sulfona (-Ar-SO₂-Ar'), possuindo uma estrutura rígida, responsável pelas boas propriedades mecânicas e estabilidade deste material. Adicionalmente, esta família de polímeros apresenta boas propriedades químicas e

térmicas, alta resistência a degradação, boas permeabilidades ao CO₂ (20-40 Barrer), altas seletividades CO₂/CH₄ (15-35) (MULDER, 1996), um baixo custo e fácil processabilidade, especialmente na síntese de membranas anisotrópicas motivando o uso em inúmeras aplicações (GUILLEN, PAN, *et al.*, 2011), como na formação de membranas de matriz mista, devido à afinidade existente entre sua estrutura química e algumas partículas inorgânicas (STERN, 1994).

O uso de PSf como material de preparo de membranas aplicáveis a processos de separação em grande escala tem sido reportado desde a década de 70 e foi inicialmente desenvolvido pela Monsanto Co., com a fabricação de uma membrana assimétrica na forma de fibra oca, recoberta por uma fina camada de PDMS, (SANDERS, SMITH, *et al.*, 2013; STERN, 1994). A partir desta descoberta vários estudos têm sido feitos para melhorar as propriedades de transporte deste material, e sua aplicabilidade em membranas, em especial, a pesquisa relacionada à síntese por inversão de fases ou pela modificação da estrutura da cadeia polimérica.

Um estudo sobre influência das condições reológicas no processo de formação de membranas planas assimétricas de poli(sulfona) (UDEL), com recobrimento de PDMS, pelo processo de separação de fases “Dry/Wet”, e seu efeito na permeação de gases, foi desenvolvido por Ismail e Rahman (2003). Ao avaliar diferentes variáveis, como velocidade de espalhamento e tempo de exposição antes do banho de imersão, os autores conseguiram obter membranas com permeabilidades ao CO₂ de 11,4 e 82,7 GPU, associadas com seletividade ao CO₂/CH₄ de 32,6 e 22,3, quando o tempo de exposição foi de 20 e 4 s, respectivamente (ISMAIL e RAHMAN, 2003).

Outros estudos avaliaram a substituição de grupos químicos na cadeia polimérica, como a presença de grupos volumosos (do tipo hexafluoro isoprilideno –C(CF₃)₂-), atuando como espaçadores na matriz polimérica. Como resultado desta pesquisa, foram reportadas membranas mais permeáveis por conta do aumento volume livre do polímero, porém mais suscetíveis à plastificação por CO₂, requerendo portanto, a necessidade de mais pesquisas na área (SANDERS, SMITH, *et al.*, 2013).

No presente trabalho, a poli(éter sulfona), PES, foi selecionada como polímero base para o preparo de membranas anisotrópicas com camada seletiva livre de defeitos, aplicáveis no processo de separação de gases, por conta da facilidade fornecida no preparo de membranas em diferentes configurações e aplicações pelo processo de inversão de fases, especialmente pela técnica de banho duplo acoplado, constituindo um ponto de partida para o desenvolvimento deste trabalho (LI, 1994; VAN 'T HOF, REUVERS, *et*

al., 1992; VAN'T HOF, 1988). Adicionalmente, a PES tem sido amplamente estudada na literatura e adotada em aplicações de separação de gases devido à sua disponibilidade comercial, estabilidade mecânica, química e térmica e custo menor em comparação com outros polímeros de engenharia, mostrando adicionalmente melhor seletividade de CO₂/CH₄ do que a poli(sulfona) e o acetato de celulose, polímeros geralmente usados em membranas comerciais para permeação de gases (LIANG, UCHYTIL, *et al.*, 2012; ADIB, HASSANAJILI, *et al.*, 2015; ELLIG, ALTHOUSE e MCCANDLESS, 1980; WANG, LI e TEO, 2000).

No presente trabalho, o controle da morfologia da membrana e a redução da espessura da camada seletiva, principal resistência ao transporte, foi investigado mediante a técnica de precipitação por imersão com banho duplo acoplado, como forma a se contornar a baixa permeabilidade intrínseca deste material. Além disso, o uso de aditivos na solução polimérica também foi investigado. Ambas são estratégias reportadas na literatura para a obtenção de membranas anisotrópicas destinadas à separação de gases.

Como diferencial em relação aos trabalhos apresentados na literatura, foram estudados diferentes tipos de aditivos simultaneamente à técnica de banho duplo acoplado, com prévio estudo das principais variáveis de formação de membrana por esta técnica (modificadas de forma simultânea) e posterior teste da melhor condição de preparo no sistema contínuo de produção de membranas desenvolvido no presente trabalho.

Uma abordagem geral dos diferentes processos de síntese de membranas assim como os princípios da técnica de inversão de fases, usada nesta tese, são apresentados nas seções seguintes.

2.2 Fundamentos de formação de membranas

Existem várias técnicas usadas para produzir membranas com morfologia apropriada para cada tipo de separação, cujos fundamentos estão amplamente explicados na literatura. De modo geral, as principais técnicas são descritas a seguir:

- Sinterização. Esta técnica envolve a compressão do material na forma de pó para compactação à elevadas temperaturas, inferiores à temperatura de fusão do material. São produzidas membranas inorgânicas (metálicas e cerâmicas) e orgânicas (poliméricas de poli(etileno), poli(tetra-fluoretileno) e poli(propileno)),

porosas com diâmetro de poro de 0,1 – 10 μm e de 10-20% de porosidade, úteis em microfiltração (BAKER, 2004; MULDER, 1996).

- Estiramento. Usada na fabricação de membranas de microfiltração caracterizadas por apresentar 90% de porosidade e poros de 0,1 μm – 3 μm de diâmetro, consiste no estiramento e deformação (de forma perpendicular à direção da extrusão) de um filme denso, promovendo pequenas rupturas que dão origem à formação dos poros. São usados polímeros semicristalinos como poli(etileno), poli(tetrafluoretileno) e poli(propileno) (BAKER, 2004; MULDER, 1996).
- Gravação (track-etching). Aplicadas em materiais poliméricos, geralmente na fabricação de membranas de policarbonato, esta técnica consiste na radiação de um filme denso para enfraquecer ligações poliméricas, criando “faixas”, e a posterior imersão num banho ácido ou alcalino para atacar os pontos enfraquecidos dando lugar à formação de poros. São obtidas membranas porosas com uma porosidade máxima de 10% e poros de 0,02 a 10 μm de diâmetro (BAKER, 2004; MULDER, 1996).
- Extrusão de polímero fundido. Aplicável em materiais poliméricos de difícil solubilidade nas condições normais de temperatura e pressão (CNTP). Nesta técnica, membranas densas, planas ou na forma de fibra oca, são formadas pelo esfriamento de um polímero fundido. As membranas obtidas por esta técnica são geralmente utilizadas para a caracterização de propriedades de transporte intrínseca dos materiais poliméricos usados em separação de gases (VAN'T HOF, 1988)
- Cobrimento (Coating). Usada na produção de membranas poliméricas de morfologia anisotrópica composta, consiste no recobrimento de um suporte poroso com uma fina camada de polímero seletivo. Estas membranas são geralmente usadas em processos de separação de gases (BAKER, 2004; MULDER, 1996).
- Inversão de fases. Técnica útil na fabricação de membranas poliméricas com diversas morfologias. Consiste na desestabilização termodinâmica de uma solução polimérica previamente espalhada ou extrudada, por mudanças na composição ou temperatura gerando duas fases: uma concentrada em polímero,

que forma a estrutura da membrana, e outra pobre em polímero, que resulta na formação de poros. Como resultado, são produzidas membranas para vários tipos de aplicações, conforme a morfologia formada, sendo a técnica empregada na fabricação da maior parte das membranas poliméricas disponíveis no mercado (MULDER, 1996)

A técnica de inversão de fases pode ser realizada de diferentes formas, dependendo do tipo de “perturbação” imposta ao sistema para promover a separação de fases e posterior precipitação do polímero, conforme descrito a seguir:

- *Precipitação térmica:* Neste processo, a separação de fases inicia ao submeter a solução polimérica a uma redução de temperatura ou esfriamento, com a finalidade de promover a saturação da solução polimérica, resultando na precipitação. Permite a formação de membranas microporosas isotrópicas, frequentemente usadas em microfiltração, ou anisotrópicas com pele densa (BAKER, 2004; MULDER, 1996; REUVERS, 1987).
- *Precipitação por evaporação de solvente:* Nesta técnica a solução contendo um solvente volátil é espalhada ou depositada num suporte, e exposta a um ambiente inerte para evitar a presença de vapores de não solvente. A concentração maior de polímero levará à saturação da solução permitindo a formação de membranas densas (BAKER, 2004; MULDER, 1996).
- *Precipitação promovida por vapor de não-solvente:* Consiste na exposição de um filme de solução polimérica à vapores de um não-solvente saturado com vapores de solvente. Desta forma tem-se a entrada de não-solvente na solução sem que haja evaporação de solvente, até que a precipitação ocorra devido à saturação da solução. Como a concentração de polímero é menor que a inicial, as membranas formadas com esta técnica são de morfologia microporosas isotrópicas sem presença de pele (BAKER, 2004; MULDER, 1996; REUVERS, 1987).
- *Precipitação por evaporação controlada:* Nesta técnica é usado um solvente volátil e um não solvente menos volátil, que, quando expostos a uma atmosfera inerte geram uma solução concentrada em não solvente, ocorrendo a precipitação.

É possível mediante esta técnica obter membranas anisotrópicas com pele fina, apropriadas para uso em osmose inversa e permeação de gases (BAKER, 2004; MULDER, 1996).

- *Precipitação por imersão*: A solução polimérica é exposta a um banho de imersão contendo não-solvente ou mistura do solvente/não-solvente. A transferência de massa do solvente para o banho e não solvente para a solução polimérica promoverá a precipitação do polímero. Geralmente, esta técnica é usada para a produção de membranas assimétricas contendo uma fina pele seletiva e um suporte poroso, porém, controlando a velocidade da transferência de massa que ocorre entre o banho e a solução polimérica, é possível a formação de membranas com morfologia variável (BAKER, 2004; MULDER, 1996) .

De modo geral, exceto a *precipitação por evaporação* ou a *térmica*, todas as técnicas mencionadas envolvem um sistema ternário composto por polímero, solvente e não-solvente. A transferência de massa (do solvente e/ou não-solvente) promovida entre a solução polimérica e o meio de exposição ocorre em função da diferença de potencial químico entre as fases constituindo a força motriz para a separação. O controle dessas taxas de transferência de massa define a morfologia da membrana.

Desta forma, a seleção do mecanismo ou tipo de “perturbação” aplicada para precipitar o polímero está definida em função da morfologia requerida para cada aplicação. Assim, para o caso específico de permeação de gases, em que são usadas tanto membranas densas isotrópicas como anisotrópicas, existe a possibilidade de selecionar entre *precipitação por evaporação* e *por imersão* para produzir uma membrana densa, ou entre *precipitação térmica*, *por evaporação controlada*, ou *por imersão*, no caso de preferir uma morfologia anisotrópica.

No presente trabalho foi dada ênfase à técnica de precipitação por imersão para fabricação de membranas anisotrópicas, apropriadas para separação de gases. O uso preferencial de membranas anisotrópicas deriva-se do incremento significativo do fluxo através da membrana quando comparadas com membranas densas, o que resulta em maior produtividade e tem incentivado seu uso a nível industrial (BAKER, 2004).

A seleção da técnica de precipitação por imersão frente às outras metodologias existentes é justificada pelo fácil controle das variáveis envolvidas, assim como pela flexibilidade no controle da morfologia da membrana resultante. A modificação da composição e/ou concentração da solução polimérica, do banho de precipitação, ou dos tipos de componentes usados (solvente, polímero, não-solvente), possibilita controlar não só a porosidade e espessura da pele (o que afeta diretamente a permeabilidade e seletividade), como também a porosidade da subcamada (REUVERS, 1987).

Para a melhor compreensão dos fatores que influenciam na formação da membrana pelo processo de inversão de fases, alguns aspectos termodinâmicos e cinéticos serão apresentados.

2.2.1 Aspectos Termodinâmicos

Como mencionado anteriormente, durante a formação de membrana pela técnica de precipitação por imersão, uma solução termodinamicamente estável é desestabilizada mediante a mudança na sua composição pela adição de um terceiro componente, gerando a separação em duas fases. Os aspectos termodinâmicos envolvidos neste processo estão relacionados à variação da energia livre de Gibbs de mistura (ΔG_m), definida conforme a equação 2.4 a seguir (MULDER, 1996).

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad (2.4)$$

onde, ΔH_m e ΔS_m correspondem à variação da entalpia de mistura e entropia de mistura respectivamente. Em sistemas poliméricos o termo entrópico (ΔS_m) é pequeno em comparação ao entálpico, sendo a solubilidade determinada pela magnitude da entalpia. O critério estabelecido para que os dois componentes da solução se misturem espontaneamente será quando a variação da energia livre apresentar um valor negativo ($\Delta G_m < 0$).

Adicionalmente, para uma dada temperatura e pressão, o critério de estabilidade termodinâmica da mistura pode ser determinado pela segunda derivada da energia livre de Gibbs, conforme a equação 2.5 apresentada a seguir. Caso contrário haverá separação da solução em duas fases.

$$\frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial n_i^2} > 0 \quad (2.5)$$

A interpretação destes critérios apresentados nas equações 2.4 e 2.5, pode ser simplificada analisando o comportamento de equilíbrio de uma solução binária, por exemplo polímero e solvente, representado na Figura 2-2 com a variação da energia livre de Gibbs em função da composição na mistura, e na Figura 2-3 com a variação da segunda derivada da energia livre de Gibbs em função da composição.

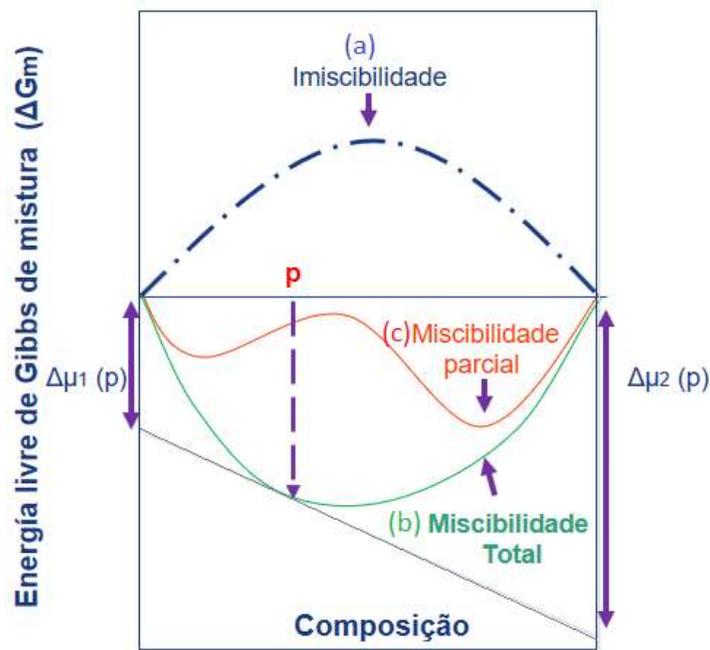


Figura 2-2 Variação da Energia livre de Gibbs em função da composição de soluções binárias.

Na Figura 2-2 é possível identificar três curvas características equivalentes às três possíveis situações encontradas:

A curva (a), com a linha tracejada descrevendo a “mistura” de duas substâncias imiscíveis (onde $\Delta G_m > 0$); a curva (b), para duas substâncias completamente miscíveis (com $\Delta G_m < 0$), e finalmente a curva (c), descrevendo o comportamento de duas substâncias parcialmente miscíveis (apresentando regiões de estabilidade e instabilidade conforme o critério da segunda derivada). Observa-se também que para duas substâncias miscíveis, dada uma composição “p”, é possível encontrar a linha tangente à curva (b), e conseqüentemente encontrar os valores das propriedades parciais molares (potencial químico) de cada componente da mistura binária nessa composição, enquanto no caso da existência de miscibilidade parcial, curva (c), é impossível determinar esta linha tangente para a mesma composição.

Para esta última situação, descrita pela curva c, apresentando miscibilidade parcial, a representação gráfica da segunda derivada da energia livre de Gibbs em função da composição pode ser observada na Figura 2-3

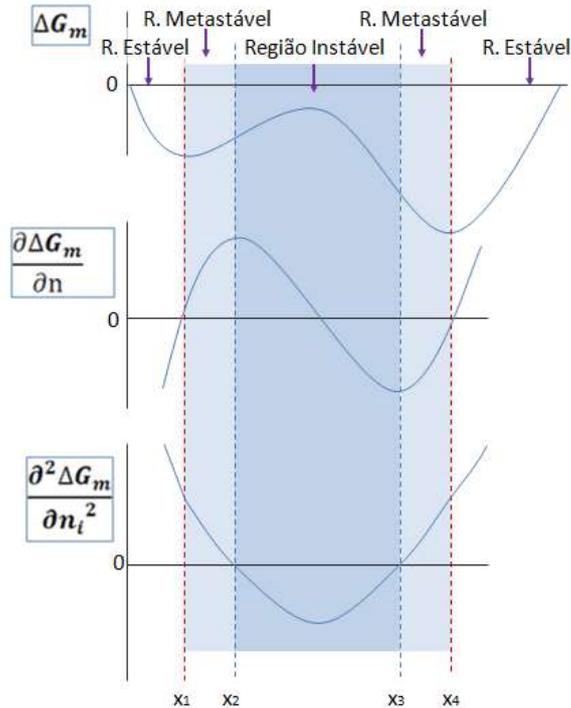


Figura 2-3 Variação da Energia livre de Gibbs, sua primeira derivada e segunda derivada em função da composição. Adaptação (MULDER, 1996)

Analisando o gráfico da segunda derivada da energia livre de Gibbs em função da composição, na Figura 2-3, é possível identificar facilmente a região de imiscibilidade como aquela compreendida entre as composições $x_2 < x < x_3$, em que o critério de estabilidade termodinâmica não é cumprido (pois $\frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial n_i^2} < 0$), levando à separação espontânea da solução em duas fases de composição x_1 e x_4 . Analogamente as regiões com composições $x < x_1$ e $x > x_4$, são consideradas como as regiões de estabilidade da solução, dando lugar à formação de soluções homogêneas ao satisfazer os dois critérios de estabilidade.

Finalmente, as soluções com composições compreendidas entre $x_1 < x < x_2$ e $x_3 < x < x_4$, embora satisfaçam o critério de estabilidade termodinâmica (já que $\frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial n_i^2} > 0$), com pequenas perturbações se separam em duas fases para reduzir a energia livre de mistura, sendo consideradas então como regiões metaestáveis.

Na técnica de precipitação por imersão geralmente o tipo de perturbação dado ao sistema para promover a separação de fases, resultando na formação da membrana, é a adição de um terceiro componente. A representação gráfica deste processo é feita pela projeção das curvas de Energia livre de Gibbs em função da composição no diagrama ternário, envolvendo três componentes: Polímero (P), solvente (S) e não-solvente (NS), cujas concentrações estão representadas em cada eixo do diagrama presente na Figura 2-4

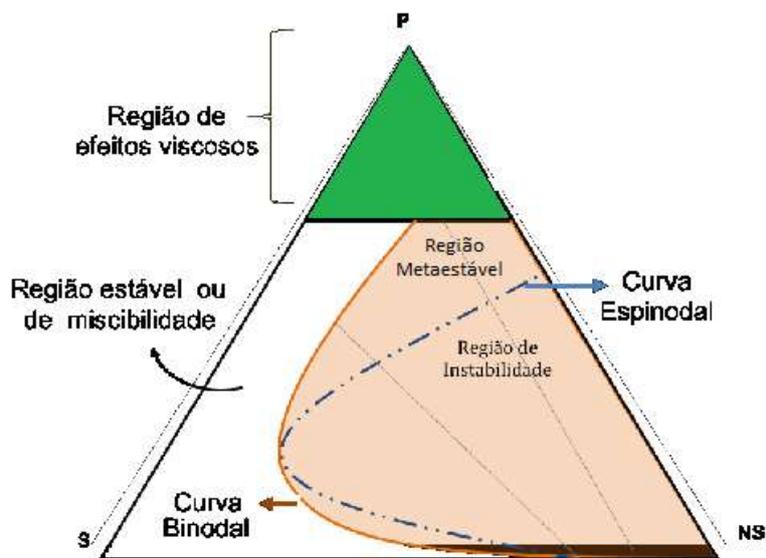


Figura 2-4 Diagrama ternário formado pelo sistema polímero, solvente e não solvente. Adaptação (CARVALHO, 2005)

Analogamente à Figura 2-2, na Figura 2-4, encontram-se identificadas as regiões estável, metaestável, e de instabilidade (onde ocorre a separação de fases), limitadas entre si pela curva binodal (em laranja) e espinodal (linha azul). O ponto de congruência destas duas curvas é denominado ponto crítico e limita a concentração mínima de polímero requerida para que exista a formação de membrana, em cujo caso tem lugar a formação de um látex. No topo do diagrama, em verde, encontra-se a região em que é mais provável a ocorrência de efeitos viscosos onde ocorre a solidificação da membrana, caracterizada pela baixa mobilidade segmental do polímero e o aumento significativo da viscosidade ambas propriedades atribuídas às altas concentrações de polímero.

A distribuição dessas regiões em que está dividido o diagrama ternário (estável, metaestável, instável e de efeitos viscosos) é característico de cada sistema e depende do tipo de afinidade existente entre polímero, solvente e não-solvente, quantificados pelo cálculo de parâmetros de interação para cada par P-S, P-NS e S-NS amplamente abordados na literatura (MULDER, 1996; PANDEY e CHAUHAN, 2001; BARZIN e

SADATNIA, 2007). A partir destes estudos é possível estabelecer alguns critérios gerais para o comportamento do diagrama ternário, observando uma menor região de instabilidade no caso em que exista uma baixa interação entre solvente e não-solvente, ou uma boa interação entre os pares polímero e solvente, e polímero e não-solvente. Por outro lado, uma ampla região de instabilidade é obtida quando existe uma boa interação solvente e não solvente, ou uma baixa interação polímero solvente e polímero não solvente.

Por sua vez, estas interações existentes entre os componentes do sistema termodinâmico, em conjunto com fatores cinéticos, determinam a morfologia final da membrana pelo que devem ser abordados simultaneamente para uma maior compreensão do processo de inversão de fases.

2.2.2 Aspectos Cinéticos

Os aspectos cinéticos envolvidos no processo de formação de membrana pela técnica de inversão de fases estão relacionados à transferência de massa que ocorre no momento da imersão. Assim, por conta da diferença de potencial químico, ao entrarem em contato a solução polimérica e o banho de coagulação, tanto o fluxo de solvente na direção do banho como o fluxo de não-solvente na direção do filme espalhado, serão iniciados, ocorrendo então a mudança da composição ao longo da espessura da membrana, responsáveis pela precipitação da mesma. Desta forma é definido o caminho cinético de precipitação que pode ser interpretado como o perfil de composição dado para cada ponto da seção transversal do filme, num instante de tempo em particular, ou a curva da variação da composição ao longo do tempo, para um determinado ponto na seção transversal da membrana. O comportamento desta curva está influenciado pelos fluxos de não solvente entrando no filme polimérico e de solvente saindo na direção do banho, promovendo, portanto, a mudança da composição na direção da região de separação de fases com a consequente separação numa fase rica em polímero e outra pobre em polímero (REUVERS, 1987).

Isto pode ser observado na Figura 2-5, com uma representação dos possíveis caminhos cinéticos de precipitação que podem acontecer durante o processo de formação de membrana.

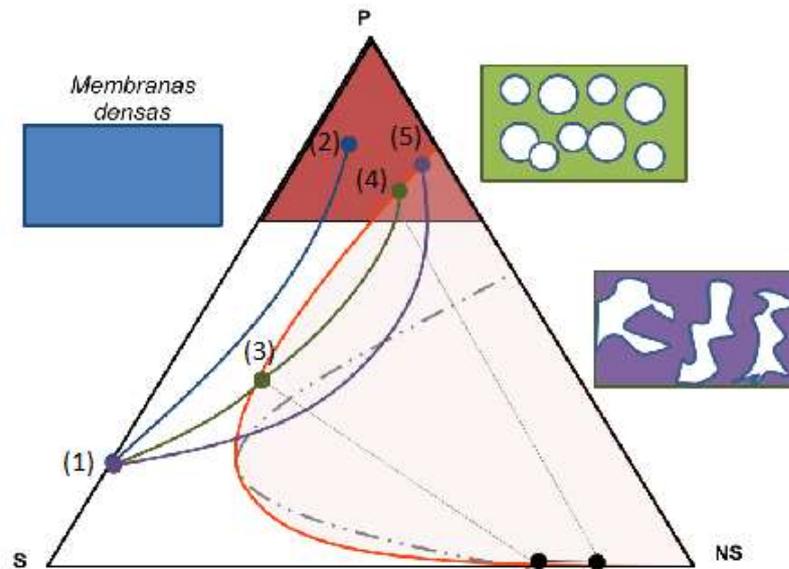


Figura 2-5 Esquema simplificado dos possíveis caminhos cinéticos de formação de membrana no diagrama ternário ocorridos durante a inversão de fases. Adaptado (CARVALHO, 2005)

Nas situações hipotéticas encontradas na Figura 2-5, todas as membranas são sintetizadas a partir de uma solução polimérica constituída por solvente e polímero, cuja composição é representada pelo ponto (1). À medida em que a solução espalhada é imersa no banho de precipitação, devido à diferença de potencial químico, inicia a troca de massa de solvente na direção do banho e de não solvente na direção da solução polimérica, modificando conseqüentemente a composição ao longo do filme conforme alguns caminhos ilustrados no diagrama. São estas taxas da transferência de massa entre o banho e a solução polimérica que, influenciadas pela distribuição das regiões de imiscibilidade no diagrama de fases e os fenômenos de solidificação da fase concentrada de polímero, determinaram a morfologia final da membrana. Assim, baixos fluxos de solvente e não solvente, durante a imersão, influencia a formação de uma membrana densa, quando a solução é conduzida diretamente à vitrificação sem que haja separação de fases líquido-líquido, no caso contrário ocorrerá a formação de poros.

O primeiro caso acima, caracterizado por baixas taxas de transferência de massa é representado pela curva (1-2) na Figura 2-5, mostrando a situação em que a composição da solução polimérica permanece na região de miscibilidade durante todo o processo de formação de membrana. Isto acontece por exemplo no caso em que o fluxo de entrada de não solvente na solução polimérica é muito menor do que o fluxo de saída de solvente na

direção do banho como na evaporação controlada de solvente, resultando numa morfologia final da membrana mais densificada.

Nas outras situações apresentadas na Figura 2-5, a transferência de massa entre a solução polimérica e o banho induz a separação de fases, como é observado quando o perfil de composição entra na região de imiscibilidade. Neste caso a formação da membrana é dada pelo mecanismo de nucleação e crescimento da fase pobre em polímero ou pelo mecanismo de separação espinodal. Na primeira situação, quando a separação inicia na região metaestável (entre a curva binodal e espinodal), as altas taxas de transferência de massa, especialmente na interface filme-banho, levam ao aumento da concentração do polímero nas proximidades da interface, ocasionando a precipitação desta região e a formação de duas fases na subcamada logo abaixo dela: uma rica em polímero e outra pobre que constituirá os poros. O resultado será a formação de membranas micro porosas com baixa interconectividade, como no caso da curva (1-3-4).

A formação de membranas porosas com alto grau de interconectividade é dada para o processo de separação de fases iniciado na região espinodal, onde a formação de núcleos é desfavorecida, separando-se espontaneamente em regiões interconectadas de alta e baixa concentração de polímero como no caso da curva (1-5).

Observa-se que todas estas situações pressupõem que a composição da solução polimérica está acima do ponto crítico da curva binodal pois, caso contrário, é favorecido o processo de nucleação e crescimento da fase concentrada em polímero, impedindo a formação de membrana.

Outro aspecto importante, que deve ser considerado no processo de formação de membranas pela técnica de precipitação por imersão, está relacionado com a transferência de massa no início desta precipitação, conforme ao estudo desenvolvido por Reuvers, em 1987. Neste trabalho foi determinada a existência de dois mecanismos de precipitação: instantânea ou com atraso, dependendo se a separação de fases ocorre no instante em que a solução é colocada em contato com o banho de precipitação (Precipitação instantânea) ou após certo tempo da membrana ter sido imersa no banho de precipitação (Precipitação com atraso). A Figura 2-6 apresenta a representação esquemática destas duas cinéticas de precipitação no diagrama ternário.

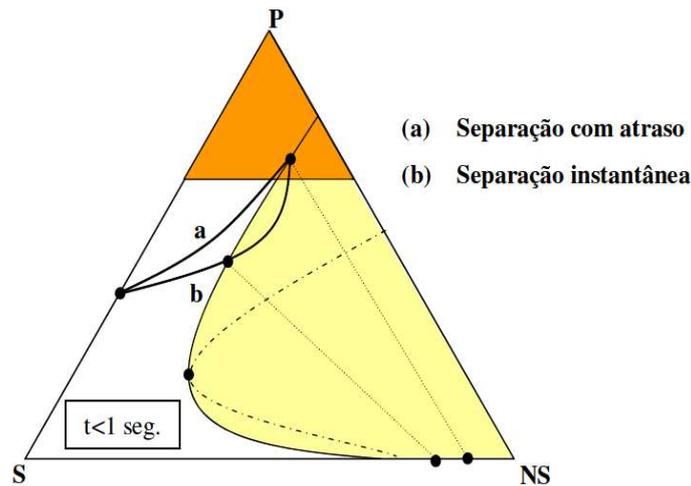


Figura 2-6 Representação esquemática dos possíveis caminhos de precipitação, Fonte: (BERTOLDO, 2005).

A precipitação com atraso é apresentada Figura 2-6, também identificada como Tipo I, é característica de sistemas em que existem: uma baixa afinidade entre o solvente e não solvente, como no caso de solventes como N-metil-pirrolidona (NMP), dimetilformamida (DMF) ou dimetilacetamida (DMAc), e banhos de precipitação usando acetona ou Tetra hidrofurano (THF), ocasionando uma menor região de instabilidade e uma maior taxa de saída de solvente quando comparada com a entrada de não solvente no filme espalhado. Isto leva ao aumento da concentração de polímero na interface, favorecendo fenômenos de solidificação na camada superficial, com a conseqüente precipitação desta camada, que atua como uma resistência adicional à transferência de massa nas subcamadas do filme. Como resultado, é obtida uma membrana com morfologia anisotrópica, composta por uma pele densificada e suporte com poros não interconectados, apropriada para processos de separação de gases ou de pervaporação.

Já a precipitação instantânea (Tipo II), é apresentada nos casos em que existe alta afinidade entre solvente e não solvente como no caso de NMP, DMF, DMAc usados como solvente e água como não-solvente. Como conseqüência existe um aumento da região de instabilidade do diagrama de fases. Esta instabilidade favorece a separação líquido-líquido, assim como um aumento das taxas de transferência de massa entre a solução polimérica e o banho de precipitação. Como resultado é obtida uma morfologia porosa ou anisotrópica com pele de alta porosidade, apropriada para processo de Ultrafiltração (UF) e microfiltração (MF).

Na subcamada destas membranas produzidas por precipitação instantânea são observados geralmente poros de grande tamanho (10-100 μ m) estendendo-se perpendicularmente em toda a espessura da membrana, denominados macrovazios, cuja

presença na membrana pode representar vantagens ou desvantagens, dependendo da aplicação requerida. Assim, uma seção transversal apresentando grande quantidade de macrovazios pode resultar em membranas com maiores permeabilidades, porém, com maior tendência a colapsar por conta da menor resistência do suporte, o que limita sua aplicação a altas pressões.

Por serem estruturas importantes e usualmente encontradas nas membranas obtidas por precipitação por imersão, é apresentado a seguir na Figura 2-7, o processo de formação dos macrovazios mediante o mecanismo de nucleação e crescimento.

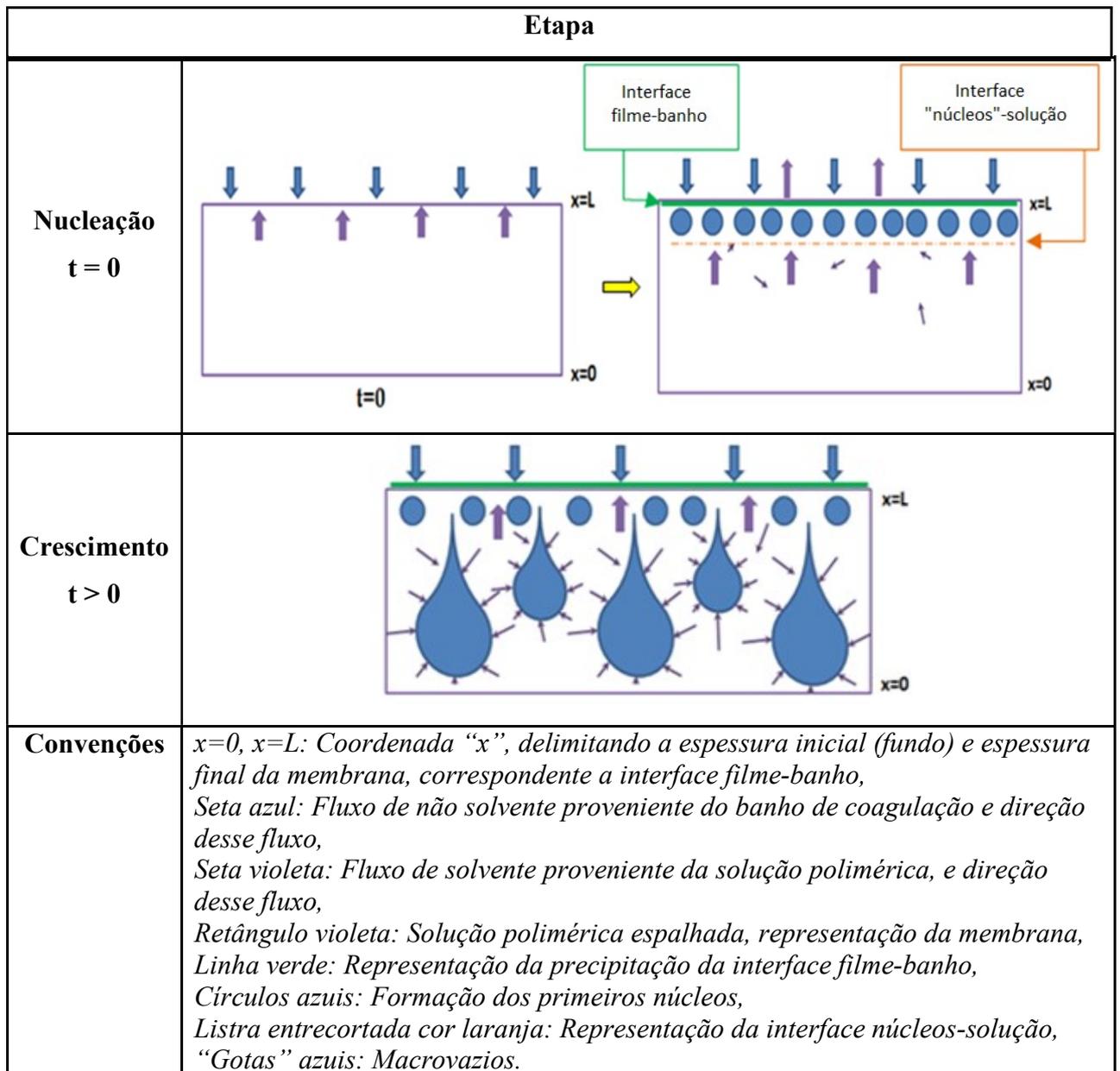


Figura 2-7 Representação da formação e crescimento de macrovazios em dois tempos diferentes durante a precipitação instantânea. Adaptação (MULDER, 1996)

No esquema apresentado na Figura 2-7, os fluxos iniciais elevados de solvente e não-solvente (setas violeta e azuis, respectivamente) levam à precipitação da interface filme-banho (representada em verde) e ao incremento da concentração do polímero nas proximidades desta região, causando a instabilidade da solução com a consequente formação de duas fases: uma rica em polímero e outra pobre, esta última responsável pela formação dos primeiros núcleos, precursores dos macrovazios. A separação de fases nesta subcamada se comporta como uma resistência adicional que limita a transferência de massa embaixo da nova interface formada (interface núcleos-solução), mantendo a concentração nesta região na região de miscibilidade por um período de tempo maior.

A etapa de crescimento dos núcleos é, então, favorecida por fluxos difusivos de solvente na direção destes, promovendo a expansão do macrovazio ao longo da membrana de forma contínua, até que mudanças na composição produzam a formação de um novo núcleo.

A incidência destas estruturas nas membranas sintetizadas pela técnica de inversão de fases e as diferentes variáveis envolvidas na sua formação podem ser encontradas amplamente na literatura (STRATHMANN, KOCK e AMAR, 1975; JANSEN, BUONOMENNA, *et al.*, 2006; BLANCO, SUBLET, *et al.*, 2006; BARZIN e SADATNIA, 2008; ZHOU, REN, *et al.*, 2008).

Como observado, a morfologia final da membrana será influenciada em conjunto por aspectos termodinâmicos e cinéticos ocorridos durante a imersão no banho de precipitação. Assim, um resumo dos principais tópicos mencionados nesta seção, pode ser encontrado na Tabela 2-3

Tabela 2-3 Efeito do tipo de interação existente entre os componentes do diagrama ternário sobre a distribuição das regiões de estabilidade e instabilidade no mesmo.

Interação Analisada	Tipo de afinidade	Efeito no sistema ternário	Tipo de precipitação	Característica
S/NS	Alta	Aumento da região de separação de fases líquido-líquido (aumento da região instável)	Instantânea	Promove a formação de membranas com morfologia porosa ou anisotrópicas com pele micro porosa. Na situação oposta, o atraso gerado na precipitação resulta na formação de membranas com morfologia densa ou anisotrópica apresentando pele densa e suporte com poros não interconectados apropriada para separação de gases.
P/S	Baixa	Aumento da região instável.	Instantânea	Facilita a formação de membranas porosas provocada pela precipitação instantânea ocasionada pela entrada de não-solvente, especialmente quando existe alta afinidade entre solvente e não-solvente.
P/NS	Alta	Diminuição da região de instabilidade.	Com atraso	Produz o deslocamento da curva binodal facilitando a formação de membranas mais densificadas produzidas ao solidificar sem ultrapassar a região de separação de fases líquido-líquido. Esta morfologia é apta para separação de gases.

P: Polímero, S: Solvente, NS: Não Solvente

Na tabela 2-3 é possível observar a forte influência do tipo de interação existente entre os componentes da solução polimérica e o meio de coagulação, nas taxas de transferência de massa entre o banho de imersão e o filme espalhado, determinando adicionalmente as características morfológicas e o desempenho final da membrana.

Por esta razão, muitos são os esforços no estudo destas interações visando um maior controle sobre a morfologia final da membrana, mediante a compreensão dos diferentes aspectos termodinâmicos e cinéticos envolvidos no processo de formação de membrana por inversão de fases. Os trabalhos encontrados na literatura incluem desde alteração das condições de espalhamento (como por exemplo, etapas de exposição antes da imersão para promover a evaporação do solvente volátil), modificação das composições do banho de precipitação ou da solução polimérica, pela adição de substâncias que modifiquem as interações entre os componentes do sistema termodinâmico, assim como a inclusão de novas etapas como a imersão em dois banhos sucessivos de precipitação (técnica de banho duplo).

Nos itens seguintes serão apresentados alguns dos principais trabalhos encontrados na literatura abordando o estudo de aditivos na solução polimérica, assim como o uso da técnica de precipitação com imersão com dois banhos sucessivos, por serem as estratégias empregadas no presente trabalho para a síntese de membranas aplicáveis na separação de gases.

2.2.3 Trabalhos experimentais relacionados com o processo de formação de membrana pela técnica de inversão de fases

2.2.3.1 *Modificação da composição da solução polimérica: Aditivos*

O uso de diferentes aditivos na solução polimérica tem sido amplamente estudado na literatura visando principalmente melhorar a permeabilidade através de membranas destinadas tanto aos processos de separação de gases e pervaporação, como em nano e ultrafiltração (NF, UF), por conta da possibilidade de maior controle sobre a morfologia e desempenho final da membrana. De modo geral, um terceiro componente na solução polimérica modifica as interações entre polímero, solvente e não solvente durante a imersão no banho de precipitação afetando diretamente a região de separação de fases e as taxas de transferência de massa durante o processo de formação da membrana. Como resultado, é possível controlar as características da subcamada relacionadas com interconectividade dos poros e formação de macrovazios, assim como a espessura e propriedades da camada seletiva, no caso de membranas usadas para separação de gases (VANDEZANDE, LI, *et al.*, 2009; ISMAIL e YEAN, 2003; RUAAN, CHANG e WANG, 1999; REUVERS e SMOLDERS, 1987; IDRIS, AHMED e LIMIN, 2010;

PEREIRA, SOUZA, *et al.*, 2001; FRITZSCHE, CRUSE, *et al.*, 1990a; AROON, ISMAIL, *et al.*, 2010; BARTH, GONSALVES, *et al.*, 2000).

Entre os principais aditivos estudados encontra-se o uso de alcoóis na solução polimérica, como etanol e propanol (ISMAIL e YEAN, 2003; AROON, ISMAIL, *et al.*, 2010; VANDEZANDE, LI, *et al.*, 2009; WANG, LI e TEO, 2000; RADOVANOVIC, THIEL e HWANG, 1992), água (WANG, LI e TEO, 2000; ISMAIL, NORIDA, *et al.*, 2011), alguns ácidos orgânicos de baixa massa molecular (PEREIRA, SOUZA, *et al.*, 2001; FRITZSCHE, CRUSE, *et al.*, 1990; FRITZSCHE, CRUSE, *et al.*, 1990a; LANINOVIC, 2005), aditivos poliméricos como Poli(vinil pirrolidona), PVP, e diferentes glicóis como Polietilenoglicol, PEG, dietilenoglicol, DEG, e/ou tetra etilenoglicol, TEG (VANDEZANDE, LI, *et al.*, 2009; LI, XU e YANG, 2008; AROON, ISMAIL, *et al.*, 2010), glicerol (VANDEZANDE, LI, *et al.*, 2009; VAN 'T HOF, REUVERS, *et al.*, 1992; LI, 1994; LI, CHUNG, *et al.*, 2004; AROON, ISMAIL, *et al.*, 2010) e alguns sais inorgânicos, resultando no aumento de permeabilidade e seletividade e na redução da espessura da camada seletiva destas membranas.

É importante salientar que, dentre estes aditivos, os álcoois têm sido amplamente usados na síntese de membranas para permeação de gases e aditivos poliméricos como PVP, têm sido mais usados na formação de membranas de UF e NF, induzindo hidrofiliçidade à membrana, formação de poros, suprimindo ou induzindo a formação de macrovazios e aumentando a viscosidade da solução, tendo como resultado geral o aumento do fluxo através da membrana sem queda considerável da seletividade (AROON, ISMAIL, *et al.*, 2010). Sua aplicabilidade na síntese de membranas de permeação de gases tem sido pouco explorada por conta das características como agentes formadores de poros, oposta à necessidade de formação de membranas com camadas seletivas livres de defeitos.

Entretanto, ante a diversidade dos tipos de aditivos, várias abordagens têm sido feitas para explicar a forma como o aditivo influencia o processo de precipitação da membrana, sendo reportado na literatura o estudo do efeito da polaridade do aditivo, sua volatilidade, assim como á sua ação não solvente, nas mudanças da interação entre o solvente e o polímero e por tanto nas taxas de precipitação.

Entre os trabalhos encontrados na literatura, destaca-se o de Chen e colaboradores em 2007, em que foi estudado o efeito da polaridade do não solvente usado como aditivo na solução polimérica, na síntese de membranas planas de Poli(sulfona) aplicáveis em

pervaporação. Como parte da pesquisa, diferentes não solventes polares (etanol, butanol e propanol) e um não-solvente de baixa polaridade (clorofórmio) foram testados como aditivos no sistema ternário PSf/NMP/água, encontrando uma relação diretamente proporcional entre a quantidade de aditivo na solução polimérica e a espessura da pele seletiva formada. O melhor desempenho foi obtido para as membranas desenvolvidas usando o aditivo de baixa polaridade (clorofórmio) relacionado ao atraso gerado na precipitação por conta da menor interação entre o solvente e o banho de precipitação de água. Como resultado, a formação de uma pele livre de defeitos, diferenciada daquela obtida com os aditivos polares que provocam precipitações mais rápidas foi obtida (CHEN, LIOU, *et al.*, 2007).

Embora a presença de um aditivo pouco polar e com menor afinidade com o banho de precipitação possibilite menores taxas de transferência de massa durante a imersão no banho de precipitação, resultando na densificação da camada seletiva, neste trabalho específico pouco foi explorado quanto à alta volatilidade do clorofórmio frente aos outros aditivos testados, uma vez que nenhuma informação sobre este fator ou sobre o tempo de exposição antes da imersão foi apresentada no artigo. Considerando a natureza deste aditivo, pode-se esperar que a evaporação do clorofórmio e não sua baixa polaridade tenha resultado no aumento da concentração do polímero na interface responsável pela formação da camada seletiva. A comparação com substâncias menos voláteis ou com volatilidade similar precisaria ser feita para verificar o efeito da polaridade do aditivo na formação da membrana.

Outro enfoque relacionando o efeito não solvente do aditivo e o desempenho da membrana pode ser observado no trabalho de Kim e colaboradores (2001), onde os autores avaliaram diferentes aditivos na síntese de membranas anisotrópicas de Poli (éter imida) aplicáveis em nano filtração. O solvente e não solvente usados no banho de precipitação foram NMP e água, respectivamente. O ácido acético (AA) e o dietilenoglicoldimetil éter (DGDE) foram usados como aditivo forte (AA) e moderado (DGDE) na solução polimérica. Os autores observaram uma maior permeabilidade para as membranas sintetizadas com AA na solução polimérica, e melhores seletividades para membranas contendo DGDE como aditivo. Este efeito é diferenciado para cada tipo de aditivo devido a mudanças nas interações entre polímero, solvente e não solvente.

Assim, a adição do não-solvente forte na solução polimérica dificulta a ação do solvente, limitando a interação polímero-solvente e incrementando a interação polímero-polímero. A solução torna-se instável e a saída do solvente na direção do banho é facilitada por conta da agregação de polímero, que também atua incrementando a viscosidade da solução polimérica. Desta forma a precipitação instantânea do filme é promovida dando lugar a membranas mais permeáveis.

Por outro lado, o uso de um não solvente fraco de baixa polaridade, como DGDE, promove a formação de uma interface entre a solução e o banho, inibindo a entrada de não solvente na solução. A mudança na taxa de transferência de massa gera um atraso moderado que promove a formação de uma pele densificada limitando o fluxo a traves da membrana, o que inibe adicionalmente a formação de macrovazios.

Ainda neste trabalho, o melhor desempenho para a aplicação requerida foi apresentado pelas membranas sintetizadas com a mistura dos dois aditivos propostos, combinando o efeito do AA que leva a composição da solução próxima da região instável e do DGDE criando uma interface entre a solução polimérica e o banho de precipitação. Desta forma a membrana resultante combina as vantagens dos dois tipos de aditivos, apresentando alta rejeição (83% para PEG 600) e altos fluxos (1,27 ton/m².dia) (KIM, LEE e TAK, 2001).

Da mesma forma o trabalho de Wang e colaboradores (2000), apresenta a influência de diferentes aditivos com diferente efeito não-solvente na solução polimérica, usados na síntese de fibras ocas de PES. Como parte desta pesquisa, a adição de água como terceiro componente da solução polimérica permitiu desenvolver membranas com pele seletiva extra fina (espessura de 420-600 Å) e desempenho apropriado para separação de gases, porém, com grande presença de macrovazios e menores seletividades. Semelhante ao estudo anterior, foram estudados não-solventes moderados como etanol, 2-propanol e misturas destes alcoóis com água (50:50), gerando como resultado maior resistência mecânica da fibra relacionadas á inibição na formação de macrovazios e um excelente desempenho em relação as suas propriedades de transporte quando avaliadas as misturas (WANG, LI e TEO, 2000).

Resultados similares foram encontrados por Ren e colaboradores em 2002 durante a síntese de membranas do tipo fibra oca da poli(imida) 6FDA-2,6 DAT, aplicadas para separação de CO₂ do CH₄, usando etanol como aditivo na solução polimérica, NMP como solvente e água como não solvente no banho de precipitação. Os autores verificaram que a adição do etanol, um não-solvente moderado para o polímero, permite reduzir a

espessura da pele seletiva das fibras produzidas aumentando, portanto, a permeabilidade na membrana sem queda na seletividade (REN, CHUNG, *et al.*, 2002).

Em 2003, Ismail e colaboradores estudaram a formação de membranas de PSf aplicáveis na permeação de gases para separação de hidrogênio e nitrogênio, usando THF como co-solvente volátil e etanol como aditivo. No trabalho foram desenvolvidas membranas assimétricas de PSf com camada seletiva ultrafina e livre de defeitos prescindindo de etapas de recobrimento posteriores, mediante o controle de aspectos reológicos e da composição da solução polimérica. Embora o etanol tenha sido usado como aditivo na solução polimérica, não foi analisado seu efeito no desempenho da membrana (ISMAIL e LAI, 2003). Anos depois, este trabalho foi retomado pelo mesmo grupo de pesquisa, usando desta vez PES, NMP como solvente e água como aditivo na solução polimérica para formação de membranas aplicáveis na permeação de gases. No estudo o solvente volátil e aditivo foram substituídos por água, encontrando igualmente uma composição ótima de polímero, e a influência do tempo de evaporação do solvente, assim como a velocidade de espalhamento como determinantes no melhor desempenho das membranas (ISMAIL, NORIDA, *et al.*, 2011). Embora não tenha sido mencionado no estudo, a ausência de um co-solvente volátil, assim como uso de água como aditivo, que é um não solvente forte para PES, originou membranas com maior formação de microdefeitos na camada seletiva, demandando uma etapa de recobrimento com PDMS para selar defeitos e obter membranas mais seletivas.

Observações concernentes à redução da espessura da camada seletiva das membranas sintetizadas usando aditivos na solução polimérica foram verificadas por Radovanovic e colaboradores (1992), no estudo sobre a influência da composição da solução polimérica e do banho de precipitação, nas propriedades da subcamada e formação da camada seletiva de membranas anisotrópicas de PSf, sintetizadas por inversão em banho de IPA. Neste trabalho, em decorrência do uso de IPA como aditivo na solução polimérica, foi verificado por experimentos de transmitância o aumento da velocidade de precipitação da membrana, produto da maior proximidade da composição da solução da região de separação de fases, resultando na redução da espessura da camada seletiva e uma subcamada com distribuição anisotrópica do tamanho dos poros (RADOVANOVIC, THIEL e HWANG, 1992)

Já no trabalho desenvolvido em 2007, Li e colaboradores exploraram as características da subcamada de membranas microporosas de PES, sintetizadas pelo processo de inversão de fases usando Dietilenoglicol (DEG) como aditivo. Nesta pesquisa

foram atribuídos dois efeitos diferentes à presença de DEG na solução polimérica: primeiro, torna a solução termodinamicamente instável, e leva a composição da solução mais próxima da região de separação de fases. Segundo, aumenta a viscosidade da solução polimérica por conta de uma menor interação com o polímero, levando a uma menor velocidade de precipitação. Desta forma, quando avaliadas altas concentrações de aditivos, foi observada a precipitação instantânea da membrana resultando em membranas altamente permeáveis e caracterizadas adicionalmente pela transição de uma morfologia com grande formação de macrovazios para uma subcamada tipo esponja em função da presença e concentração do aditivo. Por sua vez, estas membranas apresentam a formação de poros maiores na camada superficial, resultando no aumento do fluxo (LI, XU e YANG, 2008). Como observado neste estudo o balanço existente entre os fatores termodinâmicos e cinéticos envolvidos no processo de precipitação da membrana influenciam fortemente a sua morfologia e desempenho final.

Resultados similares relacionados a inibição de macroporos na seção transversal da membrana e redução da espessura da camada seletiva por conta da presença de aditivos na solução polimérica, foram encontrados por Jansen e colaboradores em 2006. Neste estudo novamente foram avaliados diferentes alcoóis usados como aditivos na solução polimérica de Poli(éter éter cetona) modificada (PEEKWC), para fabricação de membranas na configuração de fibra oca, adequadas para separação de gases. Na síntese destas fibras foram usados clorofórmio como solvente e metanol, etanol, isopropanol e Butanol como aditivos na solução polimérica. Como resultado desta pesquisa foi observado que o uso do aditivo permitiu melhorar a permeabilidade das membranas sintetizadas por conta da variação na taxa de transferência de massa no momento da imersão, resultando numa morfologia mais aberta relacionada à formação de poros interconectados. Outras variáveis analisadas no trabalho envolvem a temperatura e concentração do polímero na solução polimérica e a influência da temperatura e composição do banho de precipitação pela adição de solvente. Estes parâmetros analisados em conjunto permitiram desenvolver membranas com morfologia anisotrópica com pele fina (35 nm) densa e suporte com poros interconectados com baixa formação de macrovazios (JANSEN, BUONOMENNA, *et al.*, 2006).

Na mesma linha do trabalho anterior, Aroon e colaboradores em 2010 produziram membranas planas de PSf aplicáveis na separação de CO₂ do CH₄, comparando o desempenho de dois não solventes usados convencionalmente na formação de membranas para permeação de gases (etanol e glicerol) com dois aditivos poliméricos (PEG e PVP)

usados na síntese de membranas de NF e UF. Independente do tipo de aditivo, de modo geral todos atuaram como um não solvente na solução polimérica aproximando a composição da solução à região de separação de fases e acelerando o processo de precipitação da membrana. Como resultado foi possível a formação de membranas com camada seletiva mais finas e menos defeituosas assim como a formação de uma subcamada com morfologia mais homogênea e livre de macrovazios, responsáveis pela melhora nas propriedades de transporte destas membranas. O aditivo que mostrou melhor desempenho foi o glicerol reduzindo a camada seletiva de 560nm, para a membrana sem aditivo na solução polimérica, até espessuras de 240nm, com aumento simultâneo de permeabilidade e seletividade. Este comportamento foi atribuído ao maior efeito não solvente desta substância frente aos outros aditivos, limitando a solubilidade do solvente usado, NMP, o que tem um efeito maior na região de separação de fases e na cinética de precipitação da membrana (AROON, ISMAIL, *et al.*, 2010).

O estudo de diferentes aditivos analisados com outro enfoque foi apresentado por Vandezande e colaboradores (2009) no preparo de membranas anisotrópicas da poli(imida) matrimida, aplicáveis em NF. Neste trabalho foi estudado o uso de água, acetona, propanol (prOH) e hexanol (hexOH) como aditivos na solução polimérica, verificando o seu impacto no desempenho e estrutura final da membrana sintetizada. Como mencionado anteriormente, do ponto de vista termodinâmico e cinético, o uso de aditivos resulta em uma maior desestabilização da solução polimérica conduzindo-a rapidamente na região de separação de fases, por conta de maiores taxas de transferência de massa durante a imersão no banho de precipitação. Com isto, a princípio, a membrana apresenta uma subcamada mais aberta resultando no aumento da permeabilidade (VANDEZANDE, LI, *et al.*, 2009).

Contrário ao esperado, para todos os aditivos testados foi verificado o aumento da permeabilidade quando o prOH foi avaliado, queda do fluxo quando avaliou-se a água como aditivo da solução polimérica, assim como a transição de uma morfologia com grande formação de macrovazios ao longo da seção transversal, para uma subcamada com morfologia mais fechada do tipo esponja. Este comportamento diferenciado foi atribuído a diversos fatores que precisam analisados em conjunto para melhor compreensão.

Em relação à acetona, considerada o não solvente mais fraco para PI, não foi observada mudança na permeabilidade através da membrana e a morfologia obtida mostrou inibição moderada dos macroporos, inclusive à altas concentrações. Este

comportamento foi influenciado principalmente pela alta volatilidade do aditivo, levando ao aumento da concentração do polímero e a densificação da membrana por conta da evaporação do solvente, inibindo o aumento nas taxas de precipitação previstas pelo uso de aditivo.

Já no caso da água, um não solvente forte para a PI, observou-se total inibição na formação de macrovazios ao aumentar a concentração do aditivo na solução polimérica (2 e 4% de água). Este comportamento foi associado ao aumento considerável da viscosidade, limitando a transferência de massa durante a imersão no banho de precipitação, resultando na queda considerável da permeabilidade.

Em relação aos dois álcoois testados, considerados não solventes moderados para PI, foi observada uma morfologia com características intermediárias entre as apresentadas pelos outros dois aditivos. Por sua vez o ganho na permeabilidade exibido unicamente para o PrOH, esteve relacionado com uma maior afinidade com o banho de precipitação, levando a maiores taxas de precipitação e, portanto, uma subcamada levemente mais aberta do que a apresentada pelo hexOH.

Como observado neste trabalho, o uso de aditivos na solução polimérica não tem um efeito linear que possa ser reduzido à sua interação com o banho de precipitação (relacionado com a sua polaridade) ou à sua interação com o polímero (associado ao seu efeito não solvente), sendo necessário uma análise de todas as interações existentes de forma simultânea, assim como características próprias de cada substância como volatilidade e concentração, incluindo o efeito nas propriedades da solução polimérica prévia à imersão no banho de precipitação. Todos estes fatores são importantes no balanço dos aspectos termodinâmicos e cinéticos envolvidos no processo de formação da membrana.

2.2.3.2 Uso de ácidos para formação de complexos ácido:base de Lewis (ABL)

Dentre os trabalhos encontrados na literatura, o estudo de ácidos orgânicos e alguns sais inorgânicos (como nitrato ou cloreto de lítio) usados como aditivos em soluções poliméricas foi abordado inicialmente de forma particular por Fritzsche e colaboradores (1989) e tem recebido atenção especial entre os pesquisadores por conta da formação de complexos estáveis entre o solvente usado, atuando como base de Lewis (fornecedor de um par de elétrons), e o aditivo selecionado, correspondente ao ácido de Lewis (fornecendo um orbital vazio). As membranas resultantes do uso de aditivos

formadores de complexos ABL exibem um aumento considerável da permeabilidade, quando comparadas com aditivos convencionais, mantendo altos valores de seletividade.

Conforme Fritzsche e colaboradores (1989), este comportamento diferenciado, principalmente relacionados à maiores concentrações do aditivo, é resultado da redução da espessura da camada seletiva e ao aumento do volume livre nesta camada, ambas as características fortemente influenciadas pela cinética de precipitação. O efeito da formação do complexo nesta cinética é influenciado por dois fatores principais:

1. A formação do complexo ABL possibilita o aumento na quantidade de não solvente na solução polimérica;
2. Na imersão do banho de precipitação, este complexo dissocia rapidamente aumentando os níveis de não solvente na solução polimérica, correspondentes ao próprio aditivo e ao não solvente proveniente do banho de precipitação. Com isto o processo de precipitação da membrana é acelerado levando à redução da espessura da camada seletiva, e o tempo de reorganização das cadeias poliméricas é dramaticamente limitado resultando no aumento do volume livre na pele formada.

Já com baixas concentrações do aditivo na solução polimérica, o solvente “em excesso” atua como plastificante na matriz polimérica e fica disponível para alterar a cinética de precipitação resultando em menor ganho do volume livre e na redução da camada seletiva (FRITZSCHE, KESTING e MURPHY, 1989; FRITZSCHE, MURPHY, *et al.*, 1989).

As propriedades diferenciadas para este tipo de aditivos têm-se mostrado bastante atrativas na formação de membranas aplicáveis em permeação de gases, apresentando um desempenho consideravelmente melhor do que outros aditivos não-solventes usados convencionalmente. Entre os trabalhos encontrados na literatura com este tipo de aditivos encontram-se alguns estudos com resultados similares apresentados por Fritzsche e colaboradores, em 1989 e 1990, no preparo de membranas assimétricas do tipo FO aplicáveis na separação O₂/N₂. Nestes trabalhos foram sintetizadas membranas de poli(fenil sulfona), PSf e PES usando NMP como solvente e, para efeitos comparativos, dois não solventes como aditivos da solução polimérica: formamida (FA) que não forma complexos, e ácido propiônico (AP) que possibilita a formação de complexos ABL.

Como principal resultado foi verificado o aumento considerável da permeabilidade para o oxigênio quando usado AP como aditivo, apresentando valores de

3 a 5 vezes maiores do que as permeabilidades obtidas com FA como aditivo, com restrita ou nenhuma queda na seletividade. O melhor desempenho destas membranas esteve relacionado com maiores velocidades de precipitação, resultando no aumento do volume livre do polímero, examinado por DSC com o acréscimo da temperatura de transição vítrea, e a mudanças dramáticas na morfologia da membrana.

Estas diferenças estruturais foram verificadas principalmente na camada seletiva das membranas sintetizadas com AP, observadas microscopicamente pelo menor empacotamento das micelas ou aglomerados poliméricos compondo a camada seletiva, maior microporosidade e a redução da espessura efetiva desta camada que se mostrou muito menor do que a obtida com aditivos convencionais (FRITZSCHE, CRUSE, *et al.*, 1990a; FRITZSCHE, CRUSE, *et al.*, 1990; FRITZSCHE, KESTING e MURPHY, 1989).

Em 1999, Han avaliou o efeito de AP usado como aditivo da solução polimérica no preparo de membranas planas de PSf pela técnica de precipitação por exposição controlada de vapores, e comparou seu desempenho com membranas sintetizadas pelo processo de inversão de fases usando água como banho de precipitação. Como resultado, foi observado o aumento da velocidade de precipitação por conta da adição de AP na solução polimérica, que teve um efeito mais marcado no processo de inversão de fases, gerando membranas com uma morfologia aberta e com presença de macrovazios na subcamada, resultando no aumento do fluxo através destas membranas, atribuído a menores densidades de empacotamento (HAN, 1999).

A comparação de diferentes ácidos orgânicos na síntese de membranas foi examinada em 1999 por Pereira, para o preparo do suporte de PES em membranas compostas (de PEI e PES), do tipo fibra oca com morfologia anisotrópica aplicáveis na separação de gases, pela extrusão simultânea de duas soluções poliméricas mediante o uso de uma extrusora tripla. Quanto à formação do suporte, os diferentes ácidos testados como aditivos foram: ácido acético, propiônico, n-capróico e adípico, promovendo a formação de complexos ácido-base de Lewis (ABL) com o NMP, usado como solvente da solução polimérica. Como parte dos resultados obtidos, foi observado que a adição de ácido na solução polimérica para formação do suporte pode interagir diretamente com o polímero ou levar à formação do complexo ABL, modificando a região de miscibilidade do diagrama ternário e a cinética de precipitação, o que influencia a morfologia final e propriedades de transporte da membrana.

Desta forma, foi verificado o aumento do coeficiente de permeabilidade de todas as membranas produzidas, influenciada principalmente pela taxa de transferência de

massa do solvente e não solvente no momento da imersão. Fatores como a concentração do polímero na solução polimérica, adição de solvente no banho de coagulação, assim como a formação do complexo ABL (relacionadas com suas taxas de dissociação e sua influência na viscosidade da solução), mostraram ter grande efeito sobre estas taxas de transferência de massa (PEREIRA, 1999).

Trabalhos derivados desta pesquisa foram publicados em 2001 e 2002 por Pereira e colaboradores, investigando a influência de diferentes aditivos que possibilitam a formação de complexos ABL, na síntese de fibras ocas de PES aplicáveis na separação de gases. Entre os aditivos testados se encontram diversos ácidos orgânicos com Ác. Acético (AA), Propiônico (AP), capróico (AC) e adípico (AD).

A interação entre os diferentes aditivos e o solvente usado (NMP) foi examinada verificando a formação de complexos ABL por espectroscopia de infravermelho, e o efeito no processo de formação de membrana foi constatado pelo aumento da velocidade de precipitação determinadas por medidas de transmitância, incremento nos valores de viscosidade, e o deslocamento da curva binodal mostrando menores regiões de estabilidade no diagrama ternário para PES/NMP/Água diferenciadas em função do comprimento de cadeia do aditivo testado.

Pela combinação destes fatores é promovida a precipitação instantânea da interface da membrana na imersão no banho de precipitação, resultando no aumento significativo na permeabilidade nestas membranas, principalmente à baixas concentrações de polímero, com queda nos valores de seletividades associados à formação de defeitos superficiais, assim como a formação de macrovazios nas subcamadas destas membranas. Para concentrações maiores de polímero, os macrovazios foram inibidos, levando ao aumento da seletividade inclusive com valores maiores que a propriedade intrínseca do material relacionado à conformação diferenciada da camada seletiva destas membranas contendo ABL (PEREIRA, SOUZA, *et al.*, 2001; PEREIRA, NOBREGA e BORGES, 2002).

Resultados similares foram apresentados Laninovic (2005), no preparo de membranas planas de PES, usando NMP como solvente, água como não-solvente, e diferentes ácidos na solução polimérica atuando como aditivos: ácido propiônico, ácido propiônico anidro, ácido butírico e ácido butírico anidro. Neste estudo observou-se que a presença de aditivo na solução polimérica aproxima a composição da região instável, e pela formação de complexos ABL fortes, modifica as taxas de transferência de massa durante o processo de precipitação, inibindo a entrada de não solvente na solução

polimérica. Como consequência, uma estrutura mais uniforme, caracterizada pela formação de uma pele com menor quantidade de defeitos e uma subcamada com menores macrovazios, foi obtida, tendo como resposta menores permeabilidades e maior resistência mecânica (LANINOVIC, 2005).

Alguns sais inorgânicos como nitrato de lítio (LiNO_3) e cloreto de lítio (LiCl), têm se mostrado bastante interessantes quando usados como aditivo da solução polimérica no preparo de membranas, devido ao comportamento destes sais como ácidos fortes de Lewis, possibilitando a formação de complexos ABL com solventes como NMP, conforme apresentado por vários pesquisadores.

Neste contexto, em 1998, Kurdi e Tremblay, estudaram o uso de nitrato de lítio, LiNO_3 , como aditivo na solução polimérica de PEI usado na síntese de membranas assimétricas com camada seletiva livre de defeitos, usadas na separação de gases. Neste trabalho, a solução espalhada foi imersa em banho de IPA por uma hora visando a produção de membranas por precipitação com atraso, apropriadas para permeação de gases, antes da imersão num segundo banho de água. Diferente da técnica de banho duplo acoplado, que será apresentada nos itens posteriores, o tempo prolongado de imersão no primeiro banho de IPA resulta na completa formação da membrana, sendo o segundo banho de água usado unicamente para lavagem ou “*leaching out*” do aditivo, dando lugar a formação de microporos responsáveis pelo aumento da permeabilidade através destas membranas.

Neste trabalho o melhor desempenho foi obtido para baixas concentrações de polímero (23%) na solução polimérica, resultando no aumento da permeância para o O_2 (variando de 2 até 8 GPU) por conta do aumento de aditivo na solução polimérica, porém, acompanhado da queda da seletividade ao O_2/N_2 (variando de 4,5 até 1,5). Em oposição, a seletividade das membranas é mantida em valores constantes (3,5), com ganho restrito na permeabilidade (variando de 1 até 2,5 GPU), à maiores concentrações de polímero (26,5%). Este resultado está fortemente relacionado à densificação da camada seletiva, cuja espessura está fortemente ligada a composição do polímero na solução polimérica, resultando em peles mais grossas, que dificultam a ruptura do complexo e remoção posterior do LiNO_3 . Desta forma, uma membrana com menor número de poros e interconectividade da subcamada, incrementando a resistência significativa ao transporte é obtida (KURDI e TREMBLAY, 1999).

Em 2001, estes autores retomaram o estudo procurando compreender o efeito do LiNO_3 como aditivo na porosidade e tamanho do poro destas membranas de PEI, sintetizadas em banho de IPA, aplicáveis novamente na separação de O_2/N_2 . Como parte deste trabalho e visando a compreensão do processo de “*leaching out*” do aditivo, a interação do LiNO_3 com diferentes bases de Lewis como NMP, IPA, metOH e água, foi igualmente aprofundada.

Neste estudo, as membranas de PEI mostraram uma distribuição de microporos com tamanhos de 0,7 até 1,2 nm, para todas as condições testadas. Esta distribuição foi atribuída a propriedades inertes do polímero orientadas a formação aglomerados com tamanhos de poro interno medindo 0,7nm x 1,0 nm. Poros com tamanho superior a 2nm foram observados com concentrações altas do aditivo, resultando no aumento da permeabilidade com queda da seletividade.

Por sua vez, mediante o cálculo da energia potencial do sistema, observou-se que o complexo mais estável entre $\text{LiNO}_3:\text{NMP}$ era formado entre um cátion lítio coordenado com duas moléculas de NMP. Estes compostos se mostraram estáveis em IPA e instáveis em metOH e água, sendo este comportamento fortemente influenciado pela interação mútua e competitiva entre cada par de solventes avaliados, e atribuída às propriedades físico-químicas da molécula.

Os resultados deste trabalho mostram que as propriedades do polímero, composição da solução polimérica e o método de preparo da membrana têm efeito determinante na estrutura e formação de microporos nas membranas (KURDI e TREMBLAY, 2001).

Em 2014, Xu e colaboradores estudaram o uso de LiNO_3 e etanol como aditivos na solução polimérica para síntese de membranas de fibra oca da poli(imida) 6FDA-DAM, apropriadas para permeação de gases. Na composição final da solução polimérica foi usado um co-solvente volátil (THF) para facilitar a formação da camada seletiva, e dois aditivos não solventes como coadjuvantes para acelerar o processo de separação de fases: Etanol e LiNO_3 .

Neste estudo, além do etanol, foi avaliado o desempenho da água com maior poder não solvente para a PI, visando aproximar a composição da solução polimérica perto da região de separação de fases (auxiliando o processo de precipitação) e permitindo a diminuição da espessura da camada seletiva formada. O melhor desempenho encontrado

para o etanol decorre da maior volatilidade e estabilidade na solução polimérica (quando comparado com a água) conduzindo a solução diretamente à região de efeitos vítreos, conseqüentemente, promovendo, junto com o THF, a formação da camada seletiva mais fina, e contribuindo com a integridade da mesma.

Já o LiNO₃, além de auxiliar ao processo de inversão de fases por conta da rápida dissociação do complexo no banho de coagulação de água, contribuiu para o aumento da viscosidade, melhorando a processabilidade da fibra para menores concentrações de polímero (18%), resultando em membranas com camadas seletivas mais finas (0,26-1,54 µm de espessura) e altamente seletivas, chegando, inclusive, a valores superiores às seletividades intrínsecas do material (XU, ZHANG, *et al.*, 2014).

Entre os trabalhos relacionados com o uso de LiCl como aditivo se encontra o de Wang e colaboradores (2015), no estudo do efeito de diferentes não solventes como aditivos na solução polimérica de membranas de fibras ocas de poli(m-phenylene isophthalamide) (PMIA) usadas em NF. Neste estudo foram avaliados LiCl, acetona e PVP como aditivos da solução polimérica.

Como resultado foi verificado o aumento significativo da viscosidade das soluções poliméricas com valores variando desde 1989 cP até 3371 cP, com o aumento de 3 a 7% de LiCl na composição do aditivo, atribuído a formação de complexos entre grupos carbonílicos do solvente dimetil acetamida (DMAc) e o LiCl. Devido à presença de acetona e LiCl na solução polimérica, observou-se, de modo geral, a inibição na formação de macrovazios e formação de camadas seletivas mais grossas, aspectos vinculados ao incremento na viscosidade.

Já no caso do PVP, um agente formador de poros caracterizado pelas suas características hidrofílicas, contribui na difusão de água proveniente do banho de precipitação resultando em membranas com maior concentração de macrovazios e peles mais finas (WANG, ZHAO, *et al.*, 2015).

2.2.3.3 Alterações da técnica: Uso de dois banhos de precipitação sucessivos

Outra estratégia usada para controlar a morfologia das membranas sintetizadas pelo processo de inversão de fases foi inicialmente proposta por van't Hof em 1988 para a formação de membranas aplicáveis na separação de gases (VAN 'T HOF, REUVERS, *et al.*, 1992; VAN'T HOF, 1988). Neste trabalho foram desenvolvidas membranas planas e na forma de fibras ocas com morfologia anisotrópica usando uma modificação da técnica convencional, mediante a imersão do filme espalhado em dois banhos sucessivos,

induzindo os dois tipos de cinéticas identificadas por Reuvers em 1987 (REUVERS, 1987).

Desta forma, o filme espalhado era imerso em um primeiro banho de não solvente apresentando baixa interação com o solvente para promover o início da precipitação do filme com certo atraso, incrementando assim a concentração do polímero na camada superior sem que seja alterada a composição das subcamadas. Imediatamente o filme era imerso num segundo banho com alta interação com o solvente para induzir a precipitação instantânea, levando à solidificação da camada superficial concentrada em polímero e à separação de fases na subcamada. Com esta metodologia é possível obter membranas com morfologia anisotrópica composta por uma fina pele seletiva e um suporte de alta porosidade apta para permeação de gases.

O uso de banhos sequenciais além de facilitar o controle da espessura e morfologia da membrana, permite combinar as vantagens da formação de pele altamente seletiva obtidas nas membranas formadas por precipitação com atraso e os altos fluxos próprios de membranas obtidas por precipitação instantânea.

Como resultado deste trabalho e embora tenha permitido desenvolver membranas planas, foram sintetizadas fibras ocas com morfologia anisotrópica apresentando uma seção transversal com pele bem definida e caracterizada pela presença de macrovazios.

Com o objetivo de aumentar o desempenho das membranas do tipo fibra oca em relação à permeabilidade (baixa por conta da espessura da pele) e resistência mecânica (reduzida devido à presença de macrovazios), em 1993, Li aprimorou a técnica de van't Hof mediante o uso de uma extrusora tripla. Desta forma, é possível controlar o tempo de contato entre a solução polimérica e o primeiro coagulante, assim como a redução de macrovazios por tratamento térmico destas membranas. Deste modo foram resolvidas as limitações encontradas no trabalho de van't Hof relacionadas ao controle do tempo de contato entre o coagulante do primeiro banho e a solução polimérica, contaminação nos banhos e a limitada resistência da fibra, conseguindo adicionalmente reduzir os custos do processo devido à redução na quantidade de não-solvente.

Diferentemente do trabalho de van't Hof focado na interação solvente/não-solvente para seleção dos banhos usados, Li encontrou que o atraso requerido no primeiro banho de precipitação é necessário mas não é uma condição suficiente para a formação da pele, sendo imprescindível avaliar todas as interações existentes no sistema termodinâmico formado (interação P-S, P-NS, S-NS) assim como fatores cinéticos relacionados ao sistema. A análise conjunta destes parâmetros cinéticos e termodinâmicos

é fundamental para a obtenção de membranas com camada seletiva fina (0,9 e 0,8 μm para membranas de PES e PSf, respectivamente) e isentas de defeitos, o que pode ser constatado pela seletividade destas membranas equivalente ao valor intrínseco do material (LI, 1994).

A metodologia empregada por Li com o uso da extrusora tripla, foi adotada por Sá em 2007, para desenvolver membranas de PES do tipo fibra oca com morfologia anisotrópica, sintetizadas pela técnica de inversão de fases usando dois banhos sucessivos de precipitação. Nesta pesquisa foi usado MPD como primeiro banho de coagulação e água como segundo banho. As membranas obtidas apresentaram grande quantidade de defeitos na camada seletiva, fazendo necessária uma etapa de recobrimento com PDMS. O resultado foram membranas altamente seletivas, porém pouco permeáveis (SÁ, 2007).

Em 1997, Yamasaki e colaboradores estudaram o efeito das condições de preparo no desempenho de membranas de PSf usadas para separação de gases, sintetizadas pela técnica de banho duplo, usando 2-Isopropanol (IPA) como primeiro banho de precipitação, e água como segundo banho (YAMASAKI, TYAGI, *et al.*, 1997). Neste estudo foi encontrado que a seletividade ao O_2/N_2 (2-8) depende diretamente da concentração de polímero na solução polimérica, assim como do tempo de imersão no primeiro banho de precipitação (0-60s). Adicionalmente, foi encontrada uma relação linear entre a permeabilidade ao oxigênio e a raiz quadrada do tempo de imersão no banho de IPA, que por sua vez parece influenciar a espessura da camada seletiva da membrana.

Em trabalhos posteriores, Yamasaki e colaboradores continuaram estudando este sistema, incluindo agora o efeito de uma etapa de evaporação de solvente, previa a imersão no primeiro banho de coagulação, resultando em membranas menos permeáveis, porém mais seletivas ao O_2/N_2 com longos períodos de exposição antes da imersão. Neste trabalho foi avaliada especialmente a correlação entre a espessura da camada seletiva e o tempo de evaporação de diferentes concentrações de polímeros na solução polimérica, resultando em membranas com peles de 0,5-2,5 μm de espessura para 0-10 min de evaporação. Adicionalmente, foram avaliados como primeiro banho de precipitação água, etanol ou IPA, embora só um análise superficial foi feito respeito a este parâmetro (YAMASAKI, TYAGI, *et al.*, 1999).

Em 2000, Lee e colaboradores estudaram a mesma sequencia de banhos de precipitação de IPA e água, desta vez para membranas espalhadas a partir de uma solução de PSf em N,N-Dimetil acetamida (DMAc). Diferente de estudos anteriores, a

concentração de polímero foi fixada (26%) e foi avaliado o efeito da pressão (variando de 2 a 10 bar) e temperatura de operação (25-45oC), nas propriedades de transporte destas membranas. O tempo de imersão no primeiro banho de precipitação foi modificado (10-80s) resultando no aumento da espessura da camada seletiva de estas membranas (2µm-13µm), o que foi relacionado também com baixas permeâncias ao oxigênio (1 GPU a 25oC), e seletividade O₂/N₂ (6) reportadas para 80s de imersão no banho de IPA (LEE, KIM e KIM, 2000).

Nos trabalhos anteriores destaca-se o uso de glicerol como aditivo na solução polimérica, nos estudos feitos por van't Hof e Li, resultando numa subcamada mais homogênea e do tipo esponja, contribuindo ao aumento do fluxo resultante da menor espessura da camada seletiva obtida. Entretanto, poucos estudos têm sido encontrados na literatura especialmente relacionados com o uso de aditivos na solução polimérica e a técnica de banho duplo simultaneamente.

Neste contexto, Wang e colaboradores em 1998 fizeram uso de dois banhos sucessivos para estudar o processo de formação de macrovazios, auxiliados com aditivos do tipo surfactante na solução polimérica. Neste trabalho foram sintetizadas membranas planas de poli(metil metacrilato), PMMA, pelo processo de precipitação por imersão em banho simples de água, e posteriormente comparado com membranas sintetizadas mediante a imersão em dois banhos sucessivos de hexano-água, Metanol-água e IPA-água. Os surfactantes avaliados como aditivos na solução polimérica foram Tween 80 (tipo hidrofílico) e Span 80 (tipo hidrofóbico). Neste trabalho o aditivo é usado para modificar a afinidade entre a solução polimérica e o banho de precipitação, alterando a velocidade de precipitação em função da mudança, o que resulta no maior controle da formação de macrovazios, em quantidade e tamanho. Entre as principais observações foi verificada a iniciação da formação do macrovazio nos primeiros segundos de imersão no primeiro banho de precipitação, sendo determinante da presença ou não da macroestrutura na membrana final. Já o segundo banho de precipitação constitui o meio de crescimento do macrovazio, onde a sua formação é completada neste banho (WANG, LIN, *et al.*, 1998).

Outro trabalho encontrado na literatura examinando a técnica de banho duplo e o uso de diferentes aditivos, desta vez para o preparo de membranas de permeação de gases, foi o de Kim e colaboradores, 1999. Os autores estudaram o uso de água como aditivo no preparo de membranas de PSf aplicáveis na separação de gases pela técnica de dois

banhos sequenciais de PEG e água como primeiro e segundo banho de precipitação, respectivamente. O uso do primeiro banho foi examinado para promover a formação da camada seletiva por conta do atraso na precipitação, gerado pelo aumento da viscosidade da solução, responsável por menores taxas de transferência de massa entre a solução e o banho. Além do efeito do tempo de imersão no primeiro banho de coagulação (0, 10, 30, 60, 120s), este trabalho estuda o uso de água como aditivo nos filmes espalhados (0, 2 e 4%), visando acelerar o processo de inversão de fases para obter uma subcamada com poros altamente interconectados o que possibilitaria o aumento do fluxo.

Diferentemente dos trabalhos anteriores os autores observaram que tempos de imersão muito longos no banho de precipitação conduzem a solução polimérica diretamente na região de separação de fases, resultando na formação de membranas com camadas seletivas altamente defeituosas. Assim, foi comprovada a existência de um tempo de imersão ótimo, relacionado com o aumento da viscosidade, suficiente para gerar atraso na transferência de massa responsável pela densificação da interface, porém sem gerar separação de fases responsável da formação de defeitos superficiais.

As membranas resultantes apresentaram uma morfologia anisotrópica apropriada para separação de gases como decorrência da técnica de banho duplo, que permitiu a formação da camada seletiva densificada e uma subcamada mais homogênea e com menos macrovazios, sendo esta anisotropia o resultado da proximidade da composição da solução a região de separação de fases e do tempo de imersão no banho de precipitação. Entretanto o uso de água como aditivo teve um efeito negativo no desempenho da membrana por conta da proximidade da composição da solução da região de separação de fases, responsável pela formação de defeitos na camada seletiva e queda nas seletividades aos gases O_2/N_2 e CO_2/CH_4 , sem aumento considerável da permeabilidade.

O melhor desempenho observado com permeâncias ao O_2 de 0,17 GPU e seletividade ao O_2/N_2 de 5,66, assim como permeância ao CO_2 de 0,95 GPU e seletividade ao CO_2/CH_4 de 23,75, foram obtidas com banho duplo e sem aditivo na solução polimérica (KIM, TABE-MOHAMMADI, *et al.*, 1999).

Já em 2010, Madaeni e Moradi investigaram o efeito de formação de membranas de PSf com camadas seletivas livres de defeitos para separação de oxigênio e nitrogênio. Neste trabalho foram avaliadas diferentes misturas alcoólicas como primeiro banho de precipitação (água:IPA, água:etanol e água:metanol numa proporção de 80%:20%, em

volume) e água como segundo banho de precipitação, resultando em membranas com camadas seletivas com espessura de 2,2 μm no caso do metanol, e de 8,3 μm para o IPA presente no banho de coagulação. Esta correlação observada entre o volume molar do não solvente usado e a espessura da camada seletiva formada encontra-se ligada com menores taxas de difusão para o IPA quando comparado ao metanol, promovendo um atraso maior na precipitação do polímero.

Neste estudo foi avaliado adicionalmente o efeito da espessura de espalhamento (280, 300, 325 e 350 μm), concentração de polímero (14, 18, 22 %p/p), tipo de solvente (Dimetil formamida, NMP, Dimetil acetamida e Tetrahidrofurano), tempo de imersão no primeiro banho de precipitação de 20% IPA, e temperatura do segundo banho de precipitação.

Como resultado deste estudo foi verificado que a espessura da camada seletiva está fortemente influenciada pela espessura de espalhamento, concentração do polímero e tempo de imersão no primeiro banho de precipitação de forma diretamente proporcional, resultando em membranas seletivas porem pouco permeáveis. Já o aumento da temperatura do segundo banho contribui a acelerar o processo de precipitação resultando na queda da seletividade e aumento da permeância a traves da membrana por conta da redução da espessura da camada seletiva.

Visando melhorar o desempenho destas membranas, em relação a maiores permeâncias foi avaliado o uso de PVP e diferentes álcoois (metanol, butanol, etanol e IPA) como aditivos na solução polimérica, encontrando a redução da camada seletiva com espessura de 2,3 μm no caso do butanol como aditivo e a sequencia de IPA e água como banhos de precipitação, resultando num aumento moderado da permeância com queda considerável da seletividade (de 9,8 para o caso sem aditivo, até 2 com butanol). No caso do PVP foi encontrada uma concentração ótima (3%) para a qual a camada seletiva obteve um valor de 2,3 μm , porem o desempenho desta membrana ainda permaneceu inferior ao apresentado com os outros aditivos testados.

Como particularidade deste estudo e que precisa de certo esclarecimento por parte dos autores do estudo consistiu na queda total do valor de seletividade com o aumento da pressão de operação (de 0,5 até 4 bar), para todas as condições e variáveis estudadas com aumento restrito da permeabilidade, deixando dúvidas respeito aos testes efetuados (MADAENI e MORADI, 2011).

Embora não relacionado com a permeação de gases, o uso da metodologia com banho duplo de precipitação tem despertado o interesse no desenvolvimento de outras aplicações, devido ao melhor controle da morfologia da seção transversal e da camada seletiva da membrana, incluindo o desenvolvimento de fibras ocas porosas de PES usadas em hemodiálise, mediante a imersão em dois banhos sucessivos de IPA e água (YANG, CHUNG e SANTOSO, 2007; YANG, CHUNG, *et al.*, 2008); membranas porosas e microporosas de PVDF com superfície altamente hidrofóbica com potencial para aplicação em destilação com membranas, membrana líquida suportada (SLM, sigla proveniente do inglês para *supported liquid membrane*), destilação osmótica (OD) ou em baterias de vanádio (*vanadium flow battery*) (LI, XU e LIU, 2011; KUO, LIN, *et al.*, 2008; CAO, ZHANG, *et al.*, 2014).

Para fins comparativos, um resumo dos principais trabalhos citados nesta seção para membranas anisotrópicas sintetizadas pelo processo de precipitação por imersão é apresentado na Figura 2-8, e no Anexo 2.

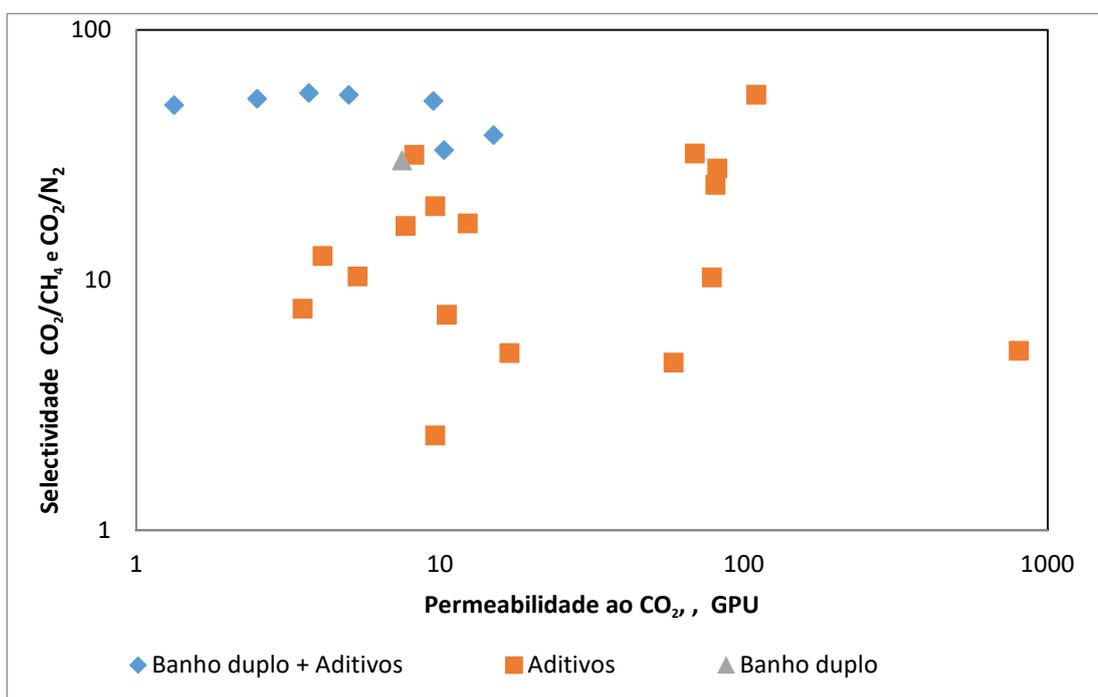


Figura 2-8 Diagrama de Seletividade ao CO₂/CH₄ e CO₂/N₂, em função da permeabilidade ao CO₂ para diferentes trabalhos reportados na literatura referentes ao uso de aditivos na solução polimérica, assim como relacionados com a técnica de precipitação por banho duplo acoplado.

Como observado no gráfico, o uso da técnica de precipitação com banho duplo permite a formação de membranas altamente seletivas, porém pouco permeáveis. Por outro lado, os resultados apresentados dos estudos de diferentes aditivos na solução

polimérica mostram uma maior dispersão tanto nos valores de permeabilidade como de seletividade, mas se mostram promissórios em relação ao aumento da permeabilidade, possivelmente por terem sido mais amplamente explorados na separação de CO₂/CH₄. Por sua vez, poucos trabalhos têm sido desenvolvidos fazendo uso de aditivos na solução polimérica, de forma simultânea com a técnica de banho duplo de precipitação para o preparo de membranas poliméricas, relacionados ao uso de glicerol, água e alguns alcoóis como aditivos.

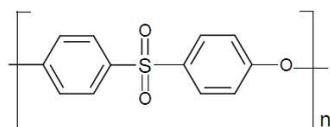
Neste contexto, este trabalho procura avaliar ambas as estratégias em conjunto, focando no estudo de diferentes tipos de aditivos no preparo de membranas para a permeação de gases, em vista de que o uso destas duas estratégias em conjunto pode ser utilizado como um método para aperfeiçoar a técnica de banho duplo e gerar membranas com melhor desempenho. Adicionalmente, o uso de nitrato de lítio como aditivo ainda precisa ser aprofundado no preparo de membranas para permeação de gases e, até onde temos conhecimento, não tem sido ligado com a técnica de banho duplo.

3 METODOLOGIA

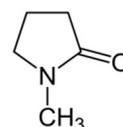
Este capítulo apresenta a metodologia usada no preparo de membranas de poli(éter sulfona) por inversão de fases, utilizando a técnica de imersão em dois banhos sucessivos de não solvente. Esta metodologia estabelecida procura avaliar tanto a técnica proposta, quanto suas principais limitações e potenciais de avanços.

3.1 Materiais

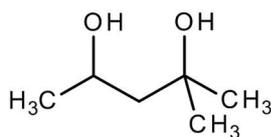
O polímero selecionado para os experimentos foi a poli(éter sulfona), PES, (Veradel 3000P, Solvay). O solvente usado foi N-metil-2-pirrolidona, NMP, (>99%, água < 0,1%, Vetec). Foram testados três não solventes como banho de coagulação, glicerol (> 99,5%, água < 0,5%, Vetec), 2-metil-2,4-pentanodiol, MPD, (99%, Aldrich) e água microfiltrada. Como aditivos na solução polimérica foram estudados glicerol (Vetec), ácido propiônico (Vetec), nitrato de lítio (Vetec), MPD e água. Estes reagentes foram usados sem pré-tratamento. Na etapa de secagem foram usados etanol (>95%, Vetec) e n-hexano (mistura de isômeros, Vetec). As fórmulas estruturais de alguns dos materiais selecionados para o preparo da membrana são apresentadas na Figura 3-1.



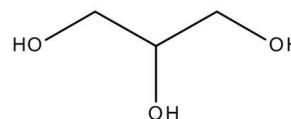
Poli(éter sulfona), PES



N-metil-2-pirrolidona, NMP



2-Metil-2,4-pentanodiol, MPD



Glicerol

Figura 3-1 Fórmulas estruturais de alguns dos materiais usadas na preparação das membranas.

Como material de suporte das membranas formadas pela técnica de banho duplo foi usado um tecido “non-woven” (Novatexx, Freudenberg Filtration Technologies) composto por fibras de poli(propileno) e poli(etileno), com espessura de 0,18 mm e permeância ao ar de $3,6 \times 10^5$ GPU (1 GPU = 10^{-6} cm³(CNTP)/cm².s.cmHg).

Os gases usados para testes de permeação foram CO₂ (White Martins) e N₂ (Linde).

3.2 Preparo da solução polimérica

Foram preparadas soluções poliméricas com diferentes concentrações dependendo do tipo de ensaio. A PES, polímero aromático, foi selecionada por contar com elevada seletividade intrínseca para a separação CO₂/CH₄ (40-60) e uma moderada permeabilidade para CO₂ (3 a 5 Barrer, 1Barrer = 10⁻¹⁰ cm³(CNTP).cm/cm².s.cmHg) (ELLIG, ALTHOUSE e MCCANDLESS, 1980; VAN 'T HOF, REUVERS, *et al.*, 1992; KUMAZAWA, WANC e SADA, 1993).

O polímero foi previamente seco em estufa a 60°C por 24h para garantir a completa remoção de umidade. Nos testes para determinação do ponto de turbidez foram examinadas diferentes concentrações de PES, sendo preparada cada solução com NMP sob agitação magnética e aquecimento a 60°C, devido à alta viscosidade apresentada pela mesma. Nestes ensaios foi adicionada uma parte de glicerol para cada 3 partes de polímero, mantendo constante esta relação durante todos os testes conforme estudos realizados por van't Hof (VAN'T HOF, 1988). A adição de glicerol foi realizada após a dissolução completa do polímero no solvente, também sob agitação e aquecimento. A solução foi mantida em repouso para esfriamento e remoção de bolhas até seu espalhamento para formação da membrana ou adição de não solvente no teste de turbidez.

Quando avaliado o efeito dos diferentes aditivos no preparo das membranas pela técnica de banho duplo, o conteúdo de PES na solução polimérica foi mantida em 30% e as composições de aditivo na solução polimérica foram variadas dentro da região miscível, conforme a determinação dos pontos de turbidez. A Tabela 3-1 apresenta a composição destas soluções.

Tabela 3-1 Composição das diferentes soluções poliméricas usadas para o preparo de membranas pela técnica de precipitação por imersão com banho duplo sequencial

Aditivo	Solução polimérica	Composição mássica
Sem aditivo	PES/NMP	30/70
Glicerol	PES/Glic/NMP	30/5/65
	PES/Glic/NMP	30/10/60
MPD	PES/MPD/NMP	30/10/60
	PES/MPD/NMP	30/15/55
Ácido Propiônico	PES/PA/NMP	30/6/64
	PES/PA/NMP	30/11/59
	PES/PA/NMP	30/30/40
Nitrato de Lítio	PES/LiNO ₃ /NMP	30/0.3/69.7
	PES/LiNO ₃ /NMP	30/0.9/69.1
	PES/LiNO ₃ /NMP	30/1.8/68.2
	PES/LiNO ₃ /NMP	30/3.6/66.4
	PES/LiNO ₃ /NMP	30/7/63
Água	PES/H ₂ O/NMP	30/3.7/66.3

3.3 Ensaio de ponto de turbidez

Os dados de pontos de turbidez foram medidos pelo método de titulação, conforme o procedimento disponível em teses precedentes conduzidas no Laboratório de Processos com Membranas da COPPE/UFRJ (BERTOLDO, 2005). O não solvente puro foi adicionado lentamente à solução de polímero e solvente em um frasco fechado, gerando o turvamento de parte da solução pelo processo de separação de fases. A solução foi mantida sob agitação para verificar visualmente se ficaria homogênea novamente, seguindo-se da adição de nova quantidade de não solvente. Este procedimento foi repetido até que a turbidez ocorresse de forma permanente. Os testes foram efetuados a 60°C. A representação esquemática do sistema utilizado é apresentada na Figura 3-2.

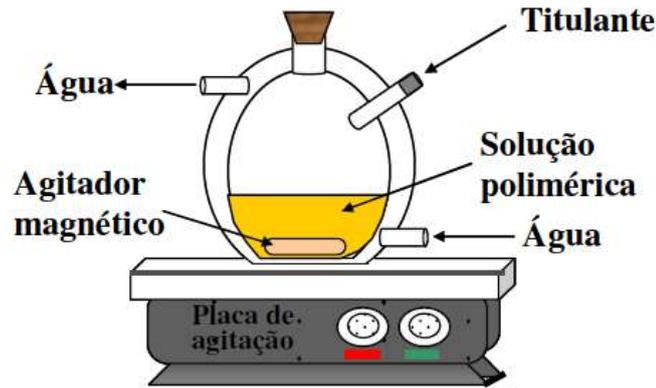


Figura 3-2 Sistema empregado para ensaios de ponto de turbidez. (Bertoldo, 2005)

3.4 Tempo de precipitação

A determinação do tempo de precipitação foi efetuada pela variação da transmitância de luz durante a precipitação e formação da membrana, conforme procedimento padrão do laboratório (BERTOLDO, 2005). No sistema usado, um feixe de luz foi emitido e sua transmitância medida diretamente em um detector que enviava o sinal a um sistema de aquisição de dados, onde era feito o registro com uma frequência de até 70 pontos por segundo. A Figura 3-3 apresenta um diagrama esquemático do sistema usado para o teste. Os dados experimentais foram, posteriormente, transferidos e analisados.

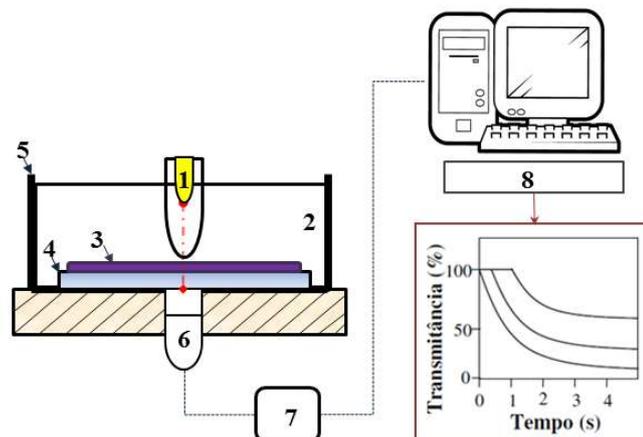


Figura 3-3 Equipamento usado para os testes de tempo de precipitação (Adaptado de Bertoldo, 2005).

Onde: (1) Fonte de luz, (2) Banho de precipitação, (3) Solução polimérica, (4) Placa de vidro, (5) Cuba de vidro, (6) Detector ótico, (7) Amplificador de sinal, (8) Registrador.

Para o preparo da membrana, soluções concentradas de polímero foram espalhadas em uma placa de vidro, com a ajuda de uma faca de espalhamento de aço inox.

A espessura inicial do espalhamento foi de 200 μ m. Posteriormente, a placa foi imersa em banho contendo o não solvente correspondente, obtendo-se uma diminuição da transmitância do feixe de luz por conta do início da separação de fases, a precipitação da fase concentrada e a formação da membrana. A placa foi mantida no banho até a estabilização do sinal.

3.5 Preparo de membranas pela técnica de precipitação por imersão com banho simples.

A técnica de formação de membrana plana usando precipitação por imersão com banho simples pode ser facilmente encontrada na literatura, assim como em trabalhos anteriores do Laboratório de Processos com Membranas (BORGES, 1993; DUARTE, 2003; BERTOLDO, 2005), o procedimento é apresentado na Figura 3-4.

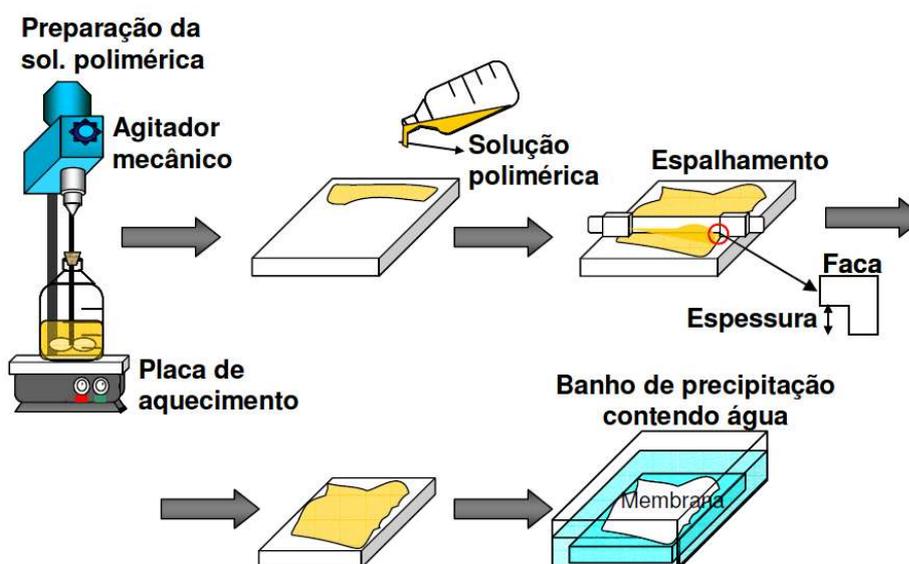


Figura 3-4. Metodologia seguida para formação de membrana pela técnica de precipitação por imersão usando banho simples. (BERTOLDO, 2005)

Neste trabalho, soluções com 30% de PES, 10% de glicerol e 60% de NMP (ou conforme especificado) foram espalhadas sobre um suporte, que podia ser tanto uma placa de vidro, quanto o tecido “non-woven”. Esta composição foi escolhida por ter apresentado boas propriedades de seletividade e permeabilidade em trabalhos anteriores (VAN'T HOF, 1988; DUARTE, 2003; SÁ, 2007). Posteriormente, o suporte contendo a solução espalhada foi imerso em banho contendo o não solvente correspondente, ocasionando a precipitação do polímero e a consequente formação da membrana. Após um tempo de contato no banho, que podia chegar a até 20 minutos, a membrana foi imersa

em banho de água até que a precipitação fosse finalizada. Posteriormente, a membrana foi lavada com água a 60°C por 24h, com o objetivo de retirar o solvente residual contido nos poros da membrana. Em seguida, as membranas foram secas pela técnica de troca de solvente, fazendo imersão por duas horas em banhos sucessivos de etanol e hexano para evitar o colapso dos poros.

3.6 Preparo de membranas pela técnica de precipitação por imersão com banho duplo.

Para o preparo da membrana usando a técnica de imersão com banho duplo também foram empregadas soluções com 30% de PES, 10% de glicerol e 60% de NMP, espalhadas em um suporte (placa de vidro ou tecido “non-woven”). Nesta técnica, a solução foi inicialmente mantida imersa no primeiro banho contendo MPD por um determinado tempo e, posteriormente, retirada e imersa no segundo banho contendo água. Ambos os banhos estavam na temperatura ambiente. Após a precipitação completa da solução, a membrana foi imersa em novo banho de água a 60°C por 24h para a retirada do solvente residual. Então, a membrana foi imersa em banhos sucessivos de etanol e n-hexano para secagem. A sequência de etapas utilizada para formação de membrana pela técnica de banho duplo é apresentada na Figura 3-5.

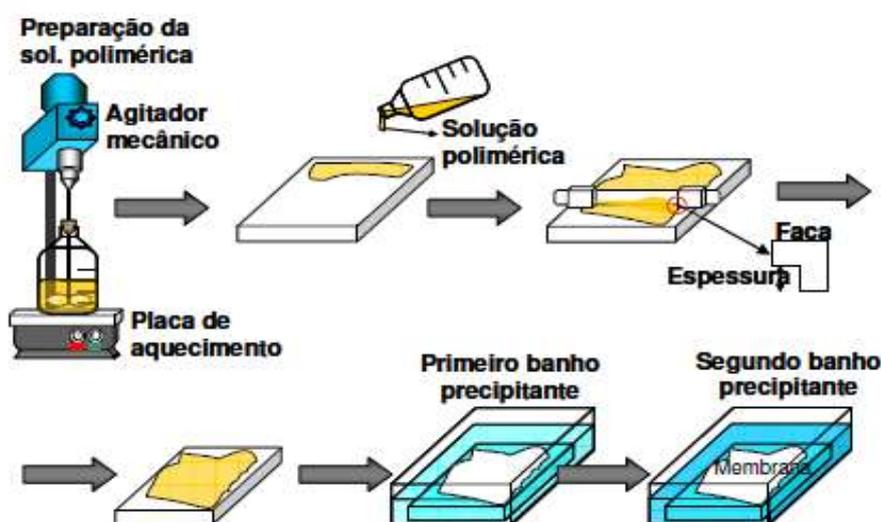


Figura 3-5. Metodologia utilizada para a formação de membrana pela técnica de precipitação por imersão usando banho duplo (Bertoldo, 2005).

3.7 Análise das propriedades de transporte.

As propriedades de transporte foram avaliadas em uma unidade de permeação (Figura 3-6), que consiste de uma célula de permeação em aço inoxidável, controle de pressão da corrente de alimentação, transdutor de pressão e sistema de coleta de dados.

No início dos testes, cada membrana foi colocada na célula de permeação sobre o suporte poroso metálico. A célula foi fechada e o sistema submetido a vácuo para remover

gases remanescentes na linha. Após um tempo aproximado de 15 minutos, foi feita uma purga com o gás de operação (CO₂ ou N₂) e, posteriormente, a pressão foi ajustada em 3 bar na entrada da célula. O teste foi iniciado isolando a linha do permeado mediante fechamento da válvula que dá saída para o sistema de vácuo (Figura 3-6). O aumento de pressão ocasionado pelo acúmulo de gás no lado do permeado corresponde a um sinal do transdutor de pressão (Cole-Parmer, modelo 206), que é registrado pelo sistema de coleta de dados para posterior análise.

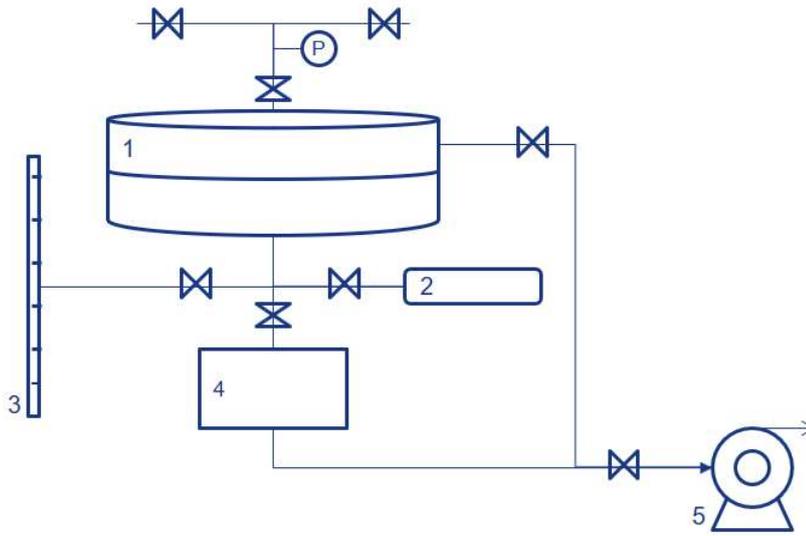


Figura 3-6 Esquema do sistema de permeação de gases.

Onde (1) Célula de permeação de aço, (2) Transdutor de Pressão, (3) Saída para fluxômetro de bolhas, (4) Volume calibrado, (5) Saída para o sistema de vácuo

O cálculo da permeabilidade (P), expressa em Barrer, foi feito conforme a equação 3.1, com a consideração de gás ideal no lado do permeado.

$$P = \frac{J}{\Delta p/l} \quad (3.1)$$

Nesta equação, J corresponde ao fluxo do gás através da membrana, Δp , à diferença de pressão através da mesma e l , à espessura da membrana. No caso de membranas anisotrópicas não é possível ter o valor preciso da espessura da pele seletiva, utilizando-se o coeficiente da permeabilidade sobre a espessura da membrana, denominado como a permeância. Em geral, a permeância é expressa em GPU (gas permeation unit, 1GPU=10⁻⁶cm³[CNTP].cm⁻².s⁻¹.cmHg⁻¹).

Com a consideração de gás ideal e utilizando as condições normais de temperatura e pressão (CNTP), a permeância pode ser calculada conforme a Equação 3.2:

$$\frac{P}{l} = \frac{dp}{dt} \left[\frac{V_s}{A\Delta p} \right] \left[\frac{T_{CNTP}}{T_{op}P_{CNTP}} \right] \quad (3.2)$$

Onde dp/dt é a variação da pressão em função do tempo, V_s é o volume no lado do permeado, T_{CNTP} e P_{CNTP} são a temperatura e a pressão nas condições normais de temperatura.

O cálculo da seletividade ideal corresponde à razão das permeâncias de dois componentes (i,j), conforme a equação 3.3:

$$\alpha_{i/j} = \frac{P_i}{P_j} \quad (3.3)$$

3.8 Caracterização morfológica

A análise da morfologia das membranas formadas foi realizada usando um microscópio eletrônico de varredura, MEV (Jeol, JSM 5300) e analisador de imagens (Zeiss). De modo geral, foram analisadas a superfície superior, identificada como a região da membrana que fica em contato com o banho, a superfície inferior ou região que fica em contato com o suporte, e a seção transversal ou corte perpendicular a estas duas superfícies. Para evitar a deformação da seção transversal, as amostras de membrana foram fraturadas em nitrogênio líquido e, posteriormente, coladas no suporte do microscópio. Todas as amostras analisadas foram previamente metalizadas com ouro, em um metalizador do tipo "sputtering" (Joel, JFC 1500).

3.9 Planejamento de experimentos

Foram preparadas várias membranas planas pelo processo de inversão de fases usando sistema de banho duplo, seguindo o planejamento de experimentos fatorial fracionado com repetição no ponto central. Esta técnica permite estimar quantitativamente o efeito das principais variáveis envolvidas no processo de formação de membranas, modificando-as simultaneamente com um pequeno número de experimentos.

Os ensaios propostos para o preparo das membranas pela técnica de banho duplo são apresentados na Tabela 3-2. Três variáveis foram consideradas no preparo das membranas: Espessura da membrana (X1), Tempo de exposição ao ambiente antes da imersão no primeiro banho (X2) e Tempo de imersão no primeiro banho de precipitação (X3).

Tabela 3-2 Planejamento de experimentos fatorial fracionado usado para o preparo de membranas planas pela técnica de inversão de fases usando banho duplo

Membrana	Variáveis e níveis de avaliação					
	Espessura de membrana		Tempo de exposição antes da imersão		Tempo de imersão no primeiro banho de precipitação	
	X1	Δ (μm)	X2	T_{vap} (s)	X3	Θ_1 (s)
F1	-1	100-200	-1	5	-1	5
F2	-1	100-200	-1	5	+1	45
F3	-1	100-200	+1	45	-1	5
F4	-1	100-200	+1	45	+1	45
F5	+1	>400	-1	5	-1	5
F6	+1	>400	-1	5	+1	45
F7	+1	>400	+1	45	-1	5
F8	+1	>400	+1	45	+1	45
Central	0	200-400	0	25	0	25
Central	0	200-400	0	25	0	25
Central	0	200-400	0	25	0	25

As espessuras avaliadas e os tempos de exposição e de imersão no primeiro banho foram selecionados a partir de resultados preliminares, visando à formação de uma fina pele seletiva e que permita um alto fluxo permeado. Como será observado nas seções subsequentes, os tempos escolhidos são, comparativamente, pequenos em relação ao tempo de imersão utilizado técnica de precipitação por imersão com banho simples. Cabe mencionar que o solvente utilizado (NMP) tem baixa volatilidade e características higroscópicas, podendo absorver água durante o tempo de exposição ao ambiente. Para minimizar este efeito, utilizou-se tempo reduzido de exposição e baixa umidade relativa.

3.10 Sistema de preparo contínuo da membrana por precipitação por imersão com banho duplo acoplado

O sistema de espalhamento contínuo de membrana foi desenvolvido para permitir a síntese de membrana usando banho duplo sequencial, facilitando o controle dos parâmetros de espalhamento (espessura do filme, tempos de exposição antes da imersão

e imersão no primeiro banho de coagulação). Desta forma, se possibilita a produção de membranas planas com melhor reprodutibilidade.

O dimensionamento do sistema foi baseado na utilização do tecido “non-woven” como suporte de espalhamento das membranas, assim como nos tempos estimados com base nos resultados obtidos com o planejamento de experimentos desenvolvido em testes preliminares. Um esquema geral do sistema e algumas fotos da montagem do mesmo são apresentados na Figura 3-7.

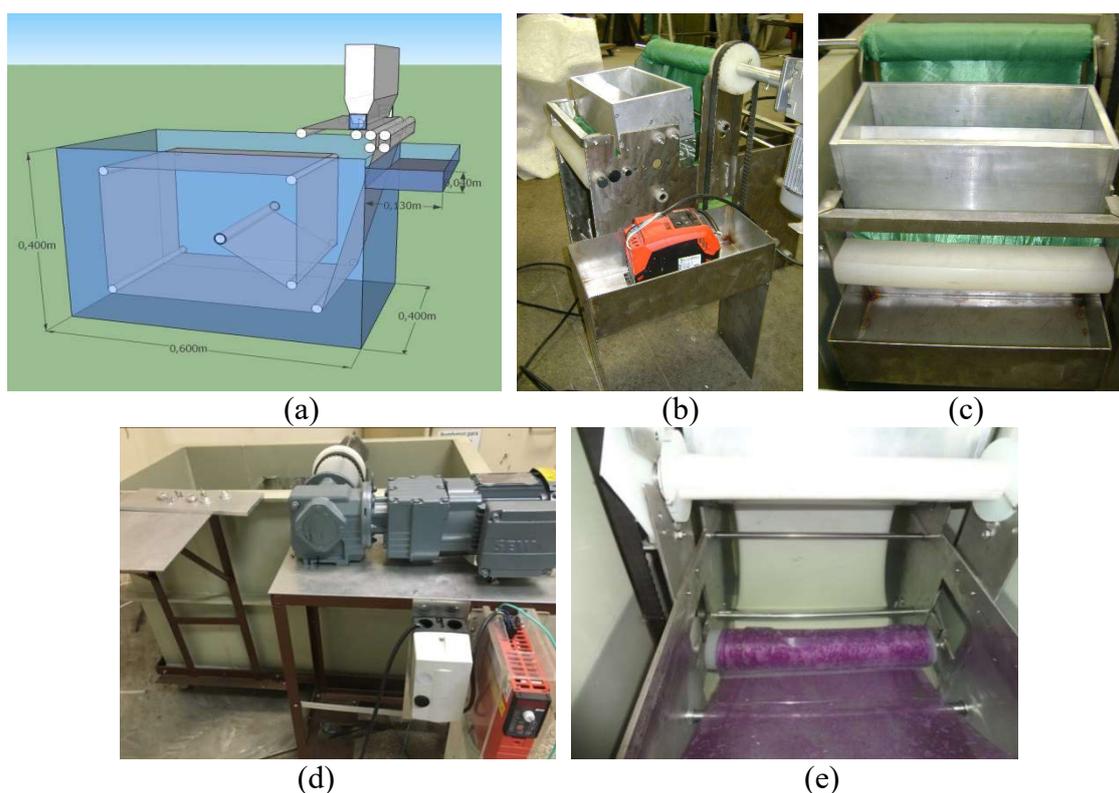


Figura 3-7. Sistema para a formação contínua de membrana por precipitação por imersão com banho duplo sequencial: (a) Projeto inicial, (b, c) Fotos tiradas durante a montagem do sistema, (d) Instalação de novo motor e inversor de frequência, (e) Sistema em funcionamento.

Para garantir a completa precipitação da solução de PES, o tecido “non-woven” passa por diferentes roldanas até atingir a roldana de recolhimento acoplada ao motor de acionamento do sistema, como observado na Figura 3-7 (a). Na Figura 3-7 (b) e Figura 3-7 (e) pode ser observada a estrutura metálica contendo estas roldanas, que vão direcionar a membrana espalhada dentro do banho de imersão. O percurso total, determinado nos testes preliminares, pode ser modificado alterando a posição dos rolos na estrutura metálica.

Para controlar a espessura da membrana foi acoplada ao sistema uma faca de espalhamento de aço inoxidável, que conta com um compartimento onde a solução polimérica de PES é vertida, no início da operação, o que pode ser observado na Figura 3-8. Ao acionar o sistema, esta solução é espalhada sobre o tecido “non-woven” que se move continuamente pela ação de um motor acoplado a uma roldana de recolhimento.



Figura 3-8. Carga de solução polimérica no compartimento da faca de espalhamento durante o início da operação

O tempo de exposição ao ambiente, da solução espalhada, é controlado pela velocidade do tecido “non-woven” e pela distância percorrida entre a saída da faca de espalhamento e o banho de água.

Para permitir a utilização de dois banhos de precipitação sequenciais, a faca de espalhamento foi modificada com um pequeno compartimento para adição do primeiro não solvente (MPD), como mostrado na Figura 3-9.

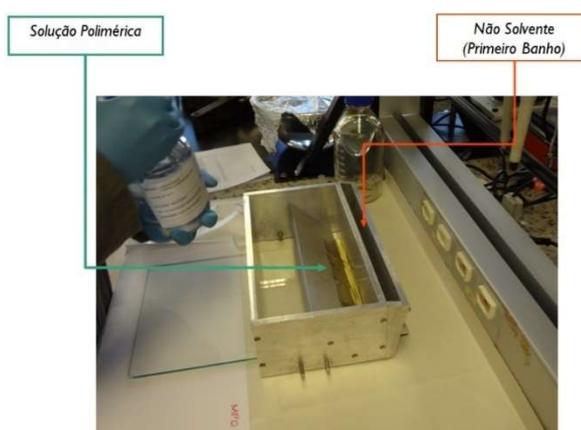


Figura 3-9. Faca de espalhamento com compartimento para adição de primeiro banho de precipitação.

Neste caso, o tempo de exposição ao ambiente é nulo e a distância percorrida desde a saída da faca até o banho de água corresponde ao tempo de contato com o primeiro banho de precipitação. O tempo é controlado pela velocidade do tecido “non-woven” e pelo percurso deste tecido até o banho de água. Na Figura 3-10 (a) observa-se a solução espalhada precipitando dentro do banho de água e, na Figura 3-10 (b), uma membrana obtida no sistema.



Figura 3-10 Processo de formação contínua de membrana, (a) Sistema em operação, vista anterior, (b) membrana Final.

Após a montagem do sistema, deu-se início aos testes de caracterização, avaliando o efeito de algumas variáveis de preparo, como espessura e velocidade de espalhamento, tempo de exposição ao ambiente (nas membranas sintetizadas com banho de água simples) e o uso de banho duplo, no desempenho das membranas obtidas. Os resultados destas caracterizações, incluindo a análise morfológica das membranas sintetizadas e dados de transporte serão apresentados no Capítulo 4.

4 RESULTADOS

Neste item serão apresentados os resultados obtidos para a caracterização inicial dos sistemas ternários e pseudo-ternários, assim como os testes feitos para elucidar a formação de membranas pelo processo de precipitação por imersão, usando banho simples ou banho duplo sequencial. Para a compreensão da influência de diferentes variáveis envolvidas na formação de membrana, avaliou-se a região de miscibilidade por determinação de pontos de turbidez, bem como a velocidade de precipitação da solução polimérica em diferentes não solventes. Procurou-se correlacionar estas características com a morfologia e as propriedades de transporte das membranas obtidas. Visando melhorar o desempenho das membranas, os resultados foram utilizados para definir a sequência de não-solventes empregados nos banhos de precipitação.

4.1 Determinação dos pontos de turbidez

A comparação de diferentes não solventes permite a seleção da sequência de banhos de precipitação mais apropriada na síntese de membranas para permeação de gases pela técnica de imersão em banho duplo. A Tabela 4-1 apresenta as densidades e os parâmetros de solubilidade de Hansen para o polímero selecionado, poli(éter sulfona), e para os diferentes solventes investigados. Estes parâmetros foram utilizados para o cálculo do parâmetro de interação do polímero (PES) com os diferentes solventes, Equação 4.1, permitindo identificar a afinidade com determinado composto. A redução do parâmetro de interação (Δ_{i-PES}) indica maior proximidade dos parâmetros de solubilidade e melhor afinidade com o polímero.

$$\Delta_{i-PES} = \sqrt{4 * (\delta_{d,i} - \delta_{d,PES})^2 + (\delta_{p,i} - \delta_{p,PES})^2 + (\delta_{h,i} - \delta_{h,PES})^2} \quad (4.1)$$

Onde $\delta_{d,i}$ e $\delta_{d,PES}$ correspondem ao parâmetro dispersivo do componente “i” ou do polímero, respetivamente; $\delta_{p,i}$ e $\delta_{p,PES}$ correspondem ao parâmetro polar do componente “i” ou do polímero, respetivamente; $\delta_{h,i}$ e $\delta_{h,PES}$ correspondem ao parâmetro relacionado com ligações de Hidrogénio par o componente “i” ou a PES, respectivamente; e Δ_{i-PES} equivale à distância vectorial dos parâmetros de solubilidade entre o componente “i” e a PES.

Tabela 4-1. Parâmetros de solubilidade de Hansen e parâmetro de interação de PES com diferentes solventes.

Solvente	Densidade (g/mL)	δ_d MPa ^{1/2}	δ_p MPa ^{1/2}	δ_h MPa ^{1/2}	Δ_{i-PES} MPa ^{1/2}
N-metil-2-pirrolidona	1,029	18	12,3	7,2	4,1
Água	0,997	15,5	16	42,3	34,5
Glicerol	1,261	17,4	12,1	29,3	20,6
2-Metil-2,4-Pentanodiol	0,921	15,8	8,4	17,8	11,8
Poli(éter sulfona)	1,37	19,6	10,8	9,2	-

δ_d : Parâmetro dispersivo; δ_p : Parâmetro Polar; δ_h : Ligações de Hidrogênio; Δ_{i-PES} : Distância vectorial dos parâmetros de solubilidade entre o componente "i" e PES

Para o par NMP-PES observou-se o menor valor para o parâmetro de interação ($\Delta_{PES-NMP} = 4,1\text{MPa}^{0,5}$), o que evidencia a boa propriedade solvente do NMP para o polímero avaliado. Os solventes testados para o banho de precipitação, por sua vez, exibem valores maiores para este parâmetro, podendo ser identificados como um não solvente forte (água), um intermediário (glicerol) e um não solvente fraco (MPD).

Para cada não solvente determinou-se por titulação o ponto no qual ocorre o turvamento da solução de PES-NMP. Esta condição indica equilíbrio entre as fases rica e pobre em polímero, podendo ser utilizada como aproximação da curva binodal. Para simplificar a representação da região de miscibilidade do sistema, utiliza-se um diagrama de fases ternário triangular, em que os vértices representam os componentes puros e as arestas correspondem a cada par de componentes: Polímero-solvente, polímero-não solvente e solvente-não solvente.

O glicerol é utilizado no banho de precipitação como não solvente e também na solução polimérica como aditivo. Quando esta solução de PES/NMP/glicerol, é imersa em diferentes banhos de não solventes, há formação de um sistema quaternário. Para simplificação é usual representar este sistema também em diagramas de fase triangulares, na forma de um pseudo-ternário. Neste caso, a concentração de glicerol é somada à concentração de PES. Este sistema pseudo-ternário tem sido amplamente usado na literatura e seu estudo nesta etapa do trabalho procura verificar a reprodutibilidade dos resultados, assim como o efeito do aditivo na miscibilidade do sistema.

Os pontos de turbidez dos sistemas investigados, a 60°C, são apresentados na Figura 4-1. Esta figura apresenta os sistemas ternários e pseudo-ternário, ou seja, as soluções contendo glicerol (Glic). O NMP é usado como solvente e os não-solventes

investigados foram água, MPD e glicerol. A proporção entre PES e glicerol na solução foi mantida em 3:1 em massa.

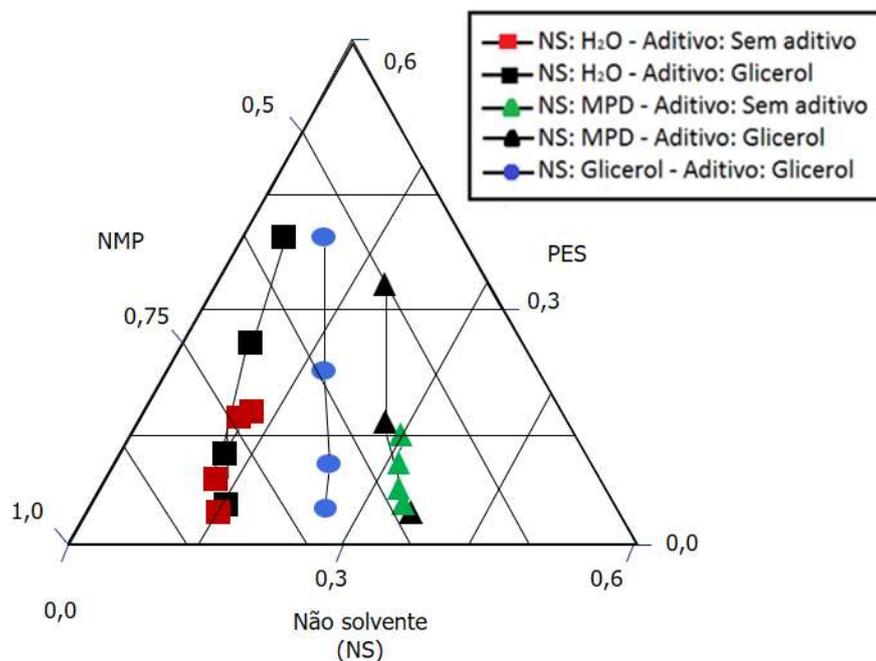


Figura 4-1 Diagrama de fases para os diferentes sistemas PES/NMP/NS e PES-Glic/NMP/NS; quando usado aditivo, a proporção PES:aditivo foi mantida em 3:1 em massa.

No diagrama apresentado na Figura 4-1 é possível observar duas condições distintas nos sistemas estudados. Quando a água é usada como não solvente (PES/NMP/H₂O e PES-Glic/NMP/H₂O) a região de miscibilidade é reduzida, ou seja, a curva binodal é muito próxima ao eixo polímero-solvente. Observa-se que a presença de glicerol na solução reduz ainda mais a região de miscibilidade devido a sua baixa afinidade com o PES e maior com o NMP. Quando o glicerol é utilizado como não solvente e como aditivo na solução polimérica, observa-se um aumento da região de miscibilidade. Este resultado indica que sua afinidade com o NMP é menor do que a afinidade entre NMP e a água. Para os sistemas PES/NMP/MPD e PES-Glic/NMP/MPD é perceptível um aumento da miscibilidade por conta do deslocamento das curvas binodais em direção ao eixo polímero:não-solvente. Novamente, observa-se que a presença de glicerol na solução reduz ligeiramente a região de miscibilidade.

Os principais fatores que determinam o posicionamento da curva binodal no diagrama de fases são as afinidades existentes entre os pares solvente/não-solvente e polímero/não-solvente. A posição da binodal influencia o mecanismo de separação de

fases e, portanto, a morfologia final da membrana formada. Assim, de modo geral, uma alta afinidade entre solvente e não-solvente, como é o caso da água e NMP, e uma baixa interação entre o polímero e o NS, observado igualmente entre a água e a PES, promovem a formação de uma região de miscibilidade reduzida, o que facilita o mecanismo de precipitação instantânea, própria de membranas anisotrópicas com pele porosa.

Na situação oposta, em que solvente e não-solvente apresentam baixa afinidade, como o NMP e MPD ou glicerol, e igualmente possuem uma maior interação com o polímero (são não solventes fracos ou moderados), ocorre um aumento da região de composições miscíveis, facilitando o mecanismo de precipitação com atraso, onde a transferência de massa entre o banho de precipitação e a solução polimérica pode ocorrer sem atingir a condição de separação de fases. O tipo de membrana obtido com este mecanismo de precipitação é uma membrana anisotrópica com pele densificada, apropriada para separação de gases.

Cabe mencionar que nos sistemas estudados (mantendo o mesmo solvente e polímero) a proximidade da curva binodal ao eixo polímero-solvente segue a tendência dos parâmetros de interação Polímero-NS (Δ_{PES-NS}), sendo assim delimitada uma menor região de estabilidade para a água ($\Delta_{PES-H2O} = 34,5 \text{ MPa}^{0,5}$), e uma região maior para o MPD, ($\Delta_{PES-H2O} = 11,8 \text{ MPa}^{0,5}$) e uma situação intermediária para o Glicerol que apresenta valores intermediários deste parâmetro. Com isto, pode-se concluir que os parâmetros de solubilidade de Hansen são úteis para a compreensão das interações existentes durante o processo de formação de membrana pelo processo de inversão de fases.

4.2 Avaliação da velocidade de precipitação

Para avaliar o efeito de cada não solvente na velocidade de precipitação da solução polimérica, determinou-se a queda na transmitância de luz através da solução, espalhada e imediatamente imersa em diferentes banhos de precipitação. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 4-2 e na Tabela 4-2. Foram utilizadas soluções de PES/NMP e PES-Glic/NMP, ambas com 30% m/m de polímero e, quando utilizado 10% m/m de glicerol.

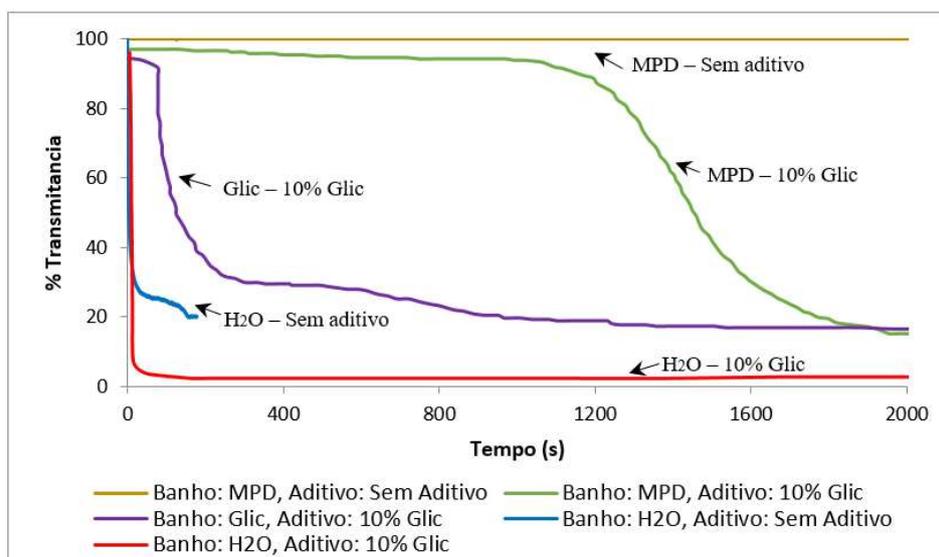


Figura 4-2. Variação da transmitância da solução de PES/NMP (30/70), e PES-Glic/NMP (30/10/60) em função do tempo de imersão em diferentes banhos de precipitação.

Na Figura 4-2 dois tipos de processos de precipitação podem ser distinguidos e classificados conforme o modelo desenvolvido por Reuvers (REUVERS, 1987): Precipitação instantânea e com atraso. No caso do banho de água, independentemente da presença de aditivo na solução polimérica, ocorre uma queda súbita da transmitância no momento da imersão no banho. Por outro lado, nas soluções poliméricas contendo aditivo, imersas nos banhos de glicerol e MPD, observa-se um patamar e posterior decaimento gradativo da transmitância, caracterizando o atraso para o início da precipitação da solução. Como caso particular, a solução polimérica sem aditivo imersa no banho de MPD apresentou um atraso considerável para o início da precipitação, exibindo o mesmo sinal de transmitância ao longo de todo o experimento, indicando ausência de formação de uma nova fase pobre em polímero.

O comportamento destas curvas é influenciado novamente pelo tipo de interação existente entre os componentes da solução polimérica e o banho de precipitação, que determinam, por sua vez, as taxas de transferência de massa de solvente e não-solvente entre o banho e a solução. Após o contato entre a solução polimérica e o banho de precipitação, inicia-se a troca de massa do solvente na direção do banho e de não-solvente na direção da solução, buscando diminuir a diferença de potencial químico dos componentes do novo sistema formado.

Quando a água é usada como não-solvente, espera-se que os fluxos iniciais sejam elevados na interface solução/banho, principalmente, promovidos pela baixa viscosidade do banho, que facilita a saída do solvente. Neste ponto, a solução atravessa rapidamente

a curva binodal e promove a nucleação da fase pobre em polímero, dando lugar ao decaimento instantâneo do sinal de transmitância como observado na Figura 4-2. A mudança da composição, sobretudo nas camadas superficiais da solução polimérica promove a instabilidade da solução com a consequente precipitação do polímero na interface. Em correspondência com os diagramas ternários apresentados no item anterior (4.1), para um sistema com miscibilidade reduzida a precipitação deve, portanto, ocorrer quase que instantaneamente. Já no caso do MPD, são favorecidos fenômenos de vitrificação, sem que a solução entre na região de separação de fases, o que tem como resultado a formação de um filme denso.

Os valores obtidos para o tempo relativo ao início da precipitação e a variação da transmitância com o tempo, para os três NS testados, são apresentados na Tabela 4-2. Para efeito comparativo, a variação da transmitância com o tempo foi determinada após 50% de queda na transmitância. Considera-se que a variação da transmitância com o tempo é proporcional a velocidade de precipitação da solução e assim será denominada.

Tabela 4-2 Tempo para o início da precipitação e velocidade de precipitação para a solução de PES/NMP (30/70) e PES-GliclNMP (30/10/60), em diferentes banhos de precipitação

Banho de precipitação	Aditivo	Tempo para início da precipitação (min)	Velocidade de Precipitação (Transmitância /s)
Água	Sem aditivo	0	13,404
MPD	Sem aditivo	não ocorreu	não ocorreu
Água	10% Glicerol	0	9,514
Glicerol	10% Glicerol	1,5	0,89
MPD	10% Glicerol	18,3	0,13

No caso da água como não solvente, os valores apresentados na Tabela 4-2 evidenciam a precipitação instantânea e um valor elevado para a velocidade de precipitação, nas soluções com e sem aditivo. Já no caso do MPD como banho de precipitação, apesar da troca de massa entre a solução e o banho, há um tempo mensurável para o início da precipitação, ocasionado pela baixa afinidade com o NMP e a boa interação entre MPD e PES.

A transferência de massa entre o banho e a solução polimérica atua no sentido de aumentar a concentração do polímero, acarretando em aumento da viscosidade e redução progressiva dos fluxos difusivos de transferência de massa, sobretudo de não-solvente na direção da solução polimérica. Isto é refletido nos valores da velocidade de precipitação muito inferiores para o MPD, quando comparados com a água. Deve, também, ser

considerado que o tamanho das moléculas de MPD é muito maior do que as da água, limitando ainda mais o fluxo deste componente no processo de precipitação da solução.

Como mencionado, o atraso da precipitação da solução polimérica favorece a densificação da camada superficial próxima à interface. Adicionalmente, o fato do MPD ser um NS mais fraco do que a água, contribui para que o sistema permaneça na região de miscibilidade (principalmente nas subcamadas), mesmo com a entrada de uma quantidade maior de NS na solução polimérica. Na Figura 4-2 pode ser observado a estabilidade no valor da transmitância por um período prolongado, no qual a solução permanece estável, favorecendo a formação de uma pele densa.

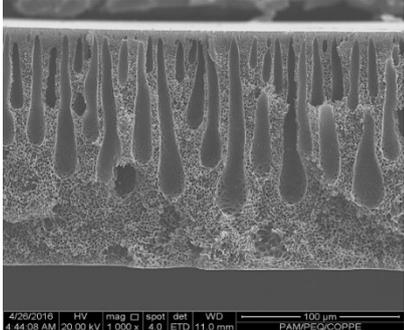
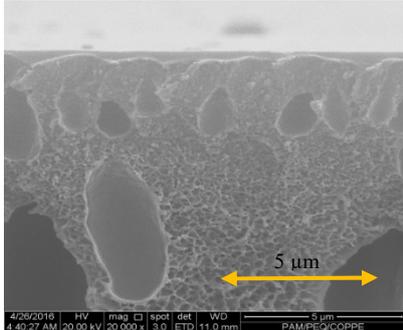
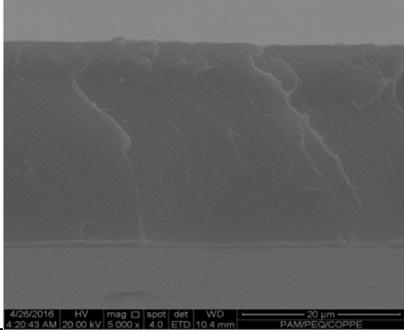
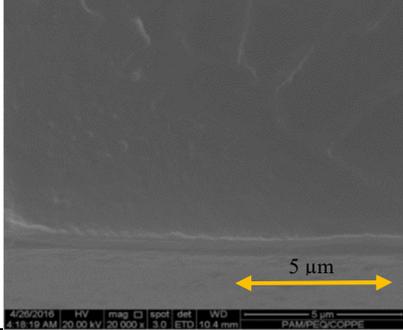
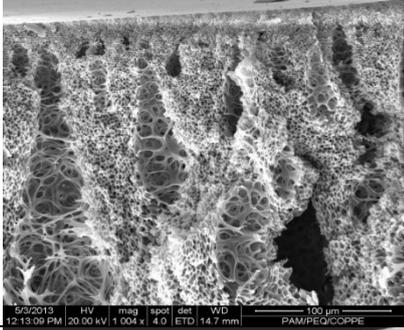
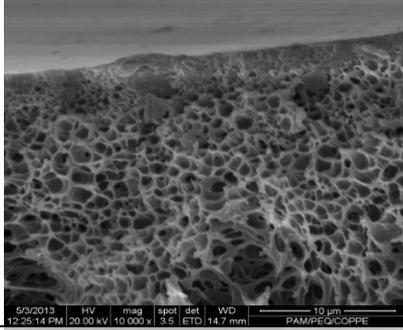
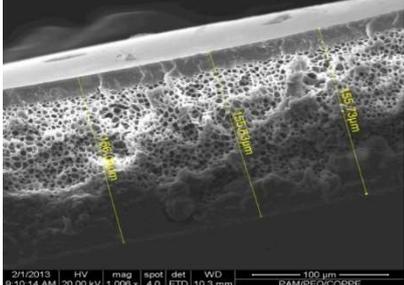
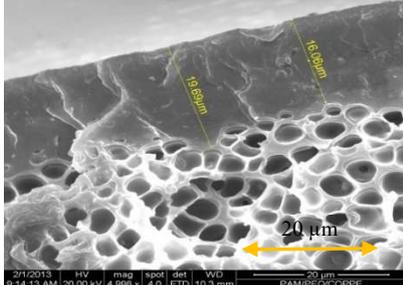
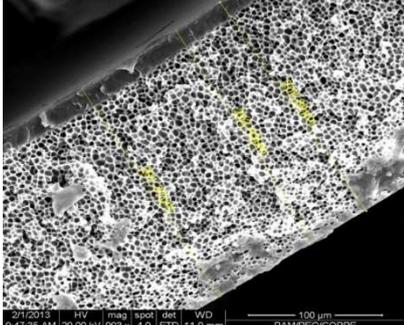
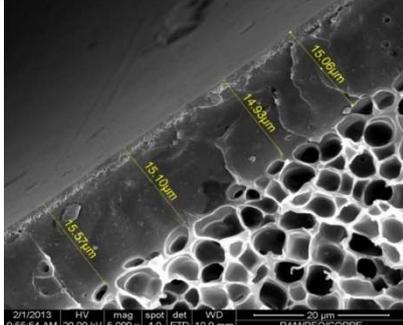
O atraso para o início da queda na transmitância, observado na precipitação com imersão no banho de glicerol (Figura 4-2), também pode ser caracterizado pela baixa interação entre glicerol/NMP. Entretanto, apesar da maior viscosidade do glicerol, o tempo para o início da precipitação foi menor do que aquele observado para o MPD. Observou-se, também, que a presença do glicerol na composição inicial da solução polimérica, que a aproxima da região de instabilidade, reduz o tempo de atraso para início da precipitação.

Os resultados obtidos com respeito ao tempo de precipitação para a solução polimérica formada por PES, glicerol e NMP com os diferentes banhos de não-solvente foram coerentes com os encontrados na literatura (VAN'T HOF, 1988; LI, 1994), para MPD (18,2 min) e Água (0 min), porém os testes para Glicerol não correspondem aos resultados reportados (15 min). Uma possível explicação seria a contaminação do glicerol utilizado com água, embora a análise por Karl-Fisher não tenha detectado esta contaminação.

4.3 Caracterização das membranas obtidas por precipitação por imersão usando banho simples

Nos itens anteriores, foi possível verificar a ocorrência de dois mecanismos de precipitação em função do NS usado no banho de precipitação: precipitação instantânea para o caso da água e precipitação com atraso no caso do MPD e glicerol. Visando avaliar a influência do tipo de precipitação na morfologia final da membrana e, conseqüentemente, no desempenho desta na separação de gases, as membranas preparadas pelo processo de precipitação por imersão com banho simples foram caracterizadas quanto a sua morfologia e as suas propriedades de transporte. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 4-3 e Tabela 4-4.

Tabela 4-3 Influência do não-solvente usado no banho de precipitação na morfologia das membranas formadas pelo processo de precipitação por imersão

Banho de precipitação	Aditivo	Seção transversal	
		Vista total	Aproximação a camada seletiva
Água	Sem aditivo		
MPD	Sem aditivo		
Água	10% Glicerol		
Glicerol	10% Glicerol		
MPD	10% Glicerol		

As fotomicrografias apresentadas na Tabela 4-3 permitem identificar características diferenciadas, em correspondência com as velocidades de precipitação observadas na imersão nos banhos de não solventes testados. Destaca-se a formação de macrovazios se estendendo ao longo de toda a seção transversal, na precipitação instantânea; e a inibição destas macroestruturas, além da densificação da camada superficial da membrana, para o caso de precipitação com atraso. A presença destes macrovazios formados na precipitação instantânea encontra-se amplamente discutida na literatura e está relacionada com os altos fluxos iniciais de solvente e NS. Esta condição leva à rápida precipitação da interface (filme-banho) e à formação dos primeiros núcleos nas proximidades desta região. A separação de fases nesta subcamada comporta-se como uma resistência adicional à transferência, promovendo condições apropriadas para a expansão dos núcleos e formação dos macrovazios (STRATHMANN, KOCK e AMAR, 1975; JANSEN, BUONOMENNA, *et al.*, 2006; BLANCO, SUBLET, *et al.*, 2006; BARZIN e SADATNIA, 2008; ZHOU, REN, *et al.*, 2008).

Desta forma, a precipitação instantânea da interface e o crescimento de macrovazios nas subcamadas resultam em uma morfologia com uma pele fina, que oferece pouca resistência ao transporte dos gases em estudo, permitindo altos valores de permeância como observado na Tabela 4-4. Esta tabela apresenta as propriedades de transporte das membranas sintetizadas nos diferentes banhos de imersão. As micrografias apresentadas permitem, adicionalmente, observar que a formação destes macrovazios começa muito próximo da camada superficial, o que pode promover poros superficiais, explicando os baixos valores de seletividade e as altas permeâncias destas membranas.

Tabela 4-4 Influência do banho de NS nas propriedades de transporte de membranas de PES formadas pelo processo de precipitação por imersão

Banho de precipitação	Aditivo	P/I CO₂ (GPU)	P/I N₂ (GPU)	Seletividade CO₂/N₂
Água	Sem aditivo	152,6 (7,28)*	191,5 (0.89)*	0,80 (8,18)*
MPD	Sem aditivo	0,0401	$3,93 \cdot 10^{-3}$	10,2**
Água	10% Glic	9,06	1,4	6,7
MPD	10% Glic	0,15	$3,0 \cdot 10^{-3}$	54,1
Glicerol	10% Glic	0,16	$1,7 \cdot 10^{-2}$	9,4

*Tempo de exposição antes do banho: 5s, Pressão de operação: 3 Bar, Temperatura: 25°C; P/I: Permeância *Valores obtidos após recobrimento da membrana com PDMS; **Valor de seletividade abaixo do intrínseco de PES, possivelmente devido a erro experimental pelos baixos valores de permeância.*

Na precipitação com atraso o caminho cinético de formação da membrana deve ir diretamente à região de efeitos viscosos. Caso as camadas da solução abaixo da região interfacial com o banho de precipitação permaneçam estáveis, sem entrar na região de separação de fases, haverá a formação de um filme denso como no caso do banho de MPD, sem presença de aditivo. Caso contrário, a composição da solução nestas camadas pode atravessar a curva binodal, iniciando a separação de fases após um período considerável de tempo, suficiente para a densificação da pele. Quando a solução contém aditivo, esta condição favorece a entrada do sistema na região de imiscibilidade do diagrama ternário, promovendo a formação de vários núcleos ao longo da espessura da membrana, o que desfavorece a etapa de crescimento destes. Isto tem como resultado uma membrana anisotrópica com pele densificada, apropriada para a separação de gases. A mobilidade limitada das moléculas através da pele seletiva acarreta baixos valores de permeância, como registrado na Tabela 4-4, em que os menores valores foram obtidos quando empregou-se banhos de imersão com glicerol e MPD

A menor permeância foi observada para o N₂, por conta da baixa solubilidade no material polimérico, o que é refletido na seletividade da membrana. O melhor resultado de seletividade (54,1) foi observado para a membrana preparada a partir de solução com aditivo (glicerol) e precipitada em banho de MPD. Este valor é superior a seletividade intrínseca do material usado ($\alpha_{CO_2/N_2} = 40$), o que pode ser consequência da redistribuição de volume livre na camada seletiva devido ao processo de precipitação por inversão de fases. Normalmente, os valores de seletividade são medidos a partir de filmes densos obtidos pelo processo de evaporação ou resfriamento térmico

4.4 Caracterização das membranas obtidas por precipitação por imersão usando banho duplo

Conforme o trabalho desenvolvido por van't Hof, a técnica convencional de precipitação por imersão pode ser modificada introduzindo dois banhos em sequência, o que facilita o controle da espessura da pele da membrana formada. Nesta técnica, o primeiro banho deve apresentar condições que favoreçam o atraso na precipitação para formação da pele seletiva, enquanto o segundo banho de não-solvente deve favorecer a precipitação de forma instantânea para a formação do suporte. Assim, após a caracterização inicial dos sistemas propostos foi definida a sequência de NS empregados.

Desta forma, o MPD foi selecionado para o primeiro banho e água para o segundo banho. A composição da solução polimérica foi fixada em 30% m/m de PES, 10% m/m de glicerol como aditivo e 60% m/m NMP. A Figura 4-3 compara as morfologias de membranas obtidas a partir de precipitação em banho simple e pela técnica de banho duplo.

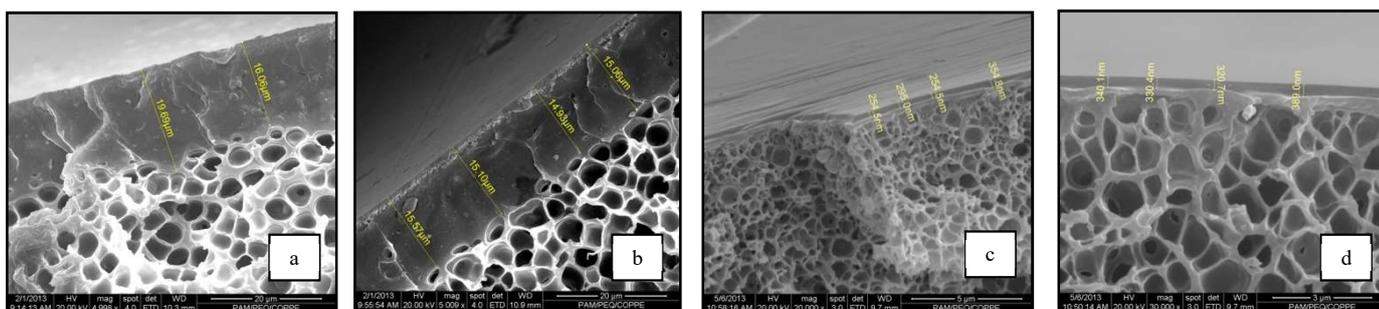


Figura 4-3. Fotomicrografias de membranas obtidas por imersão de fases. (a) banho simples de glicerol (5.000x); (b) banho simples de MPD (5.000x); (c) banho duplo de MPD como primeiro NS e água como segundo NS (20.000x); (d) banho duplo de MPD como primeiro NS e água como segundo NS (30.000x).

Na Figura 4-3, destaca-se a redução considerável na espessura da camada seletiva por conta do uso do banho duplo. Isto foi possível mediante a imersão no primeiro banho de MPD que leva ao aumento da concentração de polímero próximo a interface, favorecendo a vitrificação e consequente densificação da camada seletiva da membrana. O controle do tempo de contato neste banho influencia, portanto, fortemente as características desta camada. A imersão no segundo banho com água ocasiona a precipitação de forma instantânea, o que favorece a nucleação da fase pobre em polímero na subcamada, levando a formação de poros. Desta forma, são combinadas as vantagens observadas para membranas produzidas no banho de MPD, como alta seletividade, com os altos fluxos para o caso da precipitação instantânea, como observado na Tabela 4-5.

Nesta Tabela (Tabela 4-5) também são apresentados os resultados relativos a membranas preparadas sobre diferentes suportes para o espalhamento da solução polimérica. Usualmente, utiliza-se placas de vidro, mas visando o preparo de membrana de forma contínua e a fabricação de módulos de permeação na forma espiral, também se utilizou com suporte para o espalhamento tecido “non-woven”. Diferentes espessuras de espalhamento da solução sobre os suportes foram utilizadas para avaliar seu efeito nas propriedades de transporte das membranas. Adicionalmente, algumas membranas foram

recobertas por PDMS para minimizar a influência de defeitos superficiais na caracterização das membranas.

Tabela 4-5 Influência do suporte de espalhamento nas propriedades de transporte de membranas sintetizadas por precipitação por imersão em banho simples de água e com banho duplo sequencial de MPD e água.

Suporte	Banho de imersão	Tempo de Exposição (s)	Espessura (µm)	P/l CO₂ (GPU)	Seletividade CO₂/N₂
Placa de Vidro	Água	13	215	4,69 (1,90)*	7,47 (28,0)*
	MPD- Água	(a)	122	1,25	35,4
	MPD- Água	(a)	267	1,93	13,9
	MPD- Água	(a)	275	2,60	10,3
Non-Woven	Água	14	213	8,76 (3,31)*	12,3 (25,9)*
	MPD- Água	(a)	175	2,26 (2,63)*	27,0 (36,4)*
	MPD- Água	(a)	365	5,37 (2,33)*	2,24 (38,8)*
	MPD- Água	(b)	452	2,06	8,1

*Pressão de operação: 3 Bar, Temperatura de operação: 25°C; P/l: Permeância; *Valores obtidos após recobrimento da membrana com PDMS;*

(a) Tempo de exposição antes do Primeiro Banho: <10s, tempo de imersão no primeiro Banho: <10s; (b) Tempo de exposição antes do Primeiro Banho: <45s, tempo de imersão no primeiro Banho: <10s

Ao comparar os resultados obtidos na Tabela 4-5 com os apresentados na Tabela 4-4, podemos verificar em primeira instancia que o preparo de membrana usando banho duplo permitiu obter membranas com melhores propriedades de transporte, encontrando-se maiores valores de permeância ao CO₂ associada a maiores valores de seletividade.

Aparentemente, as propriedades de transporte das membranas não foram influenciadas pelo suporte utilizado para o espalhamento da solução polimérica, o que pode ser verificado pela proximidade dos valores de seletividade para as membranas sintetizadas com banho simples de água, após o recobrimento com PDMS.

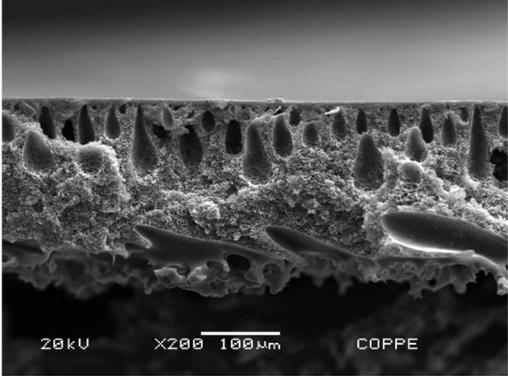
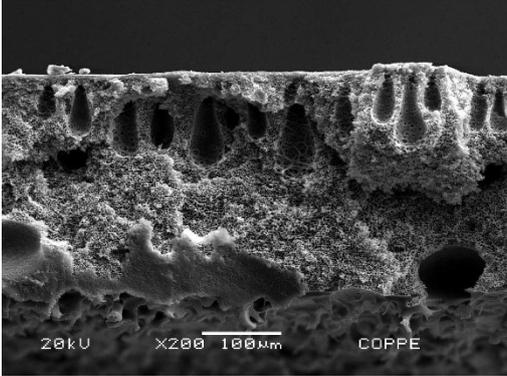
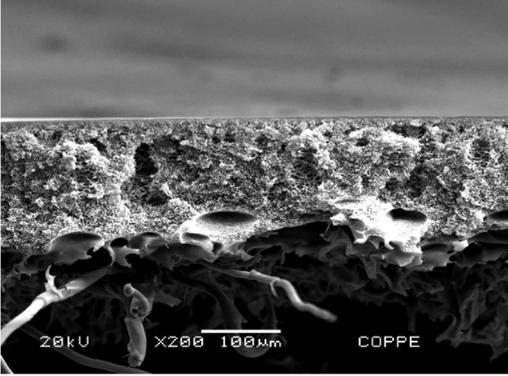
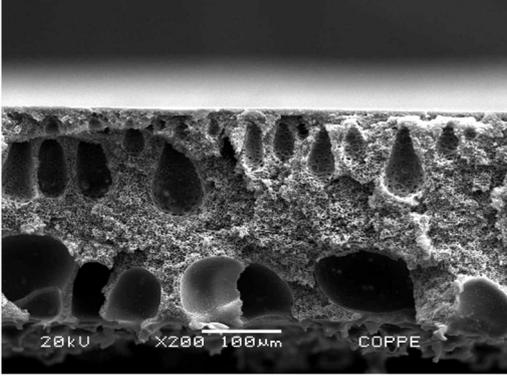
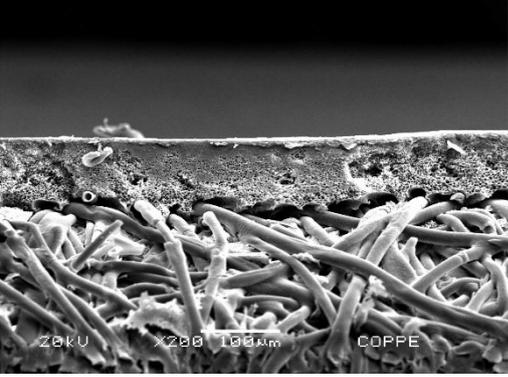
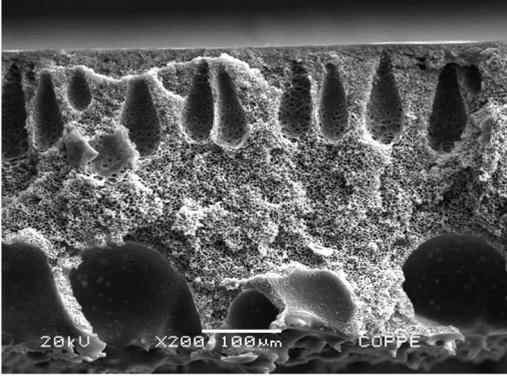
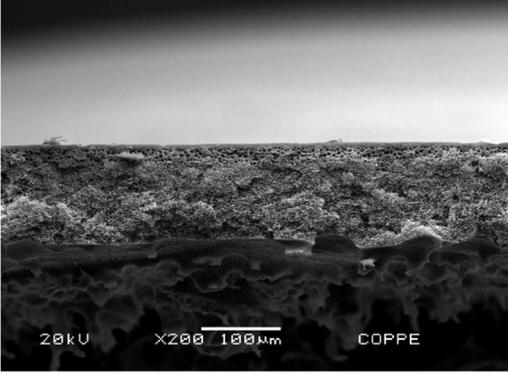
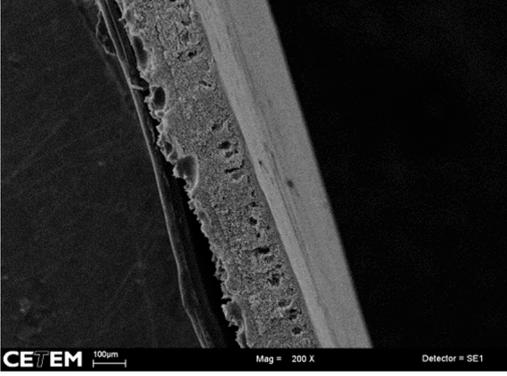
O procedimento de recobrimento é utilizado para selar defeitos na camada seletiva de membranas usadas para permeação de gases, e tem sido amplamente reportado na literatura. O PDMS é escolhido devido as suas propriedades intrínsecas de alta permeância e baixa seletividade, bem como sua boa aderência com o material da

membrana. Desta forma, para evitar a má interpretação dos resultados por conta da formação de defeitos na camada seletiva, as propriedades de transporte das membranas serão analisadas após recobrimento com uma camada de silicone.

Em relação as membranas sintetizadas com banho duplo, a variabilidade dos valores de permeância e seletividade pode ser atribuída as condições de preparo, como a espessura de espalhamento, o tempo de exposição antes da imersão e o tempo de imersão no primeiro banho precipitante. O planejamento de experimentos foi utilizado para avaliar o efeito destas variáveis nas propriedades das membranas preparadas por espalhamento da solução polimérica sobre tecido “non-woven. Os resultados relativos as morfologias das membranas são apresentados na Tabela 4-6, Tabela 4-7 , e relativos as propriedades de transporte na Tabela 4-9

A análise por microscopia eletrônica de varredura das fotomicrografias apresentadas nestas tabelas evidencia, em princípio, a presença de macrovazios ao longo da seção transversal em várias das membranas sintetizadas pela técnica de banho duplo. Como mencionado, além de influenciar os valores de permeância por conta de uma menor resistência do suporte, a presença de macrovazios na membrana pode também acarretar na formação de microdefeitos na camada seletiva, afetando assim a seletividade. Dada a grande influência destas estruturas nas propriedades de transporte e, por tanto, no desempenho final da membrana, nesta seção será discutida sua incidência em função das variáveis de preparo analisadas.

Tabela 4-6 Influencia de diferentes variáveis de espalhamento na morfologia das membranas sintetizadas usando a técnica de precipitação por imersão com banho duplo sequencial.

		Espessura de espalhamento	
		100 – 200 μm	> 400 μm
Tempo de exposição antes da imersão: 5 s	Tempo de imersão no banho I: 5s		
	Tempo de imersão no banho I: 45s		
Tempo de exposição antes da imersão: 45 s	Tempo de imersão no banho I: 5s		
	Tempo de imersão no banho I: 45s		

A relação entre as variáveis de preparo da membrana e a morfologia e propriedades finais da membrana é complexa e interdependente. Desta forma, na discussão a seguir, procurou-se analisar o efeito predominante de cada uma das variáveis analisadas.

4.4.1 Influência da espessura de espalhamento na morfologia da membrana

Em primeira instância, na Tabela 4-6, destaca-se uma maior concentração e extensão de macrovazios na seção transversal das membranas que apresentaram maior espessura de espalhamento. A correlação encontrada entre este parâmetro e a quantidade e dimensões dos macrovazios tem sido amplamente abordada na literatura, e tem seus fundamentos no próprio mecanismo de formação destas macroestruturas por nucleação e crescimento apresentado nas seções anteriores (VOGRIN, STROPNIK, *et al.*, 2002; LI, CHUNG, *et al.*, 2004; CONESA, GUMI e PALET, 2007; REN, ZHOU e DENG, 2010).

Como mencionado anteriormente, a imersão no primeiro banho de precipitação, constituído por um não-solvente fraco (MPD), promove a formação de uma membrana nascente com uma camada superficial mais concentrada em polímero. A imersão subsequente no segundo banho de precipitação, constituído por um não-solvente forte (água), leva a consolidar a precipitação da camada superficial (pele) e iniciar a precipitação das subcamadas logo embaixo da pele formada, gerando as condições apropriadas para a formação de macrovazios. A etapa de crescimento destas estruturas promovida pelo fluxo difusivo de solvente e não-solvente para dentro do núcleo, depende a extensão disponível para a expansão dos núcleos. Por tanto, espessuras de espalhamento menores podem limitar o crescimento dos macrovazios, como observado na Tabela 4-6

Entretanto, em oposição a hipótese anterior, observou-se a formação de macrovazios nas membranas de menor espessura, mas com tempo de exposição ao ambiente e tempo de imersão no primeiro banho reduzidos. Além disso, também foi verificado redução destas estruturas para longos tempos de exposição e imersão no primeiro banho de precipitação. Estes resultados indicam que a morfologia resultante é função da contribuição de todas as variáveis envolvidas no preparo da membrana.

A análise a seguir destaca os efeitos predominantes relacionados ao tempo de exposição da solução ao ambiente, antes da imersão no primeiro banho de não solvente.

4.4.2 Influência do tempo de exposição ao ambiente na morfologia da membrana

O controle do tempo de exposição ao ambiente antes da imersão no banho de precipitação, na técnica de inversão de fases, é fundamental para processos em que a

precipitação é promovida pela evaporação do solvente ou ocorre a ação de vapores de não solvente sobre a solução polimérica. No sistema investigado, NMP é um solvente com baixa volatilidade e propriedades higroscópicas, que pode absorver água durante o tempo de exposição, principalmente nas camadas superficiais da solução. A absorção de água favorece a desestabilização da solução polimérica e possibilita a formação de defeitos ou microporos na camada seletiva. A análise por microscopia eletrônica de varredura da superfície destas membranas, porém, não permitiu observar a formação de poros até 50.000x de ampliação. Desta forma, para as condições de síntese estudadas, pode-se supor que a umidade absorvida foi insuficiente para iniciar a formação de núcleos da fase diluída na camada seletiva.

A aparente inibição na formação de macrovazios com tempos longos de exposição pode estar relacionada à maior quantidade de umidade absorvida pela solução polimérica, aproximando a composição da mesma à região de separação de fases. Assim, antes da imersão no banho de MPD, a água (um precipitante forte) se difunde no filme espalhado, uniformizando o perfil de concentração ao longo do filme, equivalentes aos apresentados na precipitação absorção de vapores de não solvente relatados no trabalho de Strathmann e Kock (STRATHMANN e KOCK, 1977). Após a imersão nos dois banhos sucessivos, o não solvente de cada banho entra em contato com uma solução com composição próxima à região de separação de fases, promovendo a formação de membranas mais uniformes (isotrópicas) e livres de macrovazios, tal como observado na Tabela 4-6.

As morfologias das membranas obtidas com maior espessura de espalhamento e curtos tempos de imersão no banho de MPD, com alta incidência de macrovazios, podem estar relacionadas ao efeito predominante de variáveis propiciando as condições para o crescimento dos macrovazios, em oposição ao tempo de exposição prolongado.

4.4.3 Influência do tempo de imersão no primeiro banho de precipitação na morfologia da membrana

O tempo de imersão no banho de precipitação de MPD parece contribuir para a inibição na formação de macrovazios como observado na Tabela 4-6.

. No processo de precipitação por imersão com banho duplo o solução polimérica é perturbada duas vezes por imersão em dois banhos sucessivos de não solventes, modificando drasticamente o caminho cinético de precipitação da membrana. A formação da membrana é influenciada pela mudança das condições cinéticas e termodinâmicas,

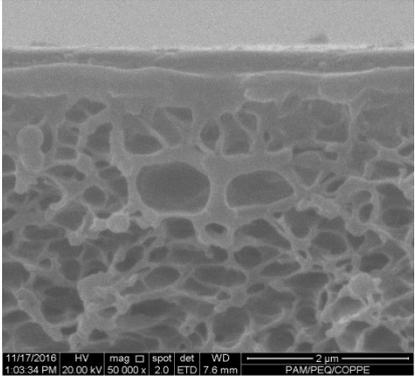
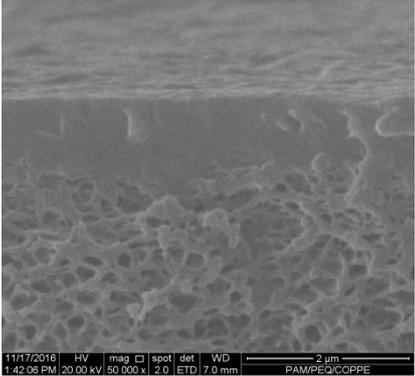
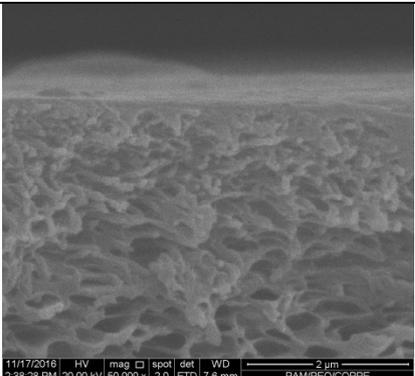
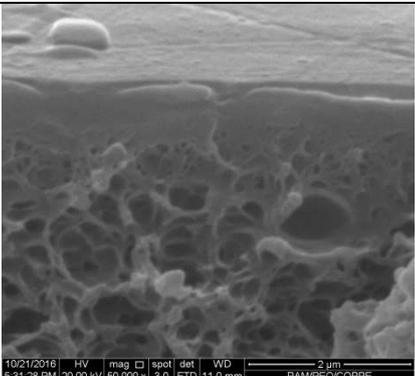
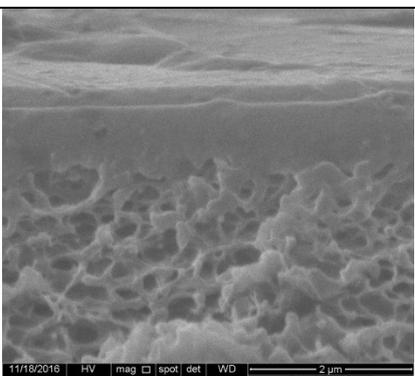
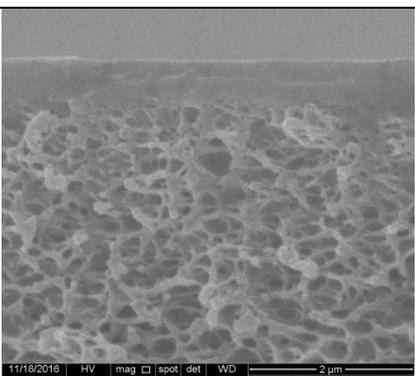
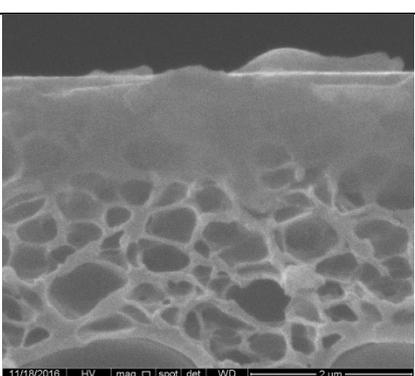
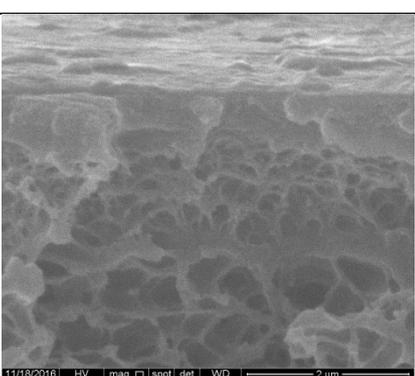
estabelecidas com a mudança do banho de não solvente. A morfologia resultante é influenciada pelo mecanismo de precipitação predominante durante o processo de formação, ou seja, o tempo de imersão no primeiro banho de precipitação se torna, possivelmente, a variável de preparo determinante da morfologia final da membrana.

Assim, com menores tempos de contato no banho de MPD (5s), onde a precipitação ocorre com atraso, a membrana resultante apresenta grande formação de macrovazios na sua seção transversal, se assemelhando as membranas obtidas no banho simples de água reportadas na Tabela 4-3. Esta morfologia, aparentemente governada pela precipitação instantânea do segundo banho de precipitação, indica que o tempo de contato no primeiro banho de precipitação foi insuficiente para densificar uma camada superficial espessa e alterar significativamente as condições de precipitação da subcamada, a qual é mais influenciada pela transferência de massa no segundo banho de precipitação. Ademais, as propriedades de transporte destas membranas, apresentadas na Tabela 4-9, mostram seletividades próximas ao valo intrínseco da PES, o que permitem concluir que o tempo de imersão no primeiro banho foi suficiente para obter uma camada superficial praticamente isenta de defeitos (poros).

Como discutido anteriormente, houve supressão na formação de macrovazios nas membranas obtidas com menor espessura de espalhamento e expostas por 45s ao ambiente antes da imersão no banho de MPD. Esta comparação permite verificar novamente que a morfologia final da membrana corresponde a um balanço entre todas as variáveis de preparo. Entretanto, ao aumentar o tempo de imersão no primeiro banho de precipitação, a morfologia da membrana parece estar governada pela precipitação com atraso, possibilitando gerar uma pele seletiva e levar a composição das subcamadas muito próxima da região de imiscibilidade do diagrama ternário, o que provoca a precipitação da membrana na região metaestável ao entrar em contato com o segundo banho de precipitação. Esta condição tem como resultado a inibição na formação dos macrovazios como observado na Tabela 4-6. Por outro lado, o aumento da espessura de espalhamento associada com curto tempo de exposição ao ambiente promovem condições para a formação de macroporos, mostrando-se, assim, determinantes para definir a morfologia final da membrana.

A Tabela 4-7 apresenta fotomicrografias com uma maior amplificação da pele das membranas sintetizadas por banho duplo sequencial.

Tabela 4-7 Influência do tempo de imersão no primeiro banho na morfologia da camada seletiva das membranas sintetizadas pela técnica de precipitação por imersão com banho duplo sequencial.

		Tempo de imersão no primeiro banho	
		5 s	45 s
Espessura de espalhamento (μm) : 100-200	Tempo de exposição antes da imersão: 5s		
	Tempo de exposição antes da imersão no banho 1: 45s		
Espessura de espalhamento (μm) : >400	Tempo de exposição antes da imersão; 5s		
	Tempo de exposição antes da imersão: 45s		

As fotomicrografias apresentadas na Tabela 4-7 permitem observar a formação de camadas seletivas aparentemente mais espessas, para maiores tempos de contato no banho de MPD. Esta correlação tem sido reportada na literatura, indicando que a espessura da pele aumenta com o tempo de contato com este banho (VAN 'T HOF, REUVERS, *et al.*, 1992; YAMASAKI, TYAGI, *et al.*, 1997; LEE, KIM e KIM, 2000; MADAENI e MORADI, 2011). Igualmente, foi verificada uma menor incidência de macrovazios crescendo nas proximidades desta região. Estas condições favorecem a integridade da camada seletiva, mas levam a menores fluxos e maiores seletividades, como observado na Tabela 4-9.

A Tabela 4-8 apresenta um resumo da influência das diferentes variáveis envolvidas no preparo das membranas e a sua influência na formação de macrovazios. Nesta tabela se sinaliza com (+1) ou (-1) a maior ou menor tendência na formação dos macrovazios em função de cada variável, respectivamente. Cada uma das variáveis está diferenciada por cor, sendo a influência do tempo de imersão no primeiro banho apresentada em azul, o tempo de exposição antes da imersão em verde, e a espessura de espalhamento da membrana em vermelho. O efeito predominante na formação de macrovazios é determinado como a somatória da contribuição individual dos fatores e se apresenta em preto, na mesma tabela.

Tabela 4-8 Incidência da formação de macrovazios em função das diferentes variáveis envolvidas na síntese de membranas pela técnica de precipitação por imersão com banho duplo sequencial.

Espessura de espalhamento (μm)	Tempo de imersão no primeiro banho		Tempo de exposição antes da imersão
	5 s	45 s	
100-200	+1 +1 -1	-1 +1 -1	5 s
	+1 -1 -1	-1 -1 -1	45 s
>400	+1 +1 +1	-1 +1 +1	5 s
	+1 -1 +1	-1 -1 +1	45 s

+1/-1 Maior ou menor tendência de formação de macrovazios; Vermelho: espessura de espalhamento da membrana; Verde: tempo de exposição antes da imersão; Azul: tempo de imersão no primeiro banho; Preto: resultado da combinação das variáveis.

A análise da Tabela 4-8 deixa evidente que a morfologia resultante para a membrana constitui a contribuição de todas as variáveis envolvidas no processo de formação de membrana (espessura de espalhamento, tempo de imersão e tempo de exposição antes da imersão), sendo a presença de macrovazios determinada pela combinação destes. A forma como estas macroestruturas e, adicionalmente, as variáveis de síntese estudadas, influenciam nas propriedades de transporte das membranas pode ser observado na Tabela 4-9.

Tabela 4-9. Propriedades de transporte das membranas de PES formadas pelo processo de precipitação por imersão com banho duplo sequencial*.

Membrana	Espessura (μm)	Tempo de exposição antes da imersão (s)	Tempo de imersão Banho MPD (s)	P/I CO ₂ (GPU)	α CO ₂ /N ₂	
1	175	6	8	2,63	36,4	
2	106	7	47	1,32	44,1	
3	275	46	6	1,46	49,6	
4	168	46	46	1,23	42,5	
5	365	5	5	2,33	38,8	
6	365	6	45	1,32	38,7	
7	452	46	6	2,15	20,0	
8	416	46	45	0,96	32,6	
C1	336	26	25	1,41	31,5	
C2	164	25	25	3,04	42,8	
C3	214	25	25	3,24	39,3	
				Média	2,56	37,9
				Desv.Pad	0,82	4,74
				%Erro	32,0	12,5

*ver condições de preparo na Tabela 3.1. Condições de permeação: 3 Bar, 25°C;

A partir dos resultados apresentados na Tabela 4-9 pode-se observar que a técnica de imersão em banho duplo sequencial permitiu a formação de membranas com boa integridade da camada seletiva, apresentando valores de seletividade CO₂/N₂ igual a 49,6, muito próxima da seletividade ideal intrínseca da PES (40). Entretanto, a flutuação dos valores obtidos para a triplicata no ponto central, assim como baixos valores de seletividade em algumas das membranas preparadas, refletem a presença de defeitos superficiais na camada seletiva. Isto pode ser consequência do processo manual de preparo das membranas, permitindo pouco controle das condições de espalhamento (espessura, duração do tempo de exposição e tempos de contato nos banhos de imersão), o que possivelmente constitui a principal causa da flutuação dos resultados. Este,

portanto, representa o principal desafio a ser superado visando à produção da membrana em maior escala.

Apesar da variabilidade dos dados, procurou-se correlacionar as variáveis de preparo estudadas com as propriedades de transporte das membranas obtidas. Os resultados são apresentados nas Figura 4-4; 4-5 e 4-6. Igualmente, utilizou-se o modelo de resistências em série para estimar a quantidade de defeitos superficiais e a espessura da pele formada. Os resultados obtidos a partir deste modelo são apresentados na seção 4.5.

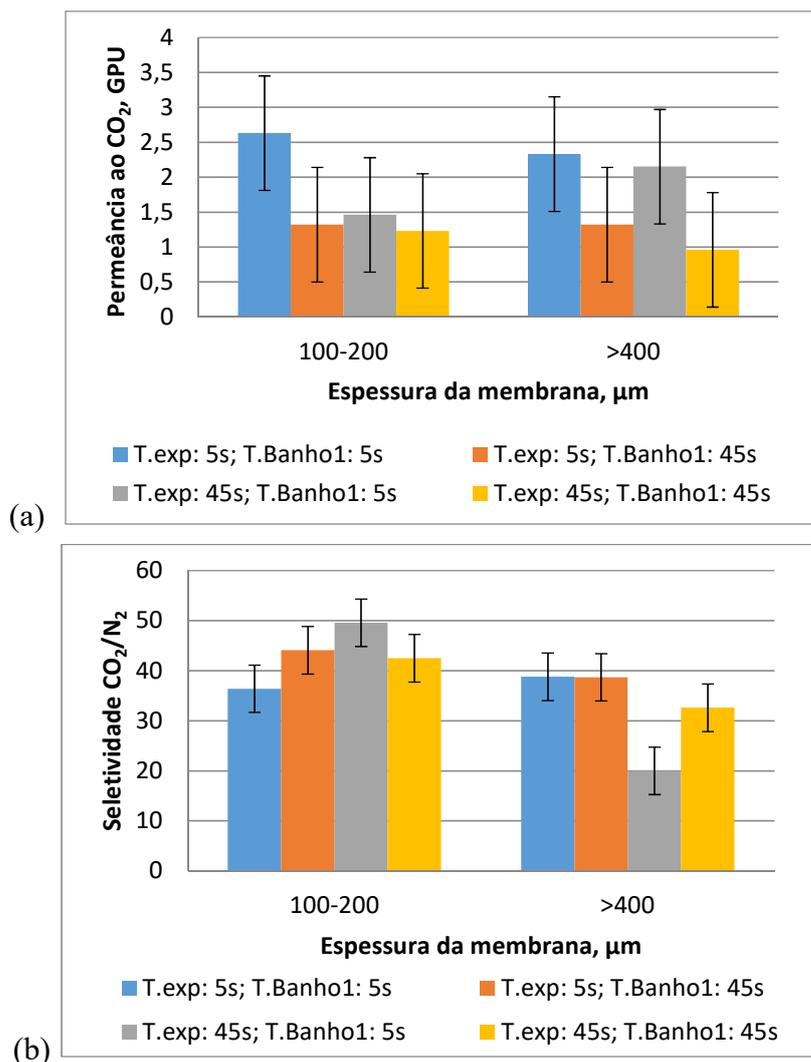


Figura 4-4. Efeito da espessura de espalhamento nas propriedades de transporte das membranas sintetizadas pela técnica de banho duplo acoplado: (a) Efeito na Permeância ao CO₂, (b) Efeito na Seletividade ao CO₂/N₂

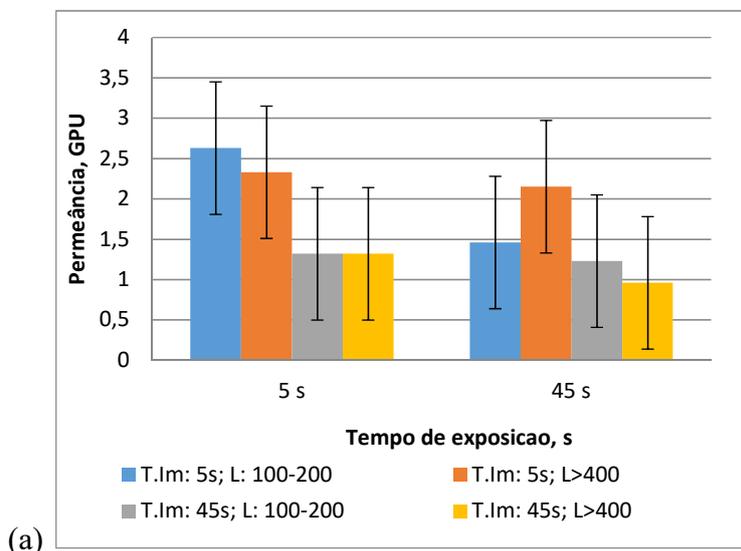
Os resultados apresentados na Figura 4-4 (a) permitem observar que não existe uma correlação significativa entre a espessura de espalhamento das membranas e a permeância ao CO₂, restringindo o efeito a morfologia da seção transversal da membrana, como

observado na Tabela 4-6. A principal resistência ao transporte do gás está relacionada com a formação da camada seletiva densificada, reduzindo o efeito do suporte.

No caso específico da membrana sintetizada com tempo de exposição de 45s ao ambiente e tempo de imersão no banho de MPD de 5s, observou-se um leve aumento da permeância com o aumento da espessura de espalhamento, o resultado possivelmente esta relacionado com a formação de microdefeitos superficiais em decorrência a formação de macrovazios crescendo muito próximos da camada superficial. Isto pode ser confirmado como a queda considerável de seletividade.

Esta mesma tendência foi observada em outras condições de preparo representadas na Figura 4-4 (b), exibindo aparentemente uma relação inversamente proporcional entre a espessura da membrana e a seletividade. Novamente, este resultado deve estar relacionado com a formação de defeitos superficiais na camada seletiva em decorrência da presença de macrovazios, como observado na Tabela 4-6.

Cabe ressaltar que quando o tempo de exposição ao ambiente é prolongado, a absorção de água pela solução aumenta, aproximando a solução da região de separação de fases, o que favorece a nucleação da fase diluída em polímero nas camadas superficiais da solução e a presença de defeitos superficiais.



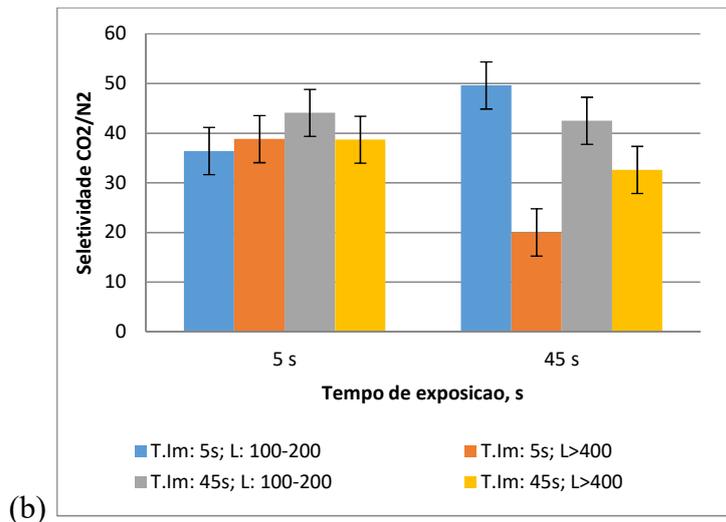


Figura 4-5. Efeito do tempo de exposição ao ambiente antes da imersão no banho de precipitação de MPD, nas propriedades de transporte das membranas sintetizadas pela técnica de banho duplo acoplado: a. Efeito na Permeância ao CO_2 , b. Efeito na Seletividade ao CO_2/N_2

Na Figura 4-5 (a) é possível observar que a permeância ao CO_2 diminui com o aumento do tempo de exposição ao ambiente antes da imersão, principalmente para o tempo de imersão no banho de MPD de 5s e espessura de espalhamento entre 100 a 200 micrometros. Este comportamento pode ser influenciado, possivelmente, pela formação de uma subcamada mais uniforme, com formação predominante de células fechadas não interconectadas. Isto leva a possível conclusão de que a subcamada contribui como uma resistência adicional ao transporte através da membrana, contrário ao discutido no caso da influência da espessura de espalhamento.

Para a seletividade, não foi possível identificar uma tendência clara entre os dados, possivelmente evidenciando o menor efeito do tempo de exposição antes da imersão nas propriedades da camada seletiva da membrana. Porém, observa-se uma queda significativa da seletividade para membranas obtidas a partir de maiores espessuras de espalhamento, o que pode ser relacionada à maior formação de macrovazios próximos à camada seletiva.

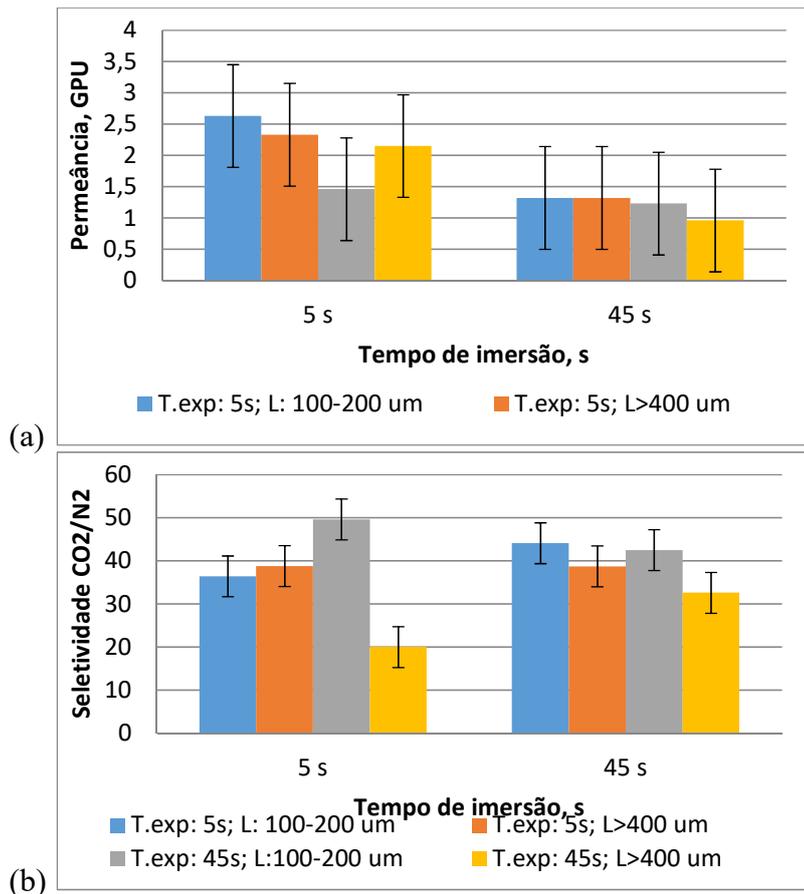


Figura 4-6. Efeito do tempo de imersão no primeiro banho de precipitação de MPD, nas propriedades de transporte das membranas sintetizadas pela técnica de banho duplo acoplado: a. Efeito na Permeância ao CO₂, b. Efeito na Seletividade ao CO₂/N₂

Para facilitar a análise do efeito do tempo de imersão no banho de MPD, os dados de permeância ao CO₂ e seletividade a CO₂/N₂ foram reorganizados na Figura 4-6. Pode-se observar claramente na Figura 4-6(a) que os valores de permeância ao CO₂ diminuem com o tempo de imersão no banho de MPD. Como mencionado anteriormente, na técnica de precipitação por imersão com banho duplo acoplado, a espessura e integridade da camada seletiva encontra-se diretamente relacionada com o tempo de contato no primeiro banho de precipitação. Desta forma, maiores tempos de contato resultam em membranas com camadas seletivas mais espessas e, portanto, menos permeáveis, dado que a pele da membrana constitui a principal resistência ao transporte. Adicionalmente, na Figura 4-6 (b) observa-se uma tendência de aumento na seletividade com o tempo de imersão no banho de MPD, mesmo para as membranas com ampla formação de macrovazios.

Entretanto, o aumento da seletividade com o tempo de imersão no banho de MPD é menos evidente para a membrana obtida a partir do espalhamento com uma menor

espessura e exposta ao ambiente por um período longo. Estas condições promovem a formação de uma subcamada mais uniforme, com células fechadas não interconectadas, o que aparentemente minimiza o efeito do maior contato como o banho de MPD na permeância da membrana. A redução na seletividade destas membranas pode, então, estar relacionada com a maior influência da quantidade de água absorvida em soluções espalhadas com menor espessura, o que a aproxima da região de separação de fases e afeta a integridade da camada seletiva da membrana.

4.5 Modelo de transporte através das membranas obtidas por precipitação por imersão usando banho duplo

As baixas seletividades do CO₂ apresentadas por algumas membranas evidenciam a presença de defeitos na pele seletiva, assim como indicam que o transporte das moléculas ocorre pelo modelo de difusão de Knudsen ou por escoamento convectivo, conforme o modelo de Poiseuille. Por outro lado, em uma pele seletiva densa o mecanismo predominante para o transporte é o de solução-difusão e as propriedades de transporte correspondem as propriedades intrínsecas do material.

Em uma membrana com propriedades de transporte diferentes das intrínsecas, a permeação dos componentes ocorre com contribuições simultâneas e pode ser descrito pela soma da contribuição dos três tipos de mecanismos apresentados, conforme a equação 4.2.

$$\left[\frac{P_i}{l}\right]_{Experimental} = \left[\frac{P_i}{l}\right]_{Intrinseco} + \left[\frac{P_i}{l}\right]_{Knudsen} + \left[\frac{P_i}{l}\right]_{Convectivo} \quad (4.2)$$

O primeiro e segundo termos da equação correspondem aos valores de permeância obtidos experimentalmente e das propriedades intrínsecas do material, respectivamente. Já os últimos termos podem ser estimados a partir das expressões dos modelos de Poiseuille e de difusão de Knudsen, apresentadas nas equações 4.3 e 4.4, respetivamente.

$$j = \frac{r^2 \varepsilon}{8\mu} \cdot \frac{[p_o - p_l][p_o + p_l]}{l.RT} \quad (4.3)$$

$$j = \frac{4r\varepsilon}{3} \cdot \left[\frac{2RT}{\pi M}\right]^{1/2} \cdot \frac{[p_o - p_l]}{l.RT} \quad (4.4)$$

Onde j é o fluxo do gás em mol/cm².s, r corresponde ao raio de poro, ε , a porosidade da membrana, μ , a viscosidade do gás, p_o e p_l correspondem a pressão absoluta na

alimentação e no permeado, respectivamente, l é comprimento do poro (que para o caso estudado corresponde a poros com a espessura da pele seletiva), M é a massa molar do gás e T é a temperatura de operação. Como observado, nestas expressões, o fluxo e, portanto a permeância, é uma função do tamanho e quantidade de poros presentes na pele seletiva da membrana. Assim, a equação 4.2 pode ser escrita em função da porosidade da membrana, do raio e comprimento do poro, como representado pela equação 4.5.

$$\left[\frac{P_i}{l}\right]_{Experimental} = \left[\frac{P_i}{l}\right]_{Intrinseco} + \left[\frac{K_i^1 r \varepsilon}{l}\right]_{Knudsen} + \left[\frac{K_i^2 r^2 \varepsilon}{l}\right]_{Convectivo} \quad (4.5)$$

Fazendo troca de variáveis como:

$$x = \frac{r \varepsilon}{l} \quad (4.6)$$

$$y = \frac{r^2 \varepsilon}{l} \quad (4.7)$$

É possível obter as seguintes expressões para x e y :

$$x = \frac{\left[\frac{P_{CO_2}}{l}\right]_{Exp} K_{N_2}^2 - \left[\frac{P_{N_2}}{l}\right]_{Exp} K_{CO_2}^2 - \left[\frac{P_{CO_2}}{l}\right]_{Int} K_{N_2}^2 + \left[\frac{P_{N_2}}{l}\right]_{Int} K_{CO_2}^2}{K_{CO_2}^1 K_{N_2}^2 - K_{N_2}^1 K_{CO_2}^2} \quad (4.8)$$

$$y = \frac{\left[\frac{P_{CO_2}}{l}\right]_{Exp} - \left[\frac{P_{CO_2}}{l}\right]_{Int} - K_{CO_2}^1 x}{K_{CO_2}^2} \quad (4.9)$$

Neste sistema de equações todos os valores são conhecidos, sendo possível calcular as variáveis x e y em função de l . Além disso, o raio do poro pode ser obtido pela relação entre as equações 4.6 e 4.7:

$$\frac{x}{y} = \frac{1}{r} \quad (4.10)$$

Desta forma, pode-se calcular a porosidade mediante a equação 4.6 ou 4.7. Este modelo foi utilizado para determinar os parâmetros que caracterizam as membranas preparadas por inversão de fases em banho duplo. Os valores encontrados para a porosidade e espessura da camada seletiva são apresentados na Tabela 4-10.

Tabela 4-10 Cálculo dos diferentes parâmetros para o modelo de transporte de gases nas membranas de PES formadas pelo processo de precipitação por imersão com banho duplo

Membrana	Espessura da camada seletiva (μm)	Porosidade, (ϵ)
1	1,70E-04	1,45E-04
2	3,18E-04	6,50E-05
3	2,79E-04	2,64E-05
4	3,46E-04	7,90E-05
5	1,87E-04	1,15E-04
6	3,32E-04	1,18E-04
7	2,98E-04	7,22E-04
8	4,89E-04	2,07E-04
C1	3,37E-04	2,28E-04
C2	1,39E-04	7,42E-05
C3	1,34E-04	1,08E-04

Os resultados apresentados na Tabela 4-10 permitem observar a formação de uma pele seletiva bastante fina, assim como valores reduzidos de tamanho e distribuição dos poros. A Figura 4-7 apresenta a correlação entre a porosidade calculada e os resultados de seletividade obtidos experimentalmente, e a Figura 4-8 apresenta a relação entre a espessura da pele com a permeância do CO_2 .

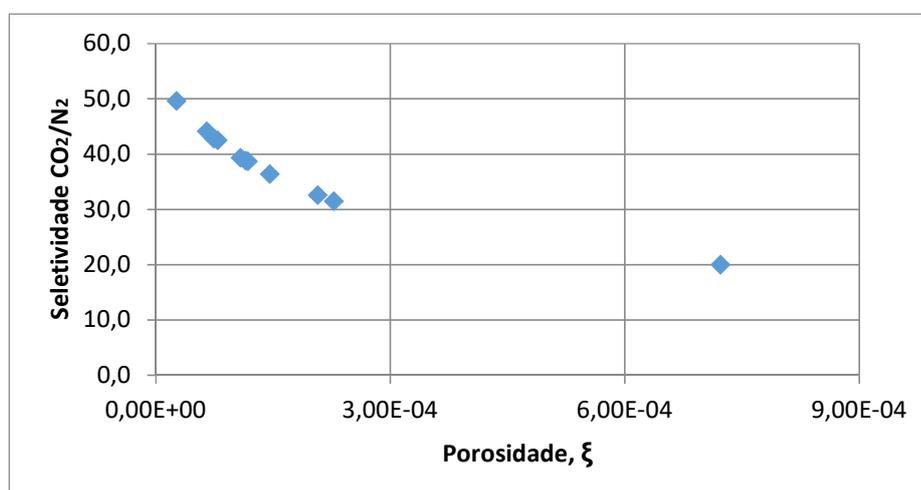


Figura 4-7 Relação entre a porosidade da camada seletiva e a seletividade das membranas desenvolvidas pela técnica de precipitação por imersão com banho duplo sequencial.

A porosidade tem grande influência nas propriedades de transporte e, como esperado, foi encontrada uma relação inversamente proporcional entre a seletividade (medida experimentalmente) e a formação de defeitos na pele seletiva representada pela

porosidade calculada pelo modelo. A Figura 4-8 mostra que foi também obtida uma relação inversamente proporcional entre a permeância e o inverso da espessura da pele seletiva.

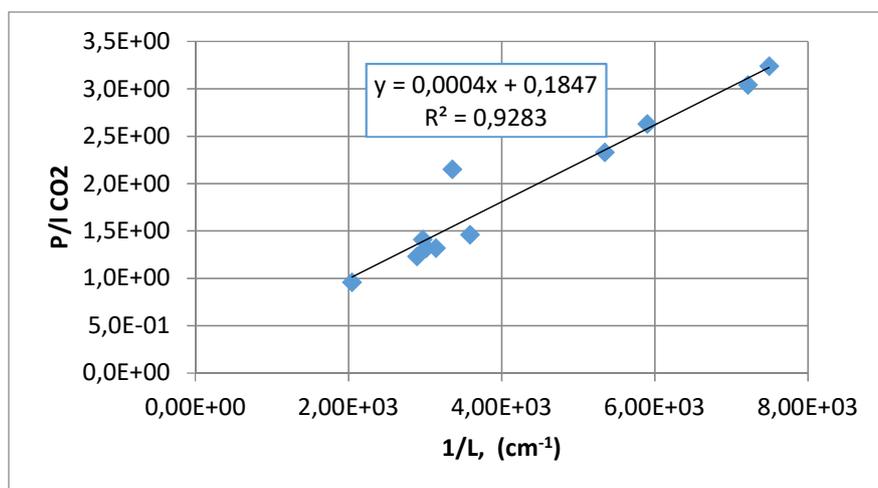


Figura 4-8 Relação entre a permeância ao CO₂ e o inverso da espessura da camada seletiva das membranas sintetizadas pela técnica de precipitação por imersão com banho duplo acoplado.

4.6 Avaliação de diferentes aditivos na solução polimérica

Como observado nos itens anteriores, o controle do tempo de contato no primeiro banho de imersão permite a redução da camada seletiva densa, resultando em altas permeâncias e seletividade. Porém, para obter uma camada seletiva fina é necessário um tempo de contato muito curto no banho de MPD, o que pode adicionalmente criar defeitos superficiais nesta camada, afetando a seletividade da membrana. Desta forma, o uso de aditivos na solução polimérica surge como uma estratégia para melhorar a permeabilidade destas membranas e prolongar o tempo de contato com o primeiro banho precipitante, reduzindo a ocorrência de defeitos (ISMAIL e YEAN, 2003; RUAAN, CHANG e WANG, 1999; REUVERS e SMOLDERS, 1987; BARTH, GONÇALVES, *et al.*, 2000).

A adição de um terceiro componente na solução modifica as interações existentes entre polímero, solvente e não solvente. Isto afeta diretamente a região de separação de fases e a velocidade de transferência de massa durante o processo de formação da membrana. Vários estudos reportados na literatura utilizam aditivos para controlar as características da camada seletiva e da subcamada, relacionadas à espessura assim como interconectividade dos poros, mediante o controle da relação solvente-aditivo (VANDEZANDE, LI, *et al.*, 2009; ISMAIL e YEAN, 2003; RUAAN, CHANG e

WANG, 1999; REUVERS e SMOLDERS, 1987; IDRIS, AHMED e LIMIN, 2010; PEREIRA, SOUZA, *et al.*, 2001; FRITZSCHE, CRUSE, *et al.*, 1990a; AROON, ISMAIL, *et al.*, 2010; BARTH, GONÇALVES, *et al.*, 2000; BARTH, GONSALVES, *et al.*, 2000). Assim, nesta etapa do trabalho será apresentado o estudo da adição de diferentes aditivos na solução polimérica visando compreender a sua influência no desempenho das membranas planas sintetizadas pela técnica de precipitação por imersão em banho duplo, aplicáveis na separação de gases.

Novamente serão usados os parâmetros de solubilidade dos componentes presentes nas soluções, visando esclarecer as interações existentes nos novos sistemas formados responsáveis pelas mudanças na cinética de precipitação. Os parâmetros de solubilidade destes compostos são apresentados na Tabela 4-11.

Tabela 4-11 Parâmetros de solubilidade de Hansen e interação dos diferentes solventes usados no presente estudo.

<i>Solvente</i>	<i>Densidade (g/mL)</i>	δd	δp	δh	Δ_{i-NMP}	Δ_{i-MPD}	Δ_{i-H2O}	Δ_{i-PES}
		<i>(MPa^{0,5})</i>						
NMP	1,029	18	12,3	7,2	0	12,2	35,6	4,1
Água	0,997	15,5	16	42,3	35,6	25,7	0	34,5
Glicerol	1,261	17,4	12,1	29,3	22,1	12,5	14,1	20,6
MPD	0,921	15,8	8,4	17,8	12,2	0	25,6	11,8
AP	0,993	14,7	5,3	12,4	10,9	6,6	31,8	11,7
PES	-	19,6	10,8	9,2	4,1	11,8	34,5	-

δd : Parâmetro dispersivo; δp : Parâmetro polar; δh : Parâmetro de ligações de hidrogênio; Δ_{i-PES} : Distância vetorial entre os parâmetros de solubilidade do componente "i" e PES, calculado conforme equação 4.1; AP: Ácido propiônico

Nesta tabela pode-se observar, por exemplo, a característica solvente ou não solvente de cada um dos compostos usados, destacando-se o NMP como bom solvente, por conta de um baixo valor do parâmetro de interação (Δ_{i-PES} : 4,1 $MPa^{0,5}$), e a água como um não solvente forte para a PES, por conta de um valor elevado para este parâmetro (Δ_{i-PES} : 34,5 $MPa^{0,5}$).

A metodologia seguida para o preparo das membranas com aditivos encontra-se descrita no Capítulo 3, sendo mantida a composição do polímero em 30% (m/m), o NMP como solvente, e modificada a concentração dos diferentes aditivos conforme apresentado na Tabela 3-1.

Enquanto as variáveis de formação pela técnica de banho duplo sequencial as membranas foram sintetizadas mantendo o tempo de exposição ao ambiente antes da imersão e o tempo de imersão no primeiro banho fixos em 45s, e a espessura de espalhamento da membrana mantida inferior a 200 μm . Como observado nos itens anteriores, nestas condições a subcamada apresenta uma morfologia de células fechadas não interconectadas e, devido ao tempo prolongado no banho de MPD, possivelmente se obteve uma maior espessura da camada seletiva, todas as condições limitando a permeabilidade através da membrana. Sob estas condições espera-se que o efeito do aditivo acelerando o processo de precipitação fique mais evidenciado.

4.6.1 Efeito do aditivo na morfologia da membrana

Conforme Li e colaboradores, e Mansourizadeh e Ismail, o uso de aditivos na solução polimérica influencia a formação da membrana em duas formas. Primeiro o efeito termodinâmico relacionado a presença do aditivo na solução polimérica, tornando a solução instável o que facilita a separação de fases. Segundo, o efeito cinético promovido pela inibição da ação do solvente e o aumento da interação polímero-polímero modificando a viscosidade do sistema, limitando conseqüentemente a transferência de massa no momento da imersão e por tanto a cinética de precipitação. Desta forma, a morfologia resultante e o desempenho final da membrana terminam sendo uma competição entre estes dois efeitos (LI, XU e YANG, 2008; MANSOURIZADEH e ISMAIL, 2011).

Prévio a análise morfológica de cada um dos aditivos e, dada a importância da viscosidade na preponderância destes fatores (cinético ou termodinâmico), a Figura 4-9 apresenta a o aumento da viscosidade das soluções poliméricas avaliadas nesta seção, por conta da maior concentração de aditivo em ditas soluções. Nesta figura o eixo “y” representa a razão entre a viscosidade da solução com aditivo (μ) e a viscosidade de um branco constituído pela solução sem nenhum aditivo (μ_0).

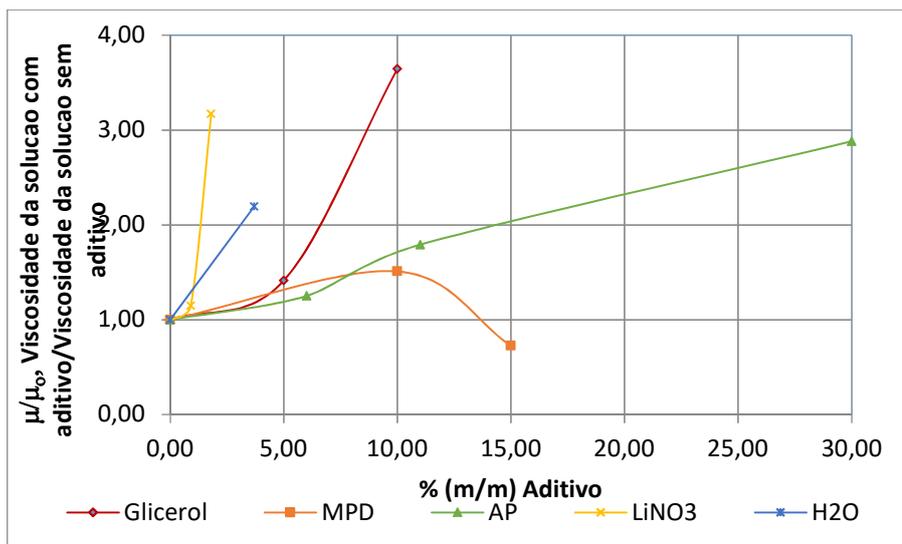


Figura 4-9 Relação μ/μ_0 em função da concentração de aditivo na solução polimérica. Onde μ : viscosidade da solução com aditivo; μ_0 : viscosidade da solução sem aditivo.

Na Figura 4-9 observa-se uma relação entre a viscosidade das soluções avaliadas e a concentração do aditivo na solução polimérica, sendo este efeito muito mais evidenciado para aditivos apresentando maior poder não solvente. De fato, foi verificada uma relação direta entre a inclinação das curvas apresentadas nesta Figura e o valor dos parâmetros de interação entre o aditivo e o polímero ($\Delta i-PES$) encontrados na Tabela 4-11, com valores crescentes na ordem $AP < MPD < Glicerol < H_2O$.

O efeito da concentração do aditivo na viscosidade tem sido reportado na literatura e encontra-se relacionado à inibição da ação solvente da nova mistura formada pelo solvente e aditivo (WANG, LI e TEO, 2000). Assim, na presença de um não solvente forte como a água, a interação solvente-polímero fica inibida com poucas quantidades de aditivo, gerando a redução do volume das cadeias poliméricas e limitando a mobilidade segmental do polímero por conta da menor atividade solvente do NMP. Já na presença de um não solvente fraco, como o MPD usado como aditivo, as cadeias poliméricas possuem um nível de redução de volume, diminuindo a influência na viscosidade.

Wang e colaboradores em 2006 atribuíram o aumento da viscosidade em soluções poliméricas contendo glicerol e compostos com agrupamentos hidroxila (-OH), como aditivos, ao processo de gelificação promovido pela competição de três fatores diferentes: encolhimento das cadeias poliméricas por conta do efeito não solvente, tamanho da molécula do aditivo e formação de ligações de hidrogênio entre o polímero e as agrupamentos hidroxila do aditivo, sendo os dois primeiros fatores predominantes em

soluções com baixas concentrações deste composto e o último mais dominante em soluções com maiores concentrações.

Desta forma, a diferença de comportamento entre as curvas de glicerol e MPD, pode ser atribuída assim ao menor poder não solvente, maior comprimento de cadeia e menor número de agrupamentos hidroxila nas moléculas de MPD quando comparadas com as moléculas de glicerol, todos estes fatores promovendo um maior relaxamento das cadeias poliméricas e por tanto minimizando o efeito da concentração do aditivo na viscosidade da solução polimérica.

Outras atribuições com possível formação de novas interações entre os componentes da solução polimérica tais como a formação de complexos entre NMP e o aditivo ou de ligações de hidrogênio entre aditivo e o polímero, surgem também como possíveis responsáveis pelo aumento da viscosidade encontrado com a adição de não solventes contendo grupos -OH (MANSOURIZADEH e ISMAIL, 2011; WANG, LI e TEO, 2000; WANG, XU e WAN, 2006).

Já no caso do ácido propiônico ou nitrato de lítio, o aumento considerável da viscosidade está influenciado principalmente pela formação de complexos ácido:base estáveis com o NMP, desfavorecendo a interação do solvente com o polímero, responsável pelo encolhimento das cadeias poliméricas (FRITZSCHE, CRUSE, *et al.*, 1990; FRITZSCHE, CRUSE, *et al.*, 1990a; LANINOVIC, 2005). Este mesmo efeito tem sido reportado por vários autores, encontrando uma correlação entre a concentração destes aditivos que possibilitam a formação de complexos ABL e a viscosidade da solução polimérica (WANG, ZHAO, *et al.*, 2015; PEREIRA, NOBREGA e BORGES, 2002; PEREIRA, SOUZA, *et al.*, 2001).

O aumento dramático nesta propriedade, particularmente exibido pelo LiNO_3 , está possivelmente relacionado ao alto número de coordenação deste composto, propiciando a ligação entre um cátion Li^+ com duas moléculas de NMP, o que resulta em menor quantidade de solvente livre na solução polimérica para solubilização do polímero (KURDI e TREMBLAY, 2001).

Visando uma melhor compreensão dos resultados, o estudo do uso de aditivos na solução polimérica, será analisado em dois grupos, o primeiro grupo conformado por compostos com grupos hidroxila (MPD, água e glicerol) capazes de interagir com a porção doadora de elétrons do solvente, NMP, apresentando adicionalmente diferente ação não-solvente (MPD < Glic < água). O segundo, com nitrato de lítio e ácido propiônico, capazes de formar complexos específicos com NMP (LANINOVIC, 2005; PEREIRA,

1999; FRITZCHE, CRUSE, *et al.*, 1990). Em ambos os casos o principal objetivo é favorecer a etapa de nucleação e promover a formação de uma grande quantidade de pequenos poros ao longo da seção transversal da membrana, reduzindo assim a resistência à permeação.

4.6.1.1 Aditivos com grupos hidroxila: MPD, Glicerol e Água

O efeito do MPD usado como aditivo na morfologia da membrana pode ser observada na Figura 4-10, onde se apresentam as fotomicrografias das membranas de PES sintetizadas a partir de soluções usando este não solvente como aditivo.

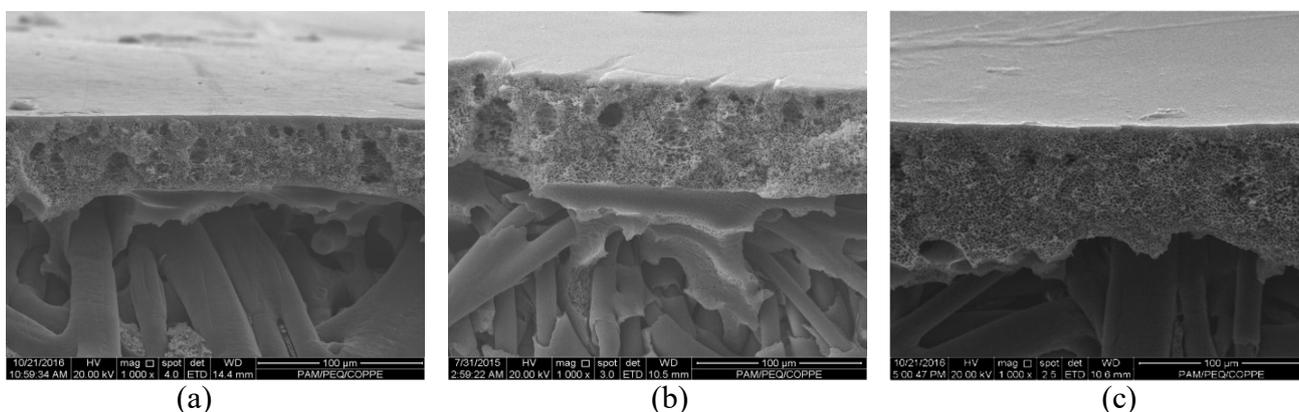


Figura 4-10 Fotomicrografias da seção transversal total das membranas de PES preparadas pela técnica de precipitação por imersão com banho duplo sequencial, a partir de diferentes soluções de PES/MPD/NMP: (a) 0% (m/m) MPD (b) 10% (m/m) MPD, (c) 15% (m/m) MPD

As fotomicrografias observadas na Figura 4-10 permitem verificar a transição de uma morfologia com presença de macrovazios para uma subcamada tipo esponja, em função da concentração do aditivo. Este efeito foi relacionado ao emprego de não solventes moderados na solução polimérica (KIM, LEE e TAK, 2001; LI, XU e YANG, 2008) e, possivelmente, está relacionado com menores fluxos difusivos do MPD proveniente do primeiro banho de precipitação, por conta da sua presença na solução polimérica. A redução do fluxo de MPD promove aumento da concentração do polímero na interface e a densificação da camada seletiva pelo processo de vitrificação ou gelificação. Com isto a mobilidade das cadeias poliméricas e a penetração do não solvente, proveniente do banho de precipitação, encontram-se limitadas, acentuando o atraso gerado pelo contato prolongado com o primeiro banho de precipitação de MPD. Como consequência é inibida a formação de macrovazios neste banho de precipitação (WANG, XU e WAN, 2006).

No momento da imersão no segundo banho de precipitação de água, o MPD ainda presente na solução polimérica em grandes concentrações leva a solução homogênea, mas termodinamicamente instável, à região de separação de fases sem que seja possível a expansão dos núcleos formados e suprimindo a presença dos macrovazios.

Uma aproximação da camada seletiva destas membranas é apresentada na Figura 4-11, onde foi verificada a formação de uma camada seletiva densificada de aproximadamente 300 nm de espessura, na condição de 15% MPD, o que pode ser associado com menor formação de macrovazios presentes na seção transversal destas membranas, o que possivelmente resulta em menos defeitos superficiais e promove um melhor desempenho da membrana.

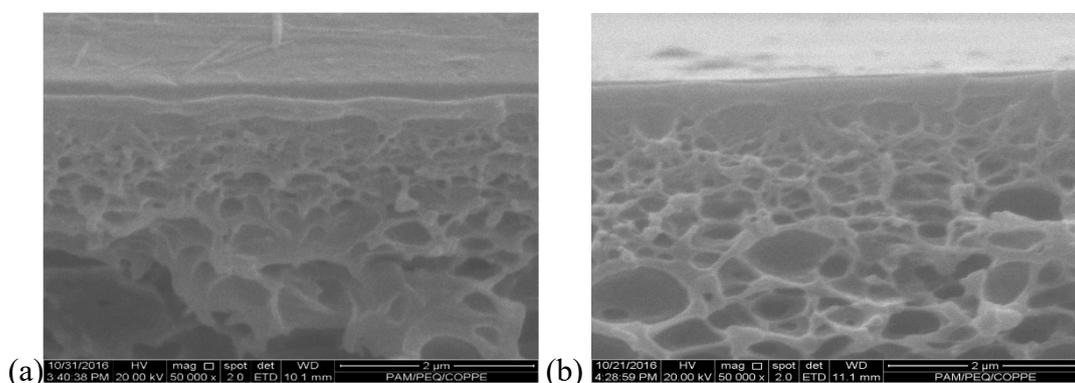


Figura 4-11 Aproximação da camada seletiva das membranas de PES preparadas pela técnica de precipitação por imersão com banho duplo sequencial, a partir de duas soluções de PES/MPD/NMP: (a) Sem aditivo (b) 15% (m/m) MPD

]A formação da camada seletiva possivelmente ocorre durante a imersão no primeiro banho de precipitação, onde se inicia a transferência de massa entre a solução e o banho, procurando diminuir a diferença de potencial químico. Assim, a saída de solvente da solução polimérica na direção do banho encontra-se facilitada por conta da menor interação com o polímero, acelerando a separação de fases. Com a presença de MPD na solução polimérica, pode-se supor que haja uma redução no fluxo de não solvente do banho na direção da solução por conta da menor força motriz. Isto gera a densificação da camada seletiva como observado na Figura 4-11.

A proximidade da solução em relação a região de separação de fases e uma composição mais uniforme nas subcamadas, principalmente pelos baixos fluxos de não solvente entrando na solução polimérica, levam à rápida precipitação da membrana

durante a imersão no banho de precipitação de água, sem que seja possível a expansão dos núcleos da fase diluída, ou seja, suprimindo o crescimento dos macrovazios.

Um efeito similar na morfologia da membrana pode ser observado na Figura 4-12, quando foi avaliado o glicerol como aditivo na solução polimérica, que também é um não solvente moderado para o PES.

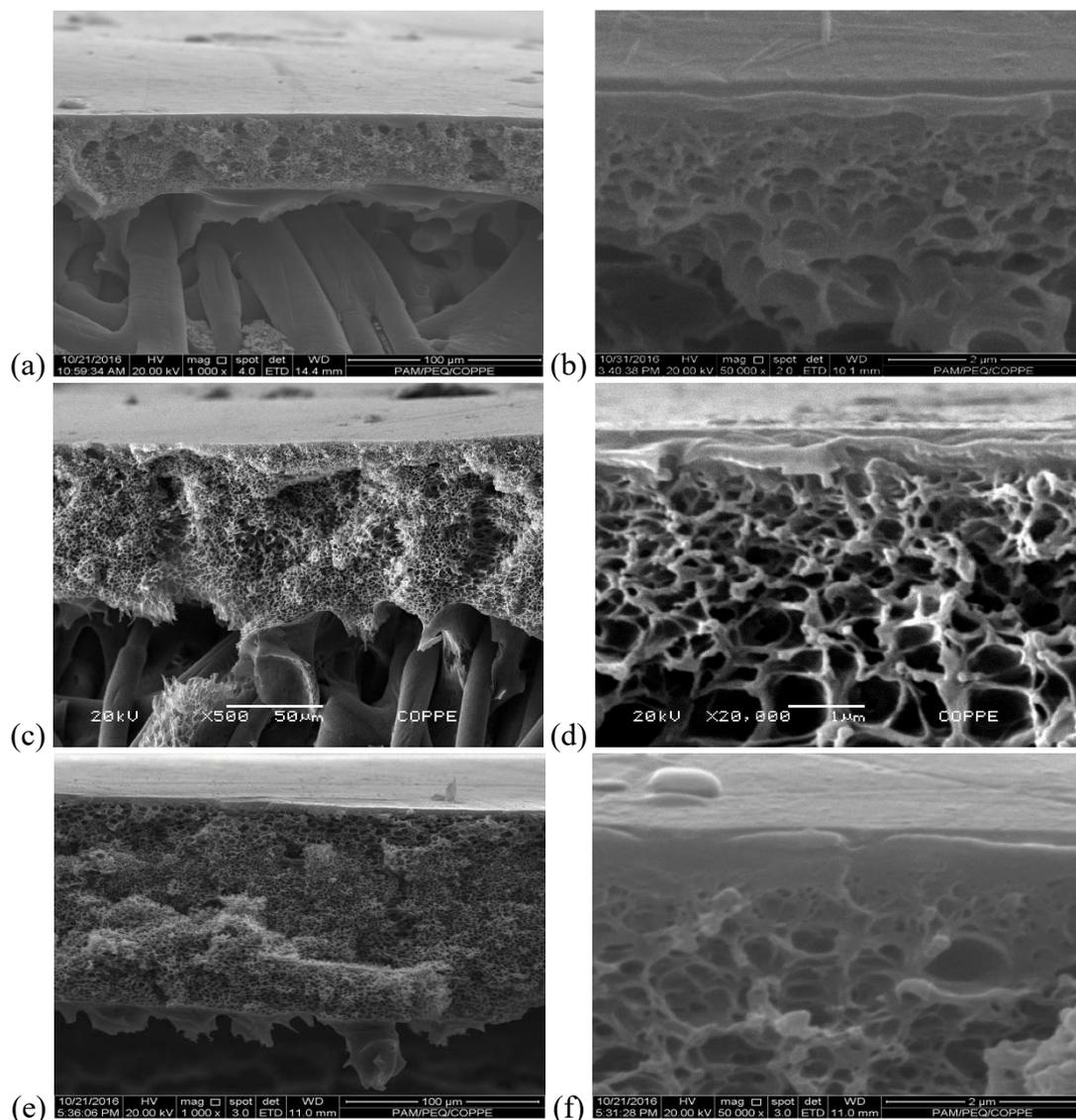


Figura 4-12 Fotomicrografias da seção transversal total (esquerda) e aproximação a camada seletiva (direita) das membranas de PES preparadas pela técnica de precipitação por imersão com banho duplo sequencial, a partir de diferentes soluções de PES/Glic/NMP: (a),(b) 0% (m/m) Glic; (c),(d) 5% (m/m) Glic; (e),(f) 10 % (m/m) Glic

As fotomicrografias apresentadas na Figura 4-12 permitem observar uma morfologia mais uniforme, do tipo esponja, e total inibição na formação de macrovazios para altas concentrações de glicerol na solução polimérica. A inibição destas

macroestruturas por conta da adição de não solvente tem sido reportada na literatura, e encontra-se relacionada ao atraso na precipitação por conta do aumento da viscosidade da solução, limitando a transferência de massa durante o processo de precipitação (SMOLDERS, REUVERS, *et al.*, 1977; LI, XU e YANG, 2008; KIM, LEE e TAK, 2001). Com isto, pode-se supor que o aumento da viscosidade na solução seja o efeito preponderante no processo de formação da membrana.

Como mencionado anteriormente, maiores concentrações de glicerol na solução polimérica têm três efeitos diferentes (WANG, XU e WAN, 2006; LI, 1994):

Primeiro, ao ser um não solvente moderado para a PES ($\Delta_{Glic-PES}=20,6\text{MPa}^{0,5}$), inibe a ação do solvente promovendo a redução do volume das cadeias de PES e uma maior interação polímero-polímero, deixando a solução mais próxima da instabilidade e com menos tolerância à entrada de não solvente proveniente do banho, quando comparada com a solução sem aditivo. Isto pode ser corroborado com os resultados apresentados na Figura 4-2, mostrando uma maior velocidade de precipitação no banho de MPD para as membranas formadas a partir de uma solução com 10% de glicerol, quando comparadas com soluções sem aditivo em que a membrana precipita sem que haja formação de núcleos da fase diluída.

Segundo, devido à presença de vários grupos hidroxila e um parâmetro de solubilidade relacionado às ligações de hidrogênio ($\delta_{h,Glic}: 29,3\text{Mpa}^{0,5}$) elevado, promove a formação de uma estrutura tridimensional com o polímero, aumentando a viscosidade e limitando os fluxos difusivos de solvente e não solvente no momento da imersão no banho de precipitação.

Terceiro, a molécula de glicerol atua como espaçador entre as cadeias poliméricas, o que somado a presença de vários grupos –OH, limita ainda mais a entrada de MPD proveniente do banho e a saída do NMP proveniente da solução, retardando assim a precipitação no primeiro banho.

Embora tenha sido verificado um aumento da velocidade de precipitação no banho de MPD por conta do uso de aditivo (Figura 4-2), a morfologia apresentada na Figura 4-12, parece mais orientada ao atraso da precipitação e formação de uma estrutura mais uniforme, similar ao observado quando MPD foi utilizado como aditivo. Com isto, a morfologia resultante da membrana surge como o resultado da competição entre estes dois efeitos opostos apresentados durante o processo de precipitação.

Em relação à formação da camada seletiva, observa-se novamente a competição entre o aumento da viscosidade limitando a transferência de massa e promovendo a vitrificação da interface, resultando em membranas com peles mais espessas, e uma maior proximidade da solução à região de separação de fases limitando a tolerância à entrada de não solvente proveniente do banho de precipitação, o que resulta em camadas seletivas mais finas.

As fotomicrografias apresentadas na Figura 4-12 evidenciam o aumento da espessura da camada seletiva para maiores concentrações de aditivo. Este resultado corrobora com a hipótese do efeito predominante da viscosidade, que atua como um fator limitante da transferência de massa durante a imersão no primeiro banho de precipitação, favorecendo o processo de vitrificação na interface. Desta forma, a solução polimérica permanece na região de miscibilidade por tempo suficiente para promover a densificação da camada superficial e condições favoráveis para uma morfologia do tipo esponja na subcamada. Na imersão no segundo banho, a membrana solidifica rapidamente, dando lugar a seções transversais apresentando peles mais definidas e uma subcamada mais uniforme, possivelmente responsáveis por altas seletividades e menores permeabilidades.

Por último, as fotomicrografias das membranas sintetizadas usando água como aditivo são apresentadas na Figura 4-13.

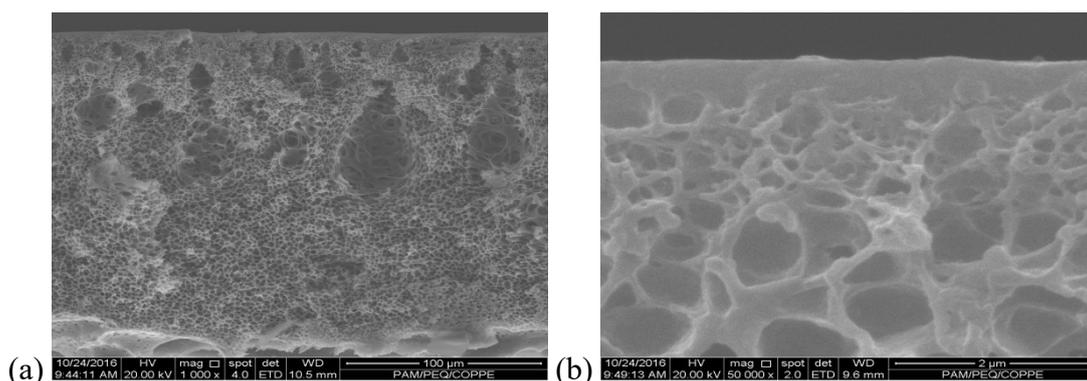


Figura 4-13 Fotomicrografias da seção transversal das membranas de PES preparadas pela técnica de precipitação por imersão com banho duplo sequencial, a partir de uma solução polimérica usando água como aditivo PES/H₂O/NMP (30/3,7/66,3): (a) seção transversal total e (b) aproximação a camada seletiva

Em oposição aos casos anteriores, verificou-se a presença de macrovazios na seção transversal das membranas sintetizadas com água como aditivo, já associados à presença deste aditivo na solução polimérica (WANG, LI e TEO, 2000).

O uso deste não solvente forte tem dois efeitos no processo de formação de membrana: Primeiro, torna a solução próxima a instabilidade termodinâmica, levando a composição da solução mais próxima da região de separação de fases. Por sua vez, aumenta a viscosidade da solução polimérica resultando em menores taxas de transferência de massa durante a imersão no banho de precipitação de MPD, responsável pela formação da camada seletiva limitando mais ainda os fluxos difusivos neste banho.

A morfologia apresentada na Figura 4-13 possivelmente reflete a preponderância do fator termodinâmico sobre o cinético. Este comportamento está relacionado diretamente com a ação do aditivo na solução polimérica inibindo a interação polímero-solvente e promovendo a interação polímero-polímero, o que torna a solução instável e mais próxima da região de separação de fases, que se vê facilitada. No momento da imersão no primeiro banho de precipitação inicia a transferência de massa entre a solução e o banho procurando diminuir a diferença de potencial químico. Assim, a saída do NMP e da água provenientes da solução polimérica na direção do banho encontra-se facilitada por conta da menor interação com o polímero, acelerando a separação de fases. Isto gera a densificação da camada seletiva como observado na Figura 4-13, devido a maior concentração de polímero na interface causada pelos fluxos difusivos de solvente e aditivo e maior concentração do não solvente proveniente do banho.

A proximidade da solução em relação a região de separação de fases e o atraso gerado nas subcamadas, principalmente pela formação da camada seletiva atuando como uma resistência adicional, levam a formação dos primeiros núcleos e crescimento dos macrovazios. Finalmente, a imersão no segundo banho de precipitação com água leva a rápida saída do MPD e do solvente restantes na solução na direção do banho, bem como ao fluxo de água na direção da solução, propiciando a solidificação da membrana.

Ao comparar as fotomicrografias apresentadas nesta seção (Figura 4-10, Figura 4-11, Figura 4-12, Figura 4-13) é possível observar uma transição de uma morfologia um pouco mais homogênea do tipo esponja para uma morfologia com formação de

macrovazios, em correspondência da ação não solvente do aditivo indicada pelo parâmetro de interação ($\Delta_{Aditivo-PES}$). A inibição do crescimento de macrovazios resulta assim da redução da transferência de massa inicial, observada nos casos do MPD por conta da menor força motriz, e do glicerol, principalmente influenciado pela viscosidade e formação de uma matriz tridimensional limitando ainda mais os fluxos difusivos no banho de precipitação. Note-se que pelas suas características de não solventes fraco (MPD) e moderado (Glicerol), não contribuem em grande forma a acelerar a separação de fases.

No caso da água, maiores valores do parâmetro de interação resultam em proximidade na região de separação de fases e menor tolerância à entrada de não solvente do banho, promovendo assim a precipitação da interface, possivelmente no primeiro banho de precipitação. Desta forma a transferência de massa na subcamada destas membranas é limitada, promovendo assim as condições para a formação de macrovazios como observado quando usado este aditivo. Contudo uma análise mais específica de cada condição correlacionando composição do aditivo, proximidade com a região de separação de fases, assim como determinação da velocidade de precipitação por análise de transmitância precisa ser feita para compreender o comportamento de cada aditivo na morfologia da membrana.

Outras observações em relação à espessura das camadas seletivas formadas serão apresentadas nas seções seguintes, após o exame da morfologia das membranas obtidas a partir de soluções com os outros aditivos estudados.

4.6.1.2 Aditivos que possibilitam a formação de complexos Ácido:Base, Ácido Propiônico e Nitrato de Lítio

As fotomicrografias da seção transversal das membranas obtidas pela técnica de banho duplo sequencial, usando aditivos como ácido propiônico e nitrato de lítio se podem observar nas Figura 4-14 e Figura 4-15, respectivamente. Como mencionado estes aditivos formam complexos específicos com NMP, que podem rapidamente dissociar na presença de água devido a sua alta constante dielétrica, levando o polímero diretamente na região de separação de fases, favorecendo a formação de núcleos na seção transversal (WOO, LEE, *et al.*, 2016).

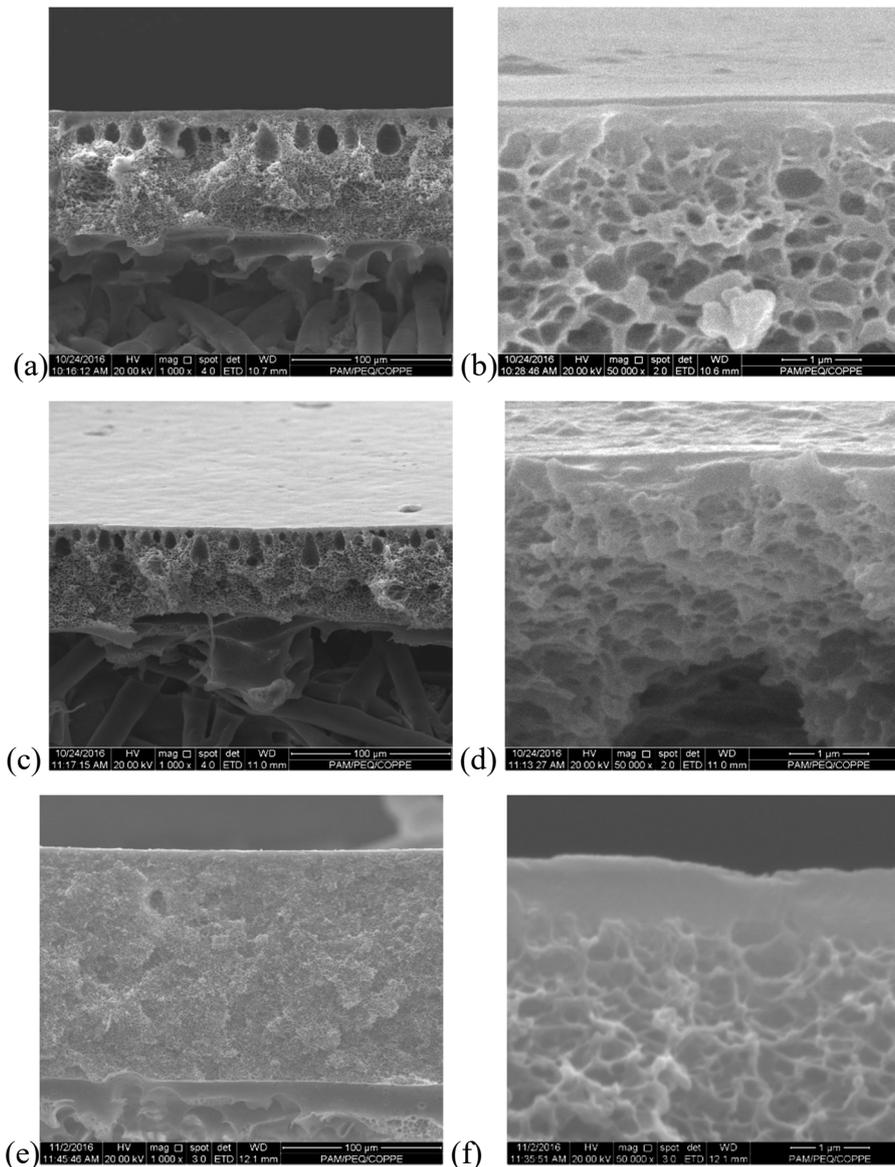


Figura 4-14 Micrografias da seção transversal total (esquerda) e aproximação da camada seletiva (direita) das membranas preparadas pela técnica de precipitação por imersão com banho duplo sequencial usando 30% de PES, NMP e diferentes concentrações de Ácido Propiônico como aditivo da solução polimérica: (a),(b) 6% (m/m) AP; (c),(d) 11% (m/m) AP; (e),(f) 30% (m/m) AP.

Diferente de trabalhos reportados na literatura, verificou-se a presença de macrovazios para baixas concentrações de AP, e inibição destas macroestruturas numa composição estequiométrica 1:1 entre AP e NMP (30% AP). Além disso, verificou-se a formação de uma subcamada com alta conectividade, logo embaixo da camada seletiva bem definida, possibilitando o aumento do fluxo nestas membranas.

A inibição na formação dos macrovazios apresentada em altas concentrações de AP está possivelmente relacionada com a formação do complexo ABL, aumentando a tolerância da solução polimérica ao AP, e a consequente dissociação do complexo, levando a solução polimérica diretamente na região de separação de fases onde a formação de núcleos nas seções transversais destas membranas é favorecida.

Com baixas concentrações do aditivo, possivelmente, a solução ainda permanece na região de miscibilidade após a dissociação do complexo, durante a imersão no banho de precipitação, o que está de acordo com a ampla região de miscibilidade reportada na literatura para o sistema PES/NMP/AP (PEREIRA, NOBREGA e BORGES, 2002). Adicionalmente, esta condição favorece a densificação da região superficial da solução, em contato com o banho de precipitação, e a manutenção da estabilidade nas subcamadas da solução por um período longo de tempo, suficiente para favorecer o crescimento dos núcleos da fase diluída em polímero e a formação de macrovazios.

Um comportamento similar foi observado na seção transversal das membranas sintetizadas com LiNO_3 como aditivo, como observado na Figura 4-15.

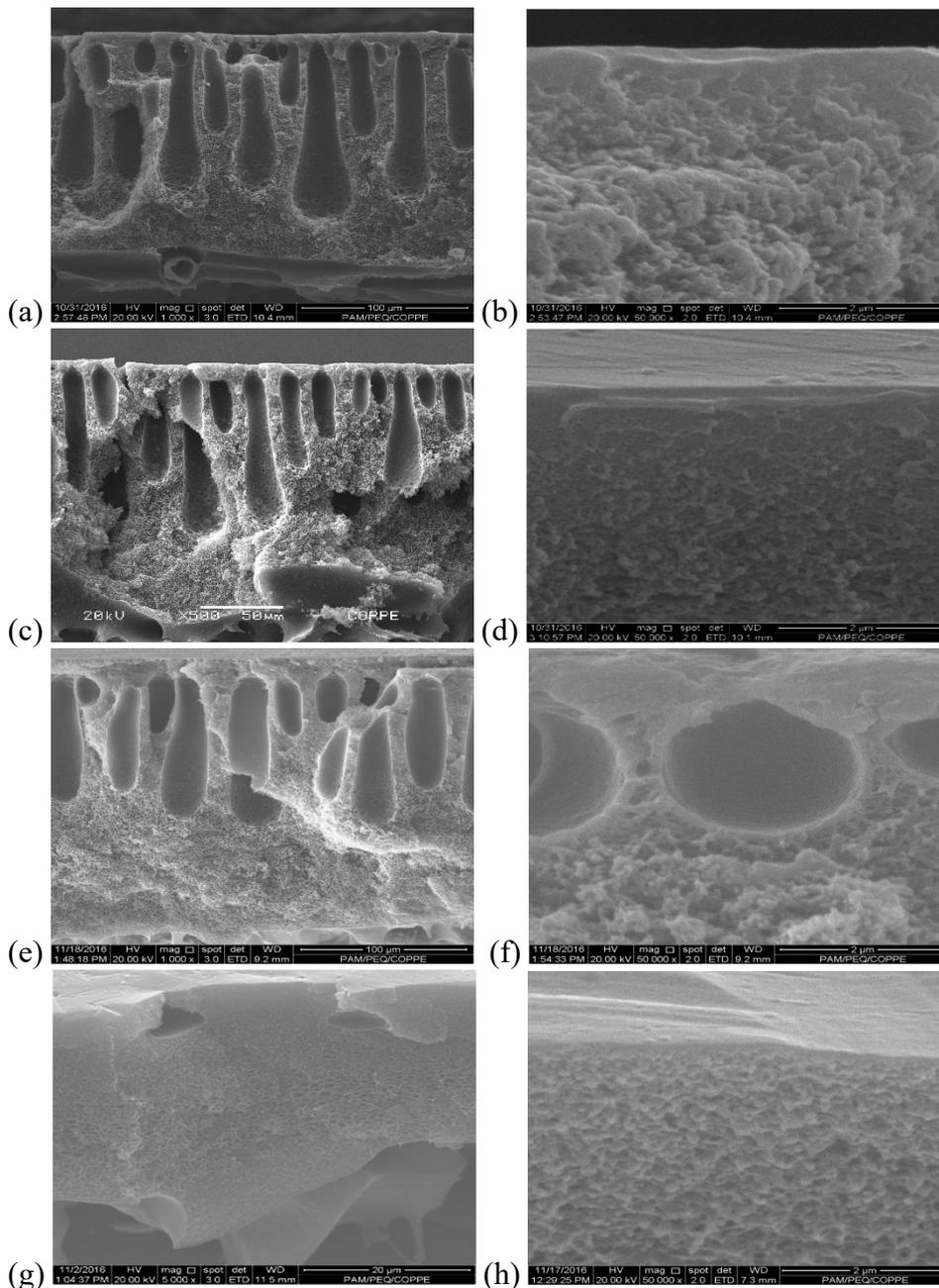


Figura 4-15 Micrografias da seção transversal total (esquerda) e aproximação da camada seletiva (direita) de membranas de PES preparadas pela técnica de precipitação por imersão com banho duplo usando diferentes concentrações de Nitrato de lítio como aditivo da solução polimérica: (a),(b) 0,3% (m/m) LiNO_3 ; (c),(d) 1,8% (m/m) LiNO_3 ; (e),(f) 3,6% (m/m) LiNO_3 ; (g),(h) 7,0% (m/m) LiNO_3

Similar aos resultados apresentados para AP, as membranas obtidas utilizando LiNO_3 como aditivo apresentam grande formação de macrovazios para concentrações baixas do aditivo (0,3%, 1,8% e 3,6% m/m), e inibição destas macroestruturas para uma concentração maior (7% m/m). A similaridade dos resultados, assim como a mesma

natureza dos dois aditivos, leva a hipótese que a mesma análise feita para o AP seja aplicável ao LiNO_3 .

Cabe ressaltar a morfologia diferenciada destas membranas, caracterizadas pela formação de nódulos ou agregados com uma maior definição e, aparentemente, melhor distribuição em função da concentração do aditivo, o que pode ser facilmente observado na Figura 4-15 (g) e Figura 4-15 (h) quando foi utilizado 7% de LiNO_3 como aditivo.

Na região próxima a superfície superior destas membranas é possível observar a formação de micelas ou aglomerados poliméricos compondo a camada seletiva, sem que seja possível identificar o seu limite inferior. É possível, também, observar a presença de canais e uma aparente maior interconectividade nesta região, se estendendo ao longo da subcamada. Características similares têm sido apresentadas na literatura para a formação de membranas com aditivos que possibilitam a formação de complexos ABL (FRITZSCHE, CRUSE, *et al.*, 1990a; FRITZSCHE, MURPHY, *et al.*, 1989). Com esta morfologia se espera o aumento considerável da permeabilidade através da membrana.

Um outro aspecto que deve ser ressaltado na análise morfológica e a relação entre a espessura das camadas seletivas das membranas obtidas com os diferentes aditivos, com a viscosidade das soluções poliméricas. Como pode-se observar na Figura 4-16, há uma boa correlação entre estes fatores.

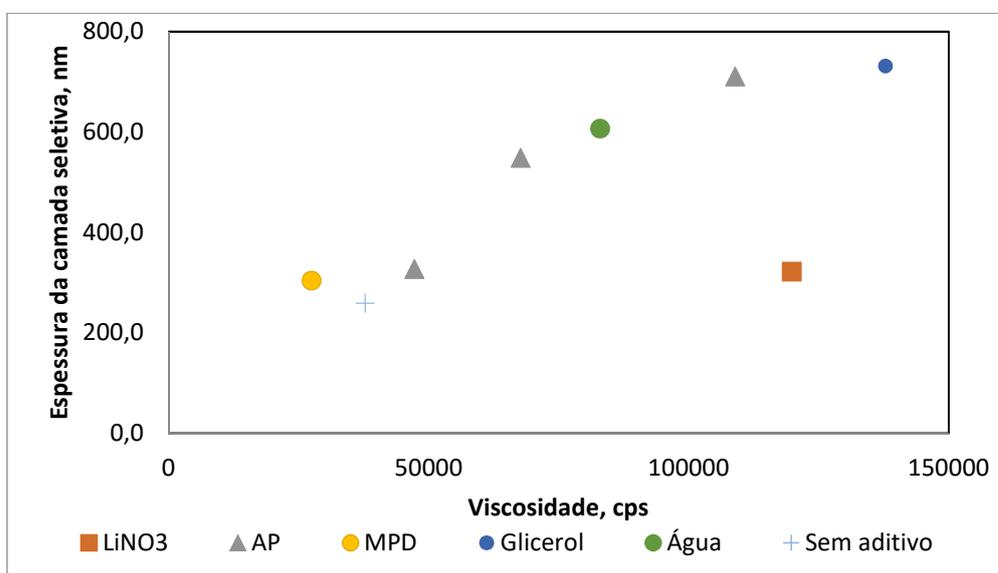


Figura 4-16 Influência da viscosidade da solução polimérica na espessura da camada seletiva das membranas sintetizadas com diferentes aditivos pela técnica de precipitação por imersão com banho duplo.

Como observado na Figura 4-16, a espessura da camada seletiva das membranas sintetizadas está fortemente influenciada pela viscosidade da solução polimérica, e independe do tipo de aditivo testado. Este resultado possivelmente está relacionado com a forte incidência da viscosidade na cinética de transferência de massa durante a imersão nos banhos de precipitação.

Assim, viscosidades maiores levam a menores taxas de transferência de massa durante a imersão no banho de precipitação, resultando em maior tempo na região estável antes de entrar na região de separação de fases, e com isto membranas com camadas seletivas mais espessas são produzidas. Para viscosidades menores, a separação de fases é acelerada, levando a formação de membranas com peles mais finas.

Igualmente, uma correlação similar foi observada entre a concentração do aditivo na solução polimérica e a espessura da camada seletiva formada, como observado na Figura 4-17.

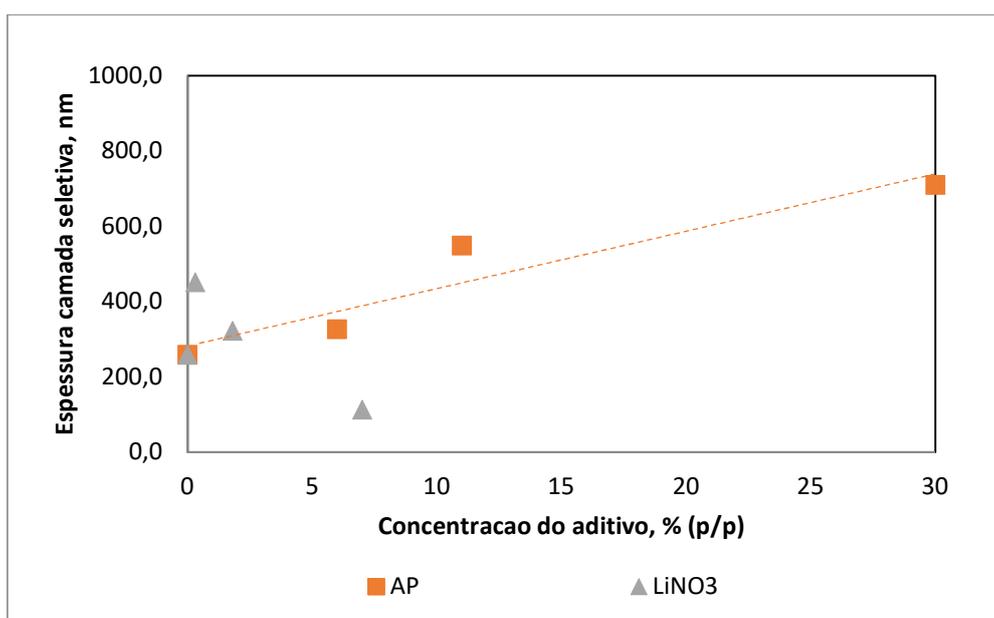


Figura 4-17 Influência da concentração de aditivo na espessura da camada seletiva formada.

A literatura reporta que aditivos que possibilitam a formação de complexos ABL, contribuem para a redução da espessura da camada seletiva. Entretanto, observa-se na Figura 4-17 que houve aumento desta espessura em função da concentração do AP como aditivo. Este comportamento possivelmente está relacionado com a viscosidade das soluções poliméricas, que por sua vez encontra-se influenciada pela formação de

complexos ABL entre NMP e os aditivos, disponibilizando menor quantidade de solvente para solubilização do polímero. Novamente, todos estes fatores influenciam na cinética de precipitação, que é determinante da morfologia da membrana.

No caso do nitrato de lítio em maiores concentrações, como observado nas fotomicrografias da Figura 4-15, o processo de nucleação da fase diluída ocorre já nas primeiras camadas da solução. Desta forma, não foi possível observar uma relação entre a espessura da camada seletiva e sua concentração na solução polimérica.

4.6.2 Efeito do aditivo nas propriedades de transporte das membranas sintetizadas por precipitação por imersão com banho duplo sequencial

A Tabela 4-12 apresenta o efeito de diferentes aditivos nas propriedades de transporte das membranas estudadas no presente estudo. Destacam-se os valores de permeância e seletividade moderadas para a membrana sem aditivos, correspondente com a morfologia anisotrópica com camada seletiva densa e baixa formação de defeitos. Os valores obtidos para esta membrana com recobrimento, com uma seletividade de 44,4, próxima das propriedades intrínsecas do material (40) (KUMAZAWA, WANC e SADA, 1993), e uma permeância de 0,9 GPU, estão possivelmente relacionados com a seleção das variáveis de preparo com tempos prolongados de exposição ao ambiente e de contato no primeiro banho de imersão (45s em ambos os casos), promovendo uma morfologia tipo esponja, com células fechadas não interconectadas e completamente desprovida de macrovazios, limitando o transporte através da membrana. Da mesma forma, o tempo prolongado de contato com o primeiro banho de precipitação e a completa inibição na formação de macrovazios possivelmente promoveu uma maior integridade da camada seletiva, responsável pelos altos valores de seletividade.

Tabela 4-12 Propriedades de transporte das membranas de PES a 25°C e pressão na alimentação de 3 Bar, com 45s de tempo de exposição ao ambiente, 45s de tempo de imersão no primeiro banho de precipitação de MPD e imersão sucessiva em banho de água.

Solução polimérica	Composição	Membranas recobertas com PDMS	
		P/I CO ₂ (GPU)	Seletividade CO ₂ /N ₂
PES/NMP	30/70	0,9	44,4
PES/MPD/NMP	30/10/60	1,3	39,8
	30/15/55	1,7	39,6
PES/Glic/NMP	30/05/65	0,9	39,0
	30/10/60	1,2	42,5
PES/H ₂ O/NMP	30/3,7/66,3	1,9	27,0
PES/PA/NMP	30/06/64	2,4	42,7
	30/11/59	2,3	35,3
	30/30/40	2,1	50,2
PES/LiNO ₃ /NMP	30/0,3/69,7	1,9	36,3
	30/0,9/69,1	1,9	35,2
	30/1,8/68,2	2,1	53,2
	30/3,6/66,4	6,7	24,0
	30/07/63	10,9	19,3

O aumento da permeância para, praticamente, todas as condições avaliadas indicam que o uso de aditivos na solução polimérica permitiu modificar as condições termodinâmicas e o caminho cinético do processo de inversão de fases, afetando o desempenho final da membrana e a morfologia das mesmas, como observado no item 4.6.1.

Para uma melhor compreensão dos resultados de transporte, o estudo do uso de aditivos na solução polimérica, novamente, foi analisado em dois grupos, conforme a presença de grupos hidroxila (MPD, Glicerol e água) com diferente poder não solvente, e aditivos que possibilitam a formação de complexos ácido base de Lewis (PA e LiNO₃).

A comparação das membranas com e sem recobrimento, permite relacionar adicionalmente o uso de aditivos na solução polimérica com a presença de pequenos defeitos na camada seletiva, facilmente recobertos com silicone.

4.6.2.1 *Compostos com agrupações hidroxila*

Na Tabela 4-12 foi verificado um aumento na permeância ao CO₂ em 44% e 89% respeito as membranas sem aditivo, quando usado 10% e 15% de MPD na solução polimérica. Este resultado possivelmente está relacionado com maior interconectividade da subcamada por quanto a espessura da camada seletiva apresentou um aumento restrito, tal e como observado nas fotomicrografias destas membranas na Figura 4-10.

Como mencionado anteriormente, o MPD presente na solução polimérica aproxima a composição da mesma a região de separação de fases, porém limita a transferência de massa durante a imersão no primeiro banho de precipitação, promovendo a formação de camadas seletivas densificadas e inibindo em certa medida a formação de macrovazios. Durante a imersão no segundo banho de precipitação de água, a solução com composição homogênea porém instável é conduzida rapidamente à região de separação de fases resultando em membranas com uma pele densa e estrutura igualmente uniforme e livre de macrovazios. Como resultado os valores de seletividade permanecem quase constantes, por conta da formação de camadas seletivas com menor formação de defeitos superficiais, comumente associados à formação destas macroestruturas.

Já no caso do glicerol, observou-se aumento de 33% na permeabilidade das membranas obtidas na máxima composição estudada (10% m/m de Glicerol). Embora este aditivo deixe a solução polimérica mais próxima da região de instabilidade do que o MPD, o resultado obtido possivelmente está relacionado ao incremento considerável da viscosidade da solução polimérica, acarretando na redução progressiva dos fluxos difusivos de transferência de massa, de solvente e aditivo na direção do banho e de não solvente do banho na direção da solução. Como consequência, o atraso da precipitação da solução polimérica é ainda mais favorecido, possibilitando a formação da camada seletiva por vitrificação, com uma mínima formação de defeitos, como observado pelos altos valores de seletividade obtidos, mesmo antes da etapa de recobrimento. A conformação de uma subcamada mais uniforme com células fechadas não interconectadas, como observado na Figura 4-12, pode também estar relacionada a menores fluxos através da membrana.

Por último, quando avaliada a água como aditivo da solução polimérica foi verificado um aumento considerável na permeância ao CO₂ (111% respeito à membrana sem aditivo), acompanhado pela queda da seletividade destas membranas. Estes resultados possivelmente estão associados ao crescimento de macrovazios nas

subcamadas inferiores da camada superficial, resultando na formação de defeitos superficiais, comumente associados à formação destas macroestruturas, assim como ao efeito do não solvente forte, aproximando a solução da região de instabilidade, tornando-a menos tolerante à entrada de não solvente proveniente do banho. Uma maior interação polímero-polímero facilita a saída do solvente na direção do banho por conta da agregação das moléculas de polímero, gerando adicionalmente o aumento da viscosidade da solução polimérica. Porém de forma insuficiente para retardar a transferência de massa entre o banho e a solução. Desta forma, a precipitação da interface é acelerada incrementando a resistência ao transporte no segundo banho de precipitação, promovendo as condições para o crescimento dos macrovazios.

Como consequência adicional da maior velocidade de precipitação, em conjunto com a formação de agregados por conta da maior interação polímero-polímero, e da presença de macrovazios na seção transversal, é possível supor que haja formação de maior quantidade de defeitos superficiais, responsáveis pela redução de 40% da seletividade da membrana com poucas quantidades do aditivo. Cabe ressaltar que a melhora da permeabilidade parece estar fortemente influenciada pelas propriedades da subcamada, apesar da resistência preponderante ao transporte da camada seletiva.

4.6.2.2 *Compostos que possibilitam a formação de complexos Ácido:Base de Lewis*

Com respeito aos aditivos que possibilitam a formação de complexos ácido:base (ácido propiônico e nitrato de lítio), de modo geral foi observado o aumento considerável da permeabilidade em todas as composições avaliadas. Em princípio, este resultado está influenciado pela formação de macrovazios, aumento do volume livre e uma estrutura diferenciada, caracterizada pela formação de agregados nodulares de polímero com alta interconectividade, especialmente verificado nas membranas preparadas com LiNO_3 , todas estas características resultantes da formação dos complexos ABL.

Uma primeira aproximação para quantificar o tamanho do complexo ácido:base formado, e assim verificar a ação do aditivo na permeabilidade da membrana, consistiu no cálculo do volume molar da solução formada pelo aditivo e o solvente, como a contribuição dos seus volumes individuais. Os valores obtidos, reportados na Tabela 4-13, porém, mostram uma baixa contribuição no caso do LiNO_3 , e valores similares de volume molar para o caso do PA, quando comparado com o MPD, não justificando o efeito “espaçador” destes aditivos. Desta forma, pode-se concluir que o ganho no volume livre

do polímero, por conta da formação do complexo é maior do que a contribuição do volume molar dos compostos em estudo, como observado pelo aumento da permeância em valores muito superiores do que os obtidos com os outros não solventes estudados, que não formam estes complexos.

Tabela 4-13 Volume molar da solução NMP/Aditivo.

Solução polimérica	Composição	%m/m NMP	%m/m Aditivo	Ração molar Aditivo/NMP	Volume Molar mL/mol
PES/NMP	30/70	70	0	0,00	97
PES/MPD/NMP	30/10/1960	60	10	0,14	115
	30/15/55	55	15	0,23	127
PES/Glic/NMP	30/05/1965	65	5	0,08	103
	30/10/1960	60	10	0,18	110
PES/H ₂ O/NMP	30/3,7/66,3	66,3	3,7	0,31	103
PES/PA/NMP	30/06/1964	64	6	0,13	107
	30/11/1959	59	11	0,25	116
	30/30/40	40	30	1,00	172
PES/LiNO ₃ /NMP	30/0,3/69,7	69,7	0,3	0,006	97
	30/0,9/69,1	69,1	0,9	0,019	97
	30/1,8/68,2	68,2	1,8	0,038	97
	30/3,6/66,4	66,4	3,6	0,078	97
	30/07/1963	63	7	0,016	98

Entre os dois aditivos que possibilitam a formação de complexos ácido:base, o maior ganho na permeância ao CO₂, observado na Tabela 4-12, corresponde às membranas preparadas a partir de soluções contendo LiNO₃ como aditivo na solução polimérica. Isto possivelmente está relacionado ao cátion lítio (Li⁺), que é um forte ácido de Lewis com alto número de coordenação, e apresenta uma forte interação com o NMP, forte base de Lewis. No caso, um maior número de moléculas coordenadas com Li⁺, representa um complexo com um volume efetivo maior atuando como espaçador, o que por tanto representa maiores fluxos através da membrana (KURDI e TREMBLAY, 2001). A estimativa do tamanho destes compostos tem sido reportada na literatura mediante análise computacional.

Este ganho no volume livre, somado com altas taxas de dissociação do complexo formado no momento da imersão, possibilitam uma estrutura diferenciada e um menor atraso para o início da precipitação durante a imersão no primeiro banho, o que favorece o processo de separação líquido-líquido e leva ao incremento na permeância ao CO₂,

chegando até 1.111% (11 vezes) superior ao valor obtido para a membrana sem aditivo Figura 4-18. Da mesma forma para altas concentrações do aditivo, o comportamento esperado do aumento da permeabilidade com queda da seletividade foi observado.

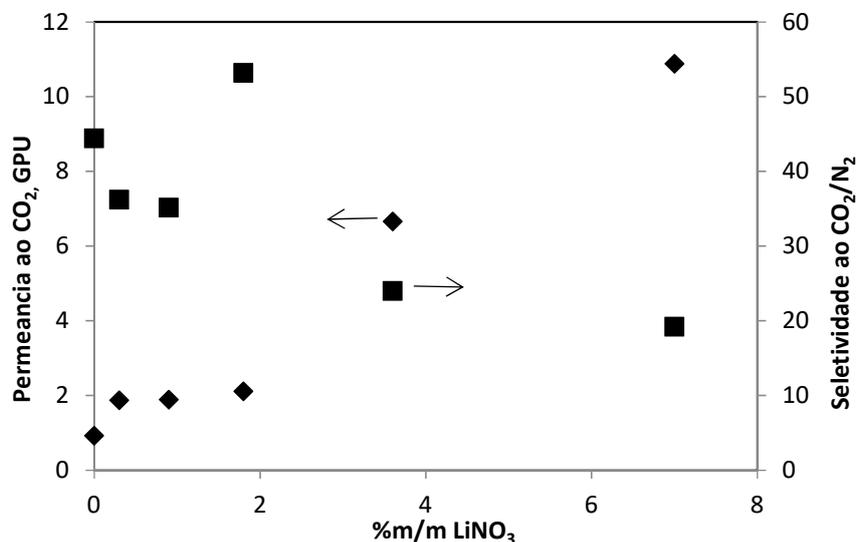


Figura 4-18 Relação entre conteúdo de LiNO₃ usado como aditivo na solução polimérica e a permeância de CO₂.

Como observado na Figura 4-18, o efeito da composição do aditivo na permeância é restrito para baixas concentrações (inferiores a 1,8%), apresentando um comportamento similar aos estudos encontrados na literatura (FRITZCHE, CRUSE, *et al.*, 1990). No caso, para baixas composições de aditivo, o solvente em excesso comporta-se como plastificante, diminuindo o efeito da formação do complexo.

Em relação a seletividade, de forma similar a análise feita para a água, menores atrasos para o início da precipitação da solução levam a formação de membranas com camadas superficiais com maior número de defeitos, ou poros superficiais. Entretanto, pode-se esperar uma alta estabilidade do complexo formado em contato com o banho de MPD, limitando sua saída da matriz polimérica. No banho sequencial com água, gera-se a dissociação do complexo, liberando-o com a consequente formação de poros ou microdefeitos. Em resposta, estas membranas apresentam uma grande queda da seletividade da membrana em até 57% quando avaliada a concentração maior do aditivo (7%).

O ácido propiônico apresenta um comportamento similar, por quanto de modo geral, a formação do complexo ácido:base aumenta a permeabilidade das membranas, em comparação com a membrana sem aditivo. Ele gera complexos com o NMP com quem tem uma alta afinidade, acelera a cinética de precipitação e diminui a densidade

empacotamento, levando a maiores coeficientes de permeabilidades. Porém, o ganho esperado em função do conteúdo do ácido e a formação do complexo não foi verificado. Possivelmente, este resultado está relacionado com o atraso da precipitação promovido durante o primeiro banho de MPD, que pode estar favorecendo fenômenos de vitrificação, competindo com o processo de separação líquido-líquido na interface. Isto modifica então o efeito do complexo, que em altas concentrações deveria apresentar um maior ganho na permeabilidade da membrana.

Já em relação com a seletividade, o maior efeito dos fenômenos de vitrificação sendo favorecidos pode promover a integridade da pele, explicando assim os maiores valores de seletividade.

Os principais resultados obtidos nesta seção, em relação às propriedades de transporte podem ser analisados em termos do diagrama de Robeson, apresentados na Figura 4-19 e comparados com alguns dos estudos reportados na literatura para a separação de CO_2/N_2 .

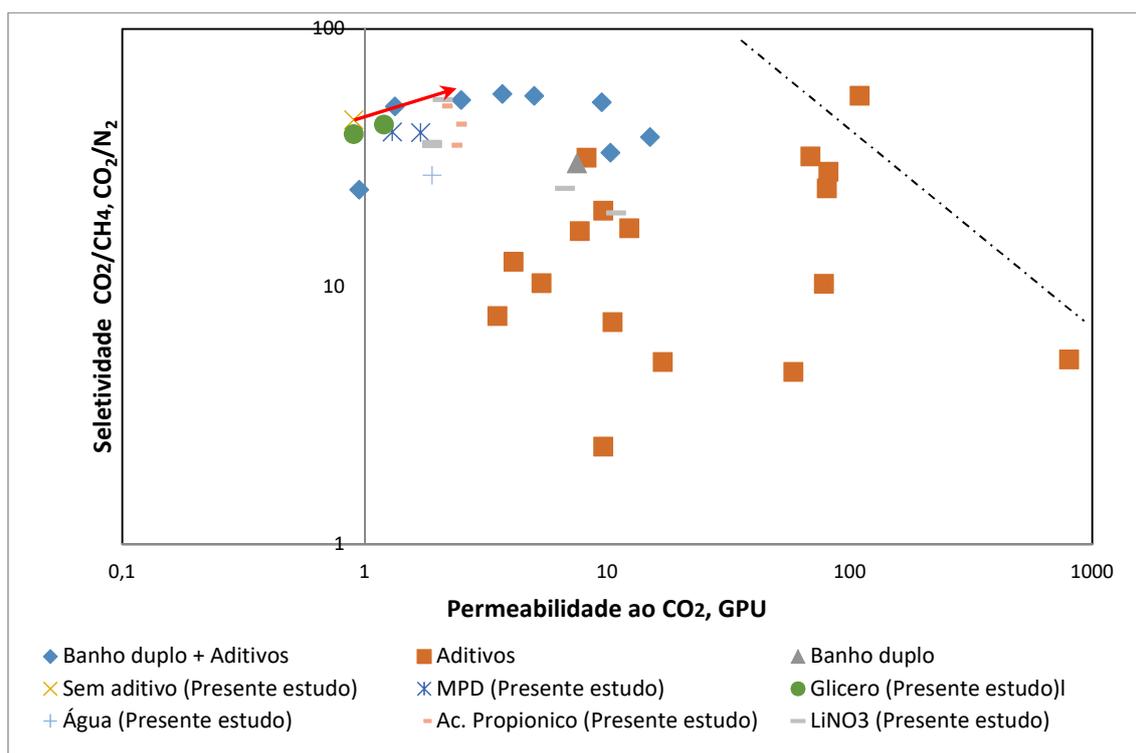


Figura 4-19. Diagrama de Seletividade ao CO_2/CH_4 e CO_2/N_2 , em função da permeabilidade ao CO_2 para os resultados apresentados na presente sessão relacionados ao uso de diferentes aditivos na solução polimérica, sintetizados pela técnica de precipitação por banho duplo sequencial, e comparação com outros trabalhos reportados na literatura.

Como observado na Figura 4-19, ficou evidenciado que o uso de aditivos na solução polimérica em conjunto com a técnica de precipitação por imersão com dois banhos sequenciais leva a formação de membranas com melhores propriedades de transporte do que aquelas desenvolvidos sem presença de aditivo na solução polimérica, possivelmente relacionados com uma menor resistência ao transporte nas subcamadas porosas destas membranas. Cabe mencionar que os resultados apresentados neste trabalho mostraram um comportamento similar aos estudos da literatura associados ao uso das duas estratégias em conjunto, apresentando valores de seletividade semelhantes ao valor intrínseco do material.

O melhor desempenho foi apresentado para as membranas sintetizadas com aditivos que possibilitam a formação de complexos ABL, destacando-se o LiNO_3 por conta da estrutura diferenciada destas membranas influenciando positivamente a permeabilidade.

Finalmente, uma melhora das propriedades de transporte destas membranas pode ser esperada otimizando os tempos de exposição ao ambiente e imersão no primeiro banho de precipitação, o que pode ser obtido usando um procedimento contínuo de espalhamento que facilite o controle das condições de preparo.

4.7 Preparo contínuo da membrana por precipitação por imersão com banho duplo acoplado

Para obter maior controle dos parâmetros de espalhamento (espessura do filme, tempos de exposição antes da imersão e imersão no primeiro banho de coagulação), assim como maior reprodutibilidade do processo, investigou-se o preparo da membrana pelo espalhamento de contínuo da solução polimérica. Para isso, projetou-se um sistema que permite a imersão sucessiva em dois banhos de precipitação.

As membranas de PES sintetizadas no sistema contínuo foram caracterizadas, quanto sua morfologia e propriedade de transporte, e comparadas com membranas obtidas usando espalhamento manual sobre placa de vidro e/ou papel non-woven. Nesta comparação utilizou-se banho simples e água como agente precipitante. As condições de preparo destas membranas encontram-se na Tabela 4-15.

Tabela 4-14 Condições de espalhamento para membranas de PES preparadas pela técnica de precipitação por banho simples de Água.

Membrana	Espessura (µm)	Preparo	Velocidade (cm/min)	Tempo de exposição ao ambiente (s)
1	215	Manual/vidro	n.d.	13
2	213	Manual/non-woven	n.d.	14
L4	78	Contínuo	14	16
L2	201	Contínuo	17	13

n.d.: não determinado

Para as membranas sintetizadas usando banho de precipitação sequencial (banho duplo) no sistema contínuo, avaliou-se a influência da velocidade de espalhamento e o tempo de contato com primeiro banho de não solvente (MPD). As condições de preparo destas membranas podem ser observadas na Tabela 4-15

Tabela 4-15 Condições de espalhamento para membranas de PES preparadas pela técnica de precipitação por banho duplo sequencial de MPD e Água.

Membrana	Espessura (µm)	Sequencia Banho	Aditivo	Velocidade (cm/min)	Tempo de imersão no 1º banho
L5	72	Duplo	10% Glic	14	15
L3	189	Duplo	10% Glic	22	11
3P	42	Duplo	Sem aditivo	14	27
2P	313	Duplo	Sem aditivo	13	30
1P	69	Duplo	10% Glic	12	32
L6	92	Duplo	10% Glic	28	5
L7	122	Duplo	10% Glic	73	7

4.7.1 Morfologia das membranas preparadas no sistema de espalhamento contínuo

As micrografias das membranas de PES sintetizadas com banho simples de água, usando espalhamento manual ou o sistema de espalhamento contínuo, são apresentados na Figura 4-20.

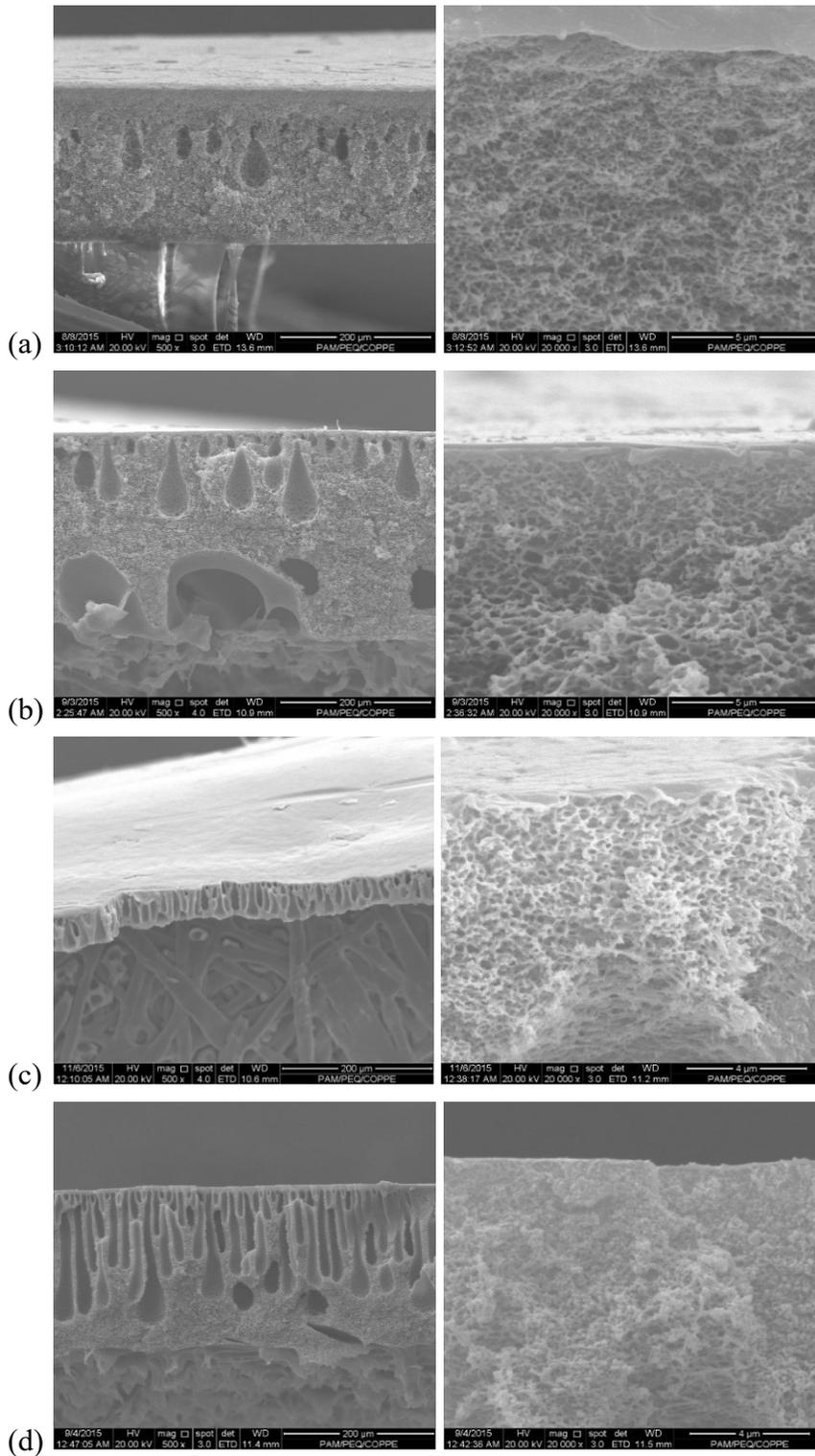


Figura 4-20 Micrografias da seção transversal (esquerda: aproximação 500x) e aproximação da camada seletiva (direita; aproximação 20000x) de membranas de PES preparadas pela técnica de precipitação por imersão em banho simples de água, com diferentes condições de espalhamento: (a) Espalhamento manual sobre placa de vidro; (b) espalhamento manual sobre papel non-woven; (c) espalhamento no sistema contínuo sobre papel non-woven, 78 μ m de espessura; (d) espalhamento no sistema contínuo sobre papel non-woven, 201 μ m de espessura

Nas fotomicrografias da Figura 4-20 é possível identificar morfologias distintas para as membranas obtidas por espalhamento manual ou contínuo, e formação de macrovazios em todas as condições apresentadas, independente do sistema de espalhamento. Como discutido anteriormente, a presença destas macroestruturas está relacionada com o mecanismo de precipitação instantânea apresentado no banho de água, que em contato com a solução polimérica promove altas taxas de transferência de massa, levando a precipitação da interface, e as condições apropriadas para a nucleação e crescimento da fase diluída.

Destaca-se, adicionalmente, a maior concentração e extensão destes macrovazios nas membranas obtidas no sistema contínuo, prolongando-se por toda a seção transversal. Os macrovazios continuaram sendo observados mesmo com a redução da espessura de espalhamento da solução polimérica. Efeitos promovidos pela movimentação do filme polimérico espalhado no banho de precipitação até a roldana de recolhimento, diminui possíveis gradientes de concentração próximos à superfície deste filme, o que pode ter influenciado na transferência de massa e na formação dos macrovazios. Melhores condições de transferência de massa podem intensificar os fluxos de solvente e não solvente nos momentos iniciais de precipitação, o que resultaria na formação de uma camada superficial mais densificada, contribuindo para expansão dos núcleos da fase diluída nas subcamadas da solução polimérica.

As fotomicrografias apresentadas na Figura 4-21 e Figura 4-22 correspondem a membranas sintetizadas no sistema de espalhamento contínuo, usando banho de precipitação sequencial de MPD e água. No preparo das membranas da Figura 4-21, foram usadas soluções sem aditivo e com 10% de glicerol como aditivo, a velocidade de espalhamento foi mantida em torno de 13 cm/min, e o tempo de contato com o primeiro banho de MPD foi fixado em torno de 30s. A Figura 4-22 apresenta as fotomicrografias de membranas preparadas com 10% de glicerol como aditivo, e diferentes condições de espalhamento e tempos de imersão no banho de MPD

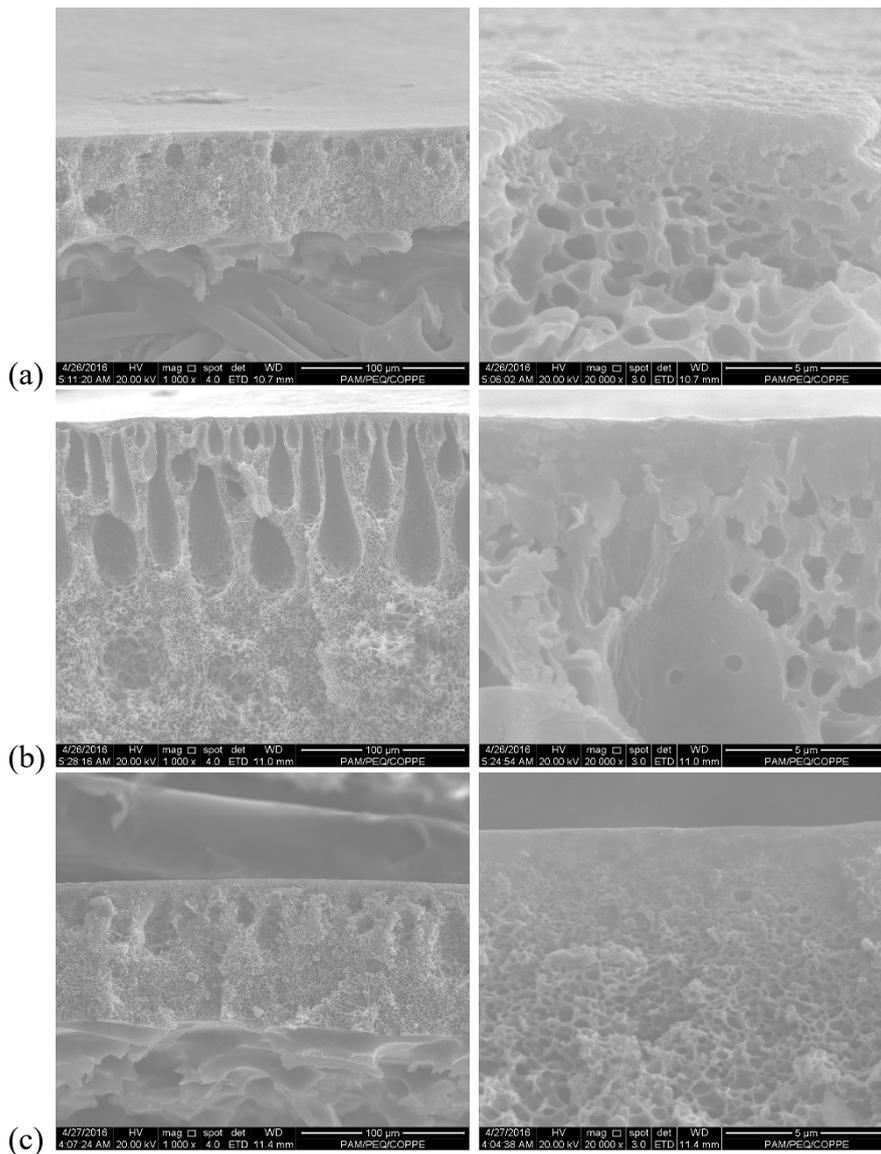


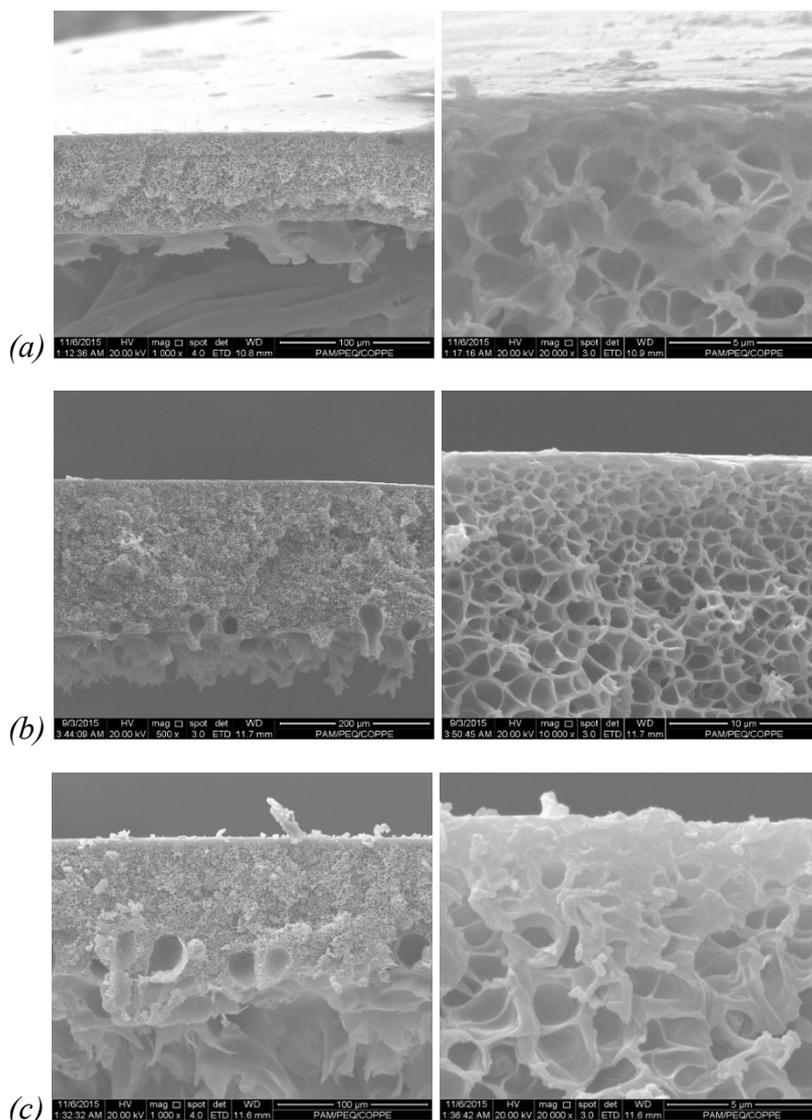
Figura 4-21 Micrografias da seção transversal (esquerda) e aproximação da camada seletiva (direita) de membranas de PES preparadas no sistema de espalhamento contínuo, pela técnica de precipitação por imersão com banho duplo acoplado de MPD e água, com diferentes composições de glicerol como aditivo, e espessuras de membrana: (a) 0% Glicerol, 42 μ m (3P); (b) 0% Glicerol, 313 μ m (2P); (c) 10% Glicerol, 69 μ m (1P)

A Figura 4-21 mostra a presença de macrovazios na seção transversal de todas as membranas apresentadas, porém de forma mais definida nas membranas 3P e 2P, que foram preparadas a partir de soluções poliméricas sem a presença de glicerol como aditivo. Este comportamento das membranas sem aditivo ilustra como o aumento na região de miscibilidade da solução, favorece a expansão dos núcleos da fase diluída, na

subcamada abaixo da camada superficial densificada. A concentração e extensão destas macroestruturas apresentou-se novamente influenciada pela espessura de espalhamento.

Em relação à presença de glicerol como aditivo, aparentemente, contribui para o aumento da espessura da camada seletiva. Isto possivelmente está relacionado com interações próprias do glicerol, inibindo a ação do solvente, e incrementando a viscosidade da solução. Desta forma a transferência de massa durante o contato com o primeiro banho de precipitação tem suas taxas reduzidas, promovendo o atraso na precipitação e originando a densificação da interface, o que pode levar ao aumento da seletividade destas membranas por menor formação de defeitos.

A morfologia das membranas preparadas com menores tempos de contato com o primeiro banho de precipitação (MPD), e diferentes espessuras e velocidades e de espalhamento, são apresentadas na Figura 4-22.



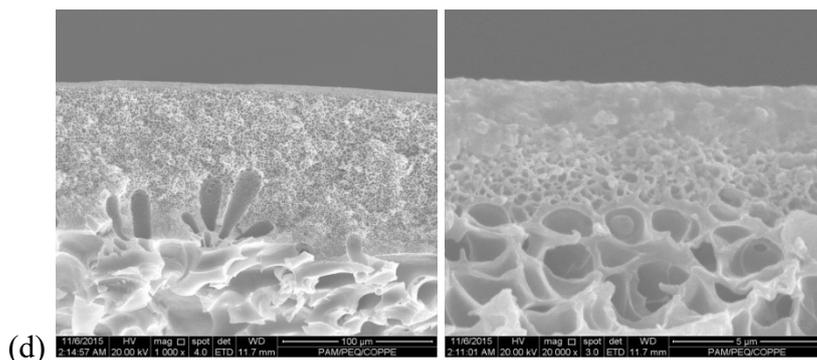


Figura 4-22 Micrografias da seção transversal (esquerda) e aproximação da camada seletiva (direita) de membranas de PES preparadas pela técnica de precipitação por imersão com banho duplo de MPD e água, com diferentes condições de espalhamento: (a) Velocidade de espalhamento $14\text{cm}\cdot\text{min}^{-1}$, 15s de imersão no banho de MPD (L5); (b) Velocidade de espalhamento $22\text{cm}\cdot\text{min}^{-1}$, 11s de imersão no banho de MPD (L3); (c) Velocidade de espalhamento $28\text{cm}\cdot\text{min}^{-1}$, 5s de imersão no banho de MPD (L6); (d) Velocidade de espalhamento $73\text{cm}\cdot\text{min}^{-1}$, 7s de imersão no banho de MPD (L7)

Nas fotomicrografias apresentadas na Figura 4-22, de modo geral, observou-se a formação de uma morfologia mais uniforme caracterizada pela presença de camada seletiva densificada e subcamada com menor incidência de macrovazios. A inibição destas macroestruturas está relacionada à ocorrência do mecanismo de precipitação com atraso, por conta da imersão inicial no banho de MPD. O contato com este não solvente possibilita promover a formação da camada seletiva pelo aumento da concentração do polímero na interface solução-banho. Por sua vez, os fluxos difusivos de solvente e não solvente levam a mudanças gradativas nos perfis de concentração na seção transversal, reduzindo as condições favoráveis para a expansão dos núcleos da fase diluída. Após a imersão no segundo banho de precipitação, a solução é conduzida diretamente na região de separação de fases dando lugar a precipitação da membrana e formação da morfologia mais uniforme.

A influência da velocidade de espalhamento pode ser observado ao comparar as membranas L6 e L7, com, aproximadamente, mesmo tempo de imersão no primeiro banho de precipitação (MPD). Como pode ser observado, há pouca diferença na morfologia das membranas com o aumento da velocidade. Entretanto, observa-se alterações próximas a camada da seletiva, com o aparecimento de uma região com poros menores subsequente a camada mais densificada. Na literatura menciona-se que efeitos reológicos podem alterar a orientação das moléculas de polímero e afetar a densidade de empacotamento da camada seletiva. Este efeito pode alterar também as taxas iniciais de transferência de massa e a formação dos primeiros núcleos da fase diluída, imediatamente abaixo da camada seletiva.

4.7.2 Propriedades de transporte das membranas, preparadas no sistema de espalhamento contínuo

As propriedades de transporte das membranas preparadas utilizando banho simples de água, por espalhamento manual ou contínuo, são apresentadas na Tabela 4-16.

Tabela 4-16 Propriedades de transporte das membranas de PES sintetizadas com banho simples de água preparadas por espalhamento manual e no sistema de espalhamento contínuo.

Membrana	Espessura (µm)	Preparo	Velocidade (cm/min)	Tempo de exposição ao ambiente	P/I CO ₂ (GPU)	Seletividade CO ₂ /N ₂
1	215	Manual/vidro	n.d.	13	1,90	28,0
2	213	Manual/non woven	n.d.	14	3,31	25,0
L4	78	Contínuo	14	16	7,74	24,4
L2	201	Contínuo	17	13	7,35	25,1

Na Tabela 4-16 foi verificado o aumento considerável na permeância das membranas preparadas no sistema contínuo, com valores muito próximos para as duas espessuras de espalhamento avaliadas. Este resultado está influenciado pelas características da subcamada destas membranas, como observado na Figura 4-20, com grande formação de macrovazios, resultando em menor resistência ao transporte.

Os valores de seletividade obtidos, muito próximos entre os dois métodos de preparo avaliados (manual e contínuo), porém menores do que as propriedades intrínsecas do material, estão relacionados com a precipitação instantânea ocorrida no banho de água, promovendo a formação de defeitos superficiais.

As propriedades de transporte das membranas preparadas por espalhamento contínuo, utilizando banho duplo, são apresentadas na Tabela 4-17.

Tabela 4-17 Propriedades de transporte das membranas de PES sintetizadas no sistema de espalhamento contínuo com banho duplo sequencial de MPD e Água.

Membrana	Espessura (µm)	Aditivo	Velocidade (cm/min)	Tempo Imersão no 1º banho	P/I CO ₂ (GPU)	Seletividade ao CO ₂ /N ₂
L5	72	10% Glic	14	15	1,51	34,3
L3	189	10% Glic	22	11	1,72	39,4
3P	42	S/Aditivo	14	27	1,03	10,5
2P	313	S/Aditivo	13	30	2,52	7,71
1P	69	10% Glic	12	32	2,45	5,07
L6	92	10% Glic	28	5	1,38	34,5
L7	122	10% Glic	73	7	1,55	37,6

Os resultados apresentados na Tabela 4-17 e Tabela 4-16 indicam que foi possível obter membranas com um desempenho apropriado para separação de gases. As membranas sintetizadas pela técnica de banho duplo apresentaram seletividade superior às obtidas no banho simples, o que pode ser atribuído a maior densificação da camada superficial destas membranas. Entretanto, verifica-se também queda na permeabilidade destas membranas devido a maior resistência da camada seletiva.

Os valores da permeabilidade das membranas obtidas com banho duplo mostram a necessidade de otimização do tempo de contato no primeiro banho de precipitação para a redução da camada seletiva. Do mesmo modo, a grande formação de defeitos superficiais responsáveis pela queda da seletividade das membranas sintetizadas com tempos de contato prolongados com MPD, indicam que um melhor ajuste do contato com o primeiro banho de precipitação se faz necessário, para melhorar o desempenho das membranas sintetizadas nesta condição.

Por último, no caso da velocidade de espalhamento, observa-se uma leve tendência para aumento da seletividade com o aumento deste parâmetro, o que pode estar relacionado com a orientação das moléculas poliméricas, pelo cisalhamento com a faca de espalhamento, resultando na maior organização destas na camada seletiva. Resultados similares tem sido reportados na literatura, encontrando aumento da seletividade em função da velocidade de espalhamento (SHILTON, ISMAIL e GOUGH, 1997; ISMAIL e LAI, 2003).

Para fins comparativos, na Figura 4-23 são apresentados os resultados de seletividade ao CO_2/N_2 e permeância ao CO_2 , correspondentes às diferentes condições avaliadas ao longo deste estudo. O gráfico foi construído com as propriedades de transporte das membranas preparadas com banho duplo e espalhamento manual, com diferentes condições de preparo e aditivos na solução polimérica (Tabela 4-9 e Tabela 4-12), assim como os resultados obtidos membranas preparadas por espalhamento contínuo, apresentadas nesta seção (Tabela 4-16 e Tabela 4-17).

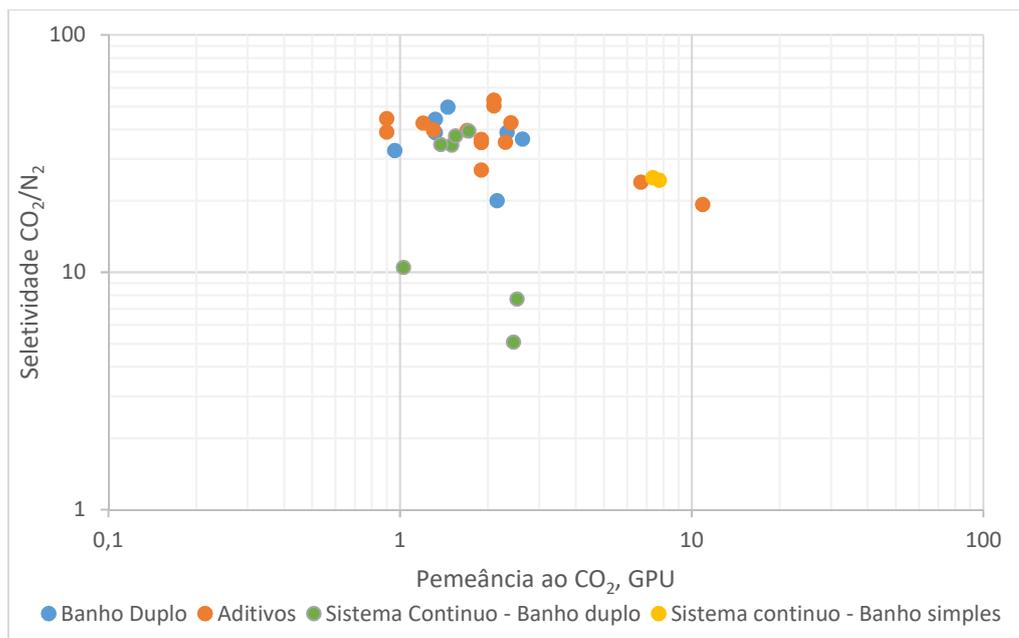


Figura 4-23 Diagrama de Seletividade de CO₂/N₂, em função da permeância ao CO₂ para as membranas de PES sintetizadas pela técnica de precipitação por banho simples de água e duplo sequencial, apresentadas no presente estudo: Comparação do estudo de variáveis iniciais de banho duplo, uso de diferentes aditivos na solução polimérica e preparo pelo sistema de espalhamento contínuo

Na Figura 4-23 é possível observar resultados similares entre as membranas preparadas por banho duplo no sistema contínuo, a partir de soluções contendo 10% de glicerol, e as membranas sintetizadas com banho duplo e espalhamento manual, nas diferentes condições apresentadas neste estudo (Tabela 4-12 e Tabela 4-9). Com isto, pode se inferir que as propriedades de transporte destas membranas preparadas no sistema contínuo, com valores de seletividade próximos da propriedade intrínseca do material, podem ser ainda otimizados com um estudo sistemático de diferentes aditivos e das variáveis de preparo (espessura e velocidade de espalhamento, tempo de exposição ao ambiente e contato com o primeiro banho de MPD), visto o maior controle destes parâmetros no sistema contínuo.

Cabe ressaltar o comportamento das membranas preparadas pelo sistema de espalhamento contínuo, com banho simples de água, com valores equiparáveis aos obtidos com banho duplo e LiNO₃ como aditivo da solução polimérica. Este resultado possivelmente está associado à maior interconectividade da subcamada, seja pela contribuição dos macrovazios (promovidos no sistema de espalhamento contínuo e com 3,6% de LiNO₃), ou pela formação de canais entre aglomerados de polímeros (no caso de altas composições de LiNO₃), resultando no aumento considerável da permeância.

Igualmente ao comparar os resultados do espalhamento no sistema contínuo com os valores reportados na Figura 4-19, mostraram um comportamento similar aos estudos da literatura associados ao uso das duas estratégias em conjunto, apresentando valores de seletividade semelhantes ao valor intrínseco do material.

Desta forma, o sistema de espalhamento contínuo se mostra promissor, enquanto permite um maior controle das condições de preparo, e possibilita um estudo mais completo e reprodutível das variáveis envolvidas na formação de membrana pela técnica de precipitação por insersão em banho simples ou banho duplo sequencial.

5 CONCLUSÕES Y RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Na seleção da sequência de banhos mais apropriada para o desenvolvimento de membranas, pela técnica de banho duplo, as ferramentas empregadas mostraram se adequadas. Neste contexto, a avaliação da velocidade de precipitação da solução polimérica e a região de miscibilidade observada nos diagramas ternários permitiu verificar a influência do agente precipitante nas propriedades da membrana e estabelecer a metodologia para o preparo de membrana pela técnica de banho duplo. Como resultado desta etapa foi selecionado o MPD como primeiro banho de precipitação e água como segundo banho.

As membranas preparadas com a técnica de precipitação em banho duplo apresentaram seletividade para a separação da mistura CO_2/N_2 de 49,6; valor muito próximo da seletividade intrínseca do material (igual a 40), e permeância para o CO_2 de 2,62, bem superior ao valor de 0,15 que foi obtido com banho simples de MPD. Desta forma, o processo de preparo de membrana usando esta metodologia e a sequência de não solventes selecionados, possibilitou desenvolver membranas com propriedades de transporte superiores àquelas formadas pela técnica convencional, o que pôde ser relacionado à diminuição da espessura da pele seletiva.

A análise morfológica das diferentes membranas permitiu verificar que maiores espessuras de espalhamento contribuem na formação de macrovazios na seção transversal. Por outra parte, tempos prolongados de exposição antes da imersão, contribuem na inibição destas macroestruturas e formação de camadas seletivas mais uniformes. Já tempos curtos de imersão no primeiro banho de MPD torna a morfologia mais próxima de membranas sintetizadas com precipitação instantânea, e tempos prolongados gera membranas com morfologias próximas a membranas sintetizadas com precipitação com atraso.

Desta forma, a presença de macrovazios na seção transversal das membranas sintetizadas pela técnica de precipitação por imersão com banho duplo acoplado, encontra-se fortemente influenciada pela contribuição de todos os fatores envolvidos no processo de formação de membrana (espessura de espalhamento, tempo de imersão e tempo de exposição antes da imersão), sendo o sentido de formação destas macroestruturas, o sentido predominante da combinação dos fatores individuais.

Adicionalmente, foram observadas correlações entre a porosidade e a espessura da

pele calculadas pelo modelo e a seletividade e a permeância determinadas experimentalmente. A porosidade pode ser utilizada como indicativo de defeitos na pele seletiva das membranas.

Cabe ressaltar que a técnica manual de espalhamento e imersão usada para o preparo de membranas com banho duplo sequencial, apresentou difícil controle das condições de espalhamento, tais como espessura, duração do tempo de exposição e tempos de contato nos banhos de imersão. Isto influenciou na formação de defeitos superficiais resultando na baixa reprodutibilidade dos resultados e a difícil interpretação do efeito das variáveis envolvidas na formação de membrana pela técnica estudada nas propriedades de transporte.

A estratégia usada para melhorar o desempenho das membranas sintetizadas pela técnica de banho duplo mediante o estudo de diferentes aditivos como MPD, Glicerol, Ácido Propiônico, Nitrato de lítio e água mostrou-se promissória para o desenvolvimento de membranas aplicáveis na separação de gases, apresentando valores de seletividades muito próximas da propriedade intrínseca do material. Por sua vez, o aumento restrito da permeabilidade obtido pelo uso de aditivos possivelmente esteve influenciado pelo atraso na precipitação durante a imersão no primeiro banho de MPD predominante durante o processo de formação de membrana.

Em relação à morfologia, encontrou-se uma relação direta entre a viscosidade e a espessura da camada seletiva das membranas preparadas usando as duas estratégias de preparo em conjunto, possivelmente relacionadas ao efeito deste fator na cinética de precipitação e formação das membranas. Adicionalmente foram verificadas mudanças estruturais nas membranas sintetizadas com LiNO_3 , com a presença de agregados poliméricos e maior interconectividade da subcamada resultando no aumento da permeabilidade.

Um fator determinante para melhorar as propriedades de transporte é a competência entre o aumento da concentração de polímero próximo a interface do banho e o início da nucleação da fase pobre em polímero. A separação de fases nos primeiros estágios da formação da membrana leva à formação de defeitos superficiais na camada seletiva reduzindo a seletividade. Em oposição, o atraso prolongado na separação de fases promove a formação de camadas seletivas mais grossas e menores permeabilidades.

Outro efeito a ser considerado no aumento da permeabilidade é a expansão dos núcleos na subcamada porosa, resultando na formação de macrovazios. Neste caso, a proximidade da solução com a região de separação de fases é um fator determinante para

o crescimento dos núcleos. A afinidade entre o solvente, o não solvente e o aditivo desempenha um papel importante para regular o intervalo de cada fenômeno e a taxa de nucleação da fase pobre do polímero. Os aditivos com agrupamentos hidroxila apresentam maiores taxas de nucleação e supressão de macrovazios, enquanto que o ácido propiônico e o nitrato de lítio promovem a rápida precipitação na interface solução / banho e condições para a formação de macrovazios na subcamada de membrana. Este efeito está relacionado com a dissociação completa do complexo no banho de precipitação.

Os resultados apresentados mostram que o LiNO_3 é o aditivo mais promissor para preparar membranas PES para a separação de gases, uma vez que tanto a permeância como a seletividade são simultaneamente melhoradas, sendo possível otimizar o desempenho destas membranas mediante o uso de um processo de espalhamento contínuo para controlar os tempos de exposição ao ar ambiente e ao primeiro banho de coagulação.

Em quanto a avaliação do sistema contínuo de espalhamento de membrana, foi verificada uma morfologia diferenciada para as membranas preparadas no sistema de espalhamento contínuo, apresentando maior concentração e extensão de macrovazios do que as membranas preparadas por espalhamento manual. Esta morfologia resultou no aumento considerável da permeância ao CO_2 , com os mesmos valores de seletividade do que as membranas espalhadas manualmente, e foi associado a melhores taxas de transferência de massa durante o processo de formação de membrana, no sistema contínuo.

O uso de banho duplo sequencial levou a formação de membranas mais seletivas, porém menos permeáveis. Estes resultados foram atribuídos ao atraso predominante do primeiro banho de precipitação com MPD, promovendo a formação de uma subcamada mais uniforme e com inibição na formação de macrovazios para praticamente todas as condições testadas. Nas membranas preparadas sem aditivo na solução polimérica, no entanto, foi observada a presença destes macrovazios por conta da maior região de miscibilidade, deixando as subcamadas da membrana estáveis por tempo suficiente para promover o crescimento da face diluída. Como resultado, estas membranas apresentam grande formação de defeitos superficiais responsável pela queda na seletividade.

O uso do sistema contínuo de espalhamento se mostrou promissor no desenvolvimento de membranas pela técnica de banho simples e banho duplo sequencial, apresentando um desempenho superior em comparação com membranas preparadas por espalhamento manual com banho simples de água. Da mesma forma, e visto que com a modificação de poucos parâmetros de preparo no sistema contínuo já foi possível obter

membranas apropriadas para permeação de gases, recomenda-se para trabalhos futuros o estudo sistemático no sistema contínuo de espalhamento de membrana, relacionando as variáveis de preparo analisadas no presente documento (espessura de espalhamento, tempo de exposição ao ambiente antes da imersão e tempo de imersão no primeiro banho de precipitação) em conjunto com o uso de LiNO_3 como aditivo na solução polimérica. O maior controle destes parâmetros no sistema contínuo, incluindo o estudo da velocidade de espalhamento, possivelmente resultara em membranas com melhores propriedades de transporte com o ganho simultâneo de permeância e seletividade, de forma reprodutível.

6 BIBLIOGRAFIA

ADIB, H. et al. Fabrication of integrally skinned asymmetric membranes based on nanocomposite polyethersulfone by supercritical CO₂ for gas separation. **Journal of supercritical fluids**, v. 97, p. 6-15, 2015.

AGENCIA NACIONAL DO PETROLEO. Resolucao ANP No. 16, de 17 de Junho de 2008 - DOU 18.6.2008, 2008. Disponivel em: <<http://www.scgas.com.br/uploads/editores/20100720165420.pdf>>. Acesso em: 31 Outubro 2016.

AROON, M. A. et al. Morphology and permeation properties of polysulfone membranes for gas separation: Effects of non-solvent additives and co-solvent. **Separation and purification technology**, v. 72, p. 194-202, 2010.

AROON, M. A. et al. Morphology and permeation properties of polysulfone membranes for gas separation: Effects of non-solvent additives and co-solvent. **Separation and Purification Technology**, 72, 2010. 194-202.

BAKER, R. W. REVIEWS Future directions of membrane gas separation technology. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 41, p. 1393-1411, 2002.

BAKER, R. W. **Membrane Technology and applications**. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2004.

BAKER, R. W.; LOKHANDWALA, K. Natural Gas Processing with Membranes: An Overview. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 47, n. 7, p. 2109-2121, 2008.

BARTH, C. et al. Asymmetric polysulfone and PES membranes: Effects of thermodynamic conditions during formation on their performance. **Journal of Membrane Science**, 169, n. 2, 2000. 287-299.

BARTH, C. et al. Asymmetric polysulfone and polyethersulfone membranes: Effects of thermodynamic conditions during formation on their performance. **Journal of membrane science**, v. 169, p. 287-299, 2000.

BARZIN, J.; SADATNIA, B. Theoretical phase diagram calculation and membrane morphology evaluation for water/solvent/polyethersulfone systems. **Polymer**, v. 48, p. 1620-1631, 2007.

BASU, S. et al. Membrane-based technologies for biogas separations. **Chemical Society Reviews**, v. 39, p. 750-768, 2010.

BELTRÃO, R. L. C. et al. **Challenges and New Technologies for the Development of the Pre-Salt Cluster, Santos Basin, Brazil**. Offshore Technology Conference. Houston, Texas, USA: [s.n.]. 2009.

BERTOLDO, L. C. **Desenvolvimento de Membranas de Fibras Ocas para Ultrafiltração e Nanofiltração utilizando Imersão em banho duplo de precipitação**. Rio de Janeiro: MsC Tese - Universidade Federal de Rio de Janeiro, COPPE/UFRJ, 2005.

BORGES, C. P. **Fibras ocas compostas para remoção de poluentes orgânicos voláteis de soluções aquosas**. Rio de Janeiro: Tese de D.Sc., 1993.

CAO, J. et al. Poly(vinylidene fluoride) porous membranes precipitated in water/ethanol dual-coagulation bath: the relationship between morphology and performance in vanadium flow battery. **Journal of power sources**, 249, 2014. 84-91.

CARVALHO, R. B. **Desenvolvimento de membranas de osmose inversa e de nanofiltração através de processamento simultâneo de duas soluções poliméricas extrusadas simultaneamente**. e osmose inversa preparadas pela técnica de precipitação por imersão de duas Rio de Janeiro : These de Doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, PEQ/COPPE/UFRJ, 2005.

CHEN, S.-H. et al. Effecto of the polarity of additional solvent on membrane formation in polysulfone/N-methyl-2-pyrrolidone/water ternary system. **European Polymer Journal**, v. 43, p. 3997-4007, 2007.

CONESA, A.; GUMI, T.; PALET, C. Membrane thickness and preparation temperature as key parameters for controlling the macrovoid structre of chiral activated membranes (CAM). **Journal of Membrane Science**, v. 287, p. 29, 2007.

DE ALMEIDA, A. S. et al. **CCGS opportunities in the Santos Basin Pre-Salt Development**. [S.l.]: [s.n.]. 2010.

DU, N. et al. Advances in high permeability polymeric membrane materials for CO₂ separations. **Energy and Environmental Science**, v. 5, p. 7306-7322, 2012.

DUARTE, L. T. **Desenvolvimento de Membranas Contendo Metais de Transição para o Transporte Facilitado de Propeno**. Rio de Janeiro, RJ,: Tese de D.Sc., COPPE/UFRJ, 2003.

ELLIG, D. L.; ALTHOUSE, J. B.; MCCANDLESS, F. P. Concentration of methane from mixtures with carbon dioxide by permeation through polymeric films. **Journal of membrane science**, 6, 1980. 259-263.

FARID, J. Portal do Governo do Estado do Rio de Janeiro. **Portal Rio Capital da Energia**, 08 abr. 2013. Disponível em: <<http://www.riocapitaldaenergia.rj.gov.br/site/conteudo/Parceiro12Noticia.aspx?C=dswf5qOfptQ%3D>>. Acesso em: 9 Marzo 2014.

FRITZSCHE, A. K. et al. Polysulfone hollow fiber membranes spun from lewis acid - base complexes. 2, The effect of Lewis acid to base ratio on membrane structure. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 39, p. 1949, 1990.

FRITZSCHE, A. K. et al. Characterization of asymmetric hollow fibre membranes with graded-density skins. **Gas separation and purification**, v. 3, p. 106-116, 1989.

FRITZSCHE, A. K. et al. Polyethersulfone and polyphenylsulfone hollow fiber trilayer membranes spun from Lewis acid:base complexes - Structure determination by SEM, DSC, and oxygen plasma ablation. **Journal of membrane science**, v. 54, p. 29-50, 1990a.

FRITZSCHE, A. K.; KESTING, R. E.; MURPHY, M. K. The effect of free volume on enhanced transport rates of polysulfone hollow fiber membranes spun from Lewis acid:base solvent complexes. **Journal of membrane science**, v. 46, p. 135-155, 1989.

GASNET. **O site do Gás Natural**. Disponível em: <<http://www.gasnet.com.br>>. Acesso em: 19 janeiro 2014.

GOLEMME, G. Perfluoropolymer membranes for separations and electrochemical processes. In: BUONOMENNA, M. G.; GOLEMME, G. **Advanced materials for membrane preparation**. Rende: Oak Park, III; Bentham eBooks, 2012. p. 104-127.

GUILLEN, G. R. et al. Preparation and characterization of membranes formed by nonsolvent induced phase separation: A Review. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 50, p. 3798-3817, 2011.

HABERT, A. C.; BORGES, C. P.; NOBREGA, R. **Processos de separacao por membranas**. 1a. ed. Rio de Janeiro: E-Papers, 2006.

HAN, M.-J. Effect of propionic acid in the casting solution on the characteristics of phase inversion polysulfone membranes. **Desalination**, v. 121, p. 31-39, 1999.

HO, M. T.; WILEY, D. E. **Economic evaluation of membrane systems for large scale capture and storage of CO2 Mixtures**. Engineering Conferences International Year 2004. [S.l.]: [s.n.]. 2004.

IDRIS, A.; AHMED, I.; LIMIN, M. A. Influence of lithium chloride, lithium bromide and lithium fluoride additives on performance of polyethersulfone membranes and its application in the treatment of palm oil mill effluent. **Desalination**, v. 250, p. 805-809, 2010.

ISMAIL, A. F. et al. Preparation and characterization of hyperthin-skinned and high performances asymmetric polyethersulfone membrane for gas separation. **Desalination**, 273, 2011. 93-104.

ISMAIL, A. F.; LAI, P. Y. Effects of phase inversion and rheological factors on formation of defect-free and ultrathin-skinned asymmetric polysulfone membranes for gas separation. **Separation and purification technology**, 33, 2003. 127-143.

ISMAIL, A. F.; YEAN, L. P. Review on the development of defect-free and ultra-thin skinned asymmetric membranes for fast separation through manipulation of phase inversion and rheological parameters. **Journal of Applied polymer science**, v. 88, p. 442, 2003.

ISMAIL, A.; RAHMAN, A. Effects of shear rate and forced convection residence time on asymmetric polysulfone membranes structure and gas separation performance. **Separation and Purification Technology**, v. 33(3), p. 255–272, 2003.

JANSEN, J. C. et al. Asymmetric membranes of modified poly(ether ether ketone) with an ultra-thin skin for gas and vapour separations. **Journal of Membrane Science**, v. 272, p. 188-197, 2006.

- KIM, H. J. et al. Asymmetric membranes by a two-stage gelation technique for gas separation: formation and characterization. **Journal of membrane Science**, 161, 1999. 229-238.
- KIM, I.-C.; LEE, K.-H.; TAK, T.-M. Preparation and characterization of integrally skinned uncharged PEI asymmetric nanofiltration membrane. **Journal of membrane science**, v. 183, p. 235-247, 2001.
- KIM, T. H. et al. Relationship between gas separation properties and chemical structure in a series of aromatic polyimides. **Journal of Membrane Science**, v. 37, p. 45-62, 1988.
- KUMAZAWA, H.; WANG, J. S.; SADA, E. Gas Transport through Homogeneous and Asymmetric Polyethersulfone Membranes. **Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics**, 31, 1993. 881-886.
- KUO, C.-Y. et al. Fabrication of high hydrophobic PVDF membrane via nonsolvent induced phase separation. **Desalination**, 233, 2008. 40-47.
- KURDI, J.; TREMBLAY, A. Y. Preparation of defect-free asymmetric membranes for gas separations. **Journal of applied polymer science**, v. 73, p. 1471-1482, 1999.
- KURDI, J.; TREMBLAY, A. Y. The influence of casting solution structure on the microporosity of polyetherimide gas separation membranes prepared by the coagulation post-leaching method. **Journal of membrane Science**, v. 184, p. 175-186, 2001.
- LANINOVIC, V. Relationship between type of nonsolvent additive and properties of polyethersulfone membranes. **Desalination**, v. 186, p. 39-46, 2005.
- LEE, W.-J.; KIM, D.-S.; KIM, J.-H. Preparation and gas separation properties of asymmetric polysulfone membranes by a dual bath method. **Korean Journal of Chemical Engineering**, 17, n. 2, 2000. 143-148.
- LI, D. et al. Thickness dependence of macrovoid evolution in wet phase-inversion asymmetric membranes. **Ind. Eng. Chem. Res**, v. 43, p. 1553, 2004.
- LI, J.-F.; XU, Z.-L.; YANG, H. Microporous polyethersulfone membranes prepared under the combined precipitation conditions with non-solvent additives. **Polymers for advanced technologies**, 19, 2008. 251-257.

LI, J.-R. et al. Carbon dioxide capture-related gas adsorption and separation in metal-organic frameworks. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 255, p. 1791-1823, 2011.

LI, Q.; XU, Z.-L.; LIU, M. Preparation and characterization of PVDF microporous membrane with highly hydrophobic surface. **Polymers Advanced Technologies**, 22, 2011. 520-531.

LI, S.-G. **Preparation of Hollow Fiber Membranes for Gas Separation**. Enschede, The Netherlands: [s.n.], 1994.

LIANG, C.-Y. et al. A comparison on gas separation between PES (polyethersulfone/MMT (Na-mopntmorillonite) and PES/TiO₂ mixed matrix membranes. **Separation and purification technology**, v. 92, p. 57-63, 2012. Papers presented at European conference on fluid-particle separation (FPS 2010).

LOKHANDWALA, K. A. et al. Membrane separation of nitrogen from natural gas: A case study from membrane synthesis to commercial deployment. **Journal of Membrane Science**, v. 346(2), p. 270–279, 2010.

MADAENI, S. S.; MORADI, P. Preparation and characterization of asymmetric polysulfone membrane for separation of oxygen and nitrogen gases. **Journal of applied polymer science**, 121, 2011. 2157-2167.

MANSOURIZADEH, A.; ISMAIL, A. F. Preparation and characterization of porous PVDF hollow fibre membranes for OC₂ absorption: Effect of different non-solvent additives in the polymer dope. **International Journal of Greenhouse as Control**, 5, 2011. 640-648.

MERKEL, T. C. et al. Gas and Vapor transport properties of perfluoropolymers, 2006. In: Rufford et al, 2012.

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/clima/energia/fontes-convencionais-de-energia/gas-natural>>. Acesso em: 22 Janeiro 2014.

MULDER, M. **Basic Principles of Membrane Technology**. Enschede, The Netherlands: Kluwer Academic Publishers, 1996.

PANDEY, P.; CHAUHAN, R. S. Membranes for gas separation. **Progress in Polymer Science**, v. 26, p. 853-893, 2001.

PEREIRA, C. C. **Desenvolvimento de fibras ocas anisotrópicas para separação de gases**. Rio de Janeiro: [s.n.], 1999.

PEREIRA, C. C. et al. Hollow Fiber formation using Lewis Acid: Base Complex in the Polymer solution. **Journal of applied polymer science**, v. 81, p. 908-917, 2001.

PEREIRA, C. C. et al. Hollow fiber formation using Lewis Acid:Base complex in the polymer solution. **Journal of applied polymer science**, v. 81, p. 908-917, 2001.

PEREIRA, C. C.; NOBREGA, R.; BORGES, C. P. Membrane formation with presence of Lewis Acid-Base complexes in polymer solution. **Journal of applied polymer science**, v. 83, p. 2022-2034, 2002.

PINNAU, I.; TOY, L. G. Gas and vapor transport properties of amorphous perfluorinated copolymer membranes based on 2,2-bistrifluoromethyl-4,5-difluoro-1,3-dioxole/tetrafluoroethylene. **Journal of membrane Science**, v. 109, p. 125-133, 1996.

RADOVANOVIC, P.; THIEL, S. W.; HWANG, S.-T. Formation of asymmetric polysulfone membranes by immersion precipitation. part II. The effects of casting solution and gelation bath compositions on membrane structure and skin formation. **Journal of membrane science**, 65, 1992. 231-246.

REN, J. et al. Development of asymmetric 6FDA-2,6 DAT hollow fiber membranes for CO₂/CH₄ separation. 1. Influence of dope composition and rheology on membrane morphology and separation performance. **Journal of membrane science**, v. 207, p. 227-240, 2002.

REN, J.; ZHOU, J.; DENG, M. Morphology transition of asymmetric flat sheet and thickness-gradient membranes by wet phase-inversion process. **Desalination**, v. 253, p. 1-8, 2010.

REUVERS, A. J. **Membrane formation. Diffusion induced demixing processes in ternary polymeric systems**. : Ph.D thesis, University of Twente, 1987, 1987.

REUVERS, A. J.; SMOLDERS, C. A. Formation of membranes by means of immersion precipitation: Part II. The mechanism of formation of membranes prepared from the system CA/Acetone/Water. **Journal of membrane science**, v. 34, 1987.

ROBESON, L. M. Correlation of separation factor versus permeability for polymeric membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 62, p. 165-185, 1991.

ROBESON, L. M. The upper bound revisited. **Journal of Membrane Science**, v. 320, n. 1-2, p. 390-400, 2008.

RUAAN, R.; CHANG, T.; WANG, D. Selection criteria for solvent and coagulation medium in view of macrovoid formation in the wet phase inversion process. **Journal of polymer science, Part B: Polym. Phys**, v. 37, p. 1495, 1999.

RUFFORD, T. E. et al. The Removal of CO₂ and N₂ from natural gas: A review of conventional and emerging process technologies. **Journal of petroleum science and engineering**, v. 95, p. 123-154, 2012.

RUFFORD, T. E. et al. The removal of CO₂ and N₂ from natural gas: A review of conventional and emerging process technologies. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 94-95, p. 123-154, 2012.

SÁ, A. C. T. D. **Purificação de Gás Natural a baixas pressões através de permeação gasosa em fibras ocas poliméricas**. Rio de Janeiro: M.Sc Tese, COPPE/UFRJ, Engenharia Química, 2007.

SANDERS, D. F. et al. Energy-efficient polymeric gas separation membranes for a sustainable future: A review. **Polymer**, v. 54, p. 4729-4761, 2013.

SCHELL, W. J. et al. Recent advances in cellulosic membranes for gas separation and pervaporation. **Gas separation & purification**, v. 3, p. 162-169, 1989.

SCHOLES, C. A.; STEVENS, G. W.; KENTISH, S. E. Membrane gas separation applications in natural gas processing. **Fuel**, v. 96, p. 15-28, 2012.

SHAH, V. M.; HARDY, B. J.; STERN, S. A. Solubility of carbon dioxide, methane and propane in silicone polymers: effect of polymer side chains. **Journal of Polymer Science, Part B: Polym. Phys.**, v. 24, p. 2033-2047, 1986.

SHILTON, S. J.; ISMAIL, A. F.; GOUGH, P. J. Molecular orientation and the performance of synthetic polymeric membranes for gas separation. **Polymer**, v. 38, p. 2215-2220, 1997.

SMOLDERS, C. A. et al. Microstructures in phase-inversion membranes, Part 1: Formation of macrovoids. **Journal of Membrane Science**, 21, 1977. 199-215.

STERN, S. A. Polymers for gas separations: The next decade. **Journal of Membrane Science**, v. 94, p. 1-65, 1994.

STRATHMANN, H.; KOCK, K. The formation Mechanism of Phase inversion Membranes. **Desalination**, 21, 1977. 241-255.

STRATHMANN, H.; KOCK, K.; AMAR, P. The formation mechanism of asymmetric membranes. **Desalination**, v. 16, p. 179-203, 1975.

U.S. ENERGY INFORMATION ADMINISTRATION. **Site da EIA**. Disponível em: <http://www.eia.gov/energyexplained/index.cfm?page=natural_gas_home#tab1>. Acesso em: 18 Dezembro 2013.

VAN 'T HOF, J. A. et al. Preparation of asymmetric gas separation membranes with high selectivity by a dual-bath coagulation method. **Journal of Membrane Science**, v. 70, p. 17-30, 1992.

VANDEZANDE, P. et al. High throughput study of phase inversion parameters for polyimide-based SRNF membranes. **Journal of membrane science**, v. 330, p. 307-318, 2009.

VAN'T HOF, J. A. **Wet Spinning of asymmetric hollow fibre membranes for gas separation**. Enschede, The Netherlands: Ph.D. Thesis, Twente University, 1988. Ph.D. Thesis, Twente University, Enschede, The Netherlands, 1998.

VAZ, C. E. M. et al. **Tecnologia da Indústria do Gás Natural**. 1ª. ed. São Paulo: Edgard BlücherLtda., 2008.

VOGRIN, N. et al. The wet phase separation: effect of cast solution thickness on the appearance of macrovoids in the membrane forming ternary cellulose acetate/acetone/water system. **Journal of Membrane Science**, v. 207, p. 139, 2002.

WALKER, D. R. B.; KOROS, W. J. Transport characterization of a polypyrrolone for gas separations. **Journal of membrane science**, v. 55, p. 99-117, 1991.

WANG, D.; LI, K.; TEO, W. K. Highly permeable polyethersulfone hollow fiber gas separation membranes prepared using water as non-solvent additive. **Journal of Membrane Science**, v. 176, p. 174-158, 2000.

WANG, D.-M. et al. Formation mechanism of the macrovoids induced by surfactant additives. **Journal of membrane science**, 142, 1998. 191-204.

WANG, S. et al. Advances in high permeability polymer-based membrane materials for CO₂ separations. **Energy and Environmental Science**, v. 9, p. 1863-1890, 2016.

WANG, T. et al. Effect of non-solvent additives on the morphology and separation performance of poly(m-phenylene isophthalamide) (PMIA) hollow fiber nanofiltration membrane. **Desalination**, 365, 2015. 293-307.

WANG, Z.-G.; XU, Z.-K.; WAN, L.-S. Modulation the morphologies and performance of polyacrylonitrile-based asymmetric membranes containing reactive groups: Effect of non solvents in the dope solution, 278, 2006. 447-456.

WHITE, L. Evolution of natural gas treatment with membrane systems. In: YAMPOLSKII Y., F. B. E. **Membrane gas separation**. Chichester: John Wiley & Sons, 2010. p. 313-332.

WOO, K. T. et al. Thermally rearranged poly(benzoxazole-co-imide) hollow fiber membranes for CO₂ capture. **Journal of Membrane Science**, 498, 2016. 125–134.

XU, L. et al. Formation of defect-free 6FDA-DAM asymmetric hollow fiber membranes for gas separations. **Journal of membrane science**, 459, 2014. 223-232.

YAMASAKI, A. et al. Effect of gelation conditions on gas separation performance for asymmetric polysulfone membranes. **Journal of membrane science**, 123, 1997. 89-94.

YAMASAKI, A. et al. Effect of solvent evaporation conditions on gas separation performance for asymmetric polysulfone membranes. **Journal of applied polymer science**, 71, 1999. 1367-1374.

YANG, H. et al. Progress in carbon dioxide separation and capture: A review. **Journal of Environmental Sciences**, v. 20, p. 14-27, 2008.

YANG, Q. et al. Pioneering explorations of rooting causes for morphology and performance differences in hollow fiber kidney dialysis membranes spun from linear and hyperbranched polyethersulfone. **Journal of Membrane Science**, 313, 2008. 190-198.

YANG, Q.; CHUNG, T.-S.; SANTOSO, Y. E. Tailoring pore size and pore size distribution of kidney dialysis hollow fiber membranes via dual-bath coagulation approach. **Journal of membrane science**, 290, 2007. 153-163.

ZHANG, Y. et al. Current status and development of membranes for CO₂/CH₄ separation: A review. **International Journal of Greenhouse Gas Control** , v. 12, p. 84-107, 2013.

ZIMMERMAN, C. M.; KOROS, W. J. Comparison of gas transport and sorption in the ladder polymer BBL and some semi-ladder polymers. **Polymer**, v. 40, p. 5655-5664, 1999.

ANEXOS

Anexo 1. Especificações⁽¹⁾ para a comercialização do gás natural no Brasil conforme a Resolução ANP No. 16 de 17 de Junho de 2008.

Característica	Unidade	Limite ⁽²⁾ ⁽³⁾			NBR	Método	
		Norte	Nordeste	Sul, Sudeste, Centro-Oeste		ASTM D	ISO
Poder calorífico Superior⁽⁴⁾	kJ/m ³ kWh/m ³	34000 a 38400 9,47 a 10,67	35000 a 43000 9,72 a 11,94		15213	3588	6976
Índice de Wobbe⁽⁵⁾	kJ/m ³	40500 a 45000	46500 a 53500		15213	---	6976
Número de metano, mín⁽⁶⁾		Anotar ⁽³⁾	65		---	---	15403
Metano, mín	%mol	68,0	85,0		14903	1945	6974
Etano, máx.	%mol.	12,0	12,0		14903	1945	6974
Propano, máx.	%mol.	3,0	6,0		14903	1945	6974
Butanos e mais pesados, máx.	%mol.	1,5	3,0		14903	1945	6974
Oxigênio, máx⁽⁷⁾.	%mol.	0,8	0,5		14903	1945	6974
Inertes (N₂+CO₂), máx.	%mol.	18,0	8,0	6,0	14903	1945	6974
CO₂, Máx.	%mol.	3,0			14903	1945	6974
Enxofre Total, máx⁽⁸⁾	mg/m ³	70			---	5504	6326-3 6326-5 19739
Gás sulfídrico (H₂S), máx.	mg/m ³	10	13	10	---	5504 6228	6326-3
Ponto de orvalho de água a 1atm, máx⁽⁹⁾	°C	-39	-39	-45	---	5454	6327 10101-2 10101-3 11541
Ponto de orvalho de hidrocarbonetos a 4,5 MPa, máx⁽¹⁰⁾	°C	15	15	0	---	---	6570
Mercúrio, máx⁽¹¹⁾	µg/m ³	Anotar			---	---	6978-1 6978-2

Fonte: Agência Nacional do Petróleo – ANP (AGENCIA NACIONAL DO PETROLEO, 2008)

Observações:

- (1) O gás natural não deve conter traços visíveis de partículas sólidas ou líquidas.
- (2) Os limites especificados são valores referidos a 293,15K (20°C) e 101,325kPa (1 atm) em base seca, exceto os pontos de orvalho de hidrocarbonetos e de água.
- (3) A aplicação veicular do gás natural de Urucu se destina exclusivamente a veículos dotados de motores ou sistemas de conversão de gás natural veicular que atendam a legislação ambiental específica. O revendedor deverá afixar em local visível de seu estabelecimento comercial o seguinte aviso: “Gás natural veicular de Urucu – Exclusivo para veículos adaptados ao seu uso”
- (4) O poder calorífico de referência de substância pura empregado neste Regulamento Técnico encontrasse sob condições de temperatura e pressão equivalentes a 293,15K, 101,325kPa, respectivamente, em base seca.
- (5) O índice de Wobbe é calculado empregando o Poder Calorífico superior em base seca. Quando o método ASTM D 3588 for aplicado para a obtenção do poder calorífico superior, o índice de Wobbe deverá ser determinado de acordo com a seguinte fórmula:

$$IW = PCS / \sqrt{d}$$

onde: IW - índice de Wobbe

PCS – Poder calorífico superior

d – Densidade relativa

- (6) O número de metano deverá ser calculado de acordo com a última versão da norma ISSO 15403-1. Na versão ISSO 15403-1:2006(E), considera-se o método GRI do Anexo D. Calcula-se inicialmente o Número de octano motor – MON a partir da equação linear empírica, função da composição dos componentes discriminados. Em seguida com o valor determinado para o MON calcula-se o número de metano ou NM a partir da correlação linear entre NM e MON. Tais equações vêm descritas abaixo:

$$MON = (137,78x_{me\ tan\ o}) + (29,948x_{e\ tan\ o}) + (-18,193x_{prop})$$

Onde x é a fração molar dos componentes metano, etano, propano, butano, CO2 e N2.

$$NM = 1,445 \times (MON) - 103,42$$

- (7) Caso seja usado o método da norma ISSO 6974, parte 5, o resultado da característica teor de oxigênio deverá ser preenchido com um traço (-).
- (8) É o somatório dos compostos de enxofre presentes no gás natural. Admite-se o limite máximo de 150 mg/m³ para o gás a ser introduzido no início da operação de redes novas ou então de trechos que em razão de manutenção venham a apresentar rápido decaimento no teor de odorante no início da retomada da operação.

- (9) Caso a determinação seja em teor de água, a mesma deve ser convertida para (°C) conforme correlação da ISO 18453. Quando os pontos de recepção e de entrega estiverem em regiões distintas, observar o valor mais crítico dessa característica na especificação.
- (10) Pode se dispensar a determinação do ponto de orvalho de hidrocarbonetos – POH quando os teores de propano e de butanos e mais pesados forem ambos inferiores a 3 e 1,5 por cento molares respectivamente de acordo com o método NBR 14903 ou equivalente. Anotar nesse caso “passa” no referido campo. Se um dos limites for superado, analisar o gás natural por cromatografia estendida para calcular o ponto de temperatura cricondentherm – PTC (definida como a máxima temperatura do envelope de fases) por meio de equações de estado conforme o método ISSO 23874. Caso o PTC seja inferior ao POH corresponde a acumulação de condensado de 10mg/m³ de gás admitido ao ensaio. Quando os pontos de recepção e entrega estiverem em regiões distintas, observar o valor mais crítico dessa característica na especificação.
- (11) Aplicável ao Gás natural importado exceto o gás natural liquefeito, determinado semestralmente. O carregador deverá disponibilizar o resultado para o distribuidor sempre que solicitado.

Anexo 2 Trabalhos sobre preparo de membranas anisotrópicas usadas na permeação de gases.

Polímero	Tipo ¹	Banho de precipitação	Aditivo	Objetivo de separação	P _A (GPU)	$\alpha_{A/B}$	Espessura camada seletiva	Observação	Fonte
PES	MP	Banho duplo: 1-Pentanol (1° banho), Água (2° banho)	10% Glicerol	CO ₂ /CH ₄	5,0	55	n.r.	Membrana anisotrópica integral. Teste em membrana plana para desenvolvimento de Fibra Oca. Aditivo na solução polimérica: 10% Glicerol	Van't Hof, 1988
PES	MP	Banho duplo: Glicerol (1° banho), Água (2° banho)	10% Glicerol	CO ₂ /CH ₄	3,7	56	≈2 μm		Van't Hof, 1988
PES	FO	Banho duplo: Glicerol (1° banho), Água (2° banho)	10% Glicerol	CO ₂ /CH ₄	2,5	53	n.r.	Morfologia anisotrópica integral. Aditivo na solução polimérica: 10% Glicerol	Van't Hof, 1988
PSf	FO	Água	FA AP	O ₂ /N ₂	8,3 41,3	4,7 4,9	500-700 nm 300-500 nm	Membrana anisotrópica integral, se avaliaram dois aditivos não solventes, um que forma complexos ácido:base de Lewis (AP) e outro que não (FA).	Fritzsche <i>et al</i> , 1990, 1990a, 1989
PES	FO	Água	FA AP	O ₂ /N ₂	2,3 13,1	3,4 5,1	800-1000 nm 200-300 nm		
PPSU	FO	Água	FA AP	O ₂ /N ₂	6,2 20	5,2 4,5	700-1000 nm -		
PES	FO	Banho duplo: MPD (1° banho), Água (2° banho)	Glicerol	CO ₂ /CH ₄	15	38	0,9 μm	Extrusora tripla possibilita morfologia anisotrópica integral. Membranas secas com EtOH/Hexano/ar a temperatura ambiente ou a 80°C	Li, 1994

PES	FO	Banho duplo: MPD (1° banho), Água (2° banho)	Glicero l	CO ₂ /CH ₄	9,5	52	0,8 µm		Li, 1994
PSf	MP	Banho duplo: IPA (1° banho), Água (2° banho)	-	O ₂ /N ₂	O ₂ : 6,7x10 ⁻¹⁰ (mol.m ⁻² s. ⁻¹ Pa ⁻¹)	2-8	0-8 µm	Modificada a concentração de polímero; Tempo de imersão no primeiro banho	Yamasaki <i>et al</i> , 1997
PEI	MP	IPA+5%NM P* (1h)	LiNO ₃	O ₂ /N ₂	O ₂ <7	<2,5	n.r.	Avaliação de etapa de lavagem do aditivo após completa precipitação da membrana; modificou composição do banho e concecração do aditivo	Kurdi e Temblay, 1998
PSf	MP	Banho duplo: EtOH; IPA ou Água como primeiro banho, Água (2° banho)	-	O ₂ /N ₂	1-2	>8	0,5-2,5 µm	Concentração do polímero, temperatura e tempo na etapa de evaporação e composição do primeiro banho de coagulação.	Yamasaki <i>et al</i> , 1999
PES	FO	Água	Ácido adipico	CO ₂ /CH ₄	805,0	5,2	n.r.	Extrusão tripla de suporte contendo complexo ABL e camada seletiva por evaporação de THF. Fibras com recobrimento de PDMS.	Pereira, 1999
PSf	MP	Banho duplo: PEG (1° banho), Água (2° banho)	Água	O ₂ /N ₂ CO ₂ /CH ₄	O ₂ : 5,66 CO ₂ : 0,95	0,17 23,7 5	n.r.	Efeito do aditivo, tempo de imersão no primeiro banho de precipitação.	Kim <i>et al</i> , 1999

PES	FO	Água	50% Etanol/água	CO ₂ /N ₂	80,6	24,0 @50°C	n.r.	Membrana anisotrópica livre de macrovazios; espessuras de 420-600 A. Seletividades superiores a seletividade intrínseca do material.	Wang <i>et al</i> , 2000
PES	FO	Água	50% PropO H/Água	CO ₂ /N ₂	81,9	27,9 @50°C	n.r.		Wang <i>et al</i> , 2000
PSf	MP	Banho duplo: IPA (1° banho), Água (2° banho)	-	O ₂ /N ₂	O ₂ : 1,07	6,00 @25°C, 4 bar	2-13 um	Otimizado com concentração de polímero e tempo de imersão no banho de precipitação.	Lee <i>et al</i> , 2000
PES	FO	Água	AA AP	CO ₂ /N ₂	1560 1340	0,8 0,8	n.r.	Estudo para diferentes ácidos orgânicos (propiónico, acético, caproico, adipico) como aditivos, avaliando também diferentes composições	Pereira <i>et al</i> , 2000
PES	MP	Água	AA	CO ₂ /N ₂	1,3	18,3	n.r.	Avaliou formação do complexo por diferentes ácidos (AA, AP, AC, AD) e sua influência da morfologia e propriedades de transporte	Pereira <i>et al</i> , 2001
6FDA-2,6 DAT	FO	Água	Etanol	CO ₂ /CH ₄	110	55	400-500 nm	Estudo das propriedades reológicas e influência do aditivo. Espessura da pele: 400-500 nm	Ren <i>et al</i> ., 2002
PSU	MP	Água	Etanol/ THF	H ₂ /N ₂	H ₂ ≈0,8	≈43	n.r.	Uso de solvente volátil para promover a formação de camada seletiva livre de defeitos numa etapa de evaporação controlada de solvente. Membranas com maior composição de polímero, THF, maior tempo de exposição antes da imersão e maior velocidade de espalhamento resultam em membranas mais seletivas.	Ismail e Lai, 2003

PES	MP	Água	Água Água	O ₂ /N ₂	O ₂	12,3 3 9,71	n.r.	Avaliação de concentração de polímero, tempo de exposição antes da imersão e velocidade de espalhamento.	Ismail <i>et al</i> , 2011
PEEKW C	FO	Água	Butanol	CO ₂ /CH ₄	69	32	n.r.	Redução na espessura da pele até 35 nm. Membrana com recobrimento de PDMS	Jansen <i>et al</i> , 2006
PES	FO	Banho duplo: MPD (1° banho), Água (2° banho)	Glicero l	CO ₂ /CH ₄	1,33	50	n.r.	Membrana anisotrópica com recobrimento de PDMS Precipitação por imersão em banho duplo.	Sá, 2007
PSf	MP	Água	Sem Ad. Etanol PEG PVP Glicero l	CO ₂ /CH ₄	9,64 16,95 58,70 10,53 78,44	2,39 5,09 4,66 7,26 10,2 4	n.r.	Membrana assimétrica integral; Aumento de permeabilidade e seletividade com uso de aditivos. Concentração do polímero 25%. No estudo avaliaram outras concentrações.	Aroon, <i>et al.</i> , 2010
PSf	MP	Água	S. Ad. + THF Etanol+ THF PEG+T HF PVP+T HF Glicero l+THF	CO ₂ /CH ₄	3,53 4,11 5,36 7,71 8,23	7,67 12,4 5 10,3 1 16,4 0 31,6 5	n.r.	Membrana assimétrica integral; Aumento de permeabilidade e seletividade com uso de aditivos. Aumento da concentração de polímero (30%) e uso de certa composição de solvente volátil (THF) na solução polimérica resulta no aumento de seletividade, próxima da seletividade intrínseca do material (33).	Aroon, <i>et al.</i> , 2010

PES	MP	Água	SDS	CO ₂ /CH ₄	12,35	16,8	n.r.	Membrana assimétrica com recobrimento de PDMS	SAEDI, MADAENI, <i>et al.</i> , 2012
PES	MP	Água	SDS	CO ₂ /CH ₄	9,65	19,7	n.r.	Membrana assimétrica com recobrimento de PDMS	SAEDI, MADAENI, <i>et al.</i> , 2012
PSf	MP	Banho duplo: IPA (1° banho), Água (2° banho)	Sem ButOH	O ₂ /N ₂	O ₂ : 0,32 m ³ /m ² h bar 3,5	9,8	8,3µm	Membrana assimétrica com recobrimento de PDMS	Madaeni e Moradi, 2012
PI: 6FDA-DAM	FO	Água	EtOH	O ₂ /N ₂ C ₂ H ₄ / C ₂ H ₆ CO ₂ /CH ₄ He/N ₂	N.R.	3,5 3,0 17,1 10	n.r.	Membrana assimétrica, formada a partir de uma solução contendo NMP como solvente não volátil, THF como solvente volátil e etanol ou Etanol+LiNO ₃ como coadjuvantes para acelerar o processo de separação de fases. O LiNO ₃ quando usado auxiliou adicionalmente na processabilidade da fibra. No estudo foi reportada uma redução na espessura da camada seletiva da faixa de 0,85µm-3,3µm para 0,26µm-1,54µm quando usado o LiNO ₃ como aditivo.	Xu <i>et al.</i> , 2014
			EtOH+LiNO ₃	O ₂ /N ₂ CO ₂ /CH ₄	N.R.	3,9 22,7	n.r.		

(1) Configuração tipo Fibra oca (FO) ou membrana plana (MP)

FA: Formamida, PVP: poli(vinil pirrolidona), PEG: Poli(etileno glicol), PPSU: poli(fenil sulfona), EtOH: Etanol, LiNO₃: Nitrato de lítio, n.r.: Não reportad

