

# Repetibilidade na Preparação de Membranas de Separação

G.E.Winnisschofer\* H. Burkhardt - J.C. Olivieri

**Resumo** – A vazão e a rejeição ou permeabilidade e seletividade são importantes característicos das membranas poliméricas. Essas dependem intimamente da estrutura microporosa existente na superfície das membranas, determinada pelos parâmetros do processo de preparação. Neste trabalho procurou-se manter constantes as condições experimentais, dentro dos inerentes limites de flutuação, para verificar a repetibilidade do processo e identificar a origem da variação nos resultados das medidas de vazão, através de procedimento estatístico.

**Palavras chave:** Membranas Polimérica, Preparação de Membranas

## INTRODUÇÃO

Por repetibilidade é entendida a precisão com que uma medida é repetida pelo mesmo operador, usando o mesmo equipamento e metodologia, de acordo com a definição da British Standards (1).

Neste trabalho, o conceito foi ampliado pois não se restringe somente a medida de uma característica da membrana mas engloba o processo de preparação. Com esta variante alguns autores (2,3) têm empregado o termo reprodutibilidade que é a precisão com que uma medida é reproduzida por diferentes operações, com seus equipamentos, utilizando a mesma metodologia (1).

As membranas foram preparadas pelo processo de inversão de fase por imersão sendo que a característica em foco, fluxo permeado do efluente, irá depender de uma série de fatores experimentais. Como fatores experimentais citamos, de modo geral, a temperatura e composição da solução polimérica, a espessura do filme da solução polimérica sobre o suporte, a temperatura e umidade relativa no ambiente de preparação do filme, o tempo que o filme permanece nesse ambiente e a composição e temperatura do banho de coagulação.

Os experimentos foram planejados de tal forma a permitir uma análise de variâncias dos resultados, com o objetivo de determinar a repetibilidade de nossas medidas de fluxo, incluídas as variações ou flutuações, em dias

diversos, das condições experimentais, em função dos recursos disponíveis.

## MATERIAIS E MÉTODOS

**Solução polimérica:** foi utilizada uma solução a 15% de acetato de celulose (AC) importado (4), previamente seco, em acetona e formamida, de graus analíticos, na relação em massa de 1,5 : 1,0, correspondente a fração volumétrica do polímero de 0,11. A viscosidade a 25 °C dessa solução determinada segundo ASTM D-1343, (5) era de 7580 mPa.s (7580 cP).

Para a preparação das soluções, em números de oito, o AC era pesado em erlenmeyer de 50 ml, de rolha esmerilhada, já

**TABELA 1—COMPOSIÇÃO PERCENTUAL DAS 8 SOLUÇÕES POLIMÉRICAS**

Solução n°	Acetato de celulose %	Formamida %	Acetona %	Intervalo entre preparações dias
1	15,1	33,9	51,0	—
2	15,3	34,1	50,6	7
3	15,0	33,8	51,2	1
4	15,0	33,8	51,2	6
5	15,0	34,0	51,0	1
6	15,0	34,1	50,9	1
7	15,0	33,9	51,1	4
8	15,0	33,8	51,2	1

**G.E.Winnisschofer\* - H. Burkhardt - J.C. Olivieri**-Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo S/A. - IPT, São Paulo - SP Tel: 011 - 268.2211 ramal 572. (enviar correspondência para \*).

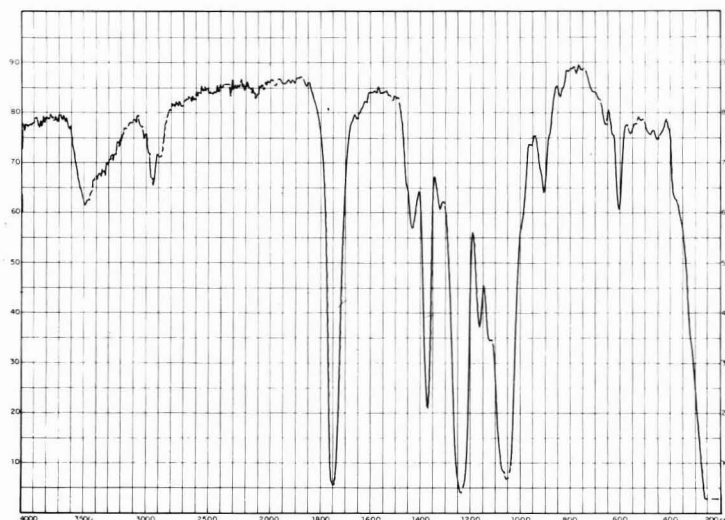


Fig. 1 – Espectrograma de transmitância do acetato de celulose à radiações infravermelhas.

com bastão magnético, para homogeneização. Ao erlenmeyer foram adicionados, de buretas de 25 ml, a formamida e em seguida a acetona. Os volumes necessários foram obtidos das massas específicas determinadas previamente. A cada adição seguia-se a pesagem, para o cálculo da composição percentual, conforme apresentado na Tabela 1. Essas soluções foram preparadas dentro de um período de 21 dias.

A massa específica a 25°C do polímero era de 1,31 g/mL enquanto o teor de acetila, determinado segundo o método B da norma ADTM D-871 (6), é de 40,0 que corresponde a um grau de substituição de 2,47. A viscosidade a 25°C, determinada segundo o método citado anteriormente, da solução descrita como Fórmula A no método ASTM D 871 (6) era de 13300 mPa.s (13300 cP). Este valor situa-se no mínimo da faixa de viscosidade descrita pela literatura para AC's comerciais de mesmo grau de acetilação (7). A faixa da temperatura de fusão, determinada em aparelho Mettler, com as unidades FP5 e FP52, com aquecimento a razão de 10°C/min, situa-se entre 217°C e 240°C. A viscosidade e as temperaturas de início e final de fusão caracterizam esse AC como material para produção de peças.

A Figura 1 apresenta o espectro de transmitância a radiações infravermelhas desse AC, no qual se observa banda de absorção em 2,9 μm (3448 cm<sup>-1</sup>), correspondente às hidroxilas de celulose, às hidroxilas da celulose, às vibrações de estiramento em 5,72 μm (1750 cm<sup>-1</sup>) e 8,05 μm (1240 cm<sup>-1</sup>) e de deformação em 7,27 μm (1375 cm<sup>-1</sup>), da estrutura do acetato, respectivamente, correspondentes as ligações C=O, C-O-C e CH<sub>3</sub>. Um método de determinação quantitativa do teor de acetila, das absorções nestes comprimentos de onda, foi descrito por Hurtubise (8). Em 9,47 μm (1056 cm<sup>-1</sup>) há ainda intensa absorção, das estruturas éter e acetal.

**Homogeneização** da solução: foi feita com agitador magnético com sistema motor/ redutor e imãs de elevada energia para possibilitar a agitação da solução de alta viscosidade. Após a dissolução do polímero e homogeneização da solução esta foi deixada em repouso para separação das bolhas.

**Preparação do filme:** cada solução de polímero foi espalhada como filme, por duas vezes, sobre placas de vidro cristal, por meio de estensor com abertura de 0,254 mm, deslocado automaticamente a velocidade de 2,5 cm/s, em ambiente climatizado, em condições apresentadas na Tabela 2. O tempo de evaporação do solvente, antes da imersão no banho de coagulação, contado a partir do meio da extensão total do filme, de 25 cm de comprimento, foi sempre de 20,0 s. Os espalhamentos foram efetuados sempre no dia seguinte ao da preparação da solução.

TABELA 2—CONDIÇÕES DA SALA CLIMATIZADA DURANTE A APLICAÇÃO DOS 16 FILMES DE SOLUÇÕES POLIMÉRICAS

Solução nº	Filme nº	Temperatura °C	Unidade relativa %
1	1 e 2	24,8	50
2	3 e 4	25,6	52
3	5 e 6	25,0	50
4	7 e 8	25,3	54
5	9 e 10	25,0	44
6	11 e 12	25,0	50
7	13 e 14	24,5	46
8	15 e 16	24,8	50

**Coagulação:** esta foi feita em água destilada, em recipiente termicamente isolado, com capacidade de 20 litros, disposto de serpentina acoplada a criostato. A temperatura do banho foi mantida sempre em 0,4°C, permanecendo a membrana imersa por 30 min. Em seguida a membrana era transferida para um refrigerador onde ficava até o dia seguinte, em água destilada, para a medida de fluxo do permeado. A espessura de todas as membranas obtidas de 80 ± 5 μm.

**Medida da vazão:** de ambas as membranas obtidas, de cada solução, foi recortado um disco, sujeito aos 20,0 s de evaporação do solvente. Cada disco, com área útil para permeação de 45,3cm<sup>2</sup>, foi montado numa célula, sob gradiente de pressão de 340 KPa (50 psi), medindo-se o tem-

po para recolhimento de um volume de 10,0 mL de água. A medida do tempo, com precisão de 0,1 s, era iniciada após 1 min da estabilização da pressão, conseguida dentro de um período de 30 s. Esta padronização teve por fim incluir o mesmo efeito de compactação da membrana, em todas as medidas. A água destilada da célula ou recipiente sob pressão encontrava-se em equilíbrio térmico com a temperatura da sala.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados das medidas de tempo para recolhimento dos 10,0 mL de permeado, convertidos em fluxo, encontram-se na Tabela 3.

**TABELA 3—VALORES DO FLUXO DO PERMEADO A 340 KPA (50PSI) E CONDIÇÕES DE MEDIDA**

Solução nº	Membrana nº	Fluxo mL/cm <sup>2</sup> /min	Temperatura da sala e água -°C
1	1 e 2	0,35 e 0,35	24,6
2	3 e 4	3,34 e 0,34	25,0
3	5 e 6	0,33 e 0,31	25,0
4	7 e 8	0,36 e 0,34	25,2
5	9 e 10	0,38 e 0,34	24,8
6	11 e 12	0,35 e 0,37	25,0
7	13 e 14	0,34 e 0,33	24,6
8	15 e 16	0,33 e 0,33	24,6

Para a interpretação dos resultados foi aplicada a técnica estatística de análise de variância que se utiliza das somas quadráticas dos valores encontradas. Uma destas é relativa às repetições, feitas sobre membranas preparadas em curto espaço de tempo, com a mesma solução e condições experimentais e, portanto, associada ao erro metrológico. A segunda é relativa ao fator, isto é, ao processo de preparação, efetuado em diferentes dias e, assim, sujeito às flutuações inerentes das condições de trabalho. Levando-se em consideração os graus de liberdade de cada sistema encontra-se as médias quadráticas. Os valores desses índices estatísticos encontram-se na Tabela 4.

**TABELA 4—ÍNDICES ESTATÍSTICOS DO EXPERIMENTO**

Origem da Variação	Grau de liberdade	Soma	Média
			Quadrática
Fator	7	0,0028	0,0004
Erro	8	0,0015	0,0002

A comparação da relação das médias quadráticas, numericamente igual a 2, com o valor crítico tabelado (9) ao nível de significância desejado, de 95% no caso, isto é,  $F_{7;8;5\%} = 3,5$ , permite concluir quanto a variabilidade do processo global. Como no experimento a relação das médias quadráticas

é menor que o valor crítico podemos considerar que todos os resultados são iguais e independem do fator, sendo a variabilidade devida primordialmente ao erro experimental.

O conhecimento da repetibilidade do processo de preparação e de medida de uma característica é de grande importância, pois permite avaliar se uma mudança nas condições experimentais, com o objetivo de obter melhoramentos no produto, se refletem em alteração de desempenho da membrana ou se os diferentes valores provêm da variabilidade do processo ou próprio erro metrológico.

## AGRADECIMENTOS

Agradecemos a Rhodia S. A. pela cessão do acetado de celulose e ao Eng<sup>o</sup> Fernando Landgraf do IPT pelo fornecimento dos ímãs de Sm-Co.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 – BRITISH STANDARDS INSTITUTION (BSI).—"Precision of test methods: Guide for the determination of repeatability and reproducibility for a standard test method by inter-laboratory tests;" BS 5497. London; (1987), pt. 1.
- 2 – GRETHLEIN, H.,—" A study on reproducibility of cellulose acetate membranes," Desalination, V.12 p, 45-60, (1973).
- 3 – MOSEGGARD, P.; JONSSON, G.;—"On the reproducibility of asymmetric cellulose acetate membranes," Desalination, V. 46, p. 313-320. (1983).
- 4 – AMERICAN SOCIETY FOR TESTING and MATERIALS (ASTM).—"Standard Abbreviations of terms relating to plastic," ASTM D 1600. Philadelphia; (1980), pt. 35, p. 540-541.
- 5 – AMERICAN SOCIETY FOR TESTING and MATERIALS (ASTM).—"Standard test method for viscosity of cellulose derivatives by ball-drop method"; ASTM D 1343. Philadelphia: (1980), pt. 21, p. 84-87.
- 6 – AMERICAN SOCIETY FOR TESTING and MATERIALS (ASTM).—"Standard methods of testing cellulose acetate," ASTM D 871. Philadelphia: (1980), pt. 21, p. 55-70.
- 7 – ENCYCLOPEDIA OF POLYMER SCIENCE and TECHNOLOGY. VOL. 3 p. 345, John Wiley, New York (1965).
- 8 – HURTUBISE, F.G., KRASSIG, H. "Classification of fine structural characteristics in cellulose by infrared spectroscopy," Analytic. Chem., V.32, p. 177-181, (1960).
- 9 – COSTA NETO, P.L. DE O.—"Estatística," São Paulo: Edgard Blucher, (1977). p. 252. ●