



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
ENG07053 - TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO EM ENGENHARIA  
QUÍMICA



# **Estudo da rugosidade superficial em membranas poliméricas preparadas pela técnica de inversão de fases**

*Autor: Rodrigo Schild Valega Fernandes*

*Orientadores: Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Isabel Cristina Tessaro*

*Dr. Ígor Renz Cadore*

Porto Alegre, maio de 2021



Autor: Rodrigo Schild Valega Fernandes

# Estudo da rugosidade superficial em membranas poliméricas preparadas pela técnica de inversão de fases

*Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à COMGRAD/ENQ da Universidade Federal do Rio Grande do Sul como parte dos requisitos para a obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química*

Orientadores: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Isabel Cristina Tessaro  
Dr. Ígor Renz Cadore

Banca Examinadora:

Dr<sup>a</sup>. Julia Menegotto Frick Pavoni, PPGEQ/UFRGS

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Liliane Damaris Pollo, DEQUI/UFRGS

Porto Alegre

2021

## AGRADECIMENTOS

*A Deus.*

*Aos meus pais Ellen e Nilson, por todo amor, apoio, ensino, orientação e pelas condições proporcionadas durante minha trajetória. Por sempre me incentivarem a ir em busca dos meus sonhos.*

*Às minhas avós Hildegard e Maria pelo carinho e força recebidos.*

*Ao meu avô Ennio, Max e demais familiares.*

*Aos meus amigos, pelos momentos de parceria, em especial ao Alan, Carlos e Pedro.*

*À minha orientadora e professora Isabel, pelos ensinamentos, atenção, suporte e oportunidades durante a graduação e na realização deste trabalho.*

*Ao meu orientador Ígor, por todo o auxílio, disponibilidade, ensinamentos e orientação recebidos.*

*Aos professores da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, especialmente àqueles do Departamento de Engenharia Química, pelo ensino de excelência.*

*Aos colegas dos laboratórios LASEM e LATEM.*

*A todos que contribuíram de alguma forma para a realização deste trabalho.*

## RESUMO

O processo de inversão de fases possibilita a fabricação de membranas com diferentes características, o que as tornam adequadas para inúmeras aplicações industriais. As propriedades estruturais e de desempenho das membranas formadas por inversão de fases são dependentes de parâmetros de preparação envolvidos neste processo, como concentração do polímero empregado, escolha do solvente, temperatura e composição do banho de coagulação, entre outros. A rugosidade superficial consiste em uma importante propriedade morfológica das membranas, porém é pouco estudada e caracterizada em trabalhos deste tipo. Além disso, a literatura carece de estudos que investiguem de que forma as condições de preparação afetam a rugosidade superficial. Neste sentido, o presente trabalho visa avaliar como os parâmetros de preparação de membranas poliméricas por inversão de fases podem influenciar na rugosidade superficial. A partir de uma análise dos resultados (não publicados) de perfilometria provenientes de um trabalho tomado como referência, foi observado que o aumento na concentração de poli(tereftalato de etileno) (PET) resultou em membranas menos rugosas, e que formulações contendo menores proporções de ácido trifluoracético (TFA) (solvente) contribuíram para obtenção de superfícies mais suaves. Após a avaliação dos resultados do trabalho referência, foi realizada uma seleção de trabalhos da literatura que apresentassem dados de rugosidade das membranas poliméricas preparadas pelo processo de inversão de fases. Através de comparações qualitativas entre os resultados de rugosidade encontrados no trabalho referência com os artigos selecionados, verificou-se que, geralmente, existe uma tendência de diminuição da rugosidade com o aumento da concentração de polímero utilizado na preparação das membranas, e que a escolha do solvente na inversão de fases tem impacto sobre as características estruturais destes materiais. A influência da massa molar do polímero na rugosidade superficial da membrana foi inconclusiva. A temperatura do banho de coagulação possui influência sobre a rugosidade e seus efeitos dependem de outros parâmetros, como massa molar e afinidade entre os componentes do sistema (polímero/solvente/não-solvente). A partir deste trabalho verificou-se que a rugosidade é um parâmetro que depende de muitos fatores e que esses fatores podem estar interligados. Desta forma, estudos específicos são necessários para um maior entendimento do efeito dos parâmetros de preparação de membranas poliméricas pelo processo de inversão de fases sobre a rugosidade superficial.

**Palavras-chave:** *rugosidade superficial, inversão de fases, perfilometria, microscopia de força atômica, membranas poliméricas.*

## ABSTRACT

The phase inversion process allows the fabrication of membranes with different characteristics, making them suitable for numerous industrial applications. Structural and performance properties of phase inversion membranes are conditioned by preparation process parameters, such as the polymer concentration, type of solvent, temperature, and composition of the coagulation bath, among others. Surface roughness constitutes an important morphological property of membranes but is barely studied and characterized in this kind of studies. Furthermore, the literature lacks articles that investigate how preparation conditions may influence this property. Therefore, this present work aims to evaluate how preparation parameters of polymeric membranes made by phase inversion can influence surface roughness. Based on an analysis of (unpublished) profilometry results from a reference work, it was observed that an increase in the concentration of poly (ethylene terephthalate) (PET) resulted in less rough membranes and formulations containing lower proportions of trifluoroacetic acid (TFA) (solvent) contributed to achieving smoother surfaces. Following the evaluation of the results from the reference work, a selection of articles in the literature presenting roughness data of polymeric membranes (prepared by the phase inversion process) was performed. Through qualitative comparisons between roughness results found by the reference work and selected papers, it was verified that, usually, there is a tendency for the roughness to decrease when increasing polymer concentration. Also, the choice of solvent in phase inversion has an impact on the structural characteristics of membranes. The influence of polymeric molar mass on surface roughness was inconclusive. The coagulation bath temperature influences the roughness and its effects depend on other parameters such as molar mass and the affinity between components of the system (polymer/solvent/non-solvent). This work found that roughness is a parameter that depends on many factors, and such factors may be correlated. Thus, further studies are necessary to understand better how preparation parameters of polymeric membranes made by the phase inversion process affect surface roughness.

**Keywords:** *surface roughness, phase inversion, profilometry, atomic force microscopy, polymeric membranes.*

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1:</b> Representação esquemática de um processo de separação por membrana.....	3
<b>Figura 2:</b> Representação esquemática da seção transversal de membranas de diferentes morfologias.....	4
<b>Figura 3:</b> Representação dos fluxos difusivos de solvente (1) e não-solvente (2) em um processo de precipitação por imersão. ....	6
<b>Figura 4:</b> Representação de um diagrama de fases ternário, evidenciando a variação da composição de um sistema formado com atraso (A) e instantâneo (B). ....	8
<b>Figura 5:</b> Representação da seção transversal de membranas porosas com distintos valores de tortuosidade. ....	10
<b>Figura 6:</b> Perfil de rugosidades de uma amostra genérica e representação dos parâmetros $R_a$ , $R_q$ e $R_t$ .....	13
<b>Figura 7:</b> Princípio de funcionamento de um Microscópio de Força Atômica.....	15
<b>Figura 8:</b> Fotomicrografias de superfície de membranas de PET produzidas com TFA/DCM através de inversão de fases (formulações A a I). ....	19
<b>Figura 9:</b> Imagens tridimensionais obtidas por perfilometria óptica de membranas de PET produzidas através da técnica de inversão de fases (formulações A a I). ....	20
<b>Figura 10:</b> Rugosidades média aritmética ( $R_a$ ) e <i>root-mean-square</i> ( $R_q$ ) de membranas de PET preparadas em diferentes condições (formulações A a I). ....	20
<b>Figura 11:</b> Rugosidade total ( $R_t$ ) de membranas de PET preparadas em diferentes condições (formulações A a I).....	21
<b>Figura 12:</b> Resultados de rugosidade média aritmética ( $R_a$ ) determinados em função da concentração de PAN apresentados no Artigo V. ....	25

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1:</b> Comparativo entre os processos de separação por membranas de Microfiltração, Ultrafiltração e Nanofiltração. ....	5
<b>Tabela 2:</b> Membranas preparadas e caracterizadas pelo trabalho de referência. ....	16
<b>Tabela 3:</b> Número de publicações de 2012 a 2021 obtidas a partir das ferramentas de pesquisa acadêmica <i>Google Scholar</i> e <i>Science Direct</i> , com a utilização de diferentes palavras-chave. ....	18
<b>Tabela 4:</b> Relação dos artigos selecionados para estudo da influência de parâmetros de preparação do processo de inversão de fases na rugosidade superficial de membranas poliméricas. ....	22
<b>Tabela 5:</b> Resultados de rugosidade determinados em função da concentração de PES apresentados no Artigo II. ....	24
<b>Tabela 6:</b> Resultados de rugosidade determinados em função da concentração de PVDF apresentados no Artigo IV. ....	24
<b>Tabela 7:</b> Resultados de rugosidade determinados em função da concentração de AC apresentados no Artigo VII. ....	26
<b>Tabela 8:</b> Resultados de rugosidade determinados em função do tipo de solvente para o PVDF apresentados no Artigo I. ....	27
<b>Tabela 9:</b> Resultados de rugosidade determinados em função da massa molar do polímero (PVDF) apresentados no Artigo III. ....	28
<b>Tabela 10:</b> Resultados de rugosidade determinados em função da concentração de NaCl no banho de coagulação, para o polímero (PVDF), apresentados no Artigo VI. ....	30
<b>Tabela A.1:</b> Parâmetros de rugosidade $R_a$ , $R_q$ e $R_t$ determinados para as diferentes formulações desenvolvidas pelo trabalho de referência (formulações A a I). ....	38
<b>Tabela A.2:</b> Parâmetros de solubilidade de Hansen para os polímeros, solventes e não-solventes do trabalho de referência e artigos selecionados (R,I-VII). ....	39

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

2D	Bidimensional
3D	Tridimensional
AC	Acetato de celulose
D	Diálise
DBP	Dibutilftalato
DCM	Diclorometano
DMF	Dimetilformamida
DMSO	Dimetilsulfóxido
ED	Eletrodiálise
FESEM	Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo
IF	Inversão de Fases
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MF	Microfiltração
MFA	Microscopia de Força Atômica
N <sub>2</sub>	Gás nitrogênio
NaCl	Cloreto de sódio
NF	Nanofiltração
NMP	N-metil-2-pirrolidona
NS	Não-solvente
OI	Osmose Inversa
P	Polímero
PAN	Poli(acrilonitrila)

PES	Poli(éter sulfona)
PET	Poli(tereftalato de etileno)
PSM	Processos de Separação por Membranas
PV	Pervaporação
PVDF	Poli(fluoreto de vinilideno)
S	Solvente
SG	Separação de Gases
TEP	Trietilfosfato
TFA	Ácido trifluoracético
UF	Ultrafiltração
VSI	<i>Vertical Scanning Interferometry</i>

## LISTA DE SÍMBOLOS

$d_p$	Diâmetro de poro (nm)
$l$	Comprimento amostral
$R_a$	Rugosidade média aritmética ( $\mu\text{m}$ ou nm)
$R_p$	Maior altura de pico acima da linha média ( $\mu\text{m}$ ou nm)
$R_q$	Rugosidade RMS ( <i>root-mean-square</i> ) ( $\mu\text{m}$ ou nm)
$R_t$	Rugosidade total ( $\mu\text{m}$ ou nm)
$R_v$	Maior profundidade de vale abaixo da linha média ( $\mu\text{m}$ ou nm)
$t$	Tempo (s)
$T$	Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ )
$y(x)$	Função de descrição das alturas de um perfil amostral
$\delta$	Parâmetro de solubilidade do componente ( $\text{MPa}^{1/2}$ )
$\delta_d$	Parâmetro de solubilidade de dispersão ( $\text{MPa}^{1/2}$ )
$\delta_h$	Parâmetro de solubilidade de ligações de hidrogênio ( $\text{MPa}^{1/2}$ )
$\Delta P$	Diferença de pressão (bar)
$\delta_p$	Parâmetro de solubilidade de polaridade ( $\text{MPa}^{1/2}$ )

## Sumário

1	Introdução	1
2	Revisão Bibliográfica	3
2.1	Processos de Separação por Membranas	3
2.1.1	Princípios fundamentais	3
2.2	Processo de inversão de fases	6
2.2.1	Técnicas de inversão de fases	6
2.2.2	Influência dos parâmetros de preparação na estrutura das membranas	7
2.2.3	Mecanismos de formação de membranas	8
2.2.4	Parâmetros de solubilidade de Hansen	9
2.3	Caracterização de membranas porosas	9
2.3.1	Caracterização estrutural de membranas	9
2.3.2	Parâmetros de desempenho	11
2.4	Rugosidade superficial	11
2.4.1	Parâmetros de rugosidade superficial	11
2.5	Técnicas de determinação da rugosidade superficial	13
2.5.1	Perfilometria stylus (mecânica)	13
2.5.2	Perfilometria óptica	13
2.5.3	Microscopia de Força Atômica	14
3	Metodologia	16
3.1	Detalhamento do trabalho-referência	16
3.2	Coleta de dados	17
3.3	Análise qualitativa	18
4	Resultados e Discussão	19
4.1	Caracterização superficial das membranas – trabalho-referência	19
4.2	Relação de artigos selecionados	22
4.3	Efeito de diferentes condições de preparação na rugosidade superficial	23
4.3.1	Concentração de polímero	23
4.3.2	Escolha do solvente	26
4.3.3	Massa molar do polímero	27
4.3.4	Temperatura do banho de coagulação	29
4.3.5	Composição do banho de coagulação	30
5	Conclusões e Trabalhos Futuros	32
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	34
	APÊNDICE A	38
	ANEXO A	39

## 1 Introdução

Nas últimas décadas, a tecnologia de separação com membranas tem ganhado crescente importância e empregabilidade em diversos campos do setor secundário, em indústrias químicas e petroquímicas, alimentícias, farmacêuticas, de bebidas, de tratamento de efluentes, entre outras. Os processos que utilizam membranas são relativamente recentes, porém apresentam consideráveis benefícios frente a processos de separação tradicionais, aliando facilidade de operação e manutenção com menores gastos energéticos e de escalonamento.

Dentre os materiais utilizados para a fabricação de membranas, os polímeros se destacam pela sua boa processabilidade, baixo custo produtivo, estabilidade térmica e química, e diversidade estrutural, sendo empregados para as mais diferentes aplicações. Tais fatores justificam o fato de os polímeros liderarem o mercado de membranas comerciais na atualidade.

Membranas poliméricas podem ser produzidas através de diferentes métodos, dentre os quais destaca-se o processo de inversão de fases (IF). Através deste, podem ser obtidas membranas simétricas ou assimétricas, porosas ou densas, de formato plano ou tubular, destinadas a processos tais como Microfiltração (MF), Ultrafiltração (UF) e Nanofiltração (NF).

Parâmetros de preparação utilizados na inversão de fases, como a concentração de polímero, escolha do par solvente/não-solvente, temperatura de coagulação, entre outros, podem ser determinantes para as propriedades das membranas que serão formadas. Assim, a potencial aplicação de uma membrana em um processo e o desempenho que poderá ser alcançado podem ser preditos através da caracterização dos seus parâmetros morfológicos (tamanho dos poros, distribuição de tamanhos de poro, espessura, tortuosidade, rugosidade superficial, entre outros). Neste trabalho, a rugosidade superficial é o parâmetro estudado.

A rugosidade superficial consiste em uma importante propriedade estrutural dos materiais. Em membranas, a rugosidade afeta: i) a área superficial disponível para separação de fases; ii) a interação das espécies com o meio filtrante; iii) a deposição de incrustação (*fouling*), promovendo possíveis alterações na seletividade e permeabilidade do processo. Neste sentido, torna-se de interesse a avaliação desta propriedade por métodos de perfilometria capazes de qualificar a rugosidade qualitativa e quantitativamente.

Até o presente momento, verifica-se uma carência, por parte da literatura, de estudos que investiguem como as condições de preparação, quando o processo de inversão de fases é empregado, afetam a rugosidade superficial das membranas.

Neste contexto, o presente trabalho tem como objetivo geral estudar como alguns parâmetros de preparação de membranas poliméricas pelo processo de inversão de fases influenciam na rugosidade superficial.

Com base no objetivo geral, foram estabelecidos os objetivos específicos descritos a seguir.

- Avaliar a rugosidade de membranas a partir de um trabalho de referência.

- Selecionar trabalhos da literatura que avaliem o efeito da rugosidade superficial.
- Avaliar os efeitos das condições de preparo de membranas sobre a rugosidade para os trabalhos selecionados.
- Comparar os resultados de rugosidade obtidos pelo trabalho de referência com os resultados da literatura.

## 2 Revisão Bibliográfica

Neste capítulo, serão abordados os fundamentos teóricos necessários para a compreensão do trabalho. Inicialmente, serão apresentados os conceitos gerais sobre os processos de separação por membranas (PSM), seguida pela técnica de preparação de membranas por inversão de fases e caracterização de membranas porosas. Posteriormente, serão discutidas as principais tecnologias para determinação da rugosidade superficial de uma membrana, bem como a importância deste parâmetro na qualificação destes materiais.

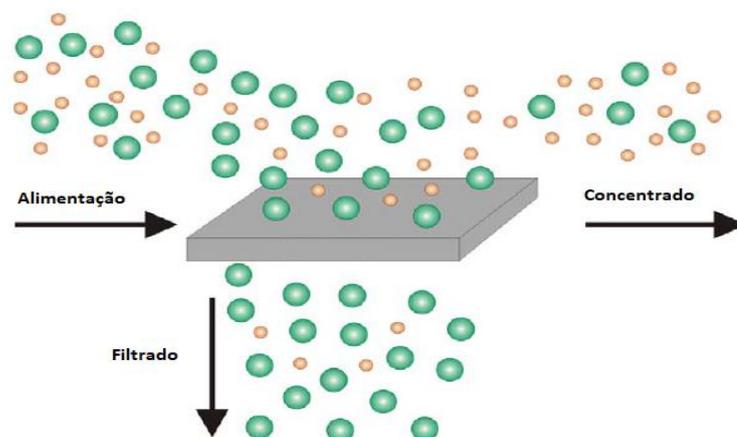
### 2.1 Processos de Separação por Membranas

#### 2.1.1 Princípios fundamentais

A utilização de tecnologias de separação envolvendo membranas vêm ganhando espaço em processos industriais desde a década de 1960, com crescente diminuição nos custos de produção, descoberta de novos materiais poliméricos e vantagens que apresentam frente a processos de separação convencionais. Entre os possíveis benefícios estão: menor custo energético, versatilidade de aplicações em processos de filtração, seletividade, economia de espaço e fácil escalonamento.

Uma membrana pode ser definida como uma interface semipermeável e seletiva, responsável pela separação de duas fases, e que admite o transporte de componentes por sua estrutura em detrimento de outros. A segregação pode ocorrer pela diferença de propriedades químicas ou físicas entre a membrana e os componentes da corrente de alimentação. O transporte de uma espécie através da interface da membrana advém da existência de um gradiente de potencial químico ou elétrico. O potencial químico depende da concentração, da pressão e da temperatura, sendo mais comum para os processos de separação com membranas um gradiente de pressão ou de concentração entre as correntes do processo. Na Figura 1 está ilustrada uma representação esquemática de um PSM em que a corrente de alimentação é dividida em outras duas: i) o permeado (ou filtrado) é a corrente que contém as espécies que passam através da membrana; ii) o concentrado (ou retido) é a corrente com os compostos não-permeantes.

**Figura 1:** Representação esquemática de um processo de separação por membrana.

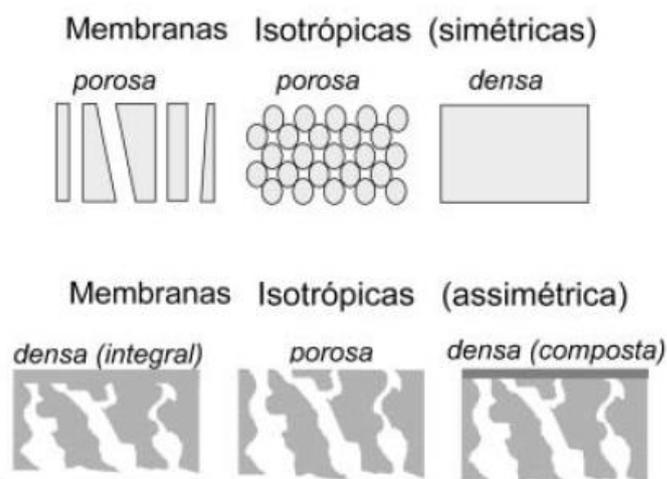


Fonte: Adaptado de Hunger et al., 2012.

Membranas podem ser produzidas a partir de uma ampla gama de materiais, de natureza orgânica ou inorgânica, como polímeros, cerâmicas, metais, à base de carbono, ou zeólitas. No entanto, a classe dos polímeros responde pela maioria das membranas produzidas e utilizadas comercialmente (Baker, 2004).

Morfológicamente, uma membrana pode ser classificada como densa ou porosa, possuir caráter isotrópico (simétrico) ou anisotrópico (assimétrico), conforme representado na Figura 2. Membranas porosas (diâmetro de poros de 2 a 10 nm) têm sua seletividade fundamentada na diferença de dimensão entre seus poros em relação às partículas potencialmente filtrantes, enquanto que nas membranas densas (diâmetro de poros  $< 2$  nm), a capacidade seletiva deve-se ao grau de afinidade dos diferentes componentes com o material da membrana. A passagem de uma espécie através de uma membrana densa envolve mecanismos cinéticos e termodinâmicos de sorção-difusão, enquanto que a permeação através de membranas porosas baseia-se em transporte convectivo e/ou difusivo (Habert, 2006).

**Figura 2:** Representação esquemática da seção transversal de membranas de diferentes morfologias.



Fonte: Habert, 2006.

Apesar do crescente destaque dado aos PSM, existem fatores que limitam o desempenho de membranas, afetando diretamente o tempo de vida útil destes materiais, que tem sua capacidade seletiva e fluxo de permeado reduzidos. Sendo assim, a Polarização por Concentração e o *fouling* são fenômenos responsáveis pela redução da performance em processos desta natureza.

O *fouling* é caracterizado pela deposição de incrustações orgânicas ou inorgânicas (como macromoléculas, sais ou materiais biológicos) na superfície ou mesmo no interior da membrana, ocasionando diminuição do fluxo de permeado com o tempo. Este pode ser um fenômeno reversível ou irreversível (que causa danos permanentes na estrutura). A Polarização por Concentração, no entanto, envolve a concentração progressiva de soluto na superfície de uma membrana, promovendo adicional resistência à passagem de permeado. É

um fenômeno de camada limite, de caráter reversível, que se não tratado, pode elevar as possibilidades de *fouling* na membrana.

Para contornar as limitações impostas pelo *fouling* e pela Polarização por Concentração, recomenda-se a limpeza química, mecânica ou hidráulica do sistema, o pré-tratamento da corrente de alimentação do processo, além do controle das condições deste, através da promoção de turbulência e aumento na velocidade da corrente de alimentação (Mulder, 1996).

De acordo com a natureza da força motriz do processo, os PSM podem ser divididos em 2 grupos: i) processos que utilizam a diferença de pressão (hidráulica ou parcial) como força motriz; ii) processos de separação fundamentados na diferença de potencial elétrico ou de concentração entre as espécies. Os principais PSM baseados na diferença de pressão são: Microfiltração (MF), Ultrafiltração (UF), Nanofiltração (NF), Osmose Inversa (OI), Pervaporação (PV) e Separação de Gases (SG). A Diálise (D) e Eletrodialise (ED) são processos pertencentes ao segundo grupo.

A MF e UF são PSM de ampla utilização, que fazem uso de membranas porosas e de caráter polimérico, predominantemente. Outro processo que pode empregar membranas poliméricas e porosas é a NF. Na Tabela 1 está apresentada uma comparação entre estes processos de separação citados, destacando as principais características de cada técnica.

**Tabela 1:** Comparativo entre os processos de separação por membranas de Microfiltração, Ultrafiltração e Nanofiltração.

	<b>Microfiltração</b>	<b>Ultrafiltração</b>	<b>Nanofiltração</b>
<b>Força motriz</b>	$\Delta P$	$\Delta P$	$\Delta P$
<b>Pressão aplicada</b>	< 2 bar	1 a 10 bar	10 a 25 bar
<b>Princípio de separação</b>	Exclusão por tamanho	Exclusão por tamanho	Exclusão por tamanho/sorção-difusão
<b>Tamanho de poros</b>	100 – 10.000 nm	1 – 100 nm	0,5 – 5 nm
<b>Espécies filtrantes</b>	Células, partículas em suspensão, emulsões	Macromoléculas, vírus, coloides	Íons bivalentes, micropoluentes
<b>Estrutura da membrana</b>	Porosa simétrica, assimétrica	Porosa assimétrica	Porosa ou densa assimétrica
<b>Material da membrana</b>	Polímeros, cerâmicas	Polímeros, cerâmicas	Polímeros
<b>Aplicações</b>	Clarificação, esterilização de produtos alimentícios, bebidas, farmacêuticos	Concentração de proteínas, recuperação de óleos, tratamento de águas	Remoção de inseticidas e pesticidas, dessalinização de águas salobras

Fonte: Adaptado de Mulder, 1996; Purkait e Singh, 2018

## 2.2 Processo de inversão de fases

Introduzido na década de 60 e responsável pela maior parte das membranas poliméricas disponíveis no mercado, o processo de inversão de fases consiste em um conjunto de técnicas caracterizadas pela precipitação controlada de um polímero, que passa do estado líquido para o estado sólido. Princípios de equilíbrio termodinâmico regem a inversão de fases, envolvendo a perturbação e passagem de um sistema inicialmente estável termodinamicamente, até um novo estado termodinâmico. É um método versátil, uma vez que pode dar origem a membranas isotrópicas ou anisotrópicas, porosas ou densas, e de morfologia diversificada (Hořda et al., 2013).

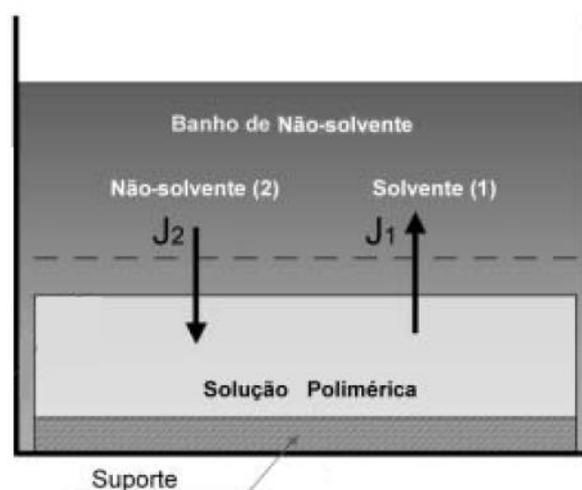
### 2.2.1 Técnicas de inversão de fases

O princípio da inversão de fases é comumente empregado em diversas técnicas, sendo que as principais se encontram descritas a seguir.

- Precipitação por imersão

A solução polimérica, composta por polímero (P) e solvente (S), uma vez espalhada em uma superfície de suporte, é imergida em um banho de coagulação que contém o não-solvente (NS), estabelecendo-se um fluxo difusivo entre S e NS. O solvente transfere-se ao banho de imersão, enquanto que o não-solvente difunde-se para o interior da solução polimérica, conforme ilustrado na Figura 3. A precipitação por imersão é o método de inversão de fases mais comumente empregado, podendo ser utilizado para uma ampla variedade de polímeros. Como exigência para a precipitação por imersão, tem-se a necessidade do polímero ser solúvel no solvente ou em sua mistura (Hořda et al., 2013; Mulder, 1996).

**Figura 3:** Representação dos fluxos difusivos de solvente (1) e não-solvente (2) em um processo de precipitação por imersão.



Fonte: Adaptado de Habert, 2006.

- Precipitação por evaporação do solvente

A precipitação por evaporação do solvente é uma técnica de maior simplicidade. Por este método, a solução polimérica (S+P) é disposta em um material de suporte, e, sob atmosfera inerte, o solvente é evaporado de forma controlada, acarretando uma maior concentração do polímero, que passa a um estado de precipitação (Habert, 2006).

### 2.2.2 Influência dos parâmetros de preparação na estrutura das membranas

A técnica de inversão de fases é caracterizada por diversos fatores que, quando controlados, influenciam diretamente nos aspectos morfológicos e de desempenho da membrana que será obtida. A seguir, serão descritos alguns destes parâmetros.

- Escolha do polímero

O polímero a ser utilizado na inversão de fases influencia a estabilidade térmica e química, hidrofobicidade e os mecanismos de adsorção da membrana que será formada. No caso de membranas densas, o tipo de polímero afeta diretamente o desempenho (solubilidade e difusividade) da estrutura. A escolha de um polímero determina a compatibilidade dos solventes e não-solventes que poderão ser utilizados na produção da membrana (Guillen et al., 2011).

- Concentração do polímero

Um aumento na concentração de polímero leva a um incremento da viscosidade da solução polimérica, contribuindo para uma redução da troca difusiva S-NS e uma precipitação mais lenta do polímero. Uma solução polimérica mais concentrada implica em uma maior quantidade de polímero na interface S-NS, o que favorece a formação de membranas de menor porosidade e com estruturas de aspecto mais esponjoso (*sponge-like structures*) (Barzin e Sadatnia, 2007; Mulder, 1996).

- Escolha do par solvente/não-solvente

A escolha do conjunto S-NS a ser utilizado na preparação da membrana é dependente do polímero que for selecionado para o processo de inversão de fases, uma vez que o solvente deve ser capaz de dissolver o polímero em questão, e existe a necessidade do solvente e não-solvente serem miscíveis entre si. Tanto o solvente quanto o não-solvente são determinantes para as propriedades da membrana a ser produzida, de forma que uma alta afinidade S-NS pode contribuir para formação de membranas mais porosas e com mais macrovazios em sua estrutura, devido ao favorecimento da separação de fases. No caso de uma baixa afinidade S-NS, a precipitação do polímero pode ser atrasada, podendo ocorrer a formação de membranas com superfície de topo menos porosa, e o suprimento de macrovazios em sua estrutura (Barzin e Sadatnia, 2007; Cadore, 2019; Guillen et al., 2011; Hołda e Vankelecom, 2015).

- Temperatura do banho de coagulação

A temperatura é um parâmetro que influencia a viscosidade dos componentes e, conseqüentemente, a troca difusiva S-NS. Um aumento na temperatura do banho de coagulação pode reduzir a viscosidade da solução polimérica, favorecer a miscibilidade entre solvente e não-solvente, e facilitar o processo de separação de fases e precipitação do polímero, respectivamente. Como consequência, membranas produzidas em temperaturas de

coagulação mais elevadas tendem a apresentar maiores poros e macrovazios em sua estrutura (Guillen et al., 2011; Hořda e Vankelecom, 2015).

#### ■ Composição do banho de coagulação

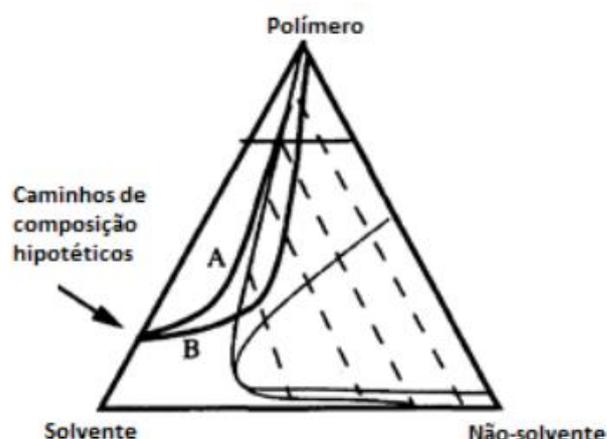
A adição de um solvente a um banho de coagulação contendo não-solvente pode atrasar o mecanismo de separação de fases, influenciando na estrutura da membrana a ser produzida. Como resultado, podem ser desenvolvidas membranas de estrutura mais densa ou com poros de menor tamanho (Ghiggi, 2014; Mulder, 1996).

#### 2.2.3 Mecanismos de formação de membranas

Em um processo de inversão de fases, diagramas de fases são comumente utilizados para caracterização dos estados termodinâmicos dos componentes presentes (P, S, NS) e predição da composição e estabilidade das fases até a completa precipitação do polímero e formação estrutural da membrana. Com a perturbação termodinâmica de uma solução polimérica inicialmente estável, duas fases líquidas são originadas, sendo uma rica e a outra pobre em polímero.

De acordo com o tempo de precipitação do polímero, o caminho de composição do sistema pode sofrer alterações, e a separação das fases pode ocorrer de forma instantânea ( $t < 1s$ ), ou com atraso ( $t > 1s$ ), possibilitando a obtenção de membranas com morfologias distintas. Em um processo de separação de fases instantâneo, o sistema passa por uma região de instabilidade, enquanto que pela separação de fases com atraso, o caminho de composição passa por regiões metaestáveis, favorecendo mecanismos de nucleação e crescimento (Van De Witte et al., 1996; Wienk et al., 1996). Na Figura 4 estão ilustrados os mecanismos de formação instantâneo e com atraso em um diagrama de fases ternário, segundo a composição dos componentes presentes (P, S, NS).

**Figura 4:** Representação de um diagrama de fases ternário, evidenciando a variação da composição de um sistema formado com atraso (A) e instantâneo (B).



Fonte: Adaptado de Van De Witte et al., 1996.

Membranas formadas com atraso comumente apresentam estruturas mais densas, em forma de esponja (*sponge-like*) e ausência de macrovazios, conferindo maior seletividade e

menores fluxos de permeado. Para o mecanismo de formação instantâneo, geralmente são formadas membranas mais porosas, com maiores irregularidades superficiais e macrovazios mais pronunciados (Guillen et al., 2011; Mulder, 1996; Wienk et al., 1996).

#### 2.2.4 Parâmetros de solubilidade de Hansen

Durante a inversão de fases, o grau de afinidade entre os componentes presentes influencia a intensidade da taxa de troca difusiva entre S-NS, a taxa de precipitação do polímero e os aspectos morfológicos da membrana.

A determinação e comparação dos parâmetros de solubilidade de Hansen fornecem uma possível métrica para a avaliação da afinidade entre as espécies envolvidas na inversão de fases. Estes permitem inferir o grau de solubilidade de diferentes compostos, uma vez que quanto mais próximos estiverem os parâmetros de solubilidade ( $\delta$ ) de dois componentes, melhor será a dissolução de uma espécie em outra, e conseqüentemente, maior será a afinidade do par em questão (Hansen, 2007).

Segundo a teoria de Hansen,  $\delta$  pode ser obtido a partir de três parâmetros,  $\delta_d$ ,  $\delta_p$  e  $\delta_h$ , através da Equação 2.1:

$$\delta^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2 \quad (2.1)$$

onde:  $\delta$  : parâmetro de solubilidade do componente ( $\text{MPa}^{1/2}$ );  $\delta_d$ : parâmetro de solubilidade de dispersão ( $\text{MPa}^{1/2}$ );  $\delta_p$  : parâmetro de solubilidade de polaridade ( $\text{MPa}^{1/2}$ );  $\delta_h$ : parâmetro de solubilidade de ligações de hidrogênio ( $\text{MPa}^{1/2}$ ).

### 2.3 Caracterização de membranas porosas

Atualmente, estão disponíveis membranas das mais diferentes naturezas e formatos. Tendo em vista sua aplicação, é imprescindível que estes materiais tenham suas características estruturais e de separação determinadas. A caracterização adequada de uma membrana é determinante para eficácia e qualidade do processo desejado.

Dentro do escopo deste trabalho, será dado um maior detalhamento aos parâmetros estruturais de membranas porosas. Os fatores de desempenho destas serão comentados brevemente.

#### 2.3.1 Caracterização estrutural de membranas

Membranas apresentam parâmetros intrinsecamente relacionados à sua morfologia. Alguns destes serão detalhados a seguir:

- Porosidade

Porosidade é a fração do volume total da membrana que é ocupado por espaços vazios. É uma característica imprescindível no desempenho de uma membrana, visto que o fluxo permeante é diretamente proporcional à porosidade do material. Quanto menor for a

porosidade, maior será a resistência mecânica oferecida pela membrana, e mais força motriz se fará necessária para promover a separação desejada.

- Porosidade superficial

Corresponde à razão entre a área de poros e a área que uma membrana apresenta. De acordo com o método de preparação, é possível a produção de membranas com diferentes percentuais de porosidade superficial. Como exemplo, membranas produzidas por inversão de fases geralmente possuem maior porosidade que aquelas originadas por sinterização ou irradiação (Mulder, 1996).

- Tamanho e distribuição de poros

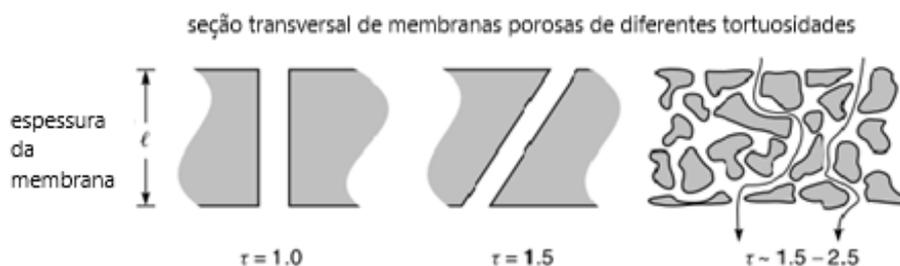
Dependendo do tipo de material escolhido, uma membrana pode apresentar macroporos ( $d_p > 50$  nm), mesoporos ( $2$  nm  $< d_p < 50$  nm) ou microporos ( $d_p < 2$  nm), segundo normas estabelecidas pela IUPAC (União Internacional de Química Pura e Aplicada). À medida que o diâmetro dos poros é diminuído, a resistência mecânica ao fluxo permeante aumenta.

Normalmente, membranas não apresentam poros geometricamente idênticos (isoporosas), ocorrendo variações de diâmetro destes ao longo da estrutura matricial. Quanto mais estreita for a curva de distribuição de tamanhos de poros de uma membrana, maior será sua seletividade para um determinado soluto.

- Tortuosidade

A tortuosidade é um parâmetro de comparação da extensão do caminho percorrido pelo fluido no interior da membrana (comprimento de poro médio), em relação a espessura total que esta apresenta. A tortuosidade de um dado poro da membrana é uma medida do quão diferente é o formato de sua estrutura interna em comparação com um poro perfeitamente cilíndrico (Abdelrasoul et al., 2015). Na Figura 5 é feita uma representação da seção transversal de membranas com diferentes valores de tortuosidade.

**Figura 5:** Representação da seção transversal de membranas porosas com distintos valores de tortuosidade.



Fonte: Adaptado de Baker, 2004.

- Rugosidade superficial

A rugosidade superficial pode ser definida como um conjunto de desvios texturais ao longo de uma superfície. É uma propriedade que influencia diretamente medidas de ângulo de contato, propensão ao *fouling* e a forma de interação dos componentes com a membrana.

Maior detalhamento desta importante característica estrutural será apresentado na Seção 2.4, uma vez que esta propriedade é o foco deste trabalho.

### 2.3.2 Parâmetros de desempenho

A permeabilidade e seletividade consistem em dois parâmetros para caracterização do transporte de espécies através de uma membrana. Estas propriedades são essenciais na avaliação de uma membrana para potencial aplicação em um determinado processo. A permeabilidade está relacionada à quantidade de fluido passante pela membrana, à medida em que a força motriz do processo (pressão, concentração) sofre alterações. Já a seletividade é uma medida do potencial de uma membrana de reter uma espécie, em detrimento da passagem de outra.

## 2.4 Rugosidade superficial

Superfícies, tanto de origem natural quanto artificial, apresentam rugosidade em alguma proporção, sendo esta uma característica necessária tanto para a qualificação de superfícies como no estudo da fricção e desgaste de materiais. A rugosidade superficial está relacionada à área disponível de um material e seu contato com outros, exercendo influência nos processos de transporte de quantidade de movimento, térmico e mássico, na hidrofiliabilidade e na forma como ocorre sua aderência com outras substâncias. Estima-se que medições de rugosidade vêm sendo realizadas há mais de um século (Leksycki e Królczyk, 2021; Lesko e Reporting, 2009; Stachowiak e Batchelor, 2006).

A rugosidade de dado perfil topográfico é o conjunto de irregularidades texturais de uma superfície, compreendendo reentrâncias, saliências, ranhuras, sulcos, entre outros defeitos. Em membranas, a rugosidade superficial influencia as interações entre a superfície e os componentes da corrente de alimentação. Isto ocorre porque a rugosidade afeta a área superficial, o transporte transmembrana, a hidrofiliabilidade e as interações de caráter ácido-base (Johnson e Hilal, 2019).

A rugosidade superficial é uma característica importante de caracterização de membranas, pois também está intrinsecamente relacionada ao desgaste do material e ao *fouling*. Superfícies mais suaves apresentam, geralmente, menor tendência ao *fouling* devido à menor área disponível para deposição de incrustações (Hashino et al., 2011; Johnson e Hilal, 2019; Park et al., 2005). Mesmo sendo este parâmetro de grande importância, a falta de uniformidade para a determinação da rugosidade superficial pode originar entraves na comparação de parâmetros de rugosidade provenientes de distintas referências encontradas no meio científico (Boussu et al., 2005).

### 2.4.1 Parâmetros de rugosidade superficial

O estudo da topografia de uma superfície busca analisar tanto seu formato quanto características ligadas à rugosidade, como ondulação e aspereza do perfil. Para descrição adequada e precisa, foram definidos parâmetros a fim de quantificar a rugosidade superficial de uma amostra, estando estes subdivididos em três categorias, de acordo com sua funcionalidade: parâmetros de amplitude, parâmetros de espaçamento e parâmetros híbridos. No entanto, os parâmetros de amplitude são os mais empregados na caracterização topográfica de materiais (Gadelmawla et al., 2002).

A seguir, encontra-se uma breve descrição dos parâmetros de rugosidade mais comuns para análise de membranas que seguem a norma técnica ABNT NBR:ISO 4287:2002 (ABNT, 2005; Williams, 2015).

- Rugosidade média aritmética ( $R_a$ ): é o parâmetro de rugosidade mais comumente utilizado devido a sua fácil determinação. Consiste no desvio médio das irregularidades de um perfil em relação à linha média central, para um comprimento amostral. Pode ser matematicamente expresso pela Equação 2.2:

$$R_a = \frac{1}{l} \int_0^l |y(x)| dx \quad (2.2)$$

onde:  $l$  é o comprimento da amostra analisada;  $y(x)$  a função que descreve as alturas do perfil.

Este parâmetro que descreve, de forma geral, as variações de amplitude, não é sensível para detectar mudanças locais no perfil (Gadelmawla et al., 2002).

- Rugosidade RMS (*root-mean-square*) ( $R_q$ ): é um parâmetro mais sensível a desvios mais acentuados de um perfil em relação a sua linha média. Representa o desvio padrão da distribuição de alturas de uma superfície. A rugosidade  $R_q$  pode ser obtida utilizando-se a Equação 2.3:

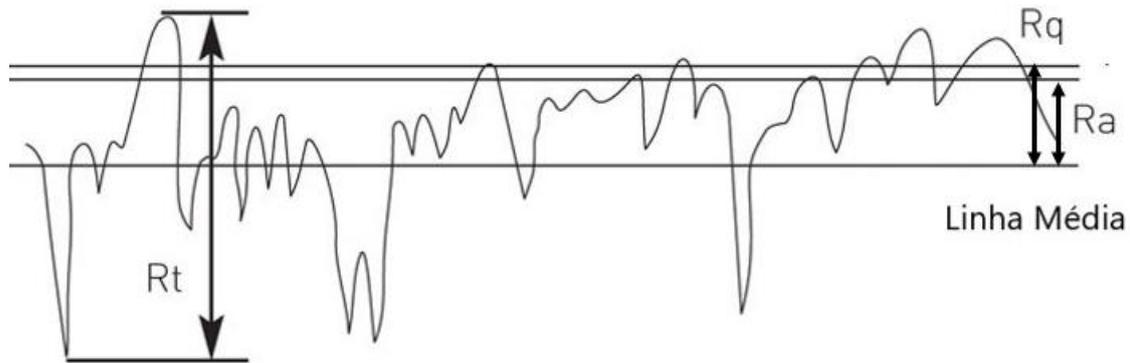
$$R_q = \sqrt{\frac{1}{l} \int_0^l \{y(x)\}^2 dx} \quad (2.3)$$

- Rugosidade total ( $R_t$ ): corresponde ao somatório da amplitude do pico mais alto ( $R_p$ ) e do vale mais profundo ( $R_v$ ) de um comprimento de amostra ( $l$ ). Este parâmetro de rugosidade exprime a maior variação de amplitude no material. É calculado pela Equação 2.4:

$$R_t = R_p + R_v \quad (2.4)$$

Os parâmetros  $R_a$ ,  $R_q$  e  $R_t$  são expressos em ( $\mu\text{m}$ ) ou (nm). Estes encontram-se representados na Figura 6, que ilustra um perfil de rugosidades bidimensional obtido através de uma análise perfilométrica hipotética.

**Figura 6:** Perfil de rugosidades de uma amostra genérica e representação dos parâmetros  $R_a$ ,  $R_q$  e  $R_t$ .



Fonte: Adaptado de Hallite, 2021.

## 2.5 Técnicas de determinação da rugosidade superficial

A perfilometria é uma técnica para medição da topografia de uma amostra que permite a obtenção de parâmetros de rugosidade superficial; pode ser de natureza óptica ou mecânica. As técnicas que envolvem contato (perfilometria *stylus*) utilizam uma sonda (*probe*) que realiza contato direto com a superfície da amostra para obtenção de um perfil de rugosidades. Na perfilometria óptica, um feixe de luz é refletido a partir da superfície de amostra, para então ocorrer a geração da imagem topográfica (2D/3D) (Leksycki e Królczyk, 2021). A Microscopia de Força Atômica (MFA) opera tanto em modo com contato como não-contato. As principais formas de perfilometria serão detalhadas a seguir.

### 2.5.1 Perfilometria *stylus* (mecânica)

A perfilometria *stylus* é um dos mais empregados métodos para avaliar a morfologia superficial de materiais de engenharia; seus princípios foram desenvolvidos há mais de 50 anos. Utiliza uma fina sonda com ponta de diamante, que escaneia a superfície amostral, quantificando as alturas das irregularidades encontradas. É um método mecânico, que envolve contato com a amostra, para varredura de superfícies em que se exige uma menor resolução lateral. É uma técnica extremamente sensível e com potencial destrutivo a superfícies frágeis, existindo risco de contaminação da *probe* pela superfície do material de análise (Silva, 2006).

Outra limitação da utilização deste método está na distorção de contornos de picos ou vales da amostra, que, dependendo da ponta (esférica ou retangular), podem tomar formatos mais arredondados e menos acentuados do que os formatos verdadeiros. A perfilometria mecânica ainda está mais sujeita a ruídos de medida, que podem comprometer a detecção correta da posição dos defeitos superficiais (Griffiths, 2001; Ohring, 2002).

### 2.5.2 Perfilometria óptica

A perfilometria óptica é um método de análise topográfica que utiliza radiação luminosa aplicada a uma superfície de estudo. Uma vez incidida sobre a amostra, a radiação é refletida a detectores e posteriormente recombinada para geração de um perfil topográfico da

amostra. Permite tanto geração de medidas bidimensionais (2D), quanto a geração tridimensional (3D) de um perfil de texturas. É um método que não envolve contato direto com a amostra, ao contrário da perfilometria *stylus*, sendo apropriado para inspeção de superfícies sensíveis, com maior precisão e potencial de análise de maior área amostral (Silva, 2006).

Perfilômetros ópticos comumente operam baseados em interferometria ou escaneamento confocal. Técnicas de interferometria, como interferometria de luz branca (*White Light Interferometry*), baseiam-se na superposição e recombinação de dois feixes de luz, um tido como referência e outro incidente à amostra. A partir desta recombinação, é formado um conjunto de padrões de interferência que, quando interpretados por um computador, dão origem ao perfil topográfico da amostra. No caso de perfilômetros de escaneamento confocal, um feixe de luz de alto foco é incidido sobre uma pequena área da amostra, permitindo um escaneamento ponto-a-ponto. A partir da computação da distância focal de cada um dos pontos, é criada uma representação tridimensional da amostra (Instruments, 2021; Leksycki e Królczyk, 2021; Royo et al., 2003).

A perfilometria óptica passou a ganhar crescente importância a partir da década de 1980, com a comercialização dos primeiros equipamentos deste tipo e, atualmente, responde pela maior quantidade de estudos no ramo da perfilometria (Leksycki e Królczyk, 2021).

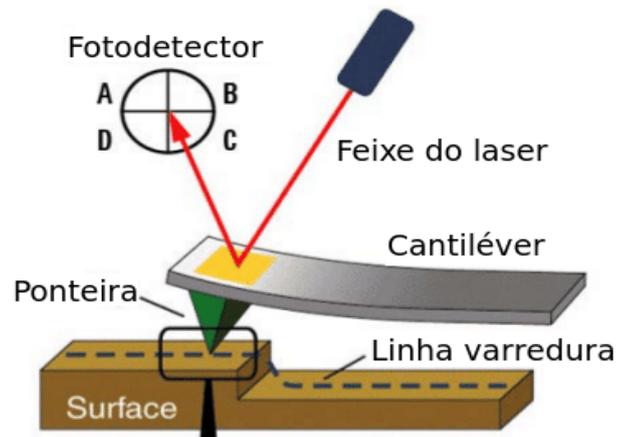
### 2.5.3 Microscopia de Força Atômica

A Microscopia de Força Atômica (MFA) consiste em uma técnica de análise perfilométrica utilizada para determinação da rugosidade superficial e porosidade de uma amostra, bem como na quantificação das interações interatômicas do material em questão. Pode ser aplicada para inspeção de membranas densas e porosas, isotrópicas ou anisotrópicas.

A MFA tem sido vastamente aplicada na medição dos parâmetros de superfície de diversos materiais condutores, semicondutores ou isolantes, permitindo resoluções verticais inferiores a 0,1 nm (Zhao et al., 2001).

Ao contrário de outras técnicas de microscopia, como Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), na MFA não é necessário o emprego de condições especiais de operação (vácuo, atmosfera inerte), sendo possível a realização dos experimentos à temperatura e pressão ambientes (Mulder, 1996). Além disso, não existe a necessidade de preparo prévio da superfície a ser analisada, visto que a técnica não requer que a amostra apresente condutividade elétrica.

Esta técnica baseia-se no movimento tridimensional de uma sonda ao longo da superfície desejada. A sonda é composta pela associação de uma pequena ponta metálica (diâmetro  $< 100 \text{ \AA}$ ) e um cantiléver (suporte que sustenta a ponta, geralmente de formato retangular). A partir de interações com o material, a ponta sofre pequenas deflexões com a mudança de relevo. Durante o escaneamento da superfície, um feixe de laser incide sobre o cantiléver, que é refletido para fotodetectores capazes de monitorar o movimento tridimensional da sonda. Os sinais obtidos pelos fotodetectores são enviados a um computador, que produz um perfil de rugosidades da superfície amostral. Na Figura 7 é representado o mecanismo de operação de um Microscópio de Força Atômica.

**Figura 7:** Princípio de funcionamento de um Microscópio de Força Atômica.

Fonte: Adaptado de Technologies, 2014.

Um Microscópio de Força Atômica pode operar em modo de contato, modo de não-contato ou modo *tapping*. O primeiro modo envolve escaneamento direto da ponta metálica com a superfície, com forças predominantemente repulsivas ( $10^{-7}$  N). Não é indicada sua utilização em superfícies frágeis, como em membranas poliméricas, pois há risco de danificação destas amostras pela sonda. Já no modo de não-contato, a sonda do microscópio permanece à uma distância de 50 a 150 Å acima da superfície de amostra, onde detecta forças interatômicas ( $10^{-13}$  N) de caráter predominantemente atrativo, para escaneamento e geração do perfil topográfico. Problemas de perda de resolução podem ocorrer, devido a contaminantes sobre a amostra. Por último, tem-se o modo *tapping*, em que a ponta da sonda realiza contato intermitente com a superfície de amostra, em frequências de 50.000 a 500.000 ciclos por segundo, sendo capaz de produzir escaneamentos superficiais mais rápidos que o modo de não-contato (Boussu et al., 2005).

### 3 Metodologia

Neste capítulo está apresentada uma breve descrição do trabalho-referência adotado nesta monografia, assim como os procedimentos utilizados para pesquisa e seleção de dados na literatura. Além disso, está descrita a metodologia adotada para realização do tratamento dos resultados encontrados em cada referência selecionada.

#### 3.1 Detalhamento do trabalho-referência

A tese intitulada “*Preparação de membranas de poli(tereftalato de etileno) (PET) pela técnica de inversão de fases*”, foi escolhida como trabalho de referência (Cadore, 2019). O trabalho consiste em um estudo representativo de preparação e caracterização de membranas poliméricas em relação às suas propriedades estruturais e de desempenho, para uma possível aplicação em processos de MF e UF.

No trabalho em questão, foram produzidas por inversão de fases membranas de poli(tereftalato de etileno) (PET) utilizando como solventes ácido trifluoracético (TFA) e diclorometano (DCM), em diferentes concentrações do polímero (10 a 15 % m/m) e razões volumétricas (v/v) TFA/DCM distintas (100/0, 80/20 e 50/50). Na Tabela 2 estão apresentadas as formulações utilizadas no estudo de referência adotado neste trabalho.

**Tabela 2:** Membranas preparadas e caracterizadas pelo trabalho de referência.

Formulação	Concentração PET (% m/m)	Razão volumétrica TFA/DCM (v/v)
A	10	100/0
B	12,5	100/0
C	15	100/0
D	10	80/20
E	12,5	80/20
F	15	80/20
G	10	50/50
H	12,5	50/50
I	15	50/50

Fonte: Cadore, 2019

Para desenvolvimento das membranas, uma solução polimérica à base de PET foi espalhada sobre uma superfície de vidro, com evaporação parcial do solvente (TFA/DCM) em condições ambientes, por 30 segundos, seguida pela imersão da superfície em um banho de não-solvente ( $T = 24\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; tempo = 30 min). Água destilada foi empregada como não-solvente (2 litros). As soluções poliméricas permaneceram no banho de coagulação até a completa

precipitação do polímero. Para assegurar remoção total de solvente, as membranas preparadas foram mantidas em recipientes de água destilada, com aferição de pH até alcançar estabilidade.

Uma vez preparadas as membranas, o trabalho-base teve como principais objetivos a caracterização termodinâmica do sistema PET/(DCM/TFA)/água em relação a diferentes estados de equilíbrio termodinâmico, a caracterização das membranas em relação à morfologia, propriedades mecânicas, hidrofobicidade, estrutura química, propriedades térmicas e fatores de desempenho da membrana (fluxo permeante, permeância hidráulica e retenção de solutos).

Na investigação morfológica dos materiais preparados, foi feito uso de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para análise da superfície e seção transversal. As fotomicrografias de superfície obtidas por essa técnica serão apresentadas no Capítulo 4.

Como complemento da caracterização estrutural das membranas preparadas, amostras de cada formulação tiveram seus parâmetros de rugosidade superficial determinados por meio de perfilometria óptica, a partir do perfilômetro óptico *ContourGT* (Brüker., Alemanha), utilizando o método de medida VSI (*Vertical Scanning Interferometry*) e luz verde monocromática, com resolução máxima vertical de 1 nm. Duas amostras de cada formulação foram submetidas à análise perfilométrica.

Os resultados de perfilometria não foram incorporados pelo autor em sua tese, sendo gentilmente cedidos para interpretação e discussão na presente monografia. A oportunidade para tratamento dos dados de rugosidade justifica a escolha deste trabalho como objeto de estudo, referência e comparação com demais fontes bibliográficas.

### 3.2 Coleta de dados

Uma pesquisa de fontes bibliográficas (artigos, periódicos, teses e dissertações) foi realizada a fim de possibilitar a comparação de resultados de perfilometria e outras observações provenientes do trabalho adotado como referência (Cadore, 2019). Foram utilizadas as ferramentas de pesquisa acadêmica *Google Scholar* e *Science Direct*, com a introdução dos seguintes termos de busca: “*Surface Roughness of Polymeric Membranes*”, “*Surface Roughness on Microfiltration Membranes*”, “*Surface Roughness on Ultrafiltration Membranes*”, “*Polymeric Membrane Morphology*”, “*Roughness Effect on Porous Membranes*”, “*Roughness on Phase Inversion Membranes*” e “*Phase Inversion Polymeric Membranes Roughness*”. Para obtenção de resultados mais recentes, fez-se a filtragem de publicações de 2012 até março de 2021. Na Tabela 3 é apresentada a quantidade de publicações encontradas por essa pesquisa inicial.

Um número elevado de artigos foi encontrado com a busca realizada, e observou-se que muitos destes estudos não estavam de acordo com os propósitos deste trabalho. Assim, a partir da pesquisa inicial realizada, foi feito um refinamento das publicações encontradas, restringindo-se a estudos mais relevantes, que contemplassem a determinação da rugosidade superficial de membranas poliméricas e porosas, preparadas preferencialmente pelo método da inversão de fases. Foram priorizados trabalhos que caracterizassem quantitativamente a rugosidade através dos parâmetros  $R_a$ ,  $R_q$  e  $R_t$ , e que fizessem detalhamento da técnica de análise de rugosidade empregada (perfilometria óptica, Microscopia de Força Atômica ou

perfilometria *stylus*). Ainda, como critério fundamental de seleção, foram escolhidos estudos que investigassem o efeito da variação de parâmetros de preparo das membranas nas propriedades finais destas.

**Tabela 3:** Número de publicações de 2012 a 2021 obtidas a partir das ferramentas de pesquisa acadêmica *Google Scholar* e *Science Direct*, com a utilização de diferentes palavras-chave.

PALAVRAS-CHAVE PESQUISADAS	Ferramenta de pesquisa acadêmica	
	GOOGLE SCHOLAR	SCIENCE DIRECT
<i>SURFACE ROUGHNESS OF POLYMERIC MEMBRANES</i>	16.600	21.411
<i>SURFACE ROUGHNESS ON MICROFILTRATION MEMBRANES</i>	9.840	2.102
<i>SURFACE ROUGHNESS ON ULTRAFILTRATION MEMBRANES</i>	16.300	3.753
<i>POLYMERIC MEMBRANE MORPHOLOGY</i>	38.000	118.892
<i>ROUGHNESS EFFECT ON POROUS MEMBRANES</i>	17.100	13.566
<i>ROUGHNESS ON PHASE INVERSION MEMBRANES</i>	17.300	3.227
<i>PHASE INVERSION POLYMERIC MEMBRANES ROUGHNESS</i>	18.500	2.997

*Obs: pesquisa realizada em 16/03/2021.*

### 3.3 Análise qualitativa

Os artigos selecionados foram avaliados segundo os fatores investigados de preparação das membranas, durante a inversão de fases. Após análise dos resultados obtidos pelo trabalho de referência, comparações de caráter qualitativo foram realizadas entre estes artigos e com os resultados de perfilometria do trabalho-referência (Cadore, 2019). A comparação quantitativa dos parâmetros de rugosidade superficial entre os diferentes artigos não foi efetuada devido à ausência de análise estatística nos estudos selecionados e ao pouco detalhamento das condições de realização dos testes perfilométricos.

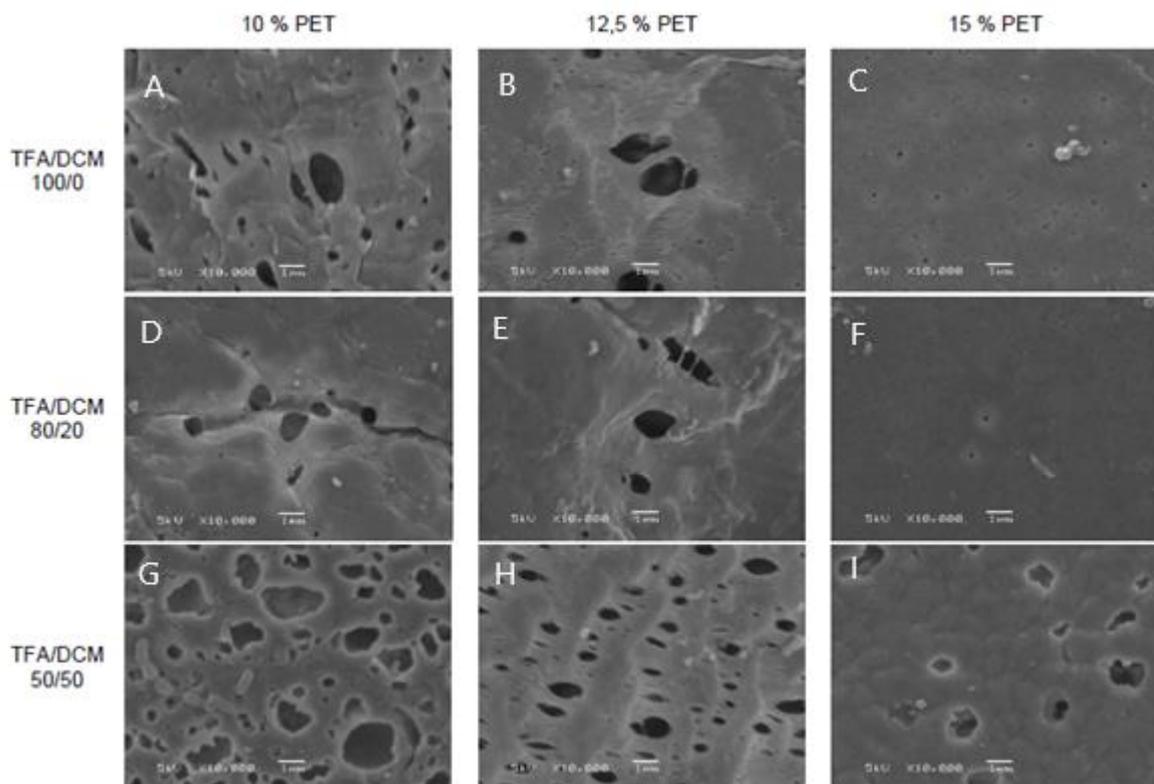
## 4 Resultados e Discussão

No presente capítulo serão apresentados os resultados morfológicos obtidos a partir do trabalho-referência, incluindo o tratamento dos dados de perfilometria. Em seguida, como resultados da coleta de dados da literatura, serão analisados os artigos selecionados. Também é realizada uma comparação dos dados de rugosidade superficial encontrados na pesquisa bibliográfica, com aqueles resultantes do trabalho-base, relacionando parâmetros de preparação e sua influência na rugosidade superficial de diferentes membranas.

### 4.1 Caracterização superficial das membranas – trabalho-referência

De posse das fotomicrografias de superfície obtidas por MEV representadas na Figura 8, é possível constatar que as membranas apresentaram variações texturais de acordo com a quantidade de PET e TFA/DCM empregadas. As membranas preparadas exibiram irregularidades em sua superfície, e foi confirmada uma larga distribuição de tamanhos de poro, com exceção das formulações preparadas com 15 % de PET e concentrações de TFA/DCM de 100/0 e 80/20, como afirmado por Cadore (Cadore, 2019).

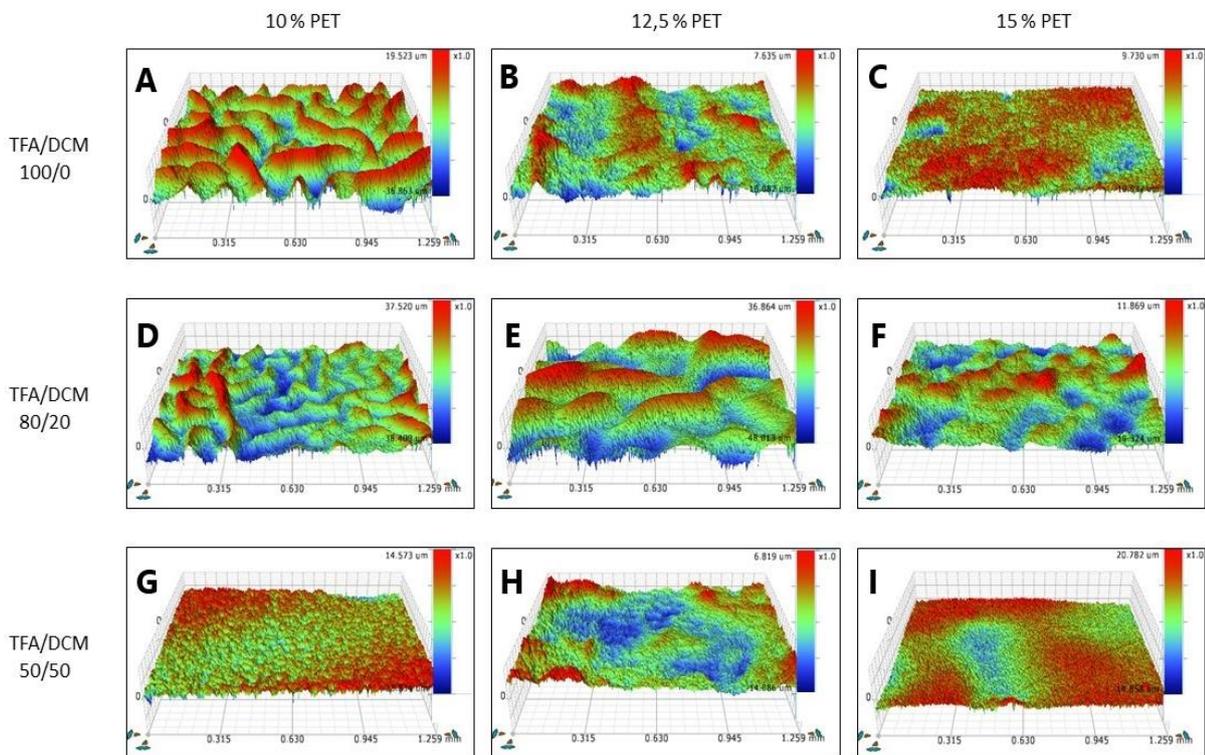
**Figura 8:** Fotomicrografias de superfície de membranas de PET produzidas com TFA/DCM através de inversão de fases (formulações A a I).



Fonte: Adaptado de Cadore, 2019.

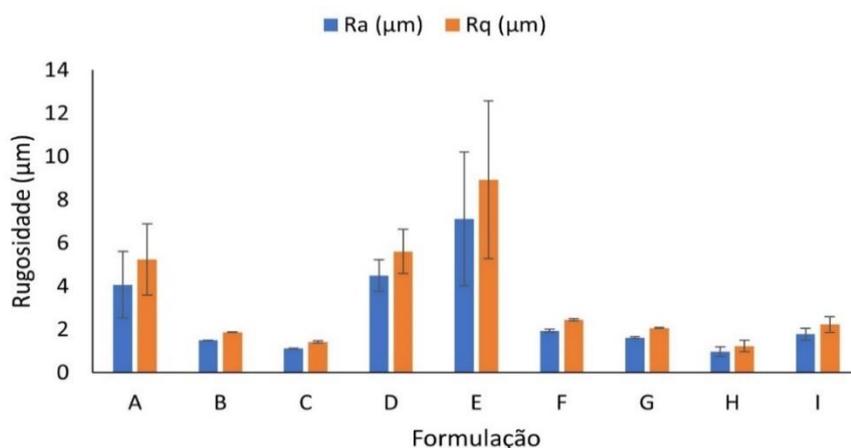
A partir da perfilometria óptica, amostras das formulações A até I tiveram sua topografia detalhada por meio de imagens bidimensionais e tridimensionais (Figura 9), e seus parâmetros de rugosidade determinados.

**Figura 9:** Imagens tridimensionais obtidas por perfilometria óptica de membranas de PET produzidas através da técnica de inversão de fases (formulações A a I).



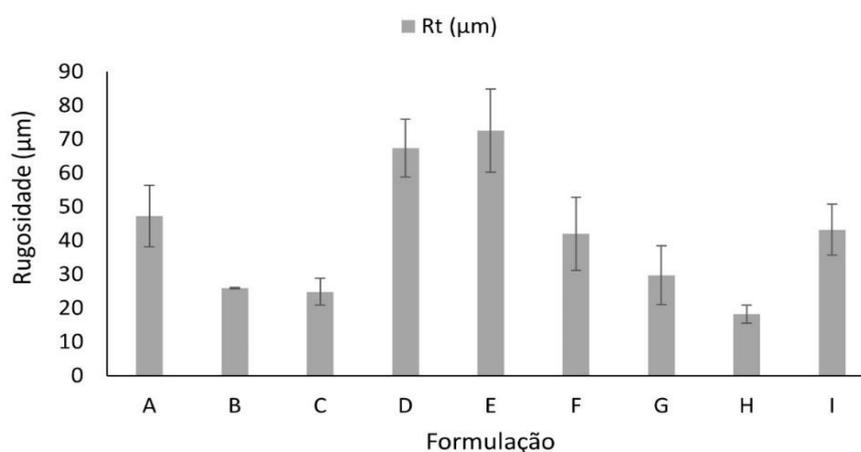
Para detalhamento neste trabalho, optou-se por caracterizar cada formulação em relação aos parâmetros  $R_a$ ,  $R_q$  e  $R_t$ , tendo em vista que estes são os mais comumente utilizados na quantificação da rugosidade superficial em se tratando de membranas. (Williams, 2015). Estes valores encontram-se representados nas Figuras 10 e 11 e detalhados na Tabela A.1 (Apêndice A)

**Figura 10:** Rugosidades média aritmética ( $R_a$ ) e *root-mean-square* ( $R_q$ ) de membranas de PET preparadas em diferentes condições (formulações A a I).



*Obs: valores médios e erros-padrão para 2 medidas por amostra.*

**Figura 11:** Rugosidade total ( $R_t$ ) de membranas de PET preparadas em diferentes condições (formulações A a I).



*Obs: valores médios e erros-padrão para 2 medidas por amostra.*

Tendo em vista os parâmetros obtidos ( $R_a$ ,  $R_q$ ,  $R_t$ ), pode ser observado que alterações na proporção solvente/co-solvente (TFA/DCM) e concentração do polímero utilizado (PET) tiveram efeito sobre a rugosidade do material, dado que houve uma variação nos valores encontrados para os parâmetros de rugosidade.

Na ausência de co-solvente (TFA/DCM de 100/0) foi verificada uma tendência de diminuição da rugosidade com aumento da quantidade de PET utilizada (amostras A, B, C). Este efeito pode ser explicado pelo fato de que, à medida que a concentração de polímero aumenta na solução de preparo, maior será a viscosidade do sistema, e, menos intensa será a troca difusiva entre solvente e não-solvente durante a formação da membrana (Tan e Rodrigue, 2019; Zhou et al., 2020). As micrografias de superfície obtidas por MEV (Figura 8) corroboram a afirmação de que superfícies de membranas preparadas com 15 % de PET (amostras C, F, I) apresentaram relevo mais regular e homogêneo que as demais formulações.

A variação da concentração de solvente (TFA) em uma mesma concentração de polímero (10 % m/m) também foi avaliada (amostras A, D, G). A condição de preparação correspondente à proporção solvente/co-solvente de 50/50 possibilitou a obtenção de menores rugosidades  $R_a$  e  $R_q$  (1,62  $\mu\text{m}$  e 2,07  $\mu\text{m}$ ). É possível que com a incorporação do DCM aliada à menor proporção de TFA, o sistema polímero/solvente/co-solvente tenha apresentado maior resistência à difusão solvente-não-solvente, o que explica a formação de membranas menos rugosas (formulação G). De fato, conforme os valores para os parâmetros de solubilidade de Hansen apresentados na Tabela A.2 (Anexo A), a proporção TFA/DCM de 50/50 tem um parâmetro de solubilidade mais distante (20,8  $\text{MPa}^{1/2}$ ) em relação à água (47,8  $\text{MPa}^{1/2}$ ), o que explica a menor afinidade de TFA/DCM com o NS, durante a preparação da formulação G.

## 4.2 Relação de artigos selecionados

Na Tabela 4 estão apresentados os artigos cujos resultados de rugosidade serão comparados com o trabalho-referência. Estes estudos realizaram a preparação de membranas poliméricas através de diversas técnicas de inversão de fases. Cada trabalho investigou diferentes fatores de preparação e seus potenciais efeitos sobre as características das membranas produzidas; dentre estas a rugosidade superficial.

**Tabela 4:** Relação dos artigos selecionados para estudo da influência de parâmetros de preparação do processo de inversão de fases na rugosidade superficial de membranas poliméricas.

CÓDIGO ARTIGO	COMPOSIÇÃO DO SISTEMA	INVERSÃO DE FASES	FATOR DE INFLUÊNCIA	RUGOSIDADE DETERMINADA	AUTORES
R	P: PET S: TFA/DCM NS: ÁGUA	Evaporação de Solvente e Precipitação por Imersão	Concentração do Polímero, Proporção Solvente/Co-Solvente	$R_a, R_q, R_t$	<i>Cadore 2019</i>
I	P: PVDF S: TEP, DMSO NS: ÁGUA	Precipitação por Imersão	Escolha do Solvente	$R_a$	<i>Arahaman et al. 2019</i>
II	P: PES S: NMP NS: ÁGUA	Precipitação por Imersão	Concentração do Polímero	$R_a, R_q, R_t$	<i>Al Aani et al. 2018</i>
III	P: PVDF S: NMP NS: ÁGUA	Precipitação por Imersão	Massa Molar do Polímero, Temperatura do Banho de Coagulação	$R_q$	<i>Haponska et al. 2017</i>
IV	P: PVDF S: DMF NS: ÁGUA	Evaporação de Solvente e Precipitação por Imersão	Concentração do Polímero	$R_a, R_q$	<i>Akbari et al. 2012</i>
V	P: PAN S: DMSO NS: ÁGUA	Precipitação por Imersão	Concentração do Polímero, Temperatura do Banho de Coagulação	$R_a$	<i>Ding et al. 2015</i>
VI	P: PVDF S: DBP NS: SOLUÇÃO AQUOSA DE NaCl	Precipitação por Imersão	Composição do Banho de Coagulação	$R_a, R_q$	<i>Zuo et al. 2019</i>
VII	P: AC S: DMF NS: ÁGUA	Precipitação por Imersão	Concentração do Polímero	$R_a, R_q$	<i>Shoba et al. 2018</i>

Legenda: PVDF: poli (fluoreto de vinilideno); TEP: trietilfosfato; DMSO: dimetilsulfóxido; PES: poli (éter sulfona); NMP: n-metil-2-pirrolidona; DMF: dimetilformamida; PAN: poli(acrilonitrila); DBP: dibutilftalato; NaCl: cloreto de sódio; AC: acetato de celulose.

Vale ressaltar que a análise estatística dos parâmetros de rugosidade não foi realizada em nenhum dos artigos selecionados. Além disso, a escala das amostras submetidas à análise de perfilometria em alguns trabalhos sequer é mencionada.

De acordo com Wong e colaboradores (Wong et al., 2009), a aferição de parâmetros de rugosidade em materiais está intrinsicamente correlacionada ao tamanho da área escaneada, e a comparação direta destes valores com resultados da literatura poderia levar a conclusões equivocadas. Por este motivo, optou-se por realizar uma comparação de caráter qualitativo desta propriedade morfológica em relação às fontes selecionadas.

Apenas o Artigo II apresentou em seus resultados o parâmetro de rugosidade total ( $R_t$ ), citando o valor encontrado para a amostra mais rugosa. A rugosidade foi preferencialmente avaliada de acordo com os valores de  $R_a$  ou  $R_q$ . No trabalho-referência, os valores de  $R_t$  acompanharam a tendência de  $R_a$  e  $R_q$ , o que não pode ser afirmado para os resultados apresentados no Artigo II. De acordo com a sua definição, o parâmetro  $R_t$  corresponde a maior distância vertical (pico-vale) verificada ao longo do comprimento de amostra analisado (vide Seção 2.4.1), analisando irregularidades de forma pontual. Deste modo,  $R_t$  não consiste em um parâmetro que avalia a média aritmética ( $R_a$ ) ou desvio padrão ( $R_q$ ) da distribuição de alturas de um perfil topográfico. A utilização do parâmetro  $R_t$  de forma isolada na avaliação da rugosidade superficial pode não ser adequada.

#### 4.3 Efeito de diferentes condições de preparação na rugosidade superficial

A seguir, serão apresentados os resultados de rugosidade dos artigos selecionados, de acordo com o fator de influência analisado na preparação de cada membrana. O trabalho-referência estudou os efeitos da concentração de polímero e proporção de solvente empregado, motivo pelo qual serão estabelecidas comparações qualitativas deste trabalho com os efeitos em 4.3.1 e 4.3.2. Os demais fatores de influência, a partir da Seção 4.3.3, não foram contemplados por Cadore (Cadore, 2019). No entanto, será realizada uma discussão destes, a partir dos resultados observados nos trabalhos da literatura.

##### 4.3.1 Concentração de polímero

Nos Artigos II, IV, V e VII foram preparadas membranas de PES, PVDF, PAN, e AC respectivamente, com imersão de soluções de polímero em um banho de coagulação contendo não-solvente (água). Estes trabalhos investigaram a influência da quantidade de polímero empregada nas propriedades morfológicas das membranas produzidas.

O Artigo II propôs a fabricação de membranas assimétricas planas de UF como potencial pré-tratamento em processos de dessalinização por OI/NF, realizando o emprego de 16 a 22 % (m/m) de PES na solução de espalhamento. NMP foi utilizado como solvente e uma quantidade fixa de PVP (2 % m/m) foi adicionada em todas as formulações. A Microscopia de Força Atômica foi utilizada na produção de imagens tridimensionais do relevo das amostras, com determinação dos parâmetros  $R_a$ ,  $R_q$  e  $R_t$ , representados na Tabela 5.

De acordo com os autores do Artigo II, as superfícies analisadas apresentaram baixas irregularidades para todas as formulações. Pelos valores de rugosidade encontrados, no entanto, é possível perceber uma tendência de que membranas progressivamente mais rugosas foram formadas a partir de menores concentrações de PES utilizadas.

**Tabela 5:** Resultados de rugosidade determinados em função da concentração de PES apresentados no Artigo II.

Membrana	Polímero	Concentração de polímero (% m/m)	R <sub>a</sub> (nm)	R <sub>q</sub> (nm)	R <sub>t</sub> (nm)
PES22	PES	22	1,81	2,28	19,39
PES20	PES	20	3,26	4,12	56,58
PES18	PES	18	3,79	4,77	32,09
PES16	PES	16	4,54	5,64	40,18

Fonte: Al Aani et al., 2018.

Akbari et al. (Artigo IV) também estudaram o efeito da concentração de polímero empregado (PVDF), utilizando DMF como solvente e água como não-solvente. Combinando os métodos de evaporação de solvente seguido por precipitação por imersão, foram desenvolvidas membranas nanoporosas contendo 14 a 20 % (m/m) de PVDF. As membranas obtidas foram analisadas por MFA em modo *tapping* (contato intermitente). Os parâmetros de rugosidade R<sub>a</sub> e R<sub>q</sub> determinados encontram-se expressos na Tabela 6.

**Tabela 6:** Resultados de rugosidade determinados em função da concentração de PVDF apresentados no Artigo IV.

Membrana	Polímero	Concentração de polímero (% m/m)	R <sub>a</sub> (μm)	R <sub>q</sub> (μm)
A	PVDF	14	31,3	34,7
B	PVDF	17	30,8	33,8
C	PVDF	20	29,3	32,2

Fonte: Akbari et al., 2012.

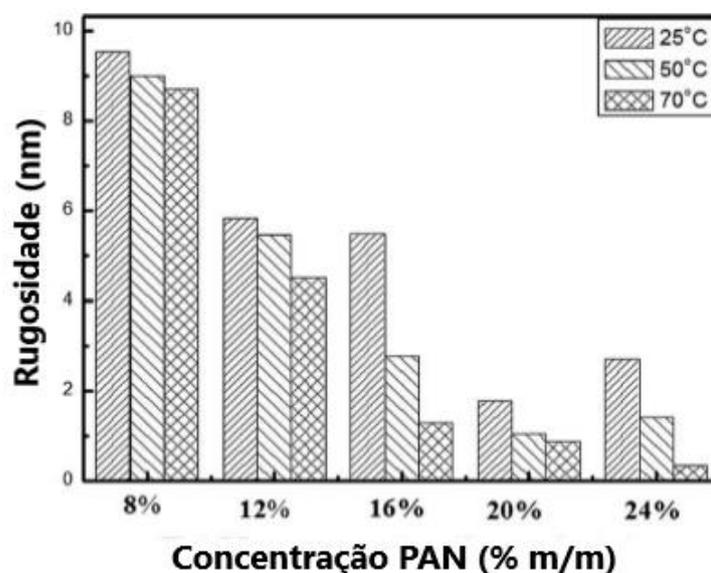
A partir dos resultados obtidos, Akbari e colaboradores (Akbari et al., 2012) concluíram que a concentração de polímero empregado é um parâmetro de preparação capaz de afetar diretamente a rugosidade superficial das membranas de PVDF, de forma que superfícies mais uniformes foram produzidas com maiores quantidades de polímero adicionado.

No Artigo V está apresentado o desenvolvimento de membranas de UF baseadas no sistema ternário PAN/DMSO/água. Foram avaliadas as características estruturais resultantes de diferentes concentrações de PAN empregadas (8 a 24 % m/m) para a preparação da solução de espalhamento, e diferentes temperaturas do banho de coagulação. A rugosidade das diferentes formulações foi analisada por MFA, sendo determinados os valores de rugosidade média aritmética (R<sub>a</sub>) em função da concentração de polímero e da temperatura de banho, como mostrado na Figura 12. Superfícies com maiores irregularidades foram verificadas em

menores concentrações de PAN, ocorrendo um decréscimo da rugosidade com maiores adições deste polímero, para uma mesma temperatura de coagulação, até 20 % de PAN.

É importante ressaltar que, desvios nesta tendência foram verificados para membranas preparadas com 24 % de PAN em 25 °C e 50 °C, que apresentaram acréscimo nos valores de  $R_a$ . Contudo, esta última observação não é feita pelos autores do Artigo V na discussão de seus resultados. A utilização de 24 % de PAN, em 25 °C e 50 °C pode ter contribuído para formação de um sistema altamente viscoso, devido à concentração elevada de PAN, ao passo de que quando a solução polimérica foi imersa em um banho de coagulação, ao contato com o não-solvente, frentes de precipitação podem ter contribuído para produção de rugosidades mais pronunciadas.

**Figura 12:** Resultados de rugosidade média aritmética ( $R_a$ ) determinados em função da concentração de PAN apresentados no Artigo V.



Fonte: Adaptado de Ding et al., 2015.

Para potencial tratamento de águas contaminadas com óleo, Shoba et al. (Artigo VII) utilizaram de 5 a 17 % (m/m) de AC na produção de membranas através de inversão de fases envolvendo precipitação por imersão. DMF foi utilizado para solubilização do polímero e água destilada para o banho de coagulação. Dentre as caracterizações realizadas com as membranas produzidas, FESEM (Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo) foi empregada na análise da superfície e seção transversal das amostras. MFA, em modo de não-contato, complementou a análise morfológica da superfície, com determinação da rugosidade das amostras de diferentes formulações, quantificada pelos parâmetros  $R_a$  e  $R_q$ . Na Tabela 7 estão apresentados os resultados de rugosidade para cada formulação estudada no Artigo VII.

**Tabela 7:** Resultados de rugosidade determinados em função da concentração de AC apresentados no Artigo VII.

Membrana	Polímero	Concentração de polímero (% m/m)	R <sub>a</sub> (nm)	R <sub>q</sub> (nm)
CA1	AC	5	36,29	46,48
CA2	AC	7,5	21,92	29,45
CA3	AC	10	13,79	17,95
CA4	AC	12,5	11,80	15,51
CA5	AC	15	9,36	12,03
CA6	AC	17,5	5,94	8,45

Fonte: Shoba et al., 2018.

Analisando os parâmetros de rugosidade apresentados no artigo VII, é possível perceber que a rugosidade superficial das membranas diminuiu de forma pronunciada com o aumento da concentração de AC (46,48 nm para 8,45 nm, para R<sub>q</sub>), evidenciando que a composição da solução polimérica é de fundamental importância para a rugosidade e, conseqüentemente, para o desempenho das membranas produzidas. Shoba et al. concluíram que a formulação CA6 (17,5 % de AC), de menor rugosidade, é menos suscetível ao *fouling* e consiste na formulação otimizada do estudo.

Comparando-se os resultados dos artigos analisados nesta Seção, percebe-se que a concentração de polímero utilizada na solução de espalhamento influencia diretamente na rugosidade superficial de membranas produzidas por inversão de fases. Existe uma tendência de diminuição dos parâmetros de rugosidade com o aumento da concentração de polímero, assim como ocorre no trabalho-referência (Seção 4.1). É importante ressaltar, contudo, que possíveis desvios deste comportamento podem ocorrer, conforme constatado pelos dados apresentados no Artigo V.

#### 4.3.2 Escolha do solvente

Durante a preparação de uma membrana por inversão de fases, a escolha do solvente é outro fator determinante para a morfologia, propriedades físicas e performance da membrana.

No Artigo I está realizada uma investigação deste aspecto através da escolha de dois diferentes solventes, TEP e DMSO, combinados separadamente com o PVDF (20 % m/m), e utilizando a água como não-solvente durante a inversão de fases. A caracterização da rugosidade superficial das membranas foi feita com auxílio de MFA em atmosfera inerte (N<sub>2</sub>). Resultados de R<sub>a</sub> para as duas formulações demonstraram que o emprego de TEP resultou em superfícies mais suaves, conforme pode ser visto na Tabela 8.

**Tabela 8:** Resultados de rugosidade determinados em função do tipo de solvente para o PVDF apresentados no Artigo I.

Membrana	Polímero	Solvente	R <sub>a</sub> (nm)
PVDF1	PVDF	TEP	10,82
PVDF2	PVDF	DMSO	11,39

Fonte: Arahman et al., 2019.

Esta diferença nos resultados de rugosidade encontrados pode estar relacionada à afinidade que cada um dos solventes possui com o não-solvente (água). A interação solvente-não-solvente é explicada por Arahman e colaboradores (Arahman et al., 2019) através dos parâmetros de solubilidade de Hansen, que demonstram maior afinidade da água ( $47,8 \text{ MPa}^{1/2}$ ) pelo DMSO ( $26,7 \text{ MPa}^{1/2}$ ) que pelo TEP ( $22,3 \text{ MPa}^{1/2}$ ), conforme apresentados na Tabela A.2 (Anexo A).

Provavelmente as formulações de DMSO exibiram um fluxo difusivo entre solvente/não-solvente maior do que aquelas com TEP, durante a inversão de fases, gerando estruturas mais porosas, menos densas e com irregularidades superficiais mais pronunciadas. O emprego de TEP pode ter resultado em uma precipitação de PVDF mais lenta, possibilitando a produção de membranas de aspecto mais uniforme, menos poroso, com superfícies mais suaves.

No trabalho-referência também foram determinados os parâmetros de solubilidade de Hansen para as diferentes relações de TFA/DCM empregadas. De acordo com o mapa de solubilidade organizado por Cadore (Cadore, 2019), o TFA apresenta maior afinidade com a água do que o DCM, o que explica o estabelecimento de taxas de difusão superiores em maiores proporções de TFA (TFA/DCM de 100/0). Consequentemente, de forma similar ao encontrado no Artigo I, a formulação com 50/50 de TFA/DCM pode ter possibilitado uma precipitação mais lenta do polímero (PET), e a formação de membranas com menor rugosidade superficial (formulação G em comparação com formulações A e D), conforme indicado na Seção 4.1.

A escolha do solvente é um fator determinante para as características morfológicas de uma membrana, pois o grau de afinidade entre S-NS pode influenciar a taxa de troca difusiva durante o processo de inversão de fases. Os resultados dos estudos I e R indicam que, uma alta afinidade S-NS tende a favorecer a difusão mássica entre os componentes, com a formação de membranas menos uniformes. No entanto, com o emprego de um solvente com menor afinidade ao não-solvente, há tendência de obtenção de membranas com superfícies mais suaves e menos rugosas.

#### 4.3.3 Massa molar do polímero

O trabalho de Haponska et al. (Artigo III) apresentou um estudo sobre o efeito da massa molar de PVDF na estrutura morfológica de membranas produzidas por inversão de fases, fazendo uso de NMP e água como solvente e não-solvente, respectivamente. Três diferentes massas molares de PVDF (15 % m/m) foram utilizadas: 300-320 kDa, 570-600 kDa e 670-700 kDa. A rugosidade superficial das membranas foi analisada por MFA no modo *tapping*

(contato intermitente), possibilitando a determinação da rugosidade *root-mean-square* ( $R_q$ ) para cada formulação. O artigo ainda estudou o efeito da temperatura de coagulação do banho de não-solvente durante o preparo das membranas (este efeito será discutido na Seção 4.3.4).

A partir dos valores de rugosidade encontrados, expressos na Tabela 9, é possível concluir que a utilização de massas molares de 300-320 kDa e 670-700 kDa não produziram diferenças expressivas sobre os valores de  $R_q$ , em duas das três temperaturas avaliadas (20 e 40 °C). Contudo, é possível constatar que na faixa intermediária de massa molar (570-600 kDa) de PVDF foram obtidas membranas menos rugosas para todas as temperaturas.

**Tabela 9:** Resultados de rugosidade determinados em função da massa molar do polímero (PVDF) apresentados no Artigo III.

Membrana	Polímero	Massa molar do polímero (kDa)	Temperatura banho de coagulação (°C)	$R_q$ ( $\mu\text{m}$ )
M1	PVDF	300-320	20 $\pm$ 2	16,07 $\pm$ 0,08
M2	PVDF	300-320	40 $\pm$ 2	12,08 $\pm$ 0,07
M3	PVDF	300-320	60 $\pm$ 2	17,18 $\pm$ 0,11
M4	PVDF	570-600	20 $\pm$ 2	15,17 $\pm$ 0,15
M5	PVDF	570-600	40 $\pm$ 2	11,26 $\pm$ 0,13
M6	PVDF	570-600	60 $\pm$ 2	16,56 $\pm$ 0,17
M7	PVDF	670-700	20 $\pm$ 2	15,71 $\pm$ 0,29
M8	PVDF	670-700	40 $\pm$ 2	12,15 $\pm$ 0,14
M9	PVDF	670-700	60 $\pm$ 2	18,27 $\pm$ 0,23

Fonte: Haponska et al., 2017.

Os autores do artigo em questão observam que um aumento na massa molar de polímero ocasiona um acréscimo da viscosidade da solução polimérica e, conseqüentemente, uma maior resistência à troca difusiva entre solvente e não-solvente. Geralmente, quanto mais lento é o processo de formação da membrana, maior a tendência de se obter membranas com menos defeitos e superfícies mais suaves e uniformes. Tal tendência não pôde ser confirmada pelos resultados de rugosidade apresentados no Artigo III para as membranas preparadas com PVDF de diferentes massas molares. Sendo assim, apesar da massa molar parecer um fator determinante para a rugosidade superficial das membranas, esta relação entre a massa molar e a rugosidade não pode ser avaliada com base nos dados apresentados no Artigo III. A investigação deste efeito sobre a rugosidade poderia ser mais representativa se fossem empregadas faixas de massa molar mais amplas do polímero em questão, indo além de 300 a 700 kDa.

#### 4.3.4 *Temperatura do banho de coagulação*

A temperatura apresentada pelo banho de coagulação consiste em uma variável de influência nos aspectos cinéticos e termodinâmicos que caracterizam o processo de inversão de fases, sendo determinante para a estrutura e propriedades das membranas que serão fabricadas (Barth et al., 2000). Nesse caso, o processo de inversão de fases que ocorre na interface da solução polimérica em contato com o banho de coagulação envolve, além da transferência de massa difusiva, a transferência de calor, uma vez que a solução polimérica está à temperatura ambiente. A temperatura tem influência sobre a viscosidade das soluções como também sobre a difusividade dos componentes. Os Artigos III e V, já abordados em seções anteriores deste capítulo, também contemplaram o estudo da influência da temperatura do banho de coagulação na preparação de membranas.

No Artigo III, os autores submeteram soluções de PVDF a temperaturas de coagulação de 20, 40 e 60 °C, enquanto que no Artigo V, os autores utilizaram as temperaturas de 25, 50 e 70 °C para produção de membranas de PAN. A rugosidade superficial das membranas obtidas foi determinada pela técnica de MFA. Os parâmetros de rugosidade dos Artigos III e V encontram-se explicitados na Tabela 9 e na Figura 12 (Seções 4.3.3 e 4.3.1, respectivamente).

Os resultados do artigo III indicaram que as membranas de menor rugosidade foram aquelas preparadas em temperatura intermediária (40 °C), correspondendo às formulações M2, M5 e M8.

O Artigo V, no entanto, verificou que o aumento da temperatura de coagulação resultou em membranas de menor rugosidade, progressivamente. Este artigo também concluiu que temperaturas mais elevadas de coagulação contribuíram para formação de poros mais irregulares.

Seria esperado que o aumento da temperatura implicasse em uma maior difusão S-NS, e consequentemente rugosidades superficiais superiores, com aumento das cinéticas de transferência de massa. Contudo, isto não foi verificado pelos Artigos III e V.

Os dados de rugosidade apresentados no Artigo V demonstram que para todas as concentrações de polímero à medida que a temperatura aumenta a rugosidade diminui. Neste artigo, a solução polimérica foi preparada com PAN e DMSO como solvente, e água como não-solvente. O solvente e o não-solvente apresentam elevada afinidade (Tabela A.2 do Anexo A). Vale ressaltar que quanto maior a temperatura do banho de coagulação maior será a temperatura na interface solução polimérica-banho de coagulação, o que pode ter um efeito sobre a área de miscibilidade parcial no diagrama ternário. Se a área diminuir, o processo de inversão de fases pode passar de instantâneo para com atraso.

Neste caso o efeito da temperatura deve ser analisado conjuntamente com a afinidade entre solvente e não solvente. Quanto maior a afinidade entre eles, mais rápida a transferência de calor e, dependendo da temperatura, na interface banho/solução pode ocorrer uma maior miscibilidade, aumentando desta forma, a área de miscibilidade total dos três componentes (polímero/solvente/não-solvente) e retardando o processo de precipitação.

Considerando os resultados de rugosidade apresentados no Artigo III, conforme discutido na Seção que trata da influência da massa molar do polímero, não foi possível encontrar uma tendência clara da influência desse parâmetro. Para a temperatura, considerando a mesma massa molar, observa-se uma tendência de diminuição da rugosidade com o aumento da temperatura de 20 °C para 40 °C, e um aumento da rugosidade quando a temperatura é elevada até 60 °C. O solvente utilizado é o NMP, que apresenta menor afinidade pela água do que o DMSO, ocasionando um processo difusivo mais lento. Através da Tabela A.2 (Anexo A), é corroborada a menor afinidade do NMP em relação à água, através dos parâmetros de solubilidade. Ainda, associado a isso tem-se o fato de que o PVDF é um polímero de caráter hidrofóbico. Considerando estes aspectos, pode-se inferir que o efeito da temperatura é mais importante para o sistema estudado no Artigo V (PAN/DMSO/água) do que para o sistema do Artigo III (PVDF/NMP/água).

#### 4.3.5 Composição do banho de coagulação

No Artigo VI de Zuo e colaboradores (Zuo et al., 2019) foi estudada a morfologia de membranas de PVDF preparadas por inversão de fases, utilizando DBP como solvente e com precipitação do polímero em um banho de coagulação contendo NaCl em água, em diferentes concentrações (0 a 30 % m/m). Para isto, a solução polimérica foi espalhada sobre uma placa de aço inoxidável pré-aquecida à 200 °C, que foi colocada em um banho salino à 0 °C, até a completa solidificação do polímero e formação da membrana. Parâmetros de rugosidade superficial como  $R_a$  e  $R_q$  foram determinados através de MFA, em modo *tapping*. Os resultados de rugosidade estão apresentados na Tabela 10.

**Tabela 10:** Resultados de rugosidade determinados em função da concentração de NaCl no banho de coagulação, para o polímero (PVDF), apresentados no Artigo VI.

Membrana	Polímero	Concentração de NaCl (% m/m)	$R_a$ (nm)	$R_q$ (nm)
S0	PVDF	0	38,25	45,06
S5	PVDF	5	55,62	67,83
S10	PVDF	10	61,01	77,07
S20	PVDF	20	76,20	93,17
S30	PVDF	30	46,70	56,76

Fonte: Zuo et al., 2019.

A adição de NaCl contribuiu para aumentar a viscosidade deste banho e a resistência às transferências térmica e mássica entre solvente e não-solvente. Como resultado, a taxa de resfriamento da solução polimérica passou por um decréscimo, permitindo a formação de membranas progressivamente mais rugosas, até 20 % (m/m) de NaCl. Posteriores incrementos de sal não contribuíram para elevação dos valores de  $R_a$  e  $R_q$ , sendo observado um decréscimo da rugosidade superficial de amostras preparadas em banho de 30 % (m/m) de NaCl. Este decréscimo pode ser explicado, segundo os autores, pela precipitação de grãos de sal ocorrida na interface das fases S-NS, o que contribuiria para a formação de menores

crístais de PVDF, gerando uma membrana de superfície mais suave (menor rugosa). É possível que esta redução da rugosidade tenha ocorrido em um estado próximo à saturação de NaCl no banho de NS.

A partir dos resultados apresentados no Artigo VI, percebe-se que a composição do banho de coagulação em um processo de inversão de fases é um fator que exerce influência nas características morfológicas da membrana produzida. Em particular, a adição de um eletrólito forte ao banho de NS, como NaCl, tende a aumentar a rugosidade superficial das membranas até um ponto em que o banho se torna saturado e tem início a precipitação do sal.

## 5 Conclusões e Trabalhos Futuros

O presente trabalho estudou a influência de parâmetros de preparação do processo de inversão de fases sobre a rugosidade superficial das membranas poliméricas obtidas.

A partir dos resultados de perfilometria do trabalho-referência, foi possível constatar que:

- a rugosidade das membranas diminuiu progressivamente à medida que a concentração do polímero (PET) aumentou;
- amostras de formulações contendo menores proporções de TFA (TFA/DCM de 50/50) apresentaram menores valores de rugosidade em relação às aquelas preparadas com maiores proporções de TFA, para uma mesma concentração de PET (10 % m/m).

Para comparação qualitativa dos resultados obtidos a partir da literatura, foram selecionados estudos que contemplassem a variação da concentração de polímero e utilizassem diferentes solventes durante a produção de membranas por inversão de fases, com determinação da rugosidade superficial. Estes estudos sugeriram que:

- geralmente, existe uma tendência de diminuição da rugosidade conforme o aumento da concentração do polímero utilizado na preparação das membranas;
- a escolha do solvente, e consequente interação S-NS, tem impacto sobre a morfologia das membranas, e esta afinidade é determinante para o grau de rugosidade que será verificado nestes materiais.

Tais observações corroboram com os resultados obtidos pelo trabalho de referência. Adicionalmente, foram estudados outros possíveis parâmetros de influência para a rugosidade de uma membrana, como a massa molar de polímero, a temperatura e a composição do banho de coagulação. Com base nos resultados apresentados foi verificado que:

- a relação entre a massa molar e a rugosidade superficial de uma membrana não pode ser devidamente esclarecida;
- a temperatura de coagulação tem influência sobre a rugosidade, contudo os efeitos da temperatura são dependentes de outros parâmetros tais como a massa molar e a afinidade entre os componentes do sistema (polímero/solvente/não-solvente);
- a composição do banho de coagulação tem efeito sobre a rugosidade das membranas, de forma que a adição de um eletrólito forte pode ocasionar um progressivo incremento dos valores de rugosidade, até um estado de possível saturação do banho.

A partir deste trabalho verificou-se que a rugosidade é um parâmetro pouco explorado pelos autores, e que mais estudos são necessários para um maior entendimento do efeito dos parâmetros de preparação de membranas poliméricas pelo processo de inversão de fases sobre a rugosidade superficial. A fim de preencher as lacunas encontradas neste trabalho, sugere-se os estudos apresentados a seguir:

- 
- análise do efeito combinado dos diferentes parâmetros do processo de inversão de fases utilizado na preparação de membranas poliméricas;
  - avaliação da influência da afinidade entre os diferentes componentes do sistema;
  - investigação da influência de outros fatores sobre a rugosidade superficial de membranas preparadas por inversão de fases, tais como o uso de aditivos e modificação de grupos funcionais;
  - realização de estudos que detalhem a repetibilidade e a escala das amostras submetidas a análises de perfilometria, para uma possível análise estatística e comparação quantitativa dos dados.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDELRASOUL, A.; DOAN, H.; LOHI, A.; et al. Morphology Control of Polysulfone Membranes in Filtration Processes: a Critical Review. **ChemBioEng Reviews**, v. 2, n. 1, p. 22–43, fev. 2015.

ABNT. **Catálogo de Normas Técnicas**. Disponível em: <<https://www.abntcatalogo.com.br/norma.aspx?ID=2665>>. Acesso em: 21 abr. 2021.

AKBARI, A.; HAMADANIAN, M.; JABBARI, V.; et al. Influence of PVDF concentration on the morphology, surface roughness, crystalline structure, and filtration separation properties of semicrystalline phase inversion polymeric membranes. **Desalination and Water Treatment**, v. 46, n. 1–3, p. 96–106, 2012.

AL AANI, S.; WRIGHT, C. J.; HILAL, N. Investigation of UF membranes fouling and potentials as pre-treatment step in desalination and surface water applications. **Desalination**, v. 432, n. January, p. 115–127, abr. 2018.

ARAHMAN, N.; MULYATI, S.; FAHRINA, A. Morphology and performance of pvdf membranes composed of triethylphosphate and dimethyl sulfoxide solvents. **Materials Research Express**, v. 6, n. 6, 2019.

BAKER, R. W. **Membrane Technology and Applications**. 2nd. ed. [s.l.: s.n.].

BARTH, C.; GONÇALVES, M. C.; PIRES, A. T. N.; et al. Asymmetric polysulfone and polyethersulfone membranes: effects of thermodynamic conditions during formation on their performance. **Journal of Membrane Science**, v. 169, n. 2, p. 287–299, maio 2000.

BARZIN, J.; SADATNIA, B. Theoretical phase diagram calculation and membrane morphology evaluation for water/solvent/polyethersulfone systems. **Polymer**, v. 48, n. 6, p. 1620–1631, 2007.

BOUSSU, K.; VAN DER BRUGGEN, B.; VOLODIN, A.; et al. Roughness and hydrophobicity studies of nanofiltration membranes using different modes of AFM. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 286, n. 2, p. 632–638, 2005.

CADORE, I. R. **Preparação de membranas de poli (tereftalato de etileno) (PET) pela técnica de inversão de fases**. [s.l.] Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2019.

DING, S. G.; CHENG, X. Q.; JIANG, Z. X.; et al. Pore morphology control and hydrophilicity of polyacrylonitrile ultrafiltration membranes. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 132, n. 20, p. 1–10, 2015.

GADELMAWLA, E. S.; KOURA, M. M.; MAKSOUD, T. M. A.; et al. Roughness parameters. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 123, n. 1, p. 133–145, 2002.

GHIGGI, F. F. **Preparo e Caracterização de Membranas de Ultrafiltração de Polietersulfona/Ftaloil- quitosana com Propriedade Antifouling**. [s.l.] Universidade Federal

do Rio Grande do Sul, 2014.

GRIFFITHS, B. Surface Finish Measuring Methods. **Manufacturing Surface Technology**, p. 70–108, 2001.

GUILLEN, G. R.; PAN, Y.; LI, M.; et al. Preparation and characterization of membranes formed by nonsolvent induced phase separation: A review. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 50, n. 7, p. 3798–3817, 2011.

HABERT, A. C. **Processos de Separação por Membranas**. 1. ed. Rio de Janeiro: E-papers, 2006.

HALLITE. **Rugosità di superficie**. Disponível em: <<https://hallite.com/it/knowledge-bank/design-information-it/rugosita-di-superficie/>>. Acesso em: 1 mar. 2021.

HANSEN, C. M. **Hansen Solubility Parameters: A User's Handbook**. 2. ed. Boca Raton : Taylor & Francis, [2007]: CRC Press, 2007.

HAPONSKA, M.; TROJANOWSKA, A.; NOGALSKA, A.; et al. PVDF Membrane Morphology—Influence of Polymer Molecular Weight and Preparation Temperature. **Polymers**, v. 9, n. 12, p. 718, 15 dez. 2017.

HASHINO, M.; KATAGIRI, T.; KUBOTA, N.; et al. Effect of surface roughness of hollow fiber membranes with gear-shaped structure on membrane fouling by sodium alginate. **Journal of Membrane Science**, v. 366, n. 1–2, p. 389–397, 2011.

HOŁDA, A. K.; AERNOUTS, B.; SAEYS, W.; et al. Study of polymer concentration and evaporation time as phase inversion parameters for polysulfone-based SRNF membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 442, p. 196–205, 2013.

HOŁDA, A. K.; VANKELECOM, I. F. J. Understanding and guiding the phase inversion process for synthesis of solvent resistant nanofiltration membranes. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 132, n. 27, p. 1–17, 2015.

HUNGER, K.; SCHMELING, N.; JEAZET, H. B. T.; et al. Investigation of cross-linked and additive containing polymer materials for membranes with improved performance in pervaporation and gas separation. **Membranes**, v. 2, n. 4, p. 727–763, 2012.

INSTRUMENTS, N. **Confocal Profilometry**. Disponível em: <<https://www.nanoscience.com/techniques/optical-profilometry/confocal/#>>. Acesso em: 15 mar. 2021.

JOHNSON, D.; HILAL, N. Polymer membranes – Fractal characteristics and determination of roughness scaling exponents. **Journal of Membrane Science**, v. 570–571, n. June 2018, p. 9–22, 2019.

LEKSYCKI, K.; KRÓLCZYK, J. B. Comparative assessment of the surface topography for different optical profilometry techniques after dry turning of Ti6Al4V titanium alloy. **Measurement: Journal of the International Measurement Confederation**, v. 169, n. August 2020, 2021.

- LESKO, S.; REPORTING, A. D. Advantages of Measuring Surface Roughness with White Light Interferometry. 2009.
- MULDER, M. **Basic Principles of Membrane Technology**. 2. ed. Dordrecht: Springer Netherlands, 1996.
- OHRING, M. Characterization of Thin Films and Surfaces. In: **Materials Science of Thin Films**. 2. ed. [s.l.] Academic Press, 2002. p. 559–640.
- PARK, N.; KWON, B.; KIM, I. S.; et al. Biofouling potential of various NF membranes with respect to bacteria and their soluble microbial products (SMP): Characterizations, flux decline, and transport parameters. **Journal of Membrane Science**, v. 258, n. 1–2, p. 43–54, 2005.
- PURKAIT, M. K.; SINGH, R. **Membrane Technology in Separation Science**. Boca Raton : Taylor & Francis, [2018]: CRC Press, 2018.
- ROYO, S. R.; MARTÍ, J. A.; DE CATALUNYA. DEPARTAMENT D'ÒPTICA I OPTOMETRIA., U. P. **Topographic measurements of non-rotationally symmetrical concave surfaces using Ronchi deflectometry**. [s.l.] Universitat Politècnica de Catalunya, 2003.
- SHOBA, B.; JEYANTHI, J.; VAIRAM, S. Synthesis, characterization of cellulose acetate membrane and application for the treatment of oily wastewater. **Environmental Technology (United Kingdom)**, v. 41, n. 12, p. 1590–1605, 2018.
- SILVA, A. A. DA. **Efeitos topográficos em espectros RBS**. [s.l.] Universidade de São Paulo, 2006.
- STACHOWIAK, G.; BATCHELOR, A. **Engineering Tribology (Third Edition)**. 3. ed. [s.l.] Elsevier, 2006.
- TAN, X. M.; RODRIGUE, D. A Review on Porous Polymeric Membrane Preparation. Part I: Production Techniques with Polysulfone and Poly (Vinylidene Fluoride). **Polymers**, v. 11, n. 8, 2019.
- TECHNOLOGIES, K. **Keysight 5500 Scanning Probe Microscope**. Disponível em: <[http://aqgeochem.wustl.edu/images/5500 User Guide Keysight Rev F.pdf](http://aqgeochem.wustl.edu/images/5500%20User%20Guide%20Keysight%20Rev%20F.pdf)>. Acesso em: 10 mar. 2021.
- VAN DE WITTE, P.; DIJKSTRA, P. J.; VAN DEN BERG, J. W. A.; et al. Phase separation processes in polymer solutions in relation to membrane formation. **Journal of Membrane Science**, v. 117, n. 1–2, p. 1–31, 1996.
- VAN KREVELEN, D. W.; TE NIJENHUIS, K. **Properties of Polymers. Their correlation with chemical structure: their numerical estimation and prediction from additive group contributions**. 4. ed. [s.l.] Elsevier, 2009.
- WIENK, I. M.; BOOM, R. M.; BEERLAGE, M. A. M.; et al. Recent advances in the formation of phase inversion membranes made from amorphous or semi-crystalline polymers. **Journal of Membrane Science**, v. 113, n. 2, p. 361–371, 1996.

WILLIAMS, P. M. Membrane Roughness. In: DRIOLI, E.; GIORNO, L. (Eds.). . **Encyclopedia of Membranes**. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2015. p. 1–2.

WONG, P. C. Y.; KWON, Y. N.; CRIDDLE, C. S. Use of atomic force microscopy and fractal geometry to characterize the roughness of nano-, micro-, and ultrafiltration membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 340, n. 1–2, p. 117–132, 2009.

ZHAO, Y.; WANG, G.-C.; LU, T.-M. (EDS.). 4. - Real-Space Surface Profiling Techniques. In: **Characterization of Amorphous and Crystalline Rough Surface: Principles and Applications**. Experimental Methods in the Physical Sciences. [s.l.] Academic Press, 2001. v. 37p. 63–82.

ZHOU, J. Y.; LUO, Z. Y.; YIN, M. J.; et al. A comprehensive study on phase inversion behavior of a novel polysulfate membrane for high-performance ultrafiltration applications. **Journal of Membrane Science**, v. 610, n. March, p. 118404, 2020.

ZUO, J. H.; LI, Z. K.; WEI, C.; et al. Fine tuning the pore size and permeation performances of thermally induced phase separation (TIPS) -prepared PVDF membranes with saline water as quenching bath. **Journal of Membrane Science**, v. 577, n. January, p. 79–90, 2019.

**APÊNDICE A****Tabela A.1:** Parâmetros de rugosidade  $R_a$ ,  $R_q$  e  $R_t$  determinados para as diferentes formulações desenvolvidas pelo trabalho de referência (formulações A a I).

Formulação	$R_a$ ( $\mu\text{m}$ )	$R_q$ ( $\mu\text{m}$ )	$R_t$ ( $\mu\text{m}$ )
A	$4,07 \pm 1,53$	$5,23 \pm 1,65$	$47,26 \pm 9,13$
B	$1,50 \pm 0,00$	$1,87 \pm 0,00$	$25,92 \pm 0,20$
C	$1,11 \pm 0,03$	$1,43 \pm 0,05$	$24,84 \pm 3,93$
D	$4,49 \pm 0,73$	$5,61 \pm 1,02$	$67,40 \pm 8,53$
E	$7,12 \pm 3,09$	$8,92 \pm 3,66$	$72,54 \pm 12,34$
F	$1,94 \pm 0,07$	$2,44 \pm 0,05$	$41,98 \pm 10,78$
G	$1,62 \pm 0,04$	$2,07 \pm 0,03$	$29,74 \pm 8,67$
H	$0,98 \pm 0,23$	$1,23 \pm 0,27$	$18,20 \pm 2,71$
I	$1,78 \pm 0,28$	$2,22 \pm 0,36$	$43,15 \pm 7,52$

*Obs: valores médios e erros-padrão para 2 medidas por formulação.*

## ANEXO A

**Tabela A.2:** Parâmetros de solubilidade de Hansen para os polímeros, solventes e não-solventes do trabalho de referência e artigos selecionados (R,I-VII).

Componente	$\delta_d$ (MPa <sup>1/2</sup> )	$\delta_p$ (MPa <sup>1/2</sup> )	$\delta_h$ (MPa <sup>1/2</sup> )	$\delta$ (MPa <sup>1/2</sup> )
PET <sup>(a)</sup>	18,2	6,4	6,6	20,4
TFA <sup>(a)</sup>	15,6	9,9	11,6	21,8
DCM <sup>(b)</sup>	18,2	6,4	6,1	20,2
TFA/DCM 80/20 <sup>(c)</sup>	16,1	9,2	10,5	21,3
TFA/DCM 50/50 <sup>(c)</sup>	16,9	8,2	8,9	20,8
Água <sup>(a)</sup>	15,5	16,0	42,3	47,8
PVDF <sup>(a)</sup>	17,0	12,1	10,2	23,2
TEP <sup>(b)</sup>	16,8	11,5	9,2	22,3
DMSO <sup>(a)</sup>	18,4	16,4	10,2	26,7
PES <sup>(a)</sup>	19,6	10,8	9,2	24,2
NMP <sup>(a)</sup>	18,0	12,3	7,2	23,0
DMF <sup>(a)</sup>	17,4	16,7	11,3	26,6
PAN <sup>(a)</sup>	21,7	14,1	9,1	27,4
DBP <sup>(a)</sup>	17,8	8,6	4,1	20,2
AC <sup>(a)</sup>	14,9	7,1	11,1	19,9

Fonte: (a) Hansen, 2007; (b) Van Krevelen e Te Nijenhuis, 2009; (c) Cadore, 2019 .