



MEMBRANA DE DUPLA CAMADA DE POLIURETANO/POLI(ÉTER SULFONA)
COM NANOPARTÍCULAS DE SÍLICA FUNCIONALIZADA COM GRUPOS
AMINA PARA CAPTURA DE CO₂

Kauwã Miller Barros

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

Orientadores: Alberto Claudio Habert
Cristiano Piacsek Borges

Rio de Janeiro
Junho de 2024

MEMBRANA DE DUPLA CAMADA DE POLIURETANO/POLI(ÉTER SULFONA)
COM NANOPARTÍCULAS DE SÍLICA FUNCIONALIZADA COM GRUPOS
AMINA PARA CAPTURA DE CO₂

Kauwã Miller Barros

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

Examinada por:

Prof. Alberto Claudio Habert, Ph.D

Prof. Cristiano Piacsek Borges, D.Sc.

Prof^a. Kátia Cecília de Souza Figueiredo, D.Sc.

Dr. Wilson Mantovani Grava

Dr. Dilson da Costa Maia Filho

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

JUNHO DE 2024

Miller Barros, Kauwã

Membrana de dupla camada de poliuretano/poli(éter sulfona) com nanopartículas de sílica funcionalizada com grupos amina para captura de CO₂/Kauwã Miller Barros. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2024.

XV, 130 p.: il.; 29, 7cm.

Orientadores: Alberto Claudio Habert

Cristiano Piacsek Borges

Dissertação (mestrado) – UFRJ/COPPE/Programa de Engenharia Química, 2024.

Referências Bibliográficas: p. 119 – 128.

1. Membrana de dupla camada. 2. Captura de CO₂-3. Sílica funcionalizada. I. Habert, Alberto Claudio *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

*A todos que fizeram parte
dessa jornada.*

Agradecimentos

Gostaria de agradecer primeiramente a Deus. Por estar comigo durante todos os momentos da minha vida, guiando-me e me dando forças para prosseguir.

À minha família, que me garantiu o suporte em todas as fases da minha vida, especialmente a minha mãe Mara, a minha avó Maria e ao meu avô Benedicto, que encontrou repouso eterno durante a produção dessa dissertação.

Aos meus amigos Felipe, Diana, Gabriel e Rodrigo pelo companheirismo e auxílio antes, durante e após a pandemia.

Aos meus orientadores, professores Habert e Cristiano, que me guiaram com aulas e materiais para a produção e desenvolvimento dessa pesquisa.

Aos colegas do PAM, Renan, Bárbara, Carol, Cíntia, Amanda, Andresa, Mariana e Gustavo que me garantiram grandes gargalhadas e muita ajuda durante todo o Mestrado.

Aos colegas do PEQ, Alan, Gabriel e Rodolfo que me ajudaram muito compartilhando conhecimento nas aulas e exercícios.

A todos os professores e funcionários do PEQ e COPPE que mantiveram a luta pela manutenção das aulas remotas em meio a tantas adversidades provocadas pela pandemia.

À Petrobras que garantiu a continuidade da pesquisa e o auxílio através da bolsa de projeto.

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

MEMBRANA DE DUPLA CAMADA DE POLIURETANO/POLI(ÉTER SULFONA)
COM NANOPARTÍCULAS DE SÍLICA FUNCIONALIZADA COM GRUPOS
AMINA PARA CAPTURA DE CO₂

Kauwã Miller Barros

Junho/2024

Orientadores: Alberto Claudio Habert
Cristiano Piacsek Borges

Programa: Engenharia Química

No último século, os avanços tecnológicos, a expansão populacional e o aumento da demanda energética foram responsáveis por elevar os níveis de emissão atmosférica de CO₂ (maior contribuinte para o fenômeno de aquecimento global ao redor do mundo). Nesse contexto, uma tecnologia que ganha cada vez mais relevância é a captura do CO₂ em gases de exaustão por meio de processos de separação por membranas. Um dos principais desafios para a implementação dessa tecnologia reside em se fabricar membranas, em larga escala, com elevadas permeabilidades e seletividades para o CO₂. Uma vertente muito promissora para este fim é a síntese de membranas de matriz mista (MMM) compostas (dupla camada). Partindo de avanços recentes verificados no PAM, a pesquisa tem como proposta a de desenvolver membranas de dupla camada com suporte poroso de poli(éter sulfona) (PES) e camada seletiva de poliuretano (PU) com nanopartículas de sílica funcionalizadas com grupos amina. Além das caracterizações físico-químicas, estruturais e morfológicas, o desempenho das membranas foi avaliado mediante testes de permeabilidade e seletividade de correntes puras de CO₂ e N₂ em diferentes condições de processo. O resultado mais promissor obtido a 1 bar e 25°C foi alcançado pela membrana de PU/PES +1,5% Si-NH₂ (s), em que o valor de permeância para o CO₂ atingiu 13,03 GPU (24% superior à membrana de PU/PES(15%)_{t=15s,ETANOL}) e seletividade ideal (CO₂/N₂) de 74,12 (acréscimo de 82% em relação à membrana de PU/PES(15%)_{t=15s,ETANOL}).

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

POLYURETHANE/POLY(ETHER SULFONE) DUAL-LAYER MEMBRANE WITH SILICA NANOPARTICLES FUNCTIONALIZED WITH AMINE GROUPS TO CO₂ CAPTURE

Kauwã Miller Barros

June/2024

Advisors: Alberto Claudio Habert
Cristiano Piacsek Borges

Department: Chemical Engineering

In the last century, technological advances, population expansion and increasing energy demand have been responsible for raising atmospheric CO₂ emission levels (the biggest contributor to the phenomenon of global warming around the world). In this context, one technology that is becoming increasingly important is the capture of CO₂ in exhaust gases using membrane separation processes. One of the main challenges for implementing this technology lies in manufacturing membranes on a large scale with high permeability and selectivity for CO₂. A very promising approach to this end is the synthesis of composite (double-layer) mixed matrix membranes (MMM). Based on recent advances in PAM, the research proposal is to develop double-layer membranes with a porous polyethersulfone (PES) support and a selective polyurethane (PU) layer with silica nanoparticles functionalized with amine groups. In addition to the physicochemical, structural and morphological characterizations, the performance of the membranes was evaluated through permeability and selectivity tests for pure CO₂ and N₂ streams under different process conditions. The most promising result obtained at 1 bar and 25°C was achieved by the PU/PES +1,5% Si-NH₂ (s) membrane, in which the permeance value for CO₂ reached 13.03 GPU (24% higher than the PU/PES(15%)_{t=15s,ETANOL} membrane) and the ideal selectivity (CO₂/N₂) of 74.12 (82% higher than the PU/PES(15%)_{t=15s,ETANOL} membrane).

Sumário

Sumário.....	viii
Lista de figuras	xi
Lista de tabelas	xv
1 Introdução.....	1
1.1 Justificativa	4
1.2 Objetivos	5
1.2.1 Objetivos específicos	6
1.3 Estrutura da Dissertação de Mestrado.....	6
2 Revisão Bibliográfica	8
2.1 Captura e Armazenamento de Carbono	8
2.1.1 Captura	9
2.1.2 Transporte.....	14
2.1.3 Armazenamento.....	15
2.2 Processos de Captura de CO ₂	16
2.2.1 Adsorção	16
2.2.2 Absorção	17
2.2.3 Destilação Criogênica.....	18
2.2.4 Separação por Membranas.....	18
2.3 Processos de Separação com Membranas.....	19
2.3.1 Definições e aspectos do processo.....	22
2.4 Permeação de gases em membranas densas	27
2.4.1 Permeabilidade	29
2.4.2 Seletividade	30
2.4.3 Descrição matemática da permeação de gases	31
2.5 Membranas de Matriz Mista	33
2.5.1 Poliuretano.....	36
2.5.2 Sílica.....	37
2.6 Membranas de transporte facilitado.....	41
2.7 Membranas de dupla camada.....	45
2.8 Membranas promissoras para processos de separação de gases.....	48
3 Materiais e Métodos	54
3.1 Materiais	54
3.2 Funcionalização das nanopartículas de sílica	55
3.2.1 Reação de ativação da superfície da sílica.....	56

3.2.2	Reação de amino-funcionalização da sílica.....	57
3.3	Caracterização das partículas de sílica.....	58
3.4	Preparo das membranas densas.....	59
3.5	Preparo das membranas compostas	60
3.6	Caracterização das membranas	63
3.7	Permeabilidade e seletividade de gases puros	65
4	Resultados e Discussões.....	67
4.1	Caracterização das partículas de sílica.....	67
4.1.1	Morfologia das partículas de sílica.....	67
4.1.2	Espectroscopia no Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) ..	68
4.1.3	Análise elementar (CHN)	69
4.1.4	Espalhamento dinâmico de luz (DLS).....	70
4.2	Caracterização das membranas de matriz mista densas.....	72
4.2.1	Efeito da concentração de sílica nas MMM densas na permeação de gases puros.....	75
4.2.2	Efeito da pressão de alimentação nas MMM densas para a permeação de gases puros.	80
4.2.3	Análise dinâmica-mecânica (DMA).....	82
4.2.4	Teste de sorção para obtenção da solubilidade dos gases nas membranas.....	83
4.3	Caracterização das membranas de matriz mista compostas	84
4.3.1	Morfologia das membranas compostas a partir da técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	84
4.3.2	Permeabilidade das membranas compostas.....	92
4.3.3	Efeito da pressão de alimentação na permeação de gases puros na membrana composta de PU/PES (15%) _{t=15s,ETANOL}	96
4.3.4	Morfologia das MMM compostas a partir da técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	98
4.3.5	Microscopia Eletrônica de Varredura integrada com Espectroscopia de Raios-X por Dispersão em Energia Dispersiva (MEV/EDS) das MMM compostas.....	102
4.3.6	Efeito da concentração de sílica nas MMM compostas para permeação de gases puros	105
4.3.7	Efeito do recobrimento de silicone nas MMM compostas	108
5	Conclusões e sugestões para trabalhos futuros	117
5.1	Conclusões	117
5.2	Sugestões para trabalhos futuros.....	118

6	Referências Bibliográficas	119
7	Anexo A.....	129

Lista de figuras

Figura 1.1 - Variação anual das emissões globais de CO ₂ provenientes da combustão de energia e de processos industriais. (IEA, 2023)	1
Figura 1.2 - Esquema dos processos de captura de CO ₂ : (a) pós-combustão, (b) pré-combustão, (c) oxi-combustão. Adaptado de BARRETO (2012).	3
Figura 2.1 - Captura de CO ₂ no processo de pré-combustão (SUNDERHUS, 2019).....	10
Figura 2.2 - Captura de CO ₂ no processo de oxi-combustão (SUNDERHUS, 2019).....	11
Figura 2.3 - Captura de CO ₂ no processo de pós-combustão (SUNDERHUS, 2019).....	12
Figura 2.4 - Etapas do tratamento do gás natural. Adaptado de DE MELO (2019).....	13
Figura 2.5 - Elementos do sistema de transporte de CCS. Adaptado de RACKLEY (2010)	14
Figura 2.6 - Categorias básicas da ciência de membranas. Adaptado de SALEH; GUPTA (2016).	21
Figura 2.7 - Esquema simplificado do processo de separação por membranas.	22
Figura 2.8 - Representação esquemática da seção transversal dos diferentes tipos de morfologia de membranas sintéticas. Adaptado de HABERT et al. (2006).....	23
Figura 2.9 - Classificação dos módulos de membrana de acordo com suas configurações ou geometrias. Adaptado de SALEH; GUPTA (2016).	25
Figura 2.10 - (a) Módulo de membrana de fibra oca; (b) Módulo de membrana espiral. Adaptado de YAMPOLSKII; FREEMAN (2010).	26
Figura 2.11 - Mecanismo para a permeação de gases através de membranas porosas e densas. Adaptado de BAKER (2004).	27
Figura 2.12 - Representação simplificada do mecanismo de sorção-difusão em membranas poliméricas densas. Adaptado de HABERT et al. (2006).....	28
Figura 2.13 - Diagrama de permeabilidade versus seletividade para a mistura binária CO ₂ /N ₂ . Adaptado de ROBESON (2008).	33
Figura 2.14 - Esquema simplificado de uma membrana de matriz mista (MMM). Adaptado de MAINI (2018).	34
Figura 2.15 - Reação de formação de poliuretano (PU). SUNDERHUS (2019)	36
Figura 2.16 - Morfologia do poliuretano (PU) contendo os segmentos flexíveis e rígidos. Adaptado de JOSHI et al. (2018).	37
Figura 2.17 - Esquema da estrutura da sílica. PERRY; KEELING-TUCKER (2000). ..	38

Figura 2.18 - Comparação entre a) Mecanismo de sorção-difusão e b) Transporte facilitado. O agente transportador é representado fixo na cadeia polimérica. Adaptado de MA et al. (2020).	42
Figura 2.19 - Modelo simplificado de uma membrana plana de dupla camada. Adaptado de XIA et al. (2018).	45
Figura 2.20 - Estrutura química da Poli(éter sulfona).	48
Figura 2.21 - Ilustração esquemática da estrutura de uma membrana composta de multicamadas. Adaptado de MERKEL et al. (2016).	50
Figura 2.22 - Efeito da seletividade de CO ₂ /N ₂ da membrana no custo da captura de 90% de CO ₂ com permeâncias de CO ₂ de 1000, 2000 e 4000 GPU. Adaptado de MERKEL et al. (2010).	51
Figura 2.23 - Simulação e projeções do custo de captura de CO ₂ (recuperação de 90%) em função da permeância e do preço da membrana, comparado com o gasto em 2016 com a tecnologia de absorção por aminas. Adaptado de ZHAI (2019).	52
Figura 3.1 - Ativação da sílica pirogênica	56
Figura 3.2 - Reação de funcionalização de nanopartículas de sílica a partir de APTMS. Adaptado de SUNDERHUS (2019).	57
Figura 3.3 - Etapas do preparo de membranas de matriz mista	59
Figura 3.4 - Processo de espalhamento duplo seguido por inversão de fases em banho de não solvente. Adaptado de XIA et al. (2018).	61
Figura 3.5 - Amostras de membranas de matriz mista compostas após metalização com alvo de ouro	63
Figura 3.6 - Representação esquemática do sistema de medição de sorção de gases em membranas. Adaptado de ALFAIA (2015).	64
Figura 3.7 - Representação do sistema de permeação de gases puros	65
Figura 4.1 - Espectros de absorção no infravermelho para amostras de A200, A200A e Si-NH ₂	68
Figura 4.2 - Distribuição do diâmetro hidrodinâmico de A200, A200A e Si-NH ₂ por meio do espalhamento dinâmico de luz (DLS).	71
Figura 4.3 - Membranas de matriz mista densas com diferentes teores de sílica funcionalizada.	73
Figura 4.4 - Permeabilidades de CO ₂ e N ₂ nas MMM densas com diferentes cargas de A200 a 1 bar e 25°C.	76
Figura 4.5 - Permeabilidade de CO ₂ e seletividade ideal (α_{CO_2/N_2}) nas MMM densas com	

diferentes cargas de A200 a 1 bar e 25°C.....	76
Figura 4.6 - Permeabilidades de CO ₂ e N ₂ nas MMM densas com diferentes cargas de Si-NH ₂ a 1 bar e 25°C.	79
Figura 4.7 - Permeabilidade de CO ₂ e seletividade ideal (α_{CO_2/N_2}) nas MMM densas com diferentes cargas de Si-NH ₂ a 1 bar e 25°C.....	79
Figura 4.8 – Efeito da pressão de alimentação na permeabilidade de CO ₂ em MMM densas com diferentes cargas de Si-NH ₂ a 25°C.	81
Figura 4.9 - Fotomicrografias das membranas compostas de PU/PES fabricadas por meio de inversão térmica com banho de água destilada.....	86
Figura 4.10 - Fotografias das membranas compostas de PU/PES fabricadas por meio de inversão térmica com banho de água destilada.	87
Figura 4.11 - Fluxos esperados no processo de fabricação de membrana composta de PU/PES no banho coagulante com água destilada. Adaptado de JIMÉNEZ (2021).....	88
Figura 4.12 - Fotomicrografias da superfície e seção transversal das membranas compostas de PU/PES fabricadas por meio de inversão térmica em banho de etanol. ...	91
Figura 4.13 - Permeância de CO ₂ e seletividade ideal (α_{CO_2/N_2}) nas membranas compostas de PU/PES obtidas por imersão em banho de água destilada. Diferença de pressão através da membrana: 1 bar; Temperatura: 25°C.	94
Figura 4.14 - Permeância de CO ₂ e seletividade ideal (α_{CO_2/N_2}) nas membranas compostas de PU/PES obtidas por imersão em banho de etanol. Diferença de pressão através da membrana: 1 bar; Temperatura: 25°C.	95
Figura 4.15 - Permeância de CO ₂ e N ₂ e seletividade (α_{CO_2/N_2}) na membrana composta de PU/PES (15%) _{t=15s,ETANOL} a diferentes pressões de alimentação a 25°C.....	97
Figura 4.16 - Fotomicrografias da superfície e seção transversal das membranas de matriz mista compostas com inserção de diferentes cargas de sílica funcionalizada.	101
Figura 4.17 - Regiões nas membranas de matriz mista compostas analisadas por MEV/EDS.....	103
Figura 4.18 - Bandas dos elementos C, N, O e Si reconhecidas nas membranas de matriz mista compostas por MEV/EDS.....	103
Figura 4.19 - Permeâncias de CO ₂ e N ₂ nas MMM compostas com diferentes cargas de Si-NH ₂ a 1 bar e 25°C.	106
Figura 4.20 - Permeância de CO ₂ e seletividade ideal (α_{CO_2/N_2}) nas MMM compostas com diferentes cargas de Si-NH ₂ a 1 bar e 25°C.....	107
Figura 4.21 - Fotomicrografias de superfície e da seção transversal das membranas de	

matriz mista compostas contendo partículas de SI-NH ₂	111
Figura 4.22 - Permeâncias de CO ₂ e N ₂ nas MMM compostas recobertas com silicone para os gases puros CO ₂ e N ₂ a 1 bar e 25°C	113
Figura 4.23 - Permeância de CO ₂ e seletividade ideal (α_{CO_2/N_2}) nas MMM compostas recobertas com silicone para os gases puros CO ₂ e N ₂ a 1 bar e 25°C.....	114

Lista de tabelas

Tabela 2.1 - Cronologia do desenvolvimento de processos de membrana. Adaptado de MULDER (1998).....	20
Tabela 2.2 – Status geral dos processos que usam tecnologias de membranas. Adaptado de BAKER (2004)	24
Tabela 2.3 - Temperatura crítica e diâmetro cinético de alguns gases. Adaptado de WANG et al. (2017).....	29
Tabela 2.4 - Desempenho de Membranas de Matriz Mista na separação de gases.	39
Tabela 2.5 - Propriedades típicas do gás de exaustão. Adaptado de (ZHAO et al., 2016)	41
Tabela 2.6 - Pesquisas que reportam resultados com membranas de dupla camada para a separação de gases.	47
Tabela 2.7 - Desempenho desejado para diferentes aplicações de processos de separação de CO ₂ . Adaptado de GALIZIA et al. (2017).....	49
Tabela 4.1 – Análise elementar das amostras de sílica utilizadas na síntese de MMM e MMM compostas.....	70
Tabela 4.2 – Teores de sílica utilizados na fabricação das MMM.	74
Tabela 4.3 - Permeabilidade e seletividade ideal para MMM densas com diferentes cargas de A200 para os gases puros CO ₂ e N ₂ a 1 bar e 25°C.....	75
Tabela 4.4 - Permeabilidade e seletividade de MMM densas com diferentes cargas de Si-NH ₂ para os gases puros CO ₂ e N ₂ a 1 bar e 25°C.	77
Tabela 4.5 – Efeito da pressão na permeabilidade de CO ₂ em MMM densas com diferentes teores de Si-NH ₂ a 25°C.	80
Tabela 4.6 – Influência do teor de SI-NH ₂ na temperatura de transição vítrea de membranas de PU.....	82
Tabela 4.7 – Condições de preparação de membranas de PU/PES produzidas por evaporação parcial e inversão de fases em banho de água destilada.....	84
Tabela 4.8 - Membranas compostas produzidas por inversão de fases a partir de banho com etanol.	89
Tabela 4.9 – Permeâncias de membranas compostas, a 1 bar e 25°C, produzidas por inversão de fases em banho de água de destilada.....	93
Tabela 4.10 – Permeâncias de membranas compostas, a 1 bar e 25°C, produzidas por inversão de fases em banho de etanol.....	93

Tabela 4.11 – Efeito da pressão de alimentação na permeância de CO ₂ e N ₂ e na seletividade ideal (α_{CO_2/N_2}) na membrana composta de PU/PES (15%) _{t=15s,ETANOL} a 25°C.....	96
Tabela 4.12 – Formulações de membranas de matriz mista compostas contendo sílica funcionalizada e fabricadas por inversão de fases em banho de etanol.....	98
Tabela 4.13 -Composição (normalizada em massa) dos elementos C, N, O e Si encontrados nas membranas de matriz mista compostas.....	104
Tabela 4.14 – Permeância e seletividade para MMM compostas com diferentes cargas de Si-NH ₂ para os gases puros CO ₂ e N ₂ a 1 bar e 25°C.....	105
Tabela 4.15 -Permeâncias de CO ₂ e N ₂ e seletividade para membranas de PDMS.	109
Tabela 4.16 - Permeância e seletividade das MMM compostas recobertas com silicone para os gases puros CO ₂ e N ₂ a 1 bar e 25°C.	112
Tabela 4.17 – Efeito do recobrimento com silicone: variações obtidas para as permeâncias de CO ₂ e N ₂ e a seletividade ideal (α_{CO_2/N_2}) entre as membranas com e sem recobrimento.....	115
Tabela 7.1 - Solubilidade de CO ₂ e N ₂ nas MMM a 10 bar e 25°C.	129

1 Introdução

Atualmente, o grande aumento no nível de emissões de gás carbônico (CO₂) na atmosfera é uma das maiores preocupações da sociedade. Isso ocorre, pois se acredita que exista uma relação estreita entre a mudança climática global e as elevadas taxas de gases do efeito estufa (GEE), sendo o CO₂ o principal deles (LIU et al., 2016; WANG et al., 2016).

Desde o século XX, é notório que o planeta passa por grandes transformações, como o elevado crescimento populacional e o consumo energético exacerbado. Esta tendência se mantém e é provável que a sociedade observe, no resto do século XXI, taxas ainda maiores, devido à industrialização e à urbanização cada vez mais acentuadas (SARAVANAN et al., 2021).

Na Figura 1.1, divulgada pela Agência Internacional de Energia (IEA – *International Energy Agency*), é possível observar o crescimento da emissão mundial de CO₂ atrelada à produção de energia e processos industriais, ao longo das últimas três décadas. Entretanto, nos meados da década de 2010, o cenário passou a ser mais otimista, visto que devido à inserção de fontes renováveis de energia — principalmente, por parte dos países de economia avançada — houve uma contenção na elevação dos níveis de gás carbônico emitido (IEA, 2020a).

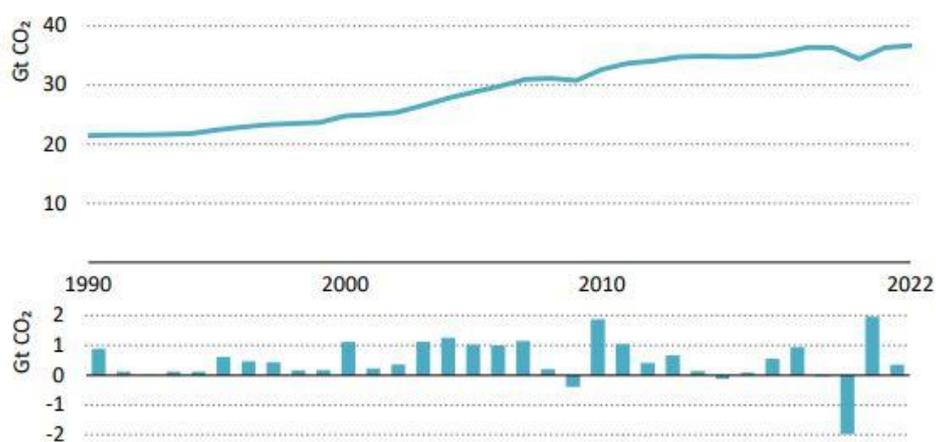


Figura 1.1 - Variação anual das emissões globais de CO₂ provenientes da combustão de energia e de processos industriais. (IEA, 2023)

Embora tais mudanças sejam perceptíveis, segundo as análises mais atuais do IEA (2023), entre o início de 2019 e o final de 2022, o sistema energético mundial ainda foi

responsável por mais de 140 gigatoneladas de emissões de dióxido de carbono. Além disso, a utilização de combustíveis fósseis, especialmente a do carvão em usinas termoelétricas, ainda é responsável por mais de 40% das emissões de CO₂ em todo o mundo. Atualmente, as fontes com base neste tipo de combustível são consideradas como o principal recurso energético em boa parte dos processos industriais, sendo a combustão dos derivados de petróleo também, a razão para os elevados níveis de gás carbônico na atmosfera (SARAVANAN et al., 2021).

Sabe-se, então, que além de problemas de poluição atmosférica, o gás carbônico está conectado direta e indiretamente com outros problemas ambientais, como a acidificação de oceanos; aumento da temperatura de mares, rios e lagos; a corrosão de solos; a extinção de espécies de plantas e animais; a ocorrência de desastres naturais, entre outros (HE et al., 2021; SARAVANAN et al., 2021).

Portanto, a fim de mitigar esta ação nociva à natureza e o aumento da temperatura global em 1,5°C acima dos níveis pré-industriais, faz-se necessário grande esforço mundial, para que as emissões de carbono sejam reduzidas a zero, até 2050 (LIU et al., 2016). Além disso, considerando que a demanda energética aumenta a cada ano, é possível prever que a quantidade de CO₂ gerado irá, inevitavelmente, acompanhar esta tendência (WANG et al., 2016).

Neste contexto, muitas vertentes foram criadas com o objetivo de reduzir as emissões de CO₂. Isso inclui: estratégias para uma melhor conservação de energia; o uso de combustíveis com menores taxas de emissão de carbono; a utilização de fontes renováveis; e sistemas de Captura e Armazenamento de Carbono (CCS – *Carbon Capture and Storage*) (TOMÉ; MARRUCHO, 2016). É consenso que a não utilização de combustíveis fósseis e a preferência por fontes renováveis são a chave para a redução massiva de CO₂ emitido, contudo entende-se que, a curto e médio prazo, as tecnologias de CCS são apontadas como os recursos cruciais na contenção da progressão das emissões deste gás na atmosfera (ALFAIA, 2015).

Dessa maneira, é importante entender em quais panoramas esta estratégia pode ser inserida. Segundo o IEA, (2020b), esta tecnologia consiste em fazer a captura do gás carbônico proveniente da combustão, de processo industrial ou da atmosfera, transportá-lo por meio de embarcações ou gasodutos, e usá-lo como matéria para a fabricação de outros produtos e serviços, ou estocá-lo, permanentemente, em formações geológicas profundas. KANNICHE et al. (2010) revelam, ainda, que a captura de CO₂ pode ser dividida em três principais categorias:

- (1) **Pós-combustão:** captura do CO₂ em gases de exaustão;
- (2) **Pré-combustão:** captura do CO₂ presente no gás de síntese;
- (3) **Oxi-combustão:** captura do CO₂ em gases provenientes da queima de combustíveis na presença de O₂ puro.

A Figura 1.2 adaptada de BARRETO (2012) auxilia no esclarecimento destas categorias, revelando as diferenças de cada uma delas. Segundo WU et al. (2021), a maior limitação da comercialização de estratégias de Captura e Armazenamento de Carbono advém do fato de que, tipicamente, ainda requerem uso intensivo de energia.

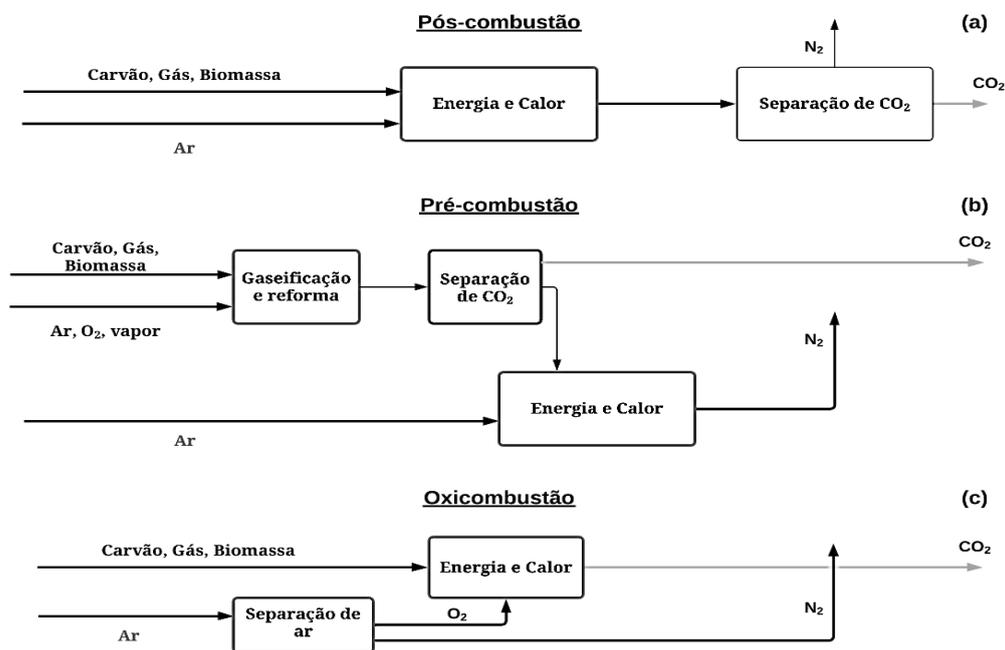


Figura 1.2 - Esquema dos processos de captura de CO₂: (a) pós-combustão, (b) pré-combustão, (c) oxi-combustão. Adaptado de BARRETO (2012).

Em vista disso, nas últimas décadas, uma grande quantidade de métodos foram desenvolvidos e estudados a fim de conter os avanços das emissões, focando principalmente em obter maneiras eficazes de separar o CO₂ de diferentes tipos de misturas gasosas (DAI et al., 2016a). Algumas das técnicas mais estudadas e usadas atualmente incluem a absorção por aminas, adsorção, separação criogênica, absorção por líquidos iônicos, carbonatação mineral e separação por membranas (DAI et al., 2016a; HE et al., 2021).

1.1 Justificativa

Sabe-se que muitas das técnicas de captura de CO₂ envolvem processos já bastante desenvolvidos que são capazes de remover entre 85% e 95% do CO₂ processado, como é o caso da absorção por aminas, processo mais utilizado atualmente. Entretanto, mesmo com a maturidade tecnológica avançada, a separação ainda é um processo de alto consumo energético, já que envolve gastos elevados, principalmente na etapa de regeneração de solventes (TOMÉ; MARRUCHO, 2016). Além disso, a discussão sobre a adequabilidade desse processo em relação aos gases NO_x e SO_x e a necessidade da disponibilidade de uma planta industrial tornam a tecnologia ainda demandante de investigações e investimentos para seu desenvolvimento.

Então, partindo-se da necessidade de processos menos onerosos, mais versáteis e compactos, a separação por membranas vigora entre as tecnologias emergentes mais promissoras hoje em dia (DAI et al., 2016a). Isso ocorre, pois sua eficiência energética combinada com a facilidade de operação admite muita flexibilidade, permitindo-se assim, opções cada vez mais vantajosas (JOMEKIAN et al., 2020). Além disso, é reconhecida como uma técnica que engloba custos operacionais e de capital relativamente baixos, fácil escalabilidade, estabilidade adequada em altas pressões e consumo reduzido de energia em comparação com técnicas tradicionais (AHMADIJOKANI et al., 2023).

Para que estes processos de separação por membranas (PSM) sejam viáveis, é necessário que sejam garantidas algumas características, como: altas permeabilidades e de CO₂, elevada seletividade entre o CO₂ e outros componentes presentes na mistura gasosa, resistência térmica e, também química, além de resistência à plastificação, baixo custo e fácil fabricação (ZHAI, 2019).

Dentre os tipos de membrana, podem ser destacadas as poliméricas e as inorgânicas. As membranas poliméricas são dominantes devido sua boa processabilidade que permite produção econômica e em larga escala. Entretanto, para um par de gases quaisquer, polímeros apresentam, tipicamente, altas seletividades com permeabilidades discretas, ou possuem elevadas permeabilidades, porém com seletividades reduzidas. Em contrapartida, as membranas inorgânicas possuem excelente desempenho na separação, são térmica e quimicamente resistentes, porém seu custo, sua fragilidade e dificuldade de reprodução são, no presente momento, fatores limitantes a sua aplicação industrial (BAROOAH et al., 2024; YAMPOLSKII; FREEMAN, 2010)

Nesse contexto, as membranas poliméricas de matriz mista (MMM) se mostram como uma alternativa promissora no campo da separação de gases. Essas membranas unem os benefícios provenientes dos polímeros e as características de eficiência das partículas inorgânicas (RODRIGUES, 2019). O sucesso de uma MMM se dá com uma seleção criteriosa tanto do polímero quanto do material inorgânico, já que a combinação entre ambos afeta diretamente na dispersão das partículas, morfologia da membrana e capacidade de separação de espécies (WANG et al., 2016).

Em vista disso, as membranas à base de poliuretano (PU) são consideradas membranas poliméricas de alto desempenho para a separação de gases devido à sua flexibilidade em adaptar suas propriedades por meio da alteração química do polímero (AHMADIJOKANI et al., 2023).

Já como partícula dispersa na membrana, a sílica se mostra como um excelente material para a fabricação de MMM, já que possui estabilidade química, térmica e mecânica. Além disso, partículas de sílica podem ser funcionalizadas com espécies que interagem com o CO₂, como é o caso das aminas. Assim, a captura do gás carbônico é beneficiada através do transporte facilitado (SUNDERHUS, 2019).

Visando tornar este processo ainda mais atrativo do ponto de vista comercial, o uso de membranas compostas assimétricas aumenta o fluxo de permeado, mantendo a seletividade do polímero. Elas são feitas de um filme fino denso e seletivo sobre uma camada porosa, com o objetivo de reduzir ao máximo a espessura efetiva da membrana sem perder a resistência mecânica necessária ao bom funcionamento do sistema. O aumento do fluxo permeado é essencial para a redução da área necessária de membrana, o que reduz o tamanho dos equipamentos e melhora a competitividade deste processo.

Neste sentido, esta dissertação explora e amplia resultados promissores que foram alcançados nos últimos anos em investigações realizadas no Laboratório de Separação com Membranas (PAM) do PEQ/COPPE/UFRJ na separação e processamento de misturas gasosas contendo CO₂.

1.2 Objetivos

O principal objetivo deste trabalho é desenvolver membranas de matriz mista (MMM) de dupla camada baseadas em Poliuretano (PU)/Poli(éter sulfona) (PES),

contendo nanopartículas de sílica funcionalizadas com grupamentos amino, voltadas para a captura de CO₂.

1.2.1 Objetivos específicos

Os objetivos específicos pretendidos neste trabalho foram:

- Obter partículas de sílica funcionalizadas com grupamentos amino;
- Investigar o preparo de membranas de matriz mista (MMM) densas funcionalizadas;
- Estudar o preparo de membranas de matriz mista (MMM) em dupla camada funcionalizadas, estabelecendo correlação entre as condições de síntese e propriedades finais para obter boa relação entre seletividade e permeabilidade;
- Avaliar o desempenho das MMM em dupla camada frente a diferentes condições operacionais.

1.3 Estrutura da Dissertação de Mestrado

Esta dissertação é dividida em cinco seções principais, nas quais o processo de separação de gases com utilização de membranas de matriz mista em dupla camada é investigado. Dessa forma, o presente trabalho é organizado com a seguinte estrutura:

O Capítulo 1 apresenta uma breve introdução sobre o aumento das emissões de CO₂ ao longo dos últimos anos, além disso esclarece a necessidade de desenvolvimento de tecnologias para a captura desse gás, a fim de mitigar seus efeitos nocivos. Por fim, a justificativa e os objetivos da pesquisa foram esclarecidos.

O Capítulo 2 aborda diferentes estratégias para a captura de CO₂, enfatizando os processos de separação com membranas, além de fazer uma revisão acerca de membranas de matriz mista e membranas de dupla camada.

O Capítulo 3 faz a descrição dos materiais e da metodologia experimental adotada na pesquisa, bem como dos testes de desempenho adotados.

O Capítulo 4 apresenta os resultados obtidos no decorrer da pesquisa e suas respectivas discussões.

O Capítulo 5 traz as conclusões deste trabalho e as sugestões para as pesquisas futuras.

2 Revisão Bibliográfica

A separação de CO₂ pela da utilização de membranas vem se tornando cada vez mais atrativa, visto que o processo possui consumo energético reduzido, não é nocivo ao meio ambiente e é de fácil transição da escala laboratorial para a industrial (WU et al., 2021). Visando esclarecer ainda mais as possibilidades que processos de separação por membranas possuem, BOUNACEUR et al. (2006) concluíram que para processos de pós-combustão, o uso de membranas é promissor, já que podem apresentar gastos energéticos entre 0,5 a 1,0 GJ/tonelada de CO₂ recuperado. Este valor é muito inferior aos 4 a 6 GJ/tonelada de CO₂ recuperado de processos de absorção por aminas, por exemplo.

Nesse âmbito, nos dias atuais, os processos com as membranas já são considerados como uma tecnologia competitiva e alternativa para a separação de diversas misturas gasosas, em especial, com a presença de gás carbônico. Porém alguns obstáculos ainda são evidentes no que se refere à captura de CO₂ na pós-combustão. Podendo-se ressaltar, assim, algumas dificuldades como: sintetizar membranas poliméricas com alta permeância e alta seletividade ao mesmo tempo; alcançar bons níveis de estabilidade mecânica, térmica e química; e elevar o seu tempo de vida útil (HE, 2018).

Dessa forma, este capítulo tem como proposta a de apresentar as tecnologias mais difundidas para a captura de CO₂, além de realizar uma revisão da literatura a respeito do estado da arte dos processos de separação de gases a partir do uso de membranas e ressaltar os principais fundamentos científicos que servirão de alicerces para as aplicações. Para isso, o capítulo aborda as membranas de matriz mista (MMM) e membranas compostas (dupla camada), assim como o fenômeno de transporte facilitado.

2.1 Captura e Armazenamento de Carbono

Atualmente, já é reconhecido que o aquecimento global alcançou grandes proporções e está relacionado com o aumento da concentração de gás carbônico na atmosfera, devido ao uso de combustíveis fósseis. Dentre as inúmeras opções que visam à redução do crescimento de emissões de CO₂, a captura e armazenamento de carbono

despontam como principais alternativas. Propondo custo reduzido e impactos ambientais mínimos, além de captura e armazenamento de CO₂, os elementos de transporte desse gás também deve ser considerado (DRIOLI; BARBIERI, 2011).

2.1.1 Captura

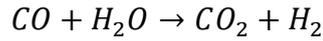
Atualmente, existem diversas tecnologias desenvolvidas para a captura de CO₂ de processos industriais e de gases de exaustão provenientes de usinas elétricas. Os sistemas mais comumente relacionados a processos de combustão são os de pré-combustão, pós-combustão e oxi-combustão. Além disso, a captura no processo de produção de gás natural também deve ser considerada também (ARAÚJO; DE MEDEIROS, 2017; BALLERAT-BUSSEROLLES et al, 2018)

Pré-combustão

O processo de pré-combustão é baseado na conversão do carbono de combustíveis gasosos, líquidos ou sólidos, em hidrogênio, energia ou ambos. Podem ser separados pelos métodos adotados, como, por exemplo: (a) na produção de gás de síntese; (b) na separação de oxigênio do ar; e (c) na remoção de impurezas contidas em correntes capturadas de CO₂ que são originadas do combustível e de oxidantes alimentados à planta (BALLERAT-BUSSEROLLES et al., 2018).

É um processo que pode ser conhecido como Ciclo Combinado de Gaseificação Integrada (IGCC – *Integrated Gasification Combined Cycle*), ou também, como reforma, oxidação parcial, ou apenas, gaseificação (OECD/IEA, 2016; OLAJIRE, 2010). Nele, o combustível reage com o oxigênio, ar, ou até mesmo com vapor de água, gerando monóxido de carbono (CO) e hidrogênio (H₂). Após isso, a mistura de CO e H₂ é levada a um reator onde o CO se converte em mais CO₂ através da reação com vapor d'água e também H₂ pela transferência do oxigênio (*shift reaction*). Sequencialmente, o CO₂ é separado e o H₂ é usado como combustível (OLAJIRE, 2010). As equações 2.1, 2.2 e 2.3 evidenciam as reações que ocorrem neste sistema, e o processo de separação pode ser melhor observado a partir da Figura 2.1.





2.3

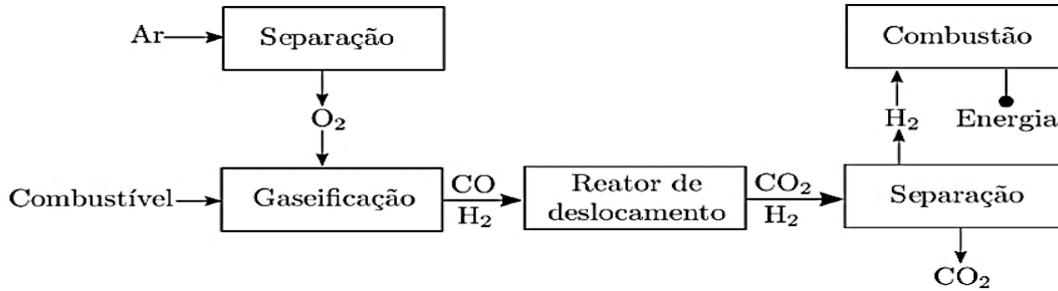


Figura 2.1 - Captura de CO₂ no processo de pré-combustão (SUNDERHUS, 2019)

A captura na pré-combustão apresenta vantagens como o baixo requerimento de energia para as etapas de captura e de compressão, visto que a alta pressão parcial de CO₂ favorece a separação deste gás. Entretanto, as desvantagens estão relacionadas com problemas associados à temperatura e eficiência do combustível da turbina rica em gás hidrogênio, além do elevado custo de investimento (OLAJIRE, 2010; RACKLEY, 2010).

Apesar das desvantagens, a captura de gás carbônico no processo de pré-combustão possui tecnologias estabelecidas há décadas na indústria química, como é o caso da utilização de sistemas com solventes físicos como o Selexol™ e o Rectisol® que são utilizados em instalações nos Estados Unidos. Tais métodos têm a aplicação destinada a diversas indústrias que vão de baixas a altas taxas de emissão de CO₂, como fábricas de ferro e aço ou instalações químicas à base de gás ou carvão (OECD/IEA, 2016).

Oxi-combustão

A tecnologia de oxi-combustão consiste em queimar o combustível com gás altamente enriquecido em oxigênio (O₂) — geralmente com 95% de O₂ — proveniente da remoção do nitrogênio (N₂) do ar (GOEL et al., 2018). Dessa maneira, o combustível é queimado em oxigênio praticamente puro, produzindo uma alta concentração de CO₂ nos gases de exaustão. No entanto, quando feito nessas condições, o processo gera uma chama de alta temperatura que pode danificar os equipamentos e inviabilizar o sistema.

A fim de mitigar estes problemas, parte do gás de exaustão é reciclado para que a temperatura se aproxime daquela revelada pela combustão por ar (OLAJIRE, 2010).

Sendo assim, a captura de CO_2 no processo de oxi-combustão é composta, principalmente, de CO_2 e água (H_2O), que podem ser mais facilmente separados através de condensação (SUNDERHUS, 2019). A Figura 2.2 esclarece melhor as etapas do sistema.

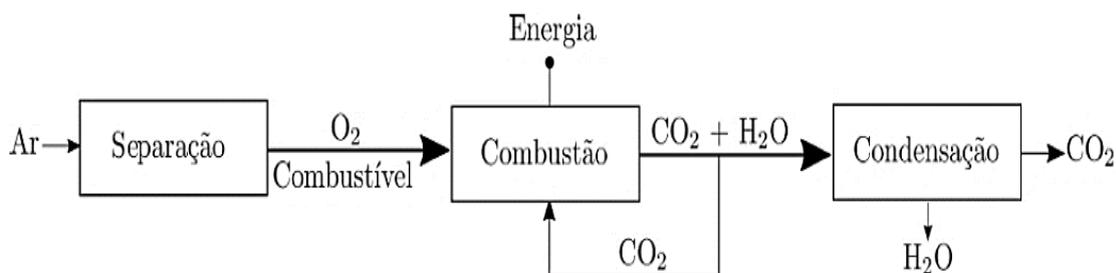


Figura 2.2 - Captura de CO_2 no processo de oxi-combustão (SUNDERHUS, 2019)

Este processo já possui tecnologias de separação de ar bastante maduras, porém o impacto significativo na planta torna o procedimento de modernização das instalações menos atrativo. Além disso, a alta demanda de energia, bem como a maior complexidade da combustão com O_2 puro são ainda obstáculos a serem superados (OLAJIRE, 2010; RACKLEY, 2010).

Ainda assim, a captura por oxi-combustão vem experimentando avanços relevantes nas últimas décadas, alcançando a escala de demonstração em diferentes projetos-piloto na Austrália, Alemanha, França e China. Portanto, mesmo com a não aplicação ainda em escala comercial e a necessidade de um maior entendimento sobre o seu aproveitamento, a captura por oxi-combustão é bastante versátil, mostrando-se interessante na aplicação em geração de energia e também em instalações industriais de larga escala como a de cimento, aço ou refino de petróleo (OECD/IEA, 2016; RACKLEY, 2010).

Pós-combustão

O método de captura de CO_2 por pós-combustão é considerado como a tecnologia mais madura entre as apresentadas. Os produtos dessa combustão são derivados da oxidação do combustível em ar, resultando em o gás carbônico ficar a uma concentração

bastante diluída, em meio aos gases de exaustão. (BALLERAT-BUSSEROLLES et al., 2018).

Dessa forma, o processo consiste na tarefa de separar, principalmente, o CO_2 do N_2 , mas se estende aos outros gases que também são produzidos após a reação (BALLERAT-BUSSEROLLES et al., 2018; OLAJIRE, 2010). A Figura 2.3 ilustra, de maneira simplificada, as etapas do sistema de separação.

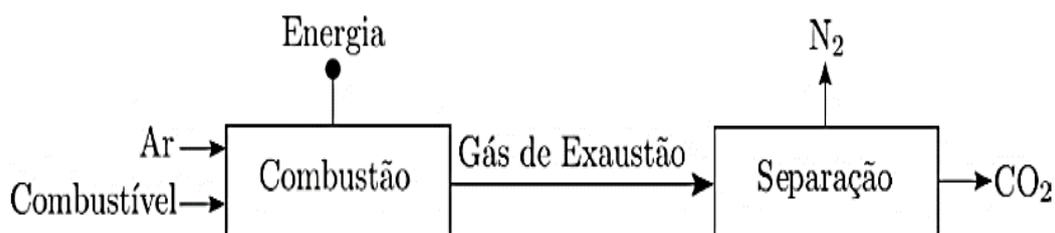


Figura 2.3 - Captura de CO_2 no processo de pós-combustão (SUNDERHUS, 2019)

A captura em pós-combustão envolve métodos químicos, físicos e criogênicos. A separação química é feita em processos a partir do uso de solventes, sendo o principal deles absorção por aminas. Já a separação física é feita a partir do desenvolvimento de técnicas que envolvem adsorção e filtração, incluindo materiais cerâmicos e membranas. Já a separação criogênica está relacionada com o resfriamento dos componentes, e, por ter alta demanda energética, acaba não sendo viável até o momento (GOEL et al., 2018).

Dentre esses, o emprego de técnicas de captura por meio de absorção por aminas é o mais desenvolvido e, portanto, permanece como o mais eficiente e de maior custo-benefício, mesmo que ainda possua altos custos de investimento e de operação, devido a demanda de calor diretamente relacionada com a etapa de regeneração do solvente (ARAÚJO; DE MEDEIROS, 2017).

Contudo, há uma clara necessidade de melhoria nas tecnologias já difundidas comercialmente. Dessa forma, diversas pesquisas envolvendo a utilização da separação por membranas vêm sendo exploradas nas mais diversas indústrias, como: usinas elétricas a vapor, plantas produtoras de cimento e aço, e fábricas que possuem operações com altos níveis de CO_2 emitidos (WU et al., 2021). Tendo em vista o sequestro de CO_2 em meio a gases de exaustão, a presente pesquisa é focada na obtenção de avanços significativos nesse contexto. Todavia, a pressão reduzida (aproximadamente 1 atm) e a baixa

concentração de CO_2 (até cerca de 15%), podem ser considerados como grandes obstáculos do processo (SUNDERHUS, 2019).

Gás natural

O gás natural pode ser entendido como uma mistura de gases que inclui o metano (CH_4), etano (C_2H_6), propano (C_3H_8), isobutano (C_4H_{10}), n-butano (C_4H_{10}), N_2 , CO_2 , O_2 , água (H_2O), isopentano (C_5H_{12}), n-pentano (C_5H_{12}), hexano (C_6H_{14}), hidrogênio (H_2) e sulfeto de hidrogênio (H_2S) (SANNI et al., 2020). Pode ser encontrado em reservatórios *onshore* e *offshore*, na sua forma associada ou não-associada, ou seja, dissolvido no petróleo (produzido em poços de petróleo) ou então na forma de gás livre (produzido em poços de gás), respectivamente (ALCHEIKHHAMDON; HOORFAR, 2016).

Devido à quantidade de substâncias e compostos diferentes, a purificação do gás natural inclui a separação desses vários hidrocarbonetos e outros fluidos indesejados, a fim de se obter um gás que satisfaça aos padrões de qualidade dos processos (SULEIMAN et al., 2016). O sistema de tratamento é conduzido, tipicamente, por separação das diferentes fases, remoção de gases ácidos, desidratação, recuperação de líquidos de gás natural e, finalmente, pela compressão para os gasodutos ou liquefação (ALCHEIKHHAMDON; HOORFAR, 2016). A Figura 2.4 ilustra melhor cada uma dessas etapas.

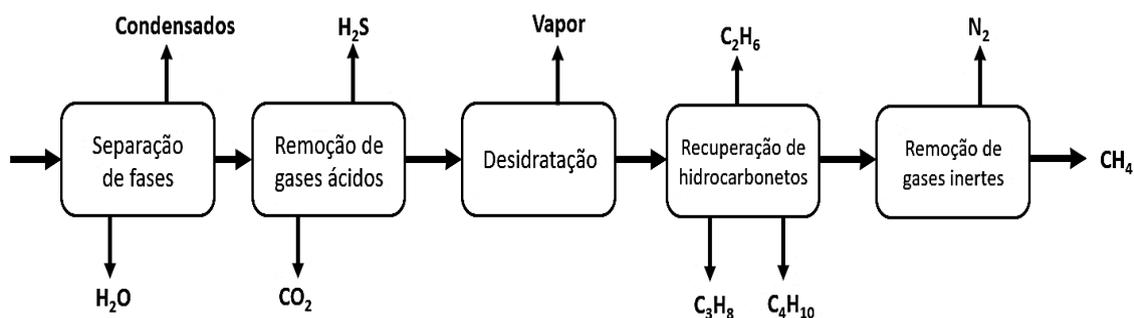


Figura 2.4 - Etapas do tratamento do gás natural. Adaptado de DE MELO (2019)

Dentre as etapas, a remoção de gases ácidos, como H_2S e CO_2 , é muito relevante para o presente trabalho, já que, principalmente, a separação entre o CO_2 e CH_4 (principal componente do gás natural) é ainda objeto de estudo ao redor do mundo. Isso ocorre

porque os gases ácidos são corrosivos e em presença de água criam um ambiente de intensa propensão à deterioração das tubulações e equipamentos. Além disso, esta etapa visa à redução das emissões de CO₂, ao mesmo tempo que pretende aumentar o poder calorífico do combustível e reduzir seu volume total, a fim de facilitar seu transporte (SUNDERHUS, 2019).

O processo que utiliza absorção por solventes químicos é um dos mais utilizados ao redor do mundo para a remoção de gases ácidos do gás natural. Dentre os solventes, a utilização de monoetanolamina (MEA) e dietanolamina (DEA) figuram entre os mais empregados, já que possuem alta reatividade com o CO₂ mesmo a baixas concentrações de solução (ALCHEIKHHAMDON; HOORFAR, 2016).

Entretanto, segundo ALCHEIKHHAMDON e HOORFAR (2017), em virtude da intensificação do desenvolvimento desta operação, com o objetivo de alcançar um custo de remoção menor e de maneira menos agressiva ao ambiente, as tecnologias com membranas vem se transformando em candidatas promissoras para substituir a alta demanda energética dos processos de absorção por aminas.

2.1.2 Transporte

Com o aumento da implementação de processos de CCS, uma necessidade maior de infraestrutura de transporte foi criada, a fim de conectar a captura com o local de estocagem. Atualmente, sabe-se que a utilização de rodovias e ferrovias é bastante limitada, sendo a alternativa mais eficaz aquela de transportar o CO₂ por de gasodutos ou por meios marítimos (RACKLEY, 2010). A Figura 2.5 mostra a configuração para essas duas rotas principais de transporte.

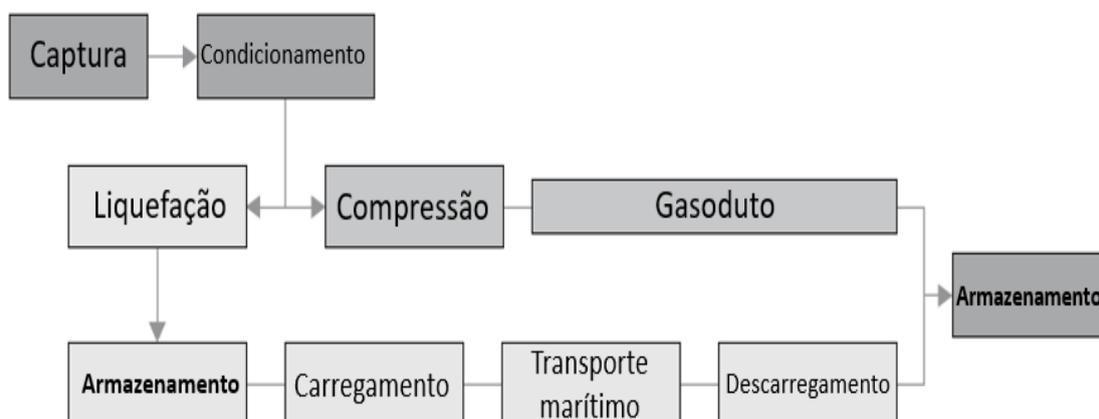


Figura 2.5 - Elementos do sistema de transporte de CCS. Adaptado de RACKLEY (2010)

No caso da captura *onshore*, os gasodutos são a melhor opção, porém quando a recuperação é feita de maneira *offshore* as duas alternativas são concorrentes. No caso do uso de gasodutos, o benefício ocorre por conseguirem transportar grandes quantidades de gás, contudo os investimentos de instalação são muito elevados. Em contrapartida, os navios são capazes de fazer um transporte mais flexível, através das rotas marítimas, porém o volume de gás transportado é inferior e, além disso, muitas vezes interferem no tráfego portuário (SUNDERHUS, 2019).

2.1.3 Armazenamento

O armazenamento de CO₂ pode ocorrer em formações geológicas *onshore* (principalmente em minas de carvão desativadas, aquíferos salinos profundos e campos de óleo e gás), ou então, em profundidades do oceano que passam dos 500 metros (MICHAELIDES, 2021). Segundo SUNDERHUS (2019), dentre tais possibilidades, as estruturas geológicas são consideradas as mais viáveis para o armazenamento de grandes quantidades de gás carbônico.

Uma avaliação importante que deve ser feita com a devida atenção é a estimativa da capacidade de armazenamento do local e os seus limites de injetividade. Sabe-se que a capacidade de armazenamento é baseada na porosidade, ou seja, nos vazios presentes nas formações geológicas, enquanto que o limite de injetividade (fluxo máximo de injeção de gás) é baseado na permeabilidade, ou seja, na conectividade dos poros (TAPIA et al., 2018).

O armazenamento de CO₂ atua exatamente com a finalidade de promover a redução das emissões, pois impede que o gás capturado seja lançado à atmosfera. Além disso, sua capacidade de estoque é de longo prazo, o que significa maior flexibilidade de tempo para as possíveis etapas subsequentes de utilização do gás. Todavia, TAPIA et al. (2018) revelam que ainda existem muitas barreiras a serem superadas, como: problemas de segurança de armazenamento (abalos sísmicos induzidos e contaminação de lençóis freáticos), resistência pública que impede os avanços da CCS e a estrutura legal que ainda não foi estabelecida para os passivos de armazenamento.

2.2 Processos de Captura de CO₂

Apesar de existirem diversos processos de captura de CO₂, os mais utilizados atualmente podem ser resumidos a adsorção, absorção, destilação criogênica e separação por membranas.

2.2.1 Adsorção

Os processos de separação por adsorção são baseados na retenção de um determinado componente de uma mistura gasosa na superfície porosa de um sólido. Dependendo do tipo de interação entre o adsorvente (espécie que adsorve) e adsorvato (espécie que é adsorvida), pode haver o fenômeno de fisissorção (regido por forças físicas, mais fracas) ou o de quimissorção (regido por ligações químicas) (RAMÍREZ-SANTOS et al, 2018).

Entre as características de um adsorvente, a mais importante delas é a quantidade de adsorvato que o mesmo é capaz de adsorver, em determinadas condições de temperatura e pressão. Em se tratando de tecnologias voltadas para a CCS, a quantidade elevada de componentes nas correntes gasosas faz com que seja necessária, além das elevadas taxas de adsorção, também, uma alta seletividade da espécie química que se pretende separar (RACKLEY, 2010).

Pode-se dividir o processo de adsorção em duas principais etapas. A primeira é a etapa de adsorção propriamente dita, na qual o gás é levado ao contato com a superfície sólida do adsorvente, sob condições de operação controladas. Já na segunda etapa ocorre a dessorção, na qual o adsorvente, já saturado, passa por um processo de regeneração onde há a liberação do gás. É um processo que ocorre de maneira cíclica, em que enquanto um dos leitos atua na etapa de adsorção, o outro realiza a dessorção (RAMÍREZ-SANTOS et al., 2018).

Uma das técnicas que mais tem atraído a atenção do mercado é conhecida como *Pressure Swing Adsorption* (PSA). Ela se baseia na utilização de pressões mais elevadas (4-6 bar) durante a adsorção, enquanto a dessorção é realizada sob baixa pressão (normalmente na pressão atmosférica). Essa condição auxilia na redução do gasto energético, diminuição de impacto ambiental e custo da captura (LIANG et al., 2021; RIBOLDI; BOLLAND, 2017).

Os processos de adsorção são: de simples operação; econômicos; os adsorventes apresentam alta resistência mecânica e à corrosão. Entretanto apresentam desvantagens,

como: baixa recuperação de produtos; quantidade limitada de materiais disponíveis; são sensíveis à presença de umidade em gases de exaustão; e algumas espécies de alto valor agregado podem ser adsorvidas de maneira indesejada (VALAPPIL et al., 2021).

2.2.2 Absorção

Os processos de captura de CO₂ por absorção podem ser diferenciados dependendo se o solvente vai reagir quimicamente com o gás carbônico, formando assim, outros compostos químicos que serão regenerados adiante, ou então se a absorção será feita sem reações químicas. Portanto estes processos são conhecidos como absorção química e absorção física, respectivamente (RACKLEY, 2010).

Em relação à absorção química, os solventes mais usados são as alcianoaminas, que podem ser classificadas em três categorias: primárias, como a monoetanolamina (MEA) e diglicolamina (DGA); secundárias, como a dietanolamina (DEA); e terciárias, como a trietanolamina (TEA) e a metiletanolamina (MDEA) (RAMÍREZ-SANTOS et al., 2018).

O processo é separado por duas etapas, sendo a primeira a de absorção, caracterizada pelo encontro do gás rico em CO₂ com a solução aquosa de amina. Na etapa subsequente, de dessorção, a solução é aquecida a fim de recuperar o CO₂, agora em uma solução concentrada desse gás. A primeira etapa é favorecida em baixas temperaturas e alta pressão, já a segunda, pelas condições opostas (BARBOSA, 2018; RAMÍREZ-SANTOS et al., 2018).

De outra forma, a absorção física usa solventes orgânicos ou inorgânicos, em que o processo de absorção é determinado pelo equilíbrio líquido-vapor descrito pela lei de Henry. Dessa forma, a uma determinada temperatura, a quantidade de CO₂ solubilizado é proporcional à pressão parcial do gás (RACKLEY, 2010).

Alguns processos são bastante conhecidos, como o caso do Rectisol® e do Selexol™. No primeiro deles, o metanol (CH₃OH) é usado como o solvente físico na separação do CO₂ do gás natural. Já no segundo, o solvente é feito de dimetil éter de polietilenoglicol (CH₃(CH₂CH₂O)_nCH₃), sendo usado na remoção de gases ácidos do gás natural, também (RACKLEY, 2010).

O processo é, assim como na absorção química, dividido em duas etapas: absorção e dessorção, as quais são favorecidas por condições de temperatura e pressão similares. Contudo, o processo de absorção física tende a um menor consumo energético para a regeneração. Isso ocorre pois a ausência de reação química evidencia a presença de

ligações mais fracas, o que permite a recuperação em condições mais brandas (RAMÍREZ-SANTOS et al., 2018). Entretanto, a absorção química é preferível à física, já que a primeira possui elevada eficiência mesmo a baixas pressões parciais de CO₂, o que compensa o seu maior custo de energia (SUNDERHUS, 2019).

Mesmo que a captura do CO₂ através de solventes líquidos seja uma tecnologia bastante desenvolvida e distribuída comercialmente, ela possui alguns pontos negativos que são: consumo energético bastante alto; suscetível à corrosão dos equipamentos; resistência comprometida às impurezas do gás exausto (NO_x e SO_x); grande área necessária e perda de solvente por degradação e arraste (SUNDERHUS, 2019).

2.2.3 Destilação Criogênica

A destilação criogênica se baseia na operação a temperaturas muito baixas, a fim de condensar determinada espécie ou conjunto de espécies presentes em uma mistura gasosa. Apesar de já ser utilizada em diferentes processos de separação de gases, a captura de CO₂, especificamente para gases de exaustão, é ainda considerada recente (RAMÍREZ-SANTOS et al., 2018).

É uma técnica que realiza diversas etapas de compressão, resfriamento e expansão, possibilitando a obtenção do CO₂ líquido, o que facilita seu transporte e, também, seu armazenamento (SUNDERHUS, 2019). Além disso, o processo apresenta alta pureza do produto; não há a utilização de reagentes químicos; e é adequado para correntes de gases com alta pressão. Em contrapartida, não é econômico nem versátil, já que ele não pode ser usado para separar altas concentrações do gás desejado e, além disso, tem grandes chances de surgimento de obstruções nas tubulações e equipamentos, provocado pela formação de gás carbônico sólido (VALAPPIL et al., 2021).

2.2.4 Separação por Membranas

Os processos de separação por membranas para permeação gasosa utilizam a diferença de solubilidade e dos tamanhos moleculares para fazer a separação de compostos. Em misturas gasosas, a remoção de CO₂ é a principal aplicação. Essa tecnologia se baseia, então, no transporte do gás através da membrana, sendo a força motriz que governa o mecanismo dada pelo gradiente de pressão parcial de cada espécie entre os dois lados da membrana (KIDNAY et al., 2020).

Entre os diversos tipos de métodos apresentados, as tecnologias que utilizam membranas surgiram como técnicas muito promissoras devido a sua facilidade de operação, pequena requisição de espaço e baixa necessidade de manutenção (MA et al., 2020a). As primeiras aplicações na separação de gases surgiram nos anos 1980, para processos de separação de hidrogênio em refinarias, na separação entre O₂ e N₂ do ar, e também para retirada de CO₂ do gás natural (RACKLEY, 2010).

O rápido crescimento do mercado de membranas ocorreu pelos avanços na ciência de polímeros e na engenharia de processos de separação com membrana (HAN; HO, 2021). Contudo, o fator decisivo que conduziu o uso de membranas em escalas industriais foi o desenvolvimento de membranas poliméricas compostas. Essas são feitas de uma fina camada densa seletiva, responsável pela separação dos gases, depositada em cima de uma camada mais grossa, porosa e não seletiva, que confere resistência mecânica à membrana, que é também chamada de suporte (RACKLEY, 2010).

Entretanto, a fabricação de membranas poliméricas com alta permeabilidade e alta seletividade é ainda um grande desafio. Isso ocorre porque essas propriedades as membranas poliméricas possuem uma relação inversa entre si (*trade-off*) que, em vários casos, limita sua aplicação na indústria (HE et al., 2021).

2.3 Processos de Separação com Membranas

Desde a metade do século XVIII, os fenômenos relacionados a membranas são observados e estudados. Inicialmente, as análises foram mais focadas nas propriedades de barreira do que no desenvolvimento de membranas para aplicação em processos de separação industriais (MULDER, 1998). Em 1748, Abbé Nollet descobriu o fenômeno de transporte de água através de uma bexiga animal. Este acontecimento, oitenta anos mais tarde, foi cunhado com o termo “osmose”, pelo fisiologista Henri du Trochet (SALEH; GUPTA, 2016).

Desde então, muitos avanços foram conquistados, e a partir da década de 1930 as membranas passaram a ter disponibilidade comercial. Entretanto, somente no final da Segunda Guerra Mundial, as membranas puderam encontrar sua primeira aplicação significativa, sendo esta, na geração de água potável (BAKER, 2004). Já por volta dos anos 1950, Reid e Berton descobriram excelentes propriedades advindas de membranas poliméricas que possibilitaram alcançar altas rejeições de sal. Contudo, a espessura da

membrana ainda era grande demais, o que não permitia um fluxo de água praticável em escala comercial.

Para contornar esse obstáculo, Loeb e Sourirajan, em 1963, foram capazes de sintetizar membranas anisotrópicas de espessura efetiva muito reduzida e tamanhos de poros bem controlados. A técnica utilizada foi chamada, posteriormente, de inversão de fases, e foi considerada como um dos grandes avanços nas tecnologias de membranas, já que possibilitava grande fluxo de permeado e alta seletividade, ao mesmo tempo que conferia boa resistência mecânica à membrana (SALEH; GUPTA, 2016).

Tabela 2.1 - Cronologia do desenvolvimento de processos de membrana.
Adaptado de MULDER (1998)

Processo	País	Ano	Aplicação
Microfiltração*	Alemanha	1920	Filtro de bactérias (uso laboratorial)
Ultrafiltração*	Alemanha	1930	Uso laboratorial
Hemodiálise*	Holanda	1950	Rins artificiais
Eletrodiálise**	Estados Unidos	1955	Dessalinização
Osmose Inversa**	Estados Unidos	1960	Dessalinização de água do mar
Ultrafiltração**	Estados Unidos	1960	Concentração de macromoléculas
Permeação de Gases**	Estados Unidos	1979	Recuperação de hidrogênio
Destilação por membranas*	Alemanha	1981	Concentração de soluções aquosas
Pervaporação**	Alemanha/Holanda	1982	Desidratação de solventes orgânicos

* Escala reduzida

** Escala industrial

Esses avanços não ficaram restritos ao caso estudado e, ao longo das décadas, foram sendo diversificados para diferentes aplicações, como: purificação de enzimas; separação

de gases presentes no ar; tratamento de água e esgoto; hemodiálise; produção de fármacos; clarificação de bebidas; separação óleo-água; remoção de gases ácidos do gás natural; e outros (HABERT et al., 2006).

Grande parte das inovações na área de processos de separação por membranas foram desenvolvidas e aprimoradas durante o século XX. A fim de organizar esses acontecimentos, MULDER (1998) lista alguns dos principais tipos de processos de separação por membranas, seu ano de descoberta, assim como, o país de origem e as respectivas aplicações. Esses dados podem ser vistos na Tabela 2.1.

Todos os processos de membrana que visam a aplicação industrial seguem etapas que podem ser divididas em dois principais campos. O primeiro deles é a Ciência de Membranas, que lida com o desenvolvimento de materiais para o projeto das membranas e com seu desempenho. Este campo pode ser categorizado em: seleção do material; caracterização e avaliação do material; preparação da membrana; caracterização e avaliação da membrana; fenômenos de transporte na membrana; projeto do módulo de membrana; e desempenho do processo.



Figura 2.6 - Categorias básicas da ciência de membranas. Adaptado de SALEH; GUPTA (2016).

Já o segundo campo pode ser definido como a Tecnologia de Membranas. Esse engloba os aspectos científicos e a abordagem de engenharia para o transporte ou rejeição de componentes (BAKER, 2004; SALEH; GUPTA, 2016). O presente trabalho abordará os dois campos, entretanto o foco principal será o de explorar as etapas que servem para categorizar a Ciência de Membranas, que são apresentadas, também, na Figura 2.6.

2.3.1 Definições e aspectos do processo

Seguindo o panorama adotado por BAKER (2004), este trabalho estará limitado a abordar assuntos relacionados a membranas sintéticas, excluindo-se assim, as estruturas biológicas. Ainda assim, o tópico é muito grande para tratar de todas as variedades de membranas e suas características. Portanto, a abordagem será feita considerando os aspectos físicos e químicos mais relevantes, bem como a maneira como tais membranas operam.

Pode-se dizer que uma membrana é uma interface discreta e fina que restringe ou não a permeação de espécies químicas que entram em contato com ela (BAKER, 2004). Dessa maneira, os processos de membranas ocorrem de tal forma que a corrente de alimentação é dividida em outras duas correntes, conhecidas como concentrado (retido) e permeado. Elas se caracterizam pelas parcelas que foram retidas e filtradas pelas membranas, respectivamente (MULDER, 1998). A Figura 2.7 ilustra o esquema geral dessa tecnologia de separação.

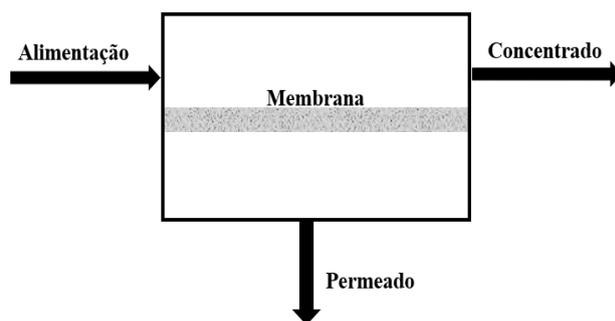


Figura 2.7 - Esquema simplificado do processo de separação por membranas.

Segundo MULDER (1998), a membrana pode ser completamente uniforme e homogênea em composição e estrutura ou, então, física e quimicamente heterogênea. Em termos gerais, elas podem ser classificadas como densas ou porosas, e dentro de cada uma dessas classificações, podem ser ainda anisotrópicas ou isotrópicas, ou seja, podem ter

características morfológicas variáveis ou não, ao longo da espessura (HABERT et al., 2006).

HABERT et al.,(2006) ainda acrescentam, que para as membranas densas e anisotrópicas existe a possibilidade de a fina camada seletiva não ter a mesma natureza química da camada porosa, nesse caso essa será classificada como membrana densa composta. Já no caso em que a natureza química é igual para ambas as camadas, essas serão chamadas de membranas densas integrais. A Figura 2.8 exemplifica as possíveis morfologias de membranas.

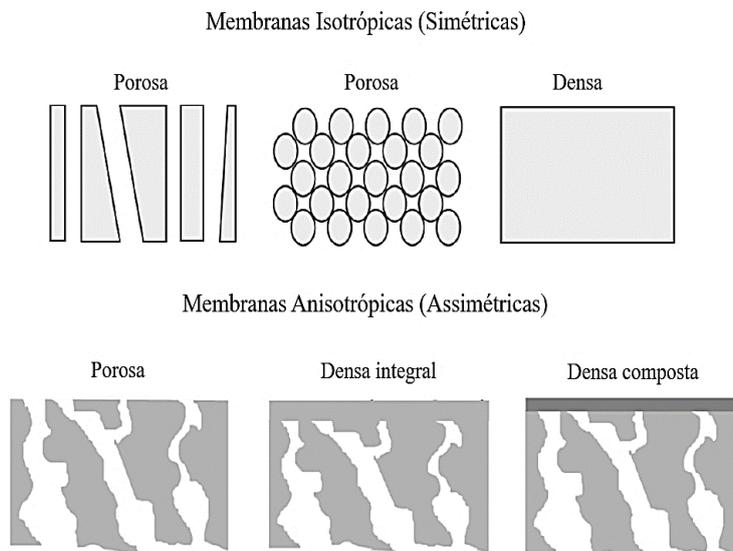


Figura 2.8 - Representação esquemática da seção transversal dos diferentes tipos de morfologia de membranas sintéticas. Adaptado de HABERT et al. (2006)

Cada uma das possíveis membranas possui sua caracterização baseada em dois tipos de parâmetros: a natureza de sua morfologia e o mecanismo de transporte das espécies. Em termos gerais, as membranas porosas possuem relação estreita entre o tamanho das espécies e o tamanho de seus poros. No caso de membranas densas, a capacidade de separação depende da afinidade das espécies com o material da membrana (governado pela termodinâmica) e, também, da difusão das espécies no interior da matriz polimérica (governado pela cinética) (HABERT et al., 2006).

A passagem de espécies através da membrana só é possível mediante a ação de uma força motriz no sistema. Esta força motriz pode ser o gradiente de potencial químico e/ou o gradiente de potencial elétrico. No caso do gradiente de potencial químico, como os processos são atérmicos em sua maioria, esse pode ser expresso em gradientes de pressão

e de concentração (ou pressão parcial) (MAINI, 2018).

Dentre os processos mais difundidos que envolvem a utilização de membranas, é possível separar aqueles que utilizam membranas porosas, como a microfiltração (MF), ultrafiltração (UF), nanofiltração (NF) e diálise (D), e aqueles que usam membranas densas como a permeação de gases (PG), pervaporação (PV) e osmose inversa (OI). Para a MF e UF, o mecanismo de transporte é o convectivo e a força motriz é dada pelo gradiente de pressão. Já para a diálise, o transporte é difusivo e o gradiente de concentração dita a força motriz. No caso da nanofiltração, pode ocorrer tanto a difusão quanto a convecção e sua força motriz ocorre pelo gradiente de pressão. Nas membranas densas, o transporte é difusivo, porém as forças motrizes são apresentadas da seguinte forma: OI – gradiente de pressão; PG – gradiente de pressão parcial; e PV – gradiente de pressão parcial (SUNDERHUS, 2019).

Tabela 2.2 – Status geral dos processos que usam tecnologias de membranas. Adaptado de BAKER (2004)

Categoria	Processo	Status
Tecnologia desenvolvida	Microfiltração, Ultrafiltração, Nanofiltração, Osmose inversa, Eletrodiálise	Operações bem estabelecidas
Tecnologia em desenvolvimento	Permeação de gases e Pervaporação	Mercado em grande crescimento e número de aplicações expandindo
Tecnologia a ser desenvolvida	Transporte facilitado, contactores com membranas, piezodiálise	Problemas operacionais precisam ser resolvidos para aplicação em larga escala
Aplicações no setor médico	Rins artificiais, pulmões artificiais e entrega controlada de medicamentos	Processos estabelecidos, embora haja necessidade de aprimoramento

Alguns outros processos de separação por membranas são utilizados e, em muitos casos, já possuem aceitação comercial ou estão em desenvolvimento. Processos como eletrodialise; contactores com membranas; sistemas de transporte facilitado; e até mesmo de aplicação médica (rins e pulmões artificiais) são exemplos deles (BAKER, 2004). A Tabela 2.2 resume o status de diversas tecnologias baseadas no uso de membranas.

Em cada tipo de processo a configuração das membranas pode ser alterada a depender das condições operacionais às quais estão envolvidas. Dessa forma, quanto à geometria, as membranas podem ser apresentadas em formas planas ou cilíndricas. A geometria plana dá origem a módulos de permeação do tipo placa e quadro (ou discos planos empilhados) e espiral. Já as membranas cilíndricas dão origem aos módulos do tipo fibra-oca, tubular e capilar (HABERT et al., 2006). Esses módulos podem ser observados na Figura 2.9.

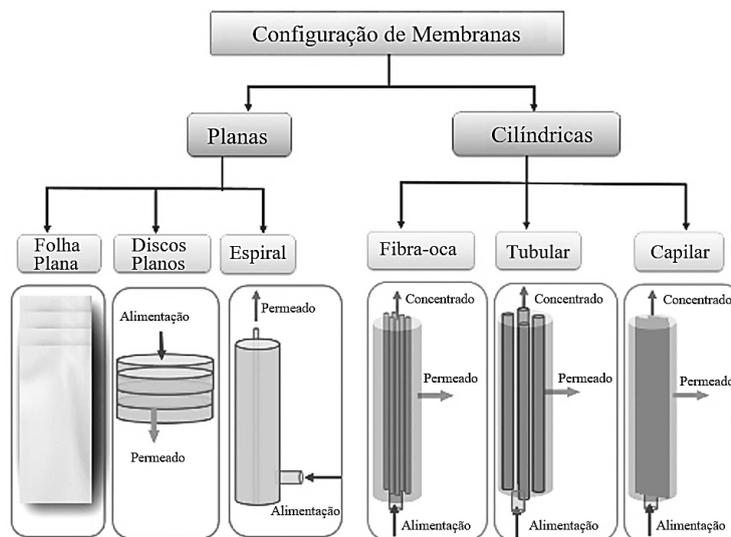


Figura 2.9 - Classificação dos módulos de membrana de acordo com suas configurações ou geometrias. Adaptado de SALEH; GUPTA (2016).

Tratando-se especificamente dos processos de permeação de gases, observa-se que na maioria dos casos, os módulos de membrana utilizados são os de espiral ou fibra-oca. Os módulos de fibra-oca (Figura 2.10a) são constituídos por uma grande quantidade de fibras alojadas em um casco, em que a alimentação das espécies pode ser feita tanto pelo lado das fibras quanto do casco. No caso dos módulos em espiral (Figura 2.10b), o sistema consiste em enrolar envelopes de membranas planas ao redor de um tubo central (YAMPOLSKII; FREEMAN, 2010).

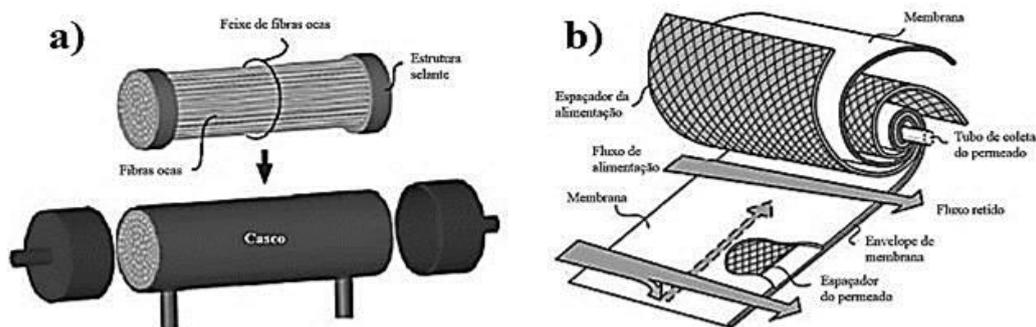


Figura 2.10 - (a) Módulo de membrana de fibra oca; (b) Módulo de membrana espiral.
 Adaptado de YAMPOLSKII; FREEMAN (2010).

Cada uma dessas configurações possui suas principais vantagens e desvantagens. Para as membranas de fibra oca há uma dificuldade maior na síntese de camadas seletivas muito finas quando comparadas às da membrana em folhas planas. Portanto, nesse caso, há uma necessidade maior de área de membrana disponível para alcançar a mesma capacidade de separação. Outro fator importante, em módulos de fibra oca, é a necessidade de pré-tratamento da alimentação, a fim de retirar partículas ou resíduos que possam danificar o sistema, aumentando os gastos na implementação e operação do processo. Sendo assim, grande parte dos módulos empregados industrialmente são do tipo espiral, já que muitos sistemas de separação não conseguem suportar os custos associados a módulos de fibra oca (YAMPOLSKII; FREEMAN, 2010). Para o caso da captura de CO₂, este panorama tem se revertido nos últimos anos, pois as fibras ocas tem despontado no mercado devido à maior densidade de empacotamento e resistência à formação de líquidos no processo.

Em todas essas membranas, as mudanças não ocorrem apenas na configuração dos módulos. A escolha dos materiais é de suma importância, pois apresentam particularidades que podem ser definitivas para uma dada aplicação. SUNDERHUS (2019) evidencia que são usados materiais orgânicos e inorgânicos. Os orgânicos têm menor custo de produção e são feitos, em geral, de polímeros. Já os inorgânicos são de mais fácil limpeza e de maior vida útil, feitos de metais ou cerâmica, porém com maior custo de produção.

Em relação aos processos de separação de gases, especificamente na captura de CO₂, mesmo com a boa reprodutibilidade, o desempenho de membranas poliméricas ainda é limitado pelo *trade-off* entre permeabilidade e seletividade. Já as membranas

inorgânicas, apesar de possuírem uma separação satisfatória, são frágeis e de baixa processabilidade (HE et al., 2021). Com isso, recentemente, uma nova categoria de membranas conhecida como membranas de matriz mista (MMM) vem sendo sintetizada. Elas usam tanto materiais orgânicos quanto inorgânicos, de forma a se valer das características de cada um para alcançar melhores níveis de separação (EBADI et al., 2021).

2.4 Permeação de gases em membranas densas

O processo de separação de gases é possível tanto em membranas porosas quanto em membranas densas, mas por mecanismos diferentes para o transporte das espécies (MULDER, 1998). Quando uma membrana porosa possui tamanho de poro relativamente grande (0,1 a 10 μm) os gases permeiam por convecção e não ocorre separação. Já quando os poros são menores que 0,1 μm , a difusão das espécies é governada pela difusão de Knudsen, em que o transporte é inversamente proporcional à raiz quadrada da massa molar da espécie permeante. Já quando o poro é ainda menor (5 a 20 Å) a separação pode ser descrita pelo mecanismo de peneiras moleculares, que leva em conta a difusão dos gases na fase gasosa e das espécies adsorvidas na superfície dos poros (BAKER, 2004).

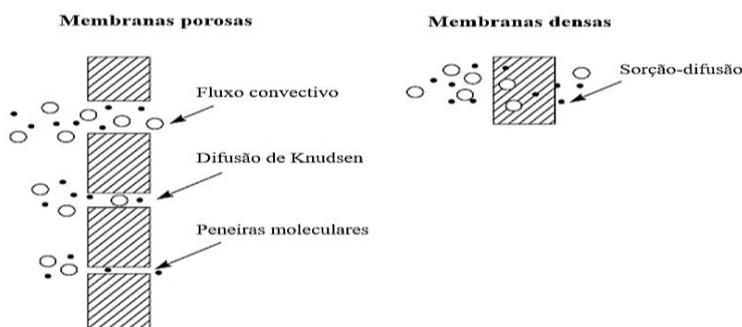


Figura 2.11 - Mecanismo para a permeação de gases através de membranas porosas e densas. Adaptado de BAKER (2004).

Mesmo que as membranas microporosas sejam tópicos consideráveis para a pesquisa, o mercado atual de separação de gases faz uso basicamente de membranas densas para a aplicação industrial. Esse tipo de membrana faz a sua separação, em geral, usando filmes de materiais poliméricos com espessura bastante reduzida, em que o transporte ocorre pelo mecanismo de sorção-difusão (BAKER, 2004). A Figura 2.11 mostra todos esses mecanismos de permeação de gases em cada tipo de membrana.

MULDER (1998) revela que as membranas porosas possuem baixa aplicação nos processos de separação de gases, pois não funcionam como barreira seletiva para moléculas cujos tamanhos são de ordens muito próximas. Em contrapartida, tanto a mobilidade segmental das cadeias poliméricas quanto a presença de volumes livres são os fatores que permitem o transporte de espécies através do filme denso.

Tratando-se, então, de membranas densas, para que haja o transporte de uma espécie pela membrana, é necessário que exista uma força motriz atuando sobre o sistema. Nesse caso, a força motriz que age é o gradiente de potencial químico, mais especificamente, o gradiente de pressão parcial dos componentes entre os lados da alimentação e do permeado (HABERT et al., 2006).

Admite-se, portanto, que segundo o mecanismo de sorção-difusão, proposto por Graham, em 1866, o transporte ocorra em três principais etapas: a solubilização das moléculas do gás na matriz polimérica, seguida da difusão das espécies no interior da membrana e, por fim, a dessorção das mesmas para o lado do permeado (lado de menor pressão parcial). A Figura 2.12 apresenta um modelo simplificado desse mecanismo.

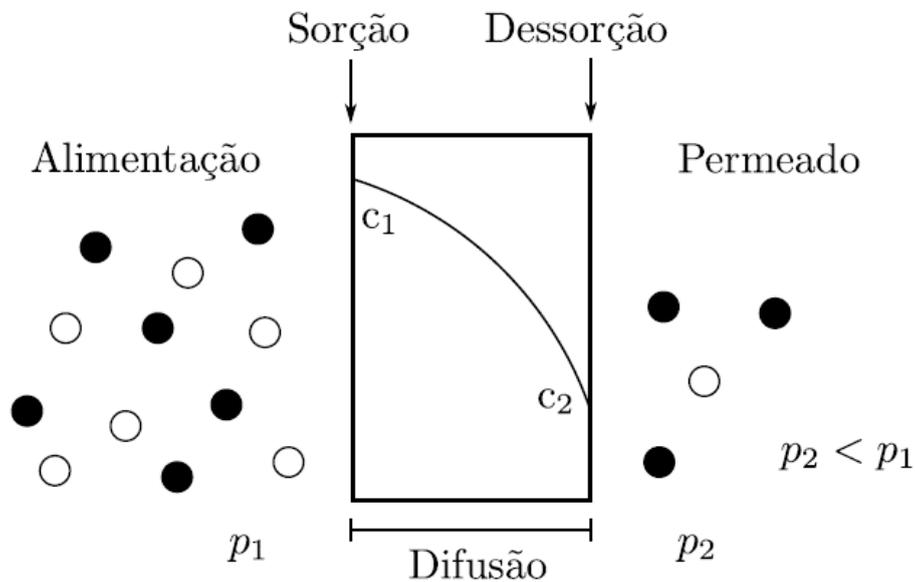


Figura 2.12 - Representação simplificada do mecanismo de sorção-difusão em membranas poliméricas densas. Adaptado de HABERT et al. (2006).

Sendo assim, a separação de gases ocorre pela diferença de solubilidade e difusividade das espécies. A solubilidade está diretamente associada tanto com a interação molecular da membrana com os gases quanto com a condensabilidade dos mesmos, que é função da temperatura crítica (T_c). Já a difusividade está relacionada com

o diâmetro cinético dos gases penetrantes, ou seja, quanto menor o tamanho maior será a difusão do gás através da camada seletiva (KAMBLE et al., 2021; SUNDERHUS, 2019). A Tabela 2.3 informa alguns valores de temperatura crítica e diâmetro dos gases mais envolvidos em processos de captura de CO₂.

Tabela 2.3 - Temperatura crítica e diâmetro cinético de alguns gases. Adaptado de WANG et al. (2017)

Gases	Diâmetro cinético (Å)	Temperatura crítica (K)
H ₂	2,89	33,3
CO ₂	3,30	304,2
N ₂	3,64	126,1
CH ₄	3,80	190,7

Pode-se observar então que as características das etapas são diferentes, já que o fenômeno de sorção, ou solubilização, caracteriza-se como uma etapa termodinâmica, que pode ser explicada pela Lei de Henry. Enquanto isso, o fenômeno de difusão é uma etapa de natureza cinética, que pode ser expressa pela Lei de Fick (KAMBLE et al., 2021).

HABERT et al. (2006) ainda revelam que essas duas etapas estão diretamente relacionadas com a permeabilidade e seletividade das membranas. Isso ocorre pois, quando os gases que alimentam o sistema apresentam diferenças grandes de temperatura crítica, a etapa de sorção pode ser a principal responsável pela seletividade da membrana. Contudo, quando a mistura possui gases longe da região de equilíbrio líquido-vapor (gases permanentes) a diferença de tamanhos se encarrega da separação, ou seja, a etapa de difusão é responsável pela seletividade.

2.4.1 Permeabilidade

Considerando que o transporte de gases através de uma membrana densa ocorre de acordo com o mecanismo de transferência de massa de sorção-difusão, entende-se que o coeficiente de permeabilidade, ou, apenas, permeabilidade (P) é a medida da habilidade da membrana de permear um determinado gás. Essa pode ser obtida pelo produto entre o

coeficiente de difusão ou difusividade (D) e o coeficiente de solubilidade ou, apenas, solubilidade (S), como pode ser observado na equação 2.4 (TOMÉ; MARRUCHO, 2016).

$$P = S \times D \quad 2.4$$

Dessa forma, pode-se entender que a difusividade é uma indicação da mobilidade de um gás através do material da membrana e é geralmente expressa em $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Já a solubilidade ($\text{cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{cmHg}^{-1}$) é o parâmetro que reflete a concentração de moléculas de um gás dissolvido (C) na membrana em um estado de equilíbrio a uma determinada pressão (p) e temperatura (equação 2.5). Observa-se, que a permeabilidade é expressa em Barrer, unidade equivalente a $10^{-10} \text{ cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cmHg}^{-1}$ (TOMÉ; MARRUCHO, 2016).

$$S = C/p \quad 2.5$$

Para aplicações industriais e avaliações econômicas, a permeância é utilizada em vez da permeabilidade, no intuito de definir o transporte que ocorre no interior da membrana. A permeância é definida como a permeabilidade dividida pela espessura do filme. Isso expõe que dois principais atributos são necessários para alcançar uma boa separação: uma fina camada seletiva e uma permeabilidade muito elevada (TOMÉ; MARRUCHO, 2016).

2.4.2 Seletividade

Outro parâmetro importante é a capacidade da membrana em separar as espécies gasosas, que comumente é chamada de seletividade. No caso de testes realizados com a presença de gases puros, a seletividade ideal ($\alpha_{i/j}$), também chamada de permeseletividade, é a medida de quão bem a membrana discerne um gás de outro. Esse parâmetro pode ser determinado através da divisão da permeabilidade da espécie mais permeável (i) por aquela da espécie menos permeável (j), como observado na equação 2.6 (HABERT et al., 2006; TOMÉ; MARRUCHO, 2016).

$$\alpha_{i/j} = \frac{P_i}{P_j} = \left(\frac{D_i}{D_j} \right) \times \left(\frac{S_i}{S_j} \right) \quad 2.6$$

Além disso, a equação 2.6 mostra que a seletividade ideal pode ser expressa pelo produto entre as razões de difusividades (D_i/D_j) e de seletividades (S_i/S_j) das espécies mais e menos permeáveis. Entretanto, do ponto de vista do processo, a ideia das medições baseadas em gases puros, apesar de grande usabilidade e importância, pode ser considerada limitada, já que trata de uma aplicação voltada para correntes individuais dos gases. Nesse caso, quando as permeações utilizam misturas de gases, a seletividade (α_{ij}) se dá pela divisão entre as frações molares das espécies i e j , como visto na equação 2.7.

$$\alpha_{ij} = \frac{y_i/y_j}{x_i/x_j} \quad 2.7$$

Dada a equação 2.7, y_i e y_j representam as frações molares das espécies i e j na alimentação, e x_i e x_j representam as frações molares das espécies i e j no permeado.

2.4.3 Descrição matemática da permeação de gases

Como já foi determinado, o transporte de penetrante através de uma membrana polimérica é, geralmente, descrito pelo mecanismo de sorção-difusão. Sendo assim, entende-se que o fluxo (J) de um penetrante em uma matriz polimérica pode ser definido como a vazão volumétrica do componente (Q), que permeia por uma área de membrana (A), como evidenciado na equação 2.8.

$$J = \frac{Q}{A} \quad 2.8$$

Entretanto, esse fluxo pode ser descrito levando-se em consideração a difusão, que é um processo no qual uma pequena molécula é transferida devido a movimentos moleculares aleatórios. Entende-se, então, que esse se trata de um termo cinético que reflete a mobilidade do penetrante na fase polimérica. Dessa forma, a primeira Lei de Fick estabelece uma relação linear entre o fluxo da espécie, o coeficiente de difusividade (D) e o gradiente de concentração (∇C) através da membrana:

$$J = -D \cdot \nabla C \quad 2.9$$

Em regime permanente e considerando que o escoamento ocorre de forma

unidirecional (neste caso, na direção z), a equação 2.9 pode ser reduzida como vemos na equação 2.10.

$$J = -D \frac{dC}{dz} \quad 2.10$$

Essa simplificação é válida somente quando a espessura (l) da membrana é muito menor que as outras dimensões. Caso essa condição não seja verificada, a difusão nas outras direções não poderá ser desprezada. Nesse contexto, como a espessura é de ordem bastante inferior às outras dimensões, a equação 2.11 revela o resultado da integração da equação 2.10, quando temos uma concentração de permeante no interior do filme, C_1 , em $z=0$, e C_2 , em $z=l$.

$$J = \frac{D \cdot (C_1 - C_2)}{l} \quad 2.11$$

Como já antecipado pela equação 2.5, a concentração do permeante na matriz polimérica pode ser relacionada com sua pressão parcial (p) na fase fluida por relação similar à lei de Henry. Organizandose, então, essa equação pode ser representada como na equação 2.12.

$$C = S \cdot p \quad 2.12$$

Substituindo-se a equação 2.12 na equação 2.11, obtém-se a equação 2.13 para o fluxo em termos da difusividade (D), da solubilidade (S), das pressões parciais do permeante em cada lado da membrana (p_1 e p_2) e da espessura do filme polimérico (l).

$$J = \frac{D \cdot S}{l} \cdot (p_1 - p_2) \quad 2.13$$

Essa mesma equação ainda pode ser descrita em termos de permeabilidade (P), a partir do uso da equação 2.4.

$$J = \frac{P}{l} \cdot (p_1 - p_2) \quad 2.14$$

Finalmente, a equação 2.14 pode ser usada para a obtenção da relação expressa na

equação 2.15, que define a permeabilidade, em estado estacionário, como o fluxo de gás através da membrana (J), sobre uma queda de pressão transmembrana ($p_1 - p_2$) normalizada pela espessura do filme polimérico (l).

$$P = \frac{J}{(p_1 - p_2)/l} \quad 2.15$$

2.5 Membranas de Matriz Mista

Os materiais usados para fazer uma membrana são cruciais, visto que a busca por um melhor desempenho é cada vez mais necessária. Em geral, membranas voltadas para a separação de gases precisam possuir excelente permeabilidade para um gás específico e, também, altos valores de seletividade. Como visto na equação 2.14, permeabilidades elevadas promovem um fluxo maior, acarretando uma necessidade menor de área de membrana. Portanto, o alcance de um patamar superior na quantidade de uma espécie que passa pela membrana está diretamente atrelado à redução do custo de investimento do processo (TOMÉ; MARRUCHO, 2016).

Além disso, quando o foco se torna a seletividade, é possível entender que o seu aumento leva à produção de um gás mais puro, o que permite uma operação com melhor aproveitamento e eficiência (LIU et al., 2016). Porém, como já relatado, a relação inversa entre permeabilidade e seletividade (*trade-off*) entre esses dois parâmetros existe

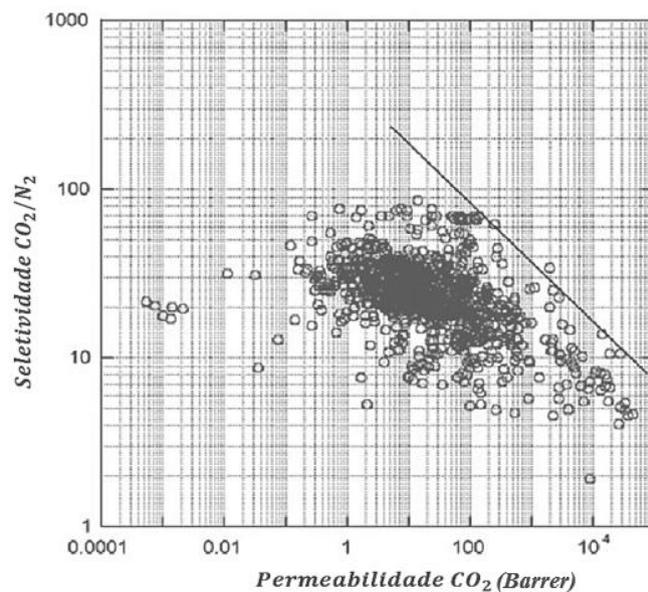


Figura 2.13 - Diagrama de permeabilidade versus seletividade para a mistura binária CO₂/N₂. Adaptado de ROBESON (2008).

O pesquisador Lloyd M. Robeson agrupou, em 1991, diversos resultados de pesquisas que envolviam separação de gases em membranas poliméricas e identificou que, para misturas de gases binários, existe um limite de desempenho entre permeabilidade e seletividade (Limite Superior de Robeson – *Robeson Upper Bound*). Em 2008, esta análise foi atualizada e é possível ver na Figura 2.13 o limite para a mistura CO₂ e N₂ (ROBESON, 2008). Outros autores têm atualizado a relação entre permeabilidade e seletividade utilizando o gráfico proposto por Robeson para vários pares de gases, mostrando o deslocamento contínuo do limite superior para melhores propriedades (MA et al., 2020b)

Nesse contexto, membranas inorgânicas feitas de metais, cerâmicas e carbono passaram a ganhar destaque, justamente porque apresentavam muitas vantagens em relação às poliméricas, como: alta permeabilidade e seletividade; estabilidade térmica e química; e insusceptibilidade ao fenômeno de plastificação. Todavia, o seu alto custo e sua baixa processabilidade impedem sua aplicação em larga escala (AMOOGHIN et al., 2019).

Dessa forma, viu-se a necessidade do desenvolvimento de novas membranas de alto desempenho e com níveis praticáveis de reprodutibilidade. Sendo assim, um dos caminhos foi a síntese de membranas de matriz mista (MMM). Essas são também conhecidas como híbridas e são caracterizadas por serem formadas a partir de uma fase contínua (polímero) em que estão dispersas uma ou mais fases de natureza distinta (partículas inorgânicas). Desse modo, as MMM representam uma solução viável, já que combinam a maior facilidade de reprodução dos materiais poliméricos com a boa separação dos materiais inorgânicos (SUNDERHUS, 2019). A Figura 2.14 ilustra um esquema simplificado desse arranjo de MMM.



Figura 2.14 - Esquema simplificado de uma membrana de matriz mista (MMM).
Adaptado de MAINI (2018).

Apesar dos diversos benefícios, para se obter uma MMM com morfologia adequada e nível de separação expressivo, é preciso superar algumas dificuldades intrínsecas da sua fabricação. Algumas delas são: sedimentação das partículas; aglomeração da fase dispersa; e defeitos que geram vazios nas interfaces polímero-partícula (KAMBLE; et al., 2021). Nesse contexto, alcançar quantidades ótimas das espécies que serão dispostas na matriz polimérica é um grande desafio, mas também, uma excelente forma de contornar os problemas que são determinantes para o desempenho da membrana (DONG; et al., 2013).

Existem diversas opções possíveis de MMM, já que essas são feitas a partir da combinação de duas ou mais partes. Em se tratando da fase contínua (polímeros), a literatura apresenta uma extensa variedade de espécies, entretanto algumas delas apresentam características mais expressivas e merecem destaque. AMOOGHIN et al. (2019) esclarecem que dentre esses, três classes principais podem ser observadas. Elas são:

(1) Polímeros avançados de alta permeabilidade: polímeros de microporosidade intrínseca (PIMs), poliimidas, polímeros rearranjados termicamente (TR), poliuretanos e poliacetilenos;

(2) Polímeros de alta seletividade e com permeabilidade moderada: poliimidas, polisulfonas, acetato de celulose e etc;

(3) Membranas à base de líquidos iônicos com alta permeabilidade e alta seletividade.

No que se refere ao uso de materiais inorgânicos, a diversidade também é muito elevada, já que não só a natureza química pode ser alterada, mas outras características como o tamanho, a morfologia, a estrutura e outras propriedades também. Neste cenário, diversos estudos revelam resultados promissores para alguns materiais inorgânicos, como: a zeólita, sílica, peneiras moleculares de carbono, nanotubos de carbono, grafeno, estruturas organometálicas (MOF – *metal-organic framework*) e estruturas orgânicas covalentes (AMOOGHIN et al., 2019).

2.5.1 Poliuretano

O poliuretano (PU) é um material polimérico de extrema versatilidade que possui um equilíbrio excepcional em diversas propriedades, como: excelente flexibilidade e elasticidade, ampla gama de rigidez, boa resistência química e alta capacidade de processamento. Essas características permitem que o PU seja usado para uma variedade extensa de aplicações, como: revestimentos, adesivos, selantes, espumas, tintas, fibras, filmes e muitas outras (JOSHI et al., 2018).

Nesse contexto, entre as diversas utilidades, o seu uso na fabricação de membranas de elevada permeabilidade, no processo de separação de gases, tem atraído diversos pesquisadores. Esta capacidade inerente do poliuretano advém do fato desse ser um copolímero formado por dois tipos de segmentos, um flexível e outro rígido. Enquanto o primeiro consiste em dióis que podem ser feitos tanto de poliéster quanto de poliéter, o segundo é proveniente da reação de extensão entre o grupamento diisocianato com um diol de baixa massa molar (AMOOGHIN et al., 2019). Esta reação produz polímeros lineares, entretanto ramificações podem ser agregadas a partir de reações secundárias. A reação pode ser melhor observada na Figura 2.15.

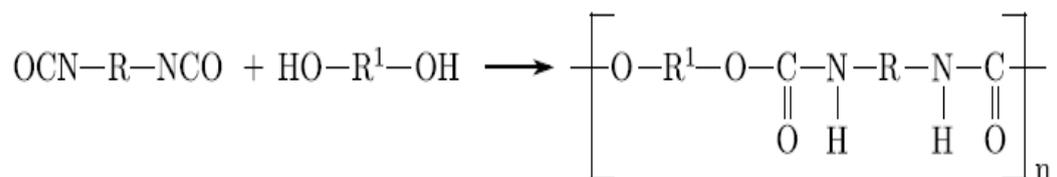


Figura 2.15 - Reação de formação de poliuretano (PU). SUNDERHUS (2019)

A estrutura flexível fornece a característica de alta permeabilidade, visto que esse segmento é normalmente capaz de conformar microdomínios na matriz polimérica que permitem o transporte do gás. Em adição, os segmentos rígidos conferem ao polímero um ordenamento específico que é capaz de entregar uma maior resistência mecânica (AMOOGHIN et al., 2019). A Figura 2.16 revela a presença de ambas as partes na estrutura do PU.

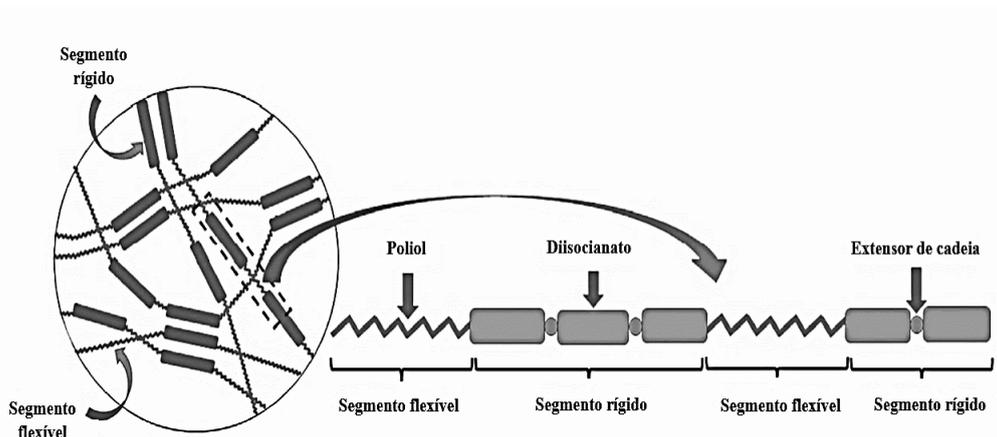


Figura 2.16 - Morfologia do poliuretano (PU) contendo os segmentos flexíveis e rígidos. Adaptado de JOSHI et al. (2018).

Essa versatilidade do PU combinada com resultados de permeabilidade e seletividade bastante significativos despertam o interesse e a motivação para o desenvolvimento desta pesquisa. Sendo assim, o polímero usado será feito a partir de poliéter e possui o butanodiol como extensor de cadeia. O Laboratório de Processos de Separação com Membranas (PAM) vem desenvolvendo diversos estudos com o poliuretano e seus trabalhos mais recentes mostram excelentes resultados tanto para a separação de gases quanto para a aplicação de partículas inorgânicas nas matrizes poliméricas (ALFAIA, 2015; MAINI, 2018; SUNDERHUS, 2019).

2.5.2 Sílica

Como comentando anteriormente, nem somente a natureza química de um material polimérico é capaz de superar os limites de permeabilidade e seletividade observados nos processos de separação de gases. Dessa forma, a escolha de partículas inorgânicas adequadas é capaz de conferir ao filme seletivo características distintas, que elevam a capacidade da permeação gasosa. Para esse propósito, diversos materiais são usados, como: sílica, zeólitas, argila, peneiras moleculares de carbono, óxidos metálicos, e outros (MOLKI et al., 2018).

Desses materiais, a sílica (SiO_2) aparece como uma categoria interessante para a fabricação de membranas de matriz mista. Geralmente, as mais usadas são as não-porosas e as mesoporosas. A primeira, quando dispersa na matriz polimérica, pode aumentar a fração de volume livre, não permitindo a produção de vazios não-seletivos, o que

possibilita aumentar a permeabilidade sem reduzir a seletividade (GOH et al., 2011). Já as sílicas mesoporosas possuem diversas conformações de estrutura, diâmetro de poro e tamanho de partícula, o que confere grande versatilidade na busca por um melhor desempenho (REZAKAZEMI et al., 2014).

A sílica pode ser caracterizada como um polímero inorgânico, que possui grupos siloxanos (Si-O-Si) no interior de sua estrutura, enquanto os grupos silanóis (Si-OH) estão dispostos em sua superfície (NASSAR et al., 2002). Além do mais, a sílica é uma das mais complexas e abundantes famílias de materiais, podendo existir na forma de diversos compostos minerais ou como um produto sintético. Alguns exemplos são: quartzo, sílica fumada, sílica-gel, aerogéis e outros (JEELANI et al., 2019). A Figura 2.17 revela a ilustração esquemática da estrutura da sílica.

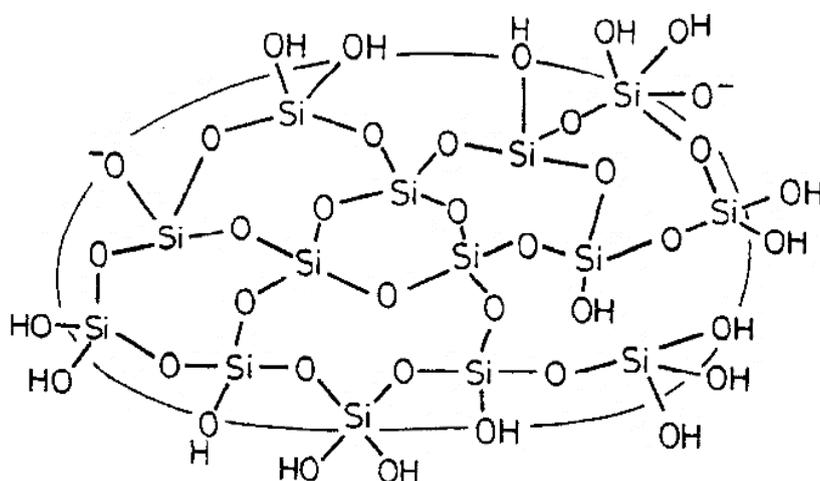


Figura 2.17 - Esquema da estrutura da sílica. PERRY; KEELING-TUCKER (2000).

Entende-se, ainda, que a sílica é uma das classes de substâncias inorgânicas mais utilizadas como suporte de diversas outras espécies para diferentes ramos de aplicação. Isso ocorre por conta de sua elevada área específica, que é objeto de interesse em muitos trabalhos científicos devido às propriedades de adsorção de íons e moléculas (NASSAR et al., 2002).

Dentre diversas possibilidades, a funcionalização da sílica é uma das rotas mais bem sucedidas em termos de avanços na separação de misturas gasosas (JEELANI et al., 2019). Isso porque permite que espécies químicas (*e.g.*: aminas) com maior afinidade com o CO₂ sejam adicionadas e promovam a ocorrência do mecanismo de transporte facilitado, que será melhor detalhado na seção 2.6.

Tabela 2.4 - Desempenho de Membranas de Matriz Mista na separação de gases.

Membrana	Carga % (m/m)	Temperatura e Pressão	Permeabilidade (Barrer)			Seletividade ideal		Referências
			CO ₂	N ₂	CH ₄	CO ₂ / N ₂	CO ₂ / CH ₄	
PU/Sílica	2,5	20°C; 10 bar	66,8	1,6	3,6	42,8	18,4	SADEGHI et al. (2013)
PDMS- PU/Sílica	10	25°C; 10 bar	96,7	1,5	9,1	64,4	10,6	SEMSARZADEH et al. (2014)
PU/SiO ₂ -NH ₂	50	25°C; 1 bar	144,5	1,4	–	99,7	–	ALFAIA (2015)
PU/NiO	5	30°C; 1 bar	321,0	4,7	14,8	67,7	21,8	MOLKI et al. (2018)
PU/SiO ₂ -NH ₂	20	19°C; 1 bar	80,9	0,8	3,9	106,4	20,5	MAINI (2018)
IXPE-PTMEG /Sílica	30	25°C; 2,5 bar	121,6	2,9	–	42,4	–	SEKIZKARDES et al. (2018)
PU/SAPO-34	20	20°C; 12 bar	28,7	0,5	1,1	58,6	25,6	SODEIFIAN et al. (2019)
PU/SiO ₂ -NH ₂	2,5	25°C; 1 bar	80,2	0,7	5,0	113,9	16,2	SUNDERHUS (2019)
PSf/SiO ₂ -NH ₂	20,0	35°C; 1 bar	62,0	-	5,7	-	10,9	ASIF et al. (2023)

Observação: PDMS – poli (dimetil siloxano); IXPE- PTMEG - *Ionic cross-linked polyether - Polytetramethylene Ether Glycol*; SAPO-34 – zeólita microporosa de fórmula molecular (SiO₂)_x(Al₂O₃)_y(P₂O₅)_z; PSf - polissulfona

Sendo assim, a Tabela 2.4 revela diversos estudos obtidos recentemente envolvendo membranas de matriz mista (MMM), feitas contendo sílica e/ou à base de poliuretano. Os resultados para a captura de dióxido de carbono (CO₂) em meio a nitrogênio (N₂) e metano (CH₄) comprovam que, a depender dos materiais (polímero e partícula inorgânica), o desempenho da membrana pode variar muito e isso é entendido ao mesmo tempo como um desafio e uma possibilidade para melhoria.

Dentre os trabalhos da Tabela 2.4, três se destacam como bastante promissores para o desenvolvimento da presente pesquisa. O primeiro deles, ALFAIA (2015), foi capaz de obter membranas de poliuretano com a presença de sílicas micrométricas (50% m/m) funcionalizadas com aminas, especificamente para a separação de CO₂ e N₂. Com resultado obtido à pressão de 4 bar, a inserção dessas partículas foi capaz de promover o transporte facilitado de CO₂, o que tornou a membrana 64,1% mais seletiva do que a feita de PU puro. Já quando a pressão foi reduzida para 1 bar, o desempenho foi ainda melhor, constatando-se uma permeabilidade de CO₂ aumentado de 39,83 para 144,5 Barrer, e uma elevação de seletividade de 138,2 %.

MAINI (2018) também produziu membranas de poliuretano, porém com sílicas nanométricas (20% m/m) funcionalizadas com grupamento amino. Além disso, estendendo sua pesquisa para separação de CO₂ e CH₄, conseguiu obter para a pressão de 1 bar, permeabilidade de 80,8 Barrer para o CO₂ e seletividade de 106,4 para o CO₂ frente ao N₂ e 20,5 para o CO₂ frente ao CH₄.

Mais recentemente, SUNDERHUS (2019) foi capaz de obter resultados muito promissores, já que trabalhou com membranas similares às trabalhadas por MAINI (2018), mas conseguiu obter valores mais interessantes com uma carga inferior de sílica nanométrica funcionalizada, numa quantidade de 2,5 % m/m.

SUNDERHUS (2019) relata que o filme seletivo foi capaz de aprimorar a seletividade de CO₂/N₂ em mais de 98%, enquanto a de CO₂/CH₄ alcançou aumento de 54,2%, comparando-se com a membrana de PU puro. Nesse panorama, a permeabilidade de CO₂ obtida foi de 80,2 Barrer, e as seletividades de CO₂/N₂ e CO₂/CH₄ foram de 113,9 e 16,2, respectivamente.

Os trabalhos detalhados anteriormente são parte das pesquisas desenvolvidas no Laboratório de Processos de Separação com Membranas (PAM), no Programa de Engenharia Química da COPPE (PEQ). Dessa forma, o estudo aqui desenvolvido tem como um de seus objetivos, dar prosseguimento a essas pesquisas de ALFAIA (2015), MAINI (2018), SUNDERHUS (2019), a fim de melhorar o desempenho dessas

membranas e, também, agregar características inovadoras para a sua implementação industrial, que serão mais detalhadas na seção 2.7.

2.6 Membranas de transporte facilitado

Como já relatado ao longo desta revisão, o transporte de gases através de uma membrana polimérica segue o mecanismo de sorção-difusão. Desse modo, um polímero com determinada estrutura ou alta afinidade com moléculas de CO₂ será capaz de fornecer uma melhor captura dessa espécie (WANG et al., 2017).

Todavia, como visto na seção 2.4, esse tipo de transporte é governado por uma força motriz dada pelo gradiente de pressão parcial da espécie na alimentação e no permeado. Então, a depender do processo, esse é, possivelmente, um fator limitante para o melhor funcionamento da membrana.

Tabela 2.5 - Propriedades típicas do gás de exaustão. Adaptado de (ZHAO et al., 2016)

Gás de exaustão	Composição ou condição
CO ₂	10 – 16 % m/m
N ₂	70 – 75 % m/m
H ₂ O (vapor)	5 – 7 % m/m
O ₂	3 – 4 % m/m
CO	~ 20 ppm
NO _x	< 400 ppm
SO _x	< 400 ppm
Temperatura	45 – 120 °C
Pressão	~ 1 bar

A Tabela 2.5 apresenta a composição típica de gás de exaustão, assim como a temperatura e pressão usualmente encontradas. ZHAO et al. (2016) revelam que existem desafios na separação de CO₂ do gás de exaustão em vista da baixa pressão de alimentação (~ 1 bar) e baixa concentração deste gás (10 a 16 % m/m). Além disso, a Tabela 2.3 mostra que a diferença de tamanho entre as moléculas de CO₂ e de N₂ é muito pequena. Todos esses fatores reduzem a efetividade da separação e aumentam os custos do processo.

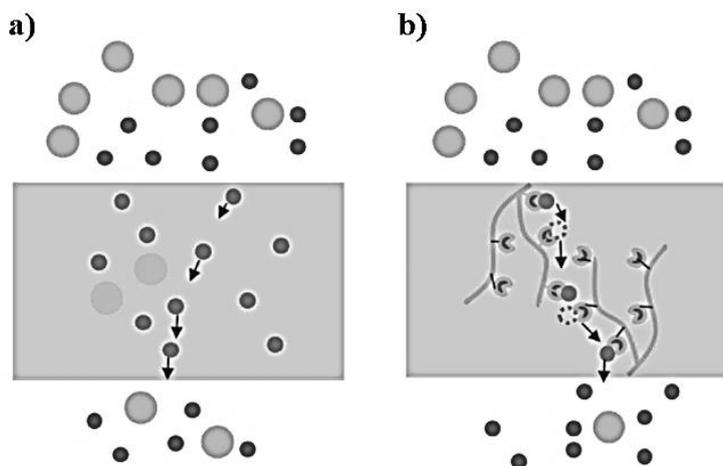


Figura 2.18 - Comparação entre a) Mecanismo de sorção-difusão e b) Transporte facilitado. O agente transportador é representado fixo na cadeia polimérica. Adaptado de MA et al. (2020).

Com baixa pressão parcial de CO_2 na corrente de alimentação o mecanismo de transporte facilitado tem sido considerado como uma alternativa para contornar o baixo gradiente de pressão através da membrana. O transporte facilitado foi baseado na observação e investigação do funcionamento de membranas biológicas, servindo de inspiração para a aplicação em membranas sintéticas. Diferentemente do mecanismo de sorção-difusão, nele existem interações específicas entre o CO_2 e grupos funcionais (transportadores) que facilitam o transporte do gás no interior da membrana. Esse processo ocorre devido à existência de reações químicas reversíveis entre o grupo funcional e o próprio CO_2 (MA et al., 2020). Uma comparação entre os dois mecanismos pode ser melhor observada na Figura 2.18.

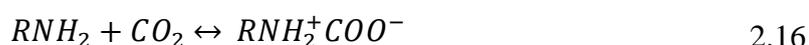
No transporte facilitado o CO_2 do lado da alimentação é solubilizado no polímero e reage reversivelmente com o transportador, formando assim, os produtos de reação. Dada a mobilidade que possuem, os produtos de reação difundem através da membrana devido ao gradiente de concentração, chegando assim, no lado do permeado, onde a baixa pressão parcial de CO_2 leva à dissociação desses produtos. Dessa forma, as moléculas de CO_2 são liberadas e os transportadores são regenerados (HAN; HO, 2021).

É importante ressaltar que o esquema da difusão reativa, que ocorre devido à existência de transportadores, não exclui o transporte por sorção-difusão das moléculas de CO_2 que não reagem. Sendo assim, o transporte facilitado melhora a captura e separação do gás carbônico que já ocorria anteriormente. De forma antagônica, os gases inertes (H_2 , N_2 e CH_4) não são capazes de reagir com os grupos funcionais adicionados na

matriz polimérica e, assim, seus fluxos, tipicamente menores que o de CO₂, são baseados apenas no mecanismo de sorção-difusão (TONG; HO, 2017).

Dentre os diferentes transportadores de CO₂, aqueles que possuem grupamentos amino são os mais comumente empregados (QIAO et al., 2013). O CO₂ reage reversivelmente com aminas primárias, secundárias ou terciárias. Com aminas primárias e secundárias, o CO₂ age como um eletrófilo e forma um zwitterion (composto neutro que possui cargas opostas em diferentes átomos), como pode ser visto nas seguintes reações.

Aminas primárias:



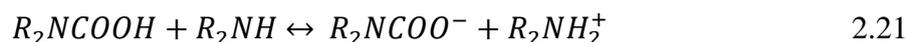
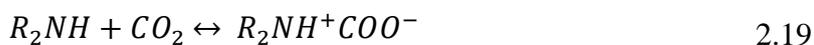
O zwitterion converte-se rapidamente à ácido carbâmico via uma transferência intramolecular de prótons:



O ácido carbâmico, então, reage com uma outra amina para formar o carbamato e íons amônio:

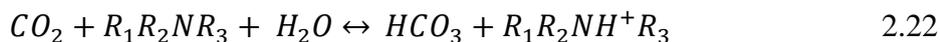


Aminas secundárias:



Segundo HAN e HO (2021), as reações fazem parte do “mecanismo zwitterion”, que como observado, necessita de 2 mols de amina primária ou secundária para cada mol de CO₂ a ser capturado. Por outra perspectiva, as aminas terciárias não são capazes de formar o carbamato com o CO₂ por conta da ausência de prótons instáveis. Dessa forma,

elas reagem com o CO₂ seguindo uma reação ácido-base de Brønsted na presença de água:



Nessa reação, apenas 1 mol de amina terciária é necessário para reagir com 1 mol de CO₂. Entretanto, apesar de a amina terciária exibir essa vantagem estequiométrica frente às aminas primárias e secundárias, sua cinética reacional é altamente limitada pela baixa formação de ácido carbâmico e pela necessidade da água estar presente para que a reação se proceda (HAN; HO, 2021).

Nesse contexto, membranas de matriz mista são usadas como membranas de transporte facilitado a partir da inserção de partículas incorporadas com amina na fase dispersa do polímero (SUNDERHUS, 2019). Essas membranas são adequadas para a captura de CO₂ em condições de pressão parcial reduzida, porque nesse cenário não ocorre o fenômeno de “saturação do transportador”(TONG; HO, 2017).

A saturação acontece quando a concentração de CO₂ é alta o suficiente para reagir com todas as moléculas de transportadores disponíveis. Nesta condição, qualquer elevação na pressão parcial de CO₂ apenas influenciará o mecanismo de sorção-difusão, que é mínimo se comparado com o transporte facilitado. Em contrapartida, quando a pressão parcial do CO₂ é baixa, esse só reage com uma pequena parcela dos transportadores, de forma que haja sempre grupos funcionais disponíveis para a reação, resultando em uma facilitação muito mais pronunciada da condução de CO₂ pelo filme seletivo (TONG; HO, 2017).

Dessa maneira, o presente trabalho terá como um de seus focos, a análise do comportamento de nanopartículas de sílica funcionalizadas com grupamentos amino, e como estas influenciarão no transporte de gás carbônico ao serem inseridas na matriz polimérica de poliuretano. Entretanto, o desenvolvimento de membranas de maior desempenho, como as que serão abordadas na seção 2.7, pode trazer novos desafios para a implementação desse conceito, visto que a introdução de outros compostos químicos ao sistema gera diferentes tipos de interação entre as espécies, podendo resultar em características mais vantajosas ou não.

2.7 Membranas de dupla camada

Com os avanços da incorporação de processos de separação por membranas no mercado, várias modificações foram necessárias, já que as condições operacionais, muitas vezes agressivas, eram fatores que restringiam o bom funcionamento do processo. Nesse âmbito, membranas de dupla camada são uma alternativa interessante para superar tais limitações. Essas membranas são formadas por pelo menos duas camadas: uma densa e seletiva e outra sendo um suporte poroso, que apenas confere resistência mecânica ao sistema (XIA et al., 2018). Um arranjo desta combinação é melhor apresentado pela Figura 2.19.

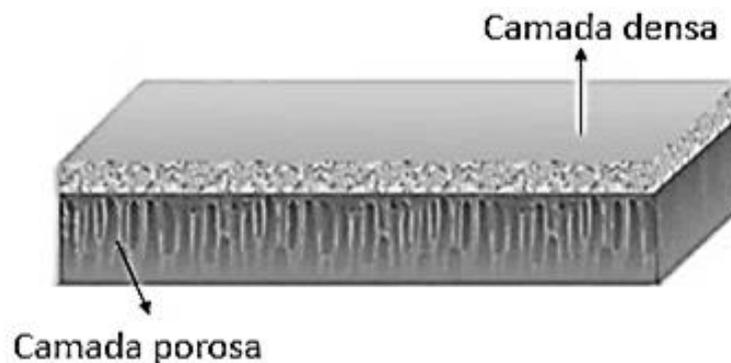


Figura 2.19 - Modelo simplificado de uma membrana plana de dupla camada. Adaptado de XIA et al. (2018).

A morfologia desta membrana permite o uso de diferentes materiais em cada camada, tornando possível a combinação de componentes que melhoram a separação e, ao mesmo tempo, reduzem a quantidade dos materiais mais caros presentes na camada seletiva (JIMÉNEZ, 2021). Além disso, o preparo de membranas duplas tem como vantagem adicional a redução de etapas, com a formação da camada seletiva e do suporte poroso simultaneamente. Contudo, como nem todas as etapas dos processos de síntese dessas membranas são de total domínio, muitos esforços estão sendo destinados para que ajustes futuros possam alcançar uma membrana com patamares maiores de desempenho.

XIA et al. (2018) revelam que para se obter uma membrana de dupla camada com melhores propriedades é necessário que seja dada ênfase especial à quatro principais aspectos, que são: (1) o mecanismo do fenômeno de adesão/delaminação entre as duas camadas; (2) os métodos de fabricação da membrana de dupla camada; (3) os efeitos de

diferentes fatores na morfologia e desempenho da membrana; e (4) a aplicação de membranas de dupla camada com materiais distintos.

Dentre os aspectos citados, os métodos de fabricação se tornaram objetivo intenso das pesquisas, já que estão ligados diretamente com os outros fatores. Sendo assim, ressalta-se o processo de inversão de fases como o mais usado para a fabricação de membranas de dupla camada. KAO et al. (2008) esclarecem que os principais tipos de inversão de fase são: evaporação de solvente e/ou não-solvente (*dry process*); exposição de vapor de não-solvente (VIPS – *vapor induced phase separation*); imersão da solução em um banho de não-solvente (NIPS – *non-solvent induced phase separation*); e separação de fase termicamente induzida (TIPS – *thermal induced phase separation*).

Levando-se em consideração os tipos de métodos apresentados, o NIPS é o mais utilizado. Ele consiste em preparar uma solução pela solubilização de um polímero específico em um solvente adequado, a fim de formar uma solução homogênea. Essa solução é, então, espalhada sobre uma superfície para que um filme fino seja formado. Em seguida, este sistema é imerso em um banho de não-solvente (ex: água) para induzir a precipitação do polímero (KHAN et al., 2018).

Para alcançar um bom resultado não só na preparação, mas também no desempenho de separação, a escolha de polímeros adequados faz-se necessária. Nesse aspecto, é evidente que uma camada densa de alta permeabilidade e seletividade de CO₂ eleva o patamar do processo de separação, porém isso não minimiza a importância da seleção de polímeros apropriados para a formação da camada porosa.

Nesse contexto, a Tabela 2.6 revela algumas pesquisas baseadas em membranas de dupla camada que usam diferentes espécies químicas tanto para o filme denso quanto para a camada porosa. Evidencia-se que o uso de poli(éter sulfona) (PES), para a camada porosa é muito frequente.

De acordo com DAI et al. (2016b), isso pode ser entendido, pois a PES faz parte de um grupo de membranas que possui condições de preparo de fácil controle. Dessa forma, é possível obter uma membrana porosa propícia para determinado processo.

Tabela 2.6 - Pesquisas que reportam resultados com membranas de dupla camada para a separação de gases.

Autor	Camada densa	Camada porosa	Gases	Resultados
PEREIRA et al. (2001)	PEI e PES	PES	CO ₂ e N ₂	Estrutura não homogênea. Apresentou delaminação entre camadas
HASHEMIFARD et al. (2011)	PEI	PSU	O ₂ e N ₂	As permeabilidades reduziram e a seletividade foi praticamente constante em relação à membrana densa
BRAGA JUNIOR (2011)	PU	PES	Hexano, CO ₂ e N ₂	Redução na seletividade de CO ₂ /N ₂ e permeabilidade de CO ₂ praticamente constante em relação à membrana densa
AMARAL (2014)	PU	PES	CO ₂ e N ₂	Redução na seletividade de CO ₂ /N ₂ em relação à membrana densa e presença de defeitos na membrana
JOMEKIAN et al. (2016)	ZIF-8/ Pebax1657	PES	CO ₂ e CH ₄	Membrana sem defeitos, com valores de permeabilidade promissores, porém seletividade reduzida em relação à membrana densa
JIMÉNEZ (2021)	PU	PES	CO ₂ , O ₂ e N ₂	Seletividade de CO ₂ /N ₂ e de O ₂ /N ₂ foram praticamente constantes, enquanto houve redução das permeabilidades em relação à membrana densa

Observação: PEI – poli(éter imida); ZIF-8: estruturas zeolíticas de imidazolato; Pebax-1687 – copolímero em bloco de poliamida (PA) e poliéter.

Em adição, CHISARI et al. (2000) esclarecem que a PES é um polímero comercializado em larga escala, é termicamente estável, possui alta rigidez (resistência mecânica elevada) e é facilmente solubilizada por solventes de baixo custo, o que torna sua utilização ainda mais atrativa. A estrutura da PES pode ser observada na Figura 2.20.

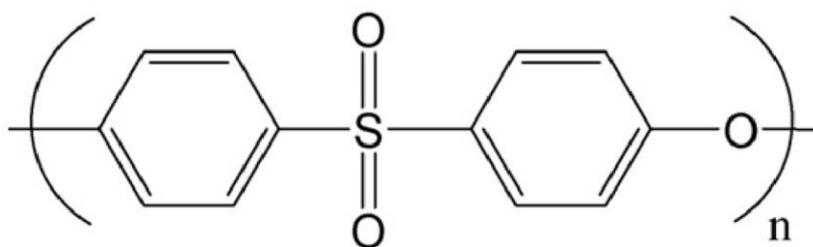


Figura 2.20 - Estrutura química da Poli(éter sulfona).

Entretanto, também de acordo com a maioria dos resultados da Tabela 2.6, o baixo desempenho apresentado pela maioria dos estudos mostra que há ainda desafios a serem enfrentados no que tange ao alcance de estruturas mais homogêneas e de boas propriedades de transporte. Ainda assim, foi notado que a utilização de poliuretano (PU) no filme denso e poli(éter sulfona) (PES) na camada porosa aparecem como uma boa combinação para a permeação em membranas de dupla camada.

A partir dos diferentes trabalhos observados na literatura, é possível perceber a existência de muitos métodos para o preparo de membranas de dupla camada. Entre esses, destaca-se o método de espalhamento duplo (*co-casting*) proposto nos trabalhos divulgados por JOMEKIAN et al. (2016) e JIMÉNEZ (2021). Esse método é uma das possíveis adaptações do NIPS, em que dois polímeros de natureza química distinta são espalhados simultaneamente, para a formação posterior de uma camada densa (região superior) e a camada porosa (região inferior). JIMÉNEZ (2021) ainda relatou que essa técnica não só permitiu a redução do tempo de preparo, como também foi capaz de garantir a boa adesão entre as camadas, além de fornecer uma membrana sem defeitos estruturais.

Dessa maneira, a presente pesquisa visa combinar os avanços observados em membranas de matriz mista contendo nanopartículas de sílica funcionalizadas com amina, com a fabricação de membranas de dupla camada de poliuretano/poli(éter sulfona), formando assim MMM de dupla camada funcionalizadas destinadas à captura de CO₂.

2.8 Membranas promissoras para processos de separação de gases

Ao longo dos anos, muitos tipos de materiais foram desenvolvidos visando à melhoria de desempenho das membranas e sua posterior utilização em grande escala em

processos de separação de gases. Nesse contexto, é possível observar membranas feitas à base de polímeros comuns; polímeros orgânicos microporosos (MOPs - *Microporous Organic Polymer*); membranas com transportadores de sítio fixo (FSC – *fixed-site-carrier*); membranas de matrizes mistas (MMM), entre outros (HE, 2018).

Tabela 2.7 - Desempenho desejado para diferentes aplicações de processos de separação de CO₂. Adaptado de GALIZIA et al. (2017).

Aplicação	Espécies	Desempenho desejado	
		Seletividade	Permeância (GPU)
Gás de exaustão	CO ₂ /N ₂	30-50	1000-5000
Gás natural	CO ₂ /CH ₄	20-30	>100
Gás de síntese	H ₂ /CO ₂	>10	>200

De acordo com as diferentes morfologias de membranas e seus mecanismos de transporte, foi possível estabelecer, até o presente momento, um patamar de desempenho que precisa ser superado. A Tabela 2.7 disponibiliza, de forma geral, um apanhado de valores de permeância e seletividade desejados para cada tipo de aplicação. Dessa forma é possível determinar, ainda que de maneira incipiente, se uma determinada tecnologia para o preparo de membrana tende a ser, ou não, capaz de superar as tecnologias convencionais usadas em escala industrial.

Das principais membranas utilizadas já em etapas avançadas de testes, as membranas compostas de multicamadas formam uma das classes mais acertadas para sistemas que visam o sequestro de CO₂. Dentre elas, aquelas feitas a base de *PolyActive*® desenvolvidas na Alemanha pela HZG (*Helmholtz-Zentrum Geesthacht*), e a *Polaris*TM preparada pela MTR (*Membrane Technology and Research*), nos Estados Unidos, despontam como algumas das grandes inovações no meio científico e industrial (DONG et al., 2020).

Em geral, essas membranas são feitas a partir da combinação, já apresentada, entre camada porosa, que confere a resistência mecânica, e a camada densa, que é responsável pela separação das espécies. Entretanto, diante da dificuldade de se alcançar boa adesão entre ambas as camadas (delaminação e defeitos na interface), uma camada adesiva é

inserida para aumentar a compatibilidade entre elas. Além disso, em alguns casos, o mesmo material, que é altamente permeável, é usado como camada protetora do filme denso e fino, na parte superior do sistema (MERKEL et al., 2016). A Figura 2.21 revela o esquema desta membrana.

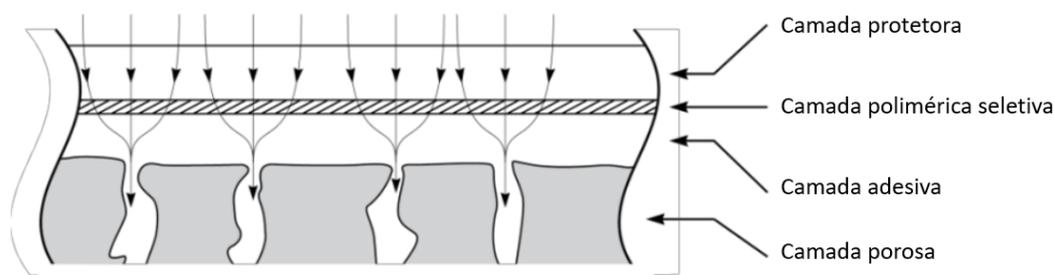


Figura 2.21 - Ilustração esquemática da estrutura de uma membrana composta de multicamadas. Adaptado de MERKEL et al. (2016).

PolyActive[®] é um copolímero que consiste em blocos flexíveis de óxido de polietileno (PEO) e blocos rígidos de poli (butileno terafilato) (PBT). No estudo desenvolvido por POHLMANN et al. (2016) na HZG, a membrana é constituída por um suporte de tecido não-tecido (*non-woven*) à base de poliéster, com aproximadamente 100 μm de espessura, e uma camada porosa de 50 μm feita de poliacrilonitrina (PAN) com tamanho de poro de 30 nm na superfície. Além disso, uma camada adesiva (100-120 nm) de polidimetilsiloxano (PDMS) é usada abaixo da camada densa (70 nm) de *Polyactive*[®]. Por último, a camada protetora é também feita a partir de PDMS, agora com 150 nm de espessura, usada especificamente para selar quaisquer defeitos que possa haver na camada seletiva e para conferir proteção por danos de abrasão durante a montagem e operação dos módulos.

Os melhores resultados para esse sistema foram compilados por WU et al. (2021) em sua pesquisa de revisão, em que o módulo dessas membranas é do tipo envelope e o desempenho alcançado é de 1062 GPU para a permeância de CO_2 com uma seletividade de CO_2/N_2 de 43. Os testes foram feitos a partir da mistura desses gases em condições operacionais de 20°C de temperatura, 1,1 bar de pressão de alimentação e 0,2 bar para a pressão de permeado. Os valores são muito atrativos e competitivos, visto que estão dentro dos intervalos desejados, já observados na Tabela 2.7.

Além disso, outro caso já introduzido é o da *Polaris*[™], produzida pela MTR. Segundo FIGUEROA et al. (2008), a *Polaris*[™] é uma membrana composta de filme fino

(TFC – *thin-film composite*) feita à base de Pebax®, que é um copolímero em bloco de poliamida (PA) e poliéter, usado, principalmente, na separação de gases de exaustão (CO₂/N₂). Seus testes iniciais de mais de 10000 horas, em planta-piloto, apresentaram resultados excelentes, chegando a alcançar uma permeância de 1000 GPU de CO₂ e seletividade de CO₂/N₂ de 50 (MERKEL et al., 2016)

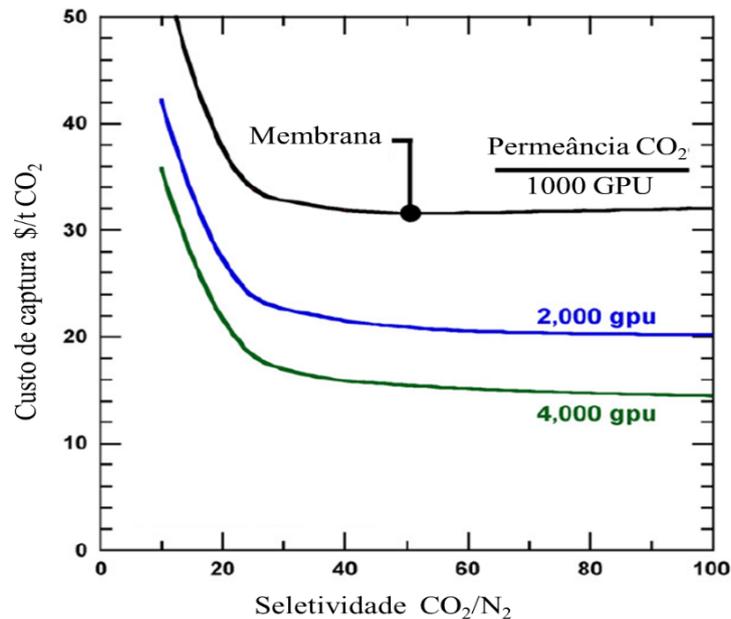


Figura 2.22 - Efeito da seletividade de CO₂/N₂ da membrana no custo da captura de 90% de CO₂ com permeâncias de CO₂ de 1000, 2000 e 4000 GPU. Adaptado de MERKEL et al. (2010).

Entretanto, apesar dos resultados bastante significativos, já se sabe que a tecnologia mais atrativa em termos de custo de captura de CO₂ é a de absorção por aminas, que para uma capacidade de 90% de sequestro de gás carbônico, apresenta um gasto mínimo de US\$35/tonelada de CO₂ recuperado (ZHAI, 2019).

Na Figura 2.22, MERKEL et al. (2010) relataram que a Polaris™, nas condições de permeância e seletividade já apresentadas, mostra-se com um custo de captura muito promissor de 33\$/t CO₂, para um valor médio de membrana de US\$50/m². Todavia, este valor se refere ao custo sem a parcela destinada ao transporte do gás, fato esse que eleva o valor final da separação. Dessa forma, novos testes visando melhorias na membrana são necessários.

Em vista disso, ainda na Figura 2.22, a seletividade da membrana foi analisada para permeâncias de CO₂ de 1000, 2000 e 4000 GPU, onde constata-se que para seletividades menores que 30, o custo varia de forma abrupta em todas as curvas. Entretanto, quando a mesma se encontra acima de 30, o custo é praticamente constante. Em contrapartida, a variação na permeância apresenta-se bastante significativa para o custo final da separação. Isso pode ser explicado pela redução do custo de investimento em área de membrana que é reduzido à medida que se eleva a permeância (MERKEL et al., 2010).

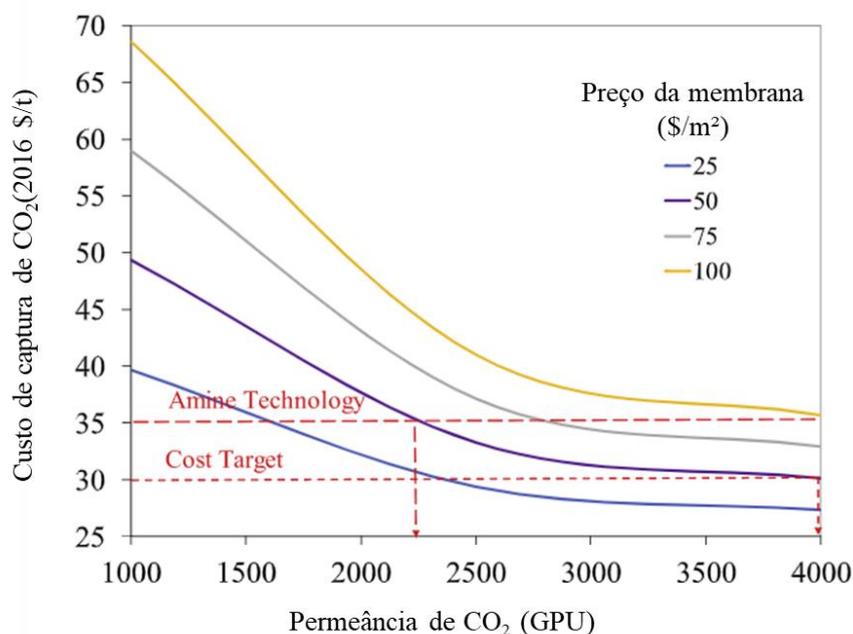


Figura 2.23 - Simulação e projeções do custo de captura de CO₂ (recuperação de 90%) em função da permeância e do preço da membrana, comparado com o gasto em 2016 com a tecnologia de absorção por aminas. Adaptado de ZHAI (2019).

Para essa mesma recuperação de 90% de CO₂ e seletividade de CO₂/N₂ de 30, ZHAI (2019) utiliza a Figura 2.23 para verificar como o custo da captura do CO₂ varia em função da permeância da membrana, levando em consideração diferentes custos para a área de membrana.

De acordo com ZHAI (2019), fica perceptível pelo gráfico, que os resultados indicam que para que um processo de separação por membranas, nessas condições, seja competitivo em relação às mais avançadas técnicas de separação de absorção com aminas, a membrana deve possuir permeância de CO₂ acima de 2250 GPU e uma seletividade de CO₂/N₂ de pelo menos 30.

Portanto, após esse panorama, ficam evidentes os mais diversos desafios no processo de produção de membranas de alto desempenho visando a uma melhor separação de CO₂ em diversas misturas gasosas, e em especial, para as correntes provenientes de gases de exaustão. A seguir, na seção de materiais e métodos, todo o detalhamento experimental da pesquisa será apresentado.

3 Materiais e Métodos

Neste capítulo, todos os materiais assim como a metodologia experimental serão descritos. As principais etapas se baseiam na produção de membranas densas e compostas (dupla camada), funcionalização das nanopartículas de sílica e a síntese de membranas de matriz mista. Além disso, as técnicas utilizadas para a caracterização das partículas e das membranas serão dispostas, bem como os métodos utilizados para os testes de desempenho das membranas.

3.1 Materiais

Para a síntese das membranas empregadas nesse trabalho, foram utilizados materiais específicos em duas principais etapas: a funcionalização das nanopartículas de sílica e o preparo das membranas densas e de dupla camada.

a) Para a funcionalização das nanopartículas de sílica foram necessários os seguintes componentes:

- Nanopartículas de sílica pirogênica hidrofílica (Aerosil® 200) fornecidas pela Evonik Industries, com grau de pureza de 99,8%, área específica de 200 (± 25) m²/g e diâmetro de 12 nm;
- Solução aquosa de hidróxido de sódio (NaOH) 1 mol/L produzida a partir de micropérolas de NaOH da empresa Isofar;
- Solução aquosa de ácido acético 5 mol/L preparada a partir de ácido acético glacial (99,7% de pureza) fornecido pela Tedia;
- Metanol com 99,8% de pureza da Isofar;
- Etanol absoluto com 99,5% de pureza da Isofar;
- (3-aminopropil)trimetoxisilano (APTMS) com 97% de pureza da Sigma-Aldrich;
- Água destilada.

b) Para o preparo das membranas densas, os seguintes materiais foram usados:

- Poliuretano (PU) de base éter da série Elastollan (1185 A 10) da Basf, composto de um diisocianato aromático, um poliál-co-poliéter e o 1,4-butanodiol como extensor de cadeia. O PU apresenta dureza (*Shore A*) de 86, massa específica de 1,12 g/cm³, alongamento de 640% e tensão de ruptura de 33 MPa; e
- Tetrahidrofurano (THF) com 99,9% de pureza da Neon.

c) Para o preparo das membranas de dupla camada foram utilizados os mesmos materiais usados no preparo das membranas de camada densa, adicionando-se os seguintes materiais usados especificamente no preparo da camada porosa e do recobrimento com silicone (PDMS):

- Poli(éter sulfona) (PES) (Veradel 3000P) fornecida pela Solvay;
- N-metil-2-pirrolidona (NMP) com 99% de pureza da Êxodo Científica;
- Polivinilpirrolidona (PVP-K90) fornecida pela Fluka, usado como aditivo na solução polimérica de PES/NMP.
- Silicone RTV 610 A e B da Dow Corning; e
- Iso-octano P.A. fornecido pela Êxodo Científica.

Os métodos utilizados em cada uma das etapas de produção e caracterização das membranas serão descritos nos itens subsequentes deste capítulo.

3.2 Funcionalização das nanopartículas de sílica

Para se obter as nanopartículas de sílica funcionalizada é preciso entender as características desse material. Em geral, tais nanopartículas podem ser produzidas por um processo de pirólise do tetracloreto de silício (SiCl₄), melhor observado na equação 3.1, ou por um processo sol-gel em que a sílica é precipitada. Neste último, quando a reação ocorre em condições alcalinas, tem-se o conhecido método de Stöber (RUIZ-CAÑAS et al., 2020).



O conhecimento a respeito dessas duas vias de síntese é importante, já que a sílica utilizada neste trabalho, a pirogênica, possui menos grupos silanóis em sua superfície do

que a sílica precipitada. Isso ocorre devido às altas temperaturas do processo (>1500°C). Dessa forma, a sílica pirogênica deve ser pré-tratada antes de qualquer modificação em sua superfície (RUIZ-CAÑAS et al., 2020). Por esse motivo, a funcionalização das nanopartículas de sílica foi dividida em duas reações principais: ativação da superfície da sílica e amino-funcionalização da sílica.

3.2.1 Reação de ativação da superfície da sílica

Nesta etapa, a sílica pirogênica comercial (Aerosil® 200) teve sua superfície ativada pela introdução de novas hidroxilas, como pode ser visto na Figura 3.1. Essas hidroxilas contribuem com um maior número de sítios reacionais para a reação de amino-funcionalização. Para este fim, 4 g desta sílica (seca e mantida por pelo menos 24 h em estufa à 60 °C) foram dispersas em 100 mL de solução aquosa de NaOH (1 mol/L). Essa dispersão foi mantida sob agitação magnética em banho aquecido à temperatura de 65°C por 24h.

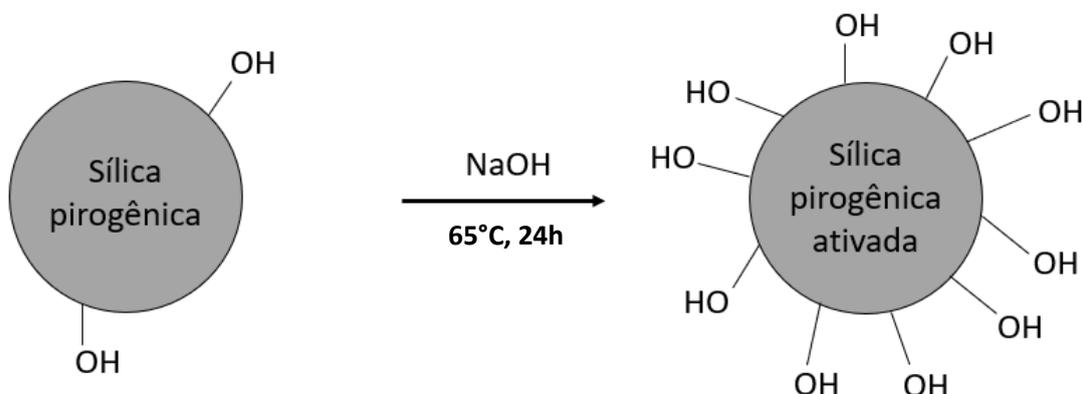


Figura 3.1 - Ativação da sílica pirogênica

Após tal período, o meio é neutralizado através do gotejamento lento de solução de ácido acético (5 mol/L), sob agitação, a fim de que a sílica ativada precipite e, assim, possa ser recuperada, posteriormente, por centrifugação. A sílica é lavada por pelo menos 3 vezes com metanol e, então, é seca por 24h sob uma temperatura de 120°C. Por fim, a sílica é macerada por tempo suficiente para que seja obtido um pó bem fino e branco. Tal procedimento é baseado no método proposto por LIN et al. (2009).

3.2.2 Reação de amino-funcionalização da sílica

Nesta etapa, a sílica ativada é funcionalizada com o agente silanizante (3-aminopropil)trimetoxisilano (APTMS), a fim de criar um sistema quimicamente reativo. Dessa forma, as quantidades de reagentes utilizados foram de: 4 g de sílica ativada (mantida previamente por no mínimo 24h em estufa a 60 °C) dispersos em 100 mL de etanol absoluto. A dispersão foi mantida sob agitação magnética vigorosa enquanto 2 g de APTMS foram adicionados por gotejamento lento. Além disso, o sistema foi mantido sob agitação por mais 3 horas à temperatura ambiente, para que a reação pudesse ser processada, como mostrado na Figura 3.2.

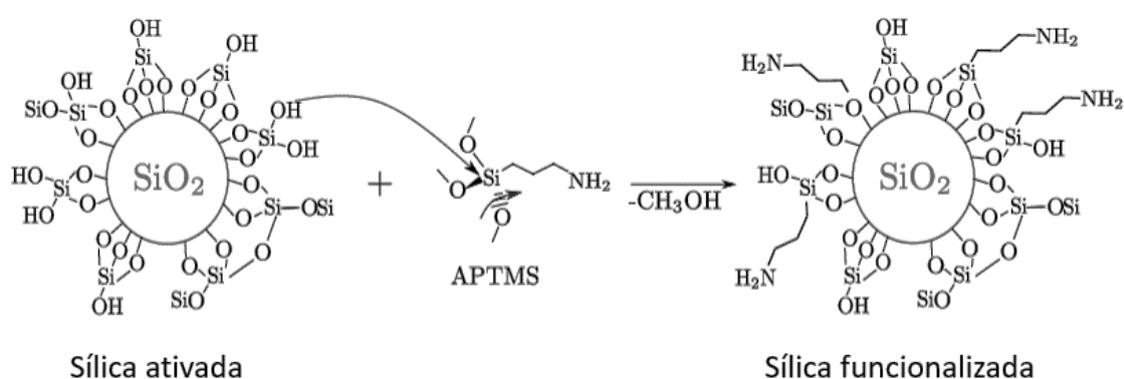


Figura 3.2 - Reação de funcionalização de nanopartículas de sílica a partir de APTMS. Adaptado de SUNDERHUS (2019).

Após a reação de funcionalização, as nanopartículas foram separadas novamente por centrifugação e lavadas de maneira alternada com etanol absoluto e água destilada, por pelo menos duas vezes, para que os reagentes em excesso pudessem ser removidos. A sílica funcionalizada foi, então, seca em estufa a 60°C por pelo menos 24h para evaporar os solventes orgânicos. Esse procedimento foi baseado no método proposto por RUIZ-CAÑAS et al. (2020), adaptando-se o uso do (3-aminopropil)triétoxissilano (APTES) pelo (3-aminopropil)trimetoxissilano (APTMS), já utilizado em outros trabalhos disponíveis na literatura (MAINI, 2018; SUNDERHUS, 2019).

As partículas de sílica funcionalizadas nesta etapa serão chamadas de Si-NH₂.

3.3 Caracterização das partículas de sílica

Após a síntese das partículas de sílica funcionalizadas com grupamento amino, a caracterização das mesmas é feita visando à obtenção de informações necessárias para garantir que o processo foi realizado de maneira adequada.

Para a análise superficial da sílica, micrografias foram obtidas através de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com o equipamento Tescan Vega 3 com aumento mínimo de 1000 vezes. As amostras de sílica foram metalizadas com um alvo de ouro em um metalizador a frio (Quorum modelo Q150R), já que as mesmas necessitam de aplicação de material condutor para que a análise seja possível.

Já para a verificação da natureza química, especificamente, da existência de ligações químicas presentes nas partículas de sílica modificada, foram feitas análises de Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR). Os dados foram coletados na região de 400 a 4000 cm^{-1} , utilizando pastilha de KBr na concentração de 15% m/m de partículas à temperatura ambiente. Todos os dados foram coletados na região de 4000 a 400 cm^{-1} .

Para determinação da composição química das amostras de sílica, a análise elementar (CHN) foi realizada com amostras de sílica pirogênica Aerosil® 200, sílica ativada e sílica funcionalizada. Equipamento utilizado foi o FlashSmart CHNS/O, Thermo Scientific, do Instituto SENAI de Inovação em Biossintéticos e Fibras (ISI B&F – SENAI/CETIQT). A técnica é baseada no método de Pregl-Dumas, em que as amostras de sílica foram sujeitas à combustão em uma atmosfera de oxigênio puro. Os gases resultantes da reação são quantificados em um detector de condutividade térmica (TCD), sendo possível a determinação dos teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio. As análises foram feitas em duplicata.

No que tange à investigação da distribuição do diâmetro hidrodinâmico das partículas, a análise utilizada foi a de Espalhamento Dinâmico de Luz (*Dynamic Light Scattering, DLS*), a partir do uso do equipamento Zetasizer Nano S (*Malvern Instruments*). Para o teste, as dispersões de sílica foram feitas em água Milli-Q® na concentração de 0,1% (m/m). Os testes foram feitos em cubetas de vidro à temperatura de 22°C na angulação de 90°. Todos os resultados foram obtidos a partir de medições em triplicata.

3.4 Preparo das membranas densas

Para o preparo das membranas densas, a técnica de inversão de fases por evaporação de solvente foi utilizada. Inicialmente, o Poliuretano foi previamente mantido seco por pelo menos 24h em estufa à 60°C, de forma a evitar que o excesso de umidade pudesse interferir na obtenção de soluções poliméricas homogêneas.

Para o preparo dessas soluções, o polímero foi solubilizado em THF sob agitação magnética por 24h, sem aquecimento e em frasco Schott. Todas as soluções poliméricas foram preparadas na concentração de 10% (m/m). Para garantir uma boa condição de formação de membranas é preciso evitar o surgimento de bolhas, portanto evita-se que nesta etapa a agitação seja vigorosa. Ainda assim, a solução é mantida em repouso por pelo menos 15 minutos após a etapa de solubilização para, então, seguir com as etapas subsequentes.

Para a formação dessas membranas isotrópicas densas, cerca de 10 g da solução polimérica foram vertidos em uma placa circular de teflon, que foi coberta por uma placa de vidro, deixando-se apenas uma pequena abertura para que o solvente pudesse evaporar lentamente dentro da capela. Essa etapa é controlada a fim de que a eliminação vagarosa de THF não influencie no aparecimento de bolhas, na variação da espessura e nem na formação de defeitos na membrana. Desse método, diferentes membranas foram obtidas após o tempo mínimo de 48h de evaporação, garantindo-se que nenhum solvente permanecesse presente.

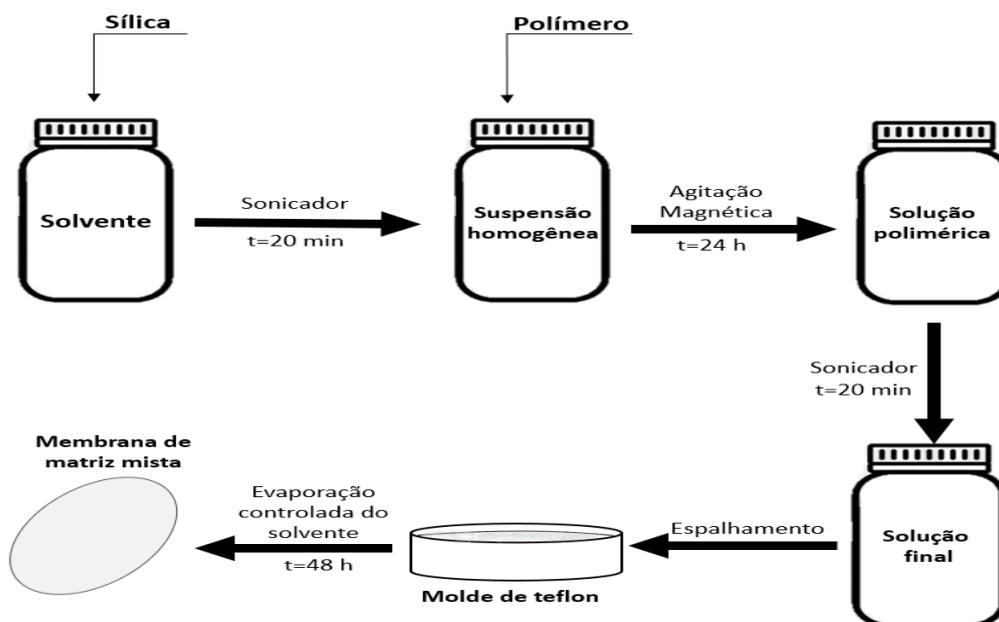


Figura 3.3 - Etapas do preparo de membranas de matriz mista

Para o caso em que as partículas de sílica são inseridas na solução polimérica, a fim de produzir as membranas de matriz mista, o método segue o representado na Figura 3.3. Inicialmente, a carga de sílica é adicionada à quantidade total de solvente e em seguida é submetida a agitação vigorosa por meio de um sonicador de ponteira (Eco-Sonics QR 550W), operando com frequência ultrassônica de 20 kHz por 20 minutos. Essa etapa auxilia na boa dispersão das partículas, evitando a ocorrência de aglomeração excessiva.

Após essa etapa inicial, o polímero é adicionado e a agitação magnética é mantida por mais 24 h, a fim de garantir que a solução polimérica fique pronta. Ao final, a solução polimérica passa por nova agitação no sonicador, para garantir que não existam partículas depositadas no fundo e, assim, permitir que a dispersão fique mais uniforme.

Como o uso de sonicador gera bolhas em excesso, é possível que mesmo após os 15 minutos de repouso, a solução polimérica ainda possua pequenas bolhas. Nesses casos, o uso de estufa a vácuo pode ser necessário. O frasco Schott é, então, disposto na estufa com sua tampa levemente aberta, para evitar evaporação demasiada do solvente e, assim, é mantido por 5 minutos no vácuo.

Estando a solução pronta e livre de bolhas, o processo de espalhamento em placa de teflon é igual ao de produção das membranas densas de PU puro. Todas as soluções poliméricas que deram origem a essas membranas de matriz mista seguiram as mesmas proporções de polímero e solvente, já descritas anteriormente.

3.5 Preparo das membranas compostas

Para a produção de membranas compostas de dupla camada, duas soluções foram utilizadas. A primeira foi a já mencionada solução de PU/THF (10/90 % m/m), sendo essa a responsável por dar origem a camada seletiva da membrana. Todas as etapas de fabricação dessa solução serão exatamente iguais àquelas usadas no preparo das membranas densas.

Já a outra solução será aquela disposta como camada porosa da membrana, sendo essa feita de poli(éter sulfona) (PES), polivinilpirrolidona (PVP) e N-metil-2-pirrolidona (NMP). As concentrações mássicas de PES/PVP/NMP foram de 15/5/80 e de 20/7/73, respectivamente. Anteriormente ao início do preparo, todos os polímeros usados foram mantidos em estufa por pelo menos 24 h a 60°C.

Inicialmente, apenas uma solução contendo PES e NMP foi preparada, mantendo-se a mesma sob agitação magnética por 24 h na temperatura de 50°C. Depois disso o PVP

foi adicionado, permanecendo com a agitação por mais 24 h, na mesma temperatura anterior. Após esta etapa, a solução é mantida em repouso até que a temperatura alcance o equilíbrio com o ambiente. O tempo nesta etapa é suficiente para que haja o desprendimento das bolhas que, porventura, possam ter surgido.

Com as soluções devidamente prontas, a membrana de dupla camada foi preparada seguindo o método de inversão de fases por meio de banho de não-solvente (NIPS), pelo do processo conhecido com espalhamento duplo (*co-casting*). O processo consiste basicamente em quatro etapas que podem ser observadas na Figura 3.4.

A etapa inicial consiste em verter as soluções sob a placa de vidro onde as facas de espalhamento já estão previamente dispostas. Para essas membranas, as facas que apresentaram melhores resultados foram a de espessura de filme de 150 μm para a camada porosa e de 250 μm para a camada densa. Já na etapa 2, a ordem de espalhamento segue a proposta de manter a solução menos viscosa recobrindo a solução mais viscosa, ou seja, a solução de PES/PVP/NMP sempre sendo revestida pela solução de PU/THF. Isso ocorre para evitar que haja arraste entre as soluções, que podem levar a defeitos na fabricação da membrana.

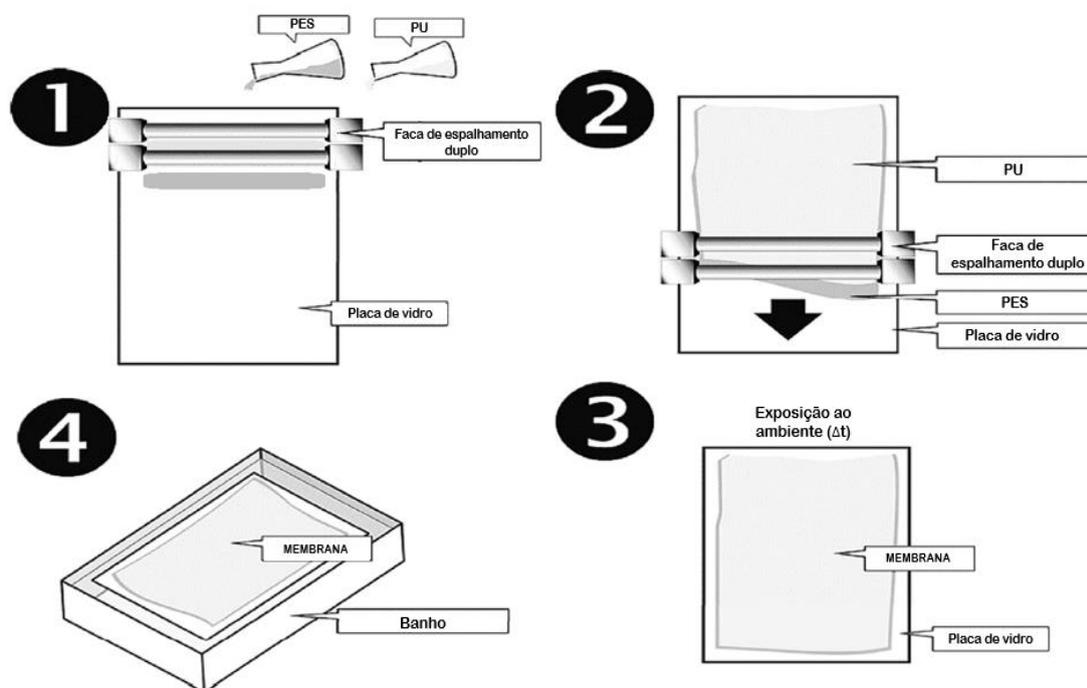


Figura 3.4 - Processo de espalhamento duplo seguido por inversão de fases em banho de não solvente. Adaptado de XIA et al. (2018).

Na etapa 3, o filme de dupla camada formado é exposto ao ambiente a 25°C para permitir que parte do THF (bastante volátil) sofra evaporação. Além disso, essa etapa permite uma interpenetração entre as camadas, resultando em maior adesão e faz com que a superfície se torne mais uniforme. Dois tempos de exposição (15 e 30 s) foram analisados neste trabalho, a fim de confirmar as melhores condições para a formação da membrana.

Na etapa 4, a película formada, juntamente com a placa de vidro, é submersa em um banho de não-solvente para induzir a separação de fases que leva a formação da membrana. Após determinado tempo no primeiro banho de precipitação, a placa de vidro e a membrana formada são dispostos em um segundo banho para remoção completa de solventes. Para esta etapa, dois estudos foram feitos: a) banho com água destilada (2 h) + novo banho com água destilada (24 h); e b) banho com etanol absoluto (2 h) + banho com água destilada (24 h). Por fim, as membranas foram levadas para uma secagem à temperatura ambiente por pelo menos 48 h e em seguida foram caracterizadas e testadas.

Para os casos da produção de membranas de matrizes mistas compostas o processo de fabricação da membrana foi exatamente o mesmo, levando-se apenas a consideração de que a solução polimérica de PU, desta vez, recebeu adição de diferentes cargas de nanopartículas de sílica funcionalizada, assim como já descrito no item 3.4.

Por fim, as membranas passaram por um processo de recobrimento de PDMS pela utilização de *spray* para verificar a sua relação com a melhoria de desempenho na membrana. Dessa forma, inicialmente ocorre o preparo da solução de pré-polímero (A+B) a 10 % m/m com a diluição feita em iso-octano (90 % m/m de solvente). A solução é mantida em agitação (30 rpm) sob refluxo por 5h, a 45 °C. Após esse período, segue nova diluição com mesma quantidade de iso-octano, porém com temperatura de 0 °C, para encerrar a reticulação. A agitação contínua é feita até alcançar completa homogeneização, à temperatura ambiente.

Após o recobrimento com *spray*, a membrana é deixada à temperatura ambiente para evaporação do solvente por 2 horas. Após isso, as membranas são dispostas na estufa por 8 horas, a 50 °C, para acelerar a reticulação. Em seguida, as membranas são mantidas por 24 horas à temperatura ambiente e, assim, seguem para realização da caracterização e testes de permeação.

3.6 Caracterização das membranas

Para caracterização das membranas, imagens da superfície superior e da seção transversal foram feitas utilizando a técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com o equipamento Vega 3 Tescan com aumento mínimo de 1000 vezes. Essa caracterização permite analisar tanto a morfologia das membranas quanto sua espessura e a distribuição das partículas nelas presente.

Para que o MEV da seção transversal proporcione uma visualização adequada, é necessário que a quebra das membranas seja feita por meio de congelamento em banho de nitrogênio líquido. Esse é um processo padrão que permite minimizar deformações e achatamentos que seriam provocados em caso de utilização de lâminas. Para algumas membranas, principalmente as densas feitas apenas de PU, o procedimento de quebra é realizado com uma imersão prévia em álcool etílico absoluto, a fim de tornar a etapa mais suscetível à obtenção de uma seção transversal mais adequada à visualização.

Em adição, a Microscopia Eletrônica de Varredura integrada com Espectroscopia de Raios-X por Dispersão de Energia (MEV/EDS) foi realizada com o mesmo equipamento Vega 3 Tescan, com o intuito de realizar análise elementar nas amostras de membrana de matriz mista composta (dupla camada) e, assim, investigar a composição polimérica.

As amostras das membranas foram metalizadas com um alvo de ouro (Figura 3.5) em um metalizador a frio (Quorum modelo Q150R), já que a baixa condução de elétrons pelas amostras evidencia a necessidade da aplicação de material condutor.



Figura 3.5 - Amostras de membranas de matriz mista compostas após metalização com alvo de ouro

Além disso, como ensaio térmico, foi realizada a análise dinâmica-mecânica (DMA), que tem como objetivo a identificação da temperatura de transição vítrea das membranas. O analisador dinâmico-mecânico DMA Q800 (TA Instruments) realizou as análises na faixa de temperatura de -100°C a 100°C , com uma taxa de aquecimento de $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ e uma frequência de 1 Hz.

Ainda no contexto da caracterização das membranas, para a determinação da solubilidade dos gases nos filmes poliméricos, um sistema de sorção foi montado de acordo com a Figura 3.6, a seguir.

O ensaio ocorre por medição da queda de pressão observada na célula de sorção, à medida que o gás é adsorvido pela membrana. Nesse teste, para que as variações de temperatura não influenciem nas medições, um banho termostático com controle digital de temperatura foi utilizado, mantendo o sistema em 25°C . Além disso, um transdutor de pressão é acoplado a um dispositivo de aquisição de dados e esse é interligado a um computador que faz o registro das informações.

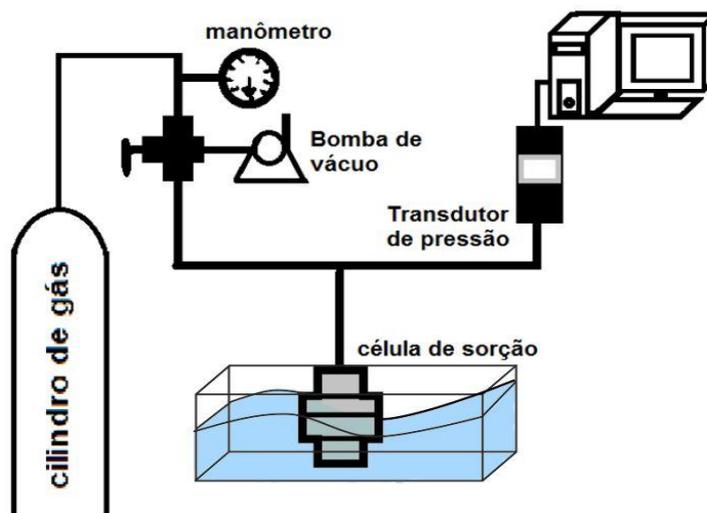


Figura 3.6 - Representação esquemática do sistema de medição de sorção de gases em membranas. Adaptado de ALFAIA (2015).

Para realização dos testes com a finalidade de calcular a concentração de gás sorvido pela membrana (massa de gás por massa de polímero), uma massa conhecida de amostra de membrana (0,382 g) foi disposta na célula de sorção e foi aplicado vácuo por 2 h para garantir que nenhum gás residual, anteriormente acondicionado na célula ou sorvido pela membrana, permanecesse presente.

Após isso, com o sistema já inserido no banho, a pressão foi ajustada para 3 bar, permanecendo com a célula de sorção fechada até alcançar o equilíbrio (pelo menos 24 h). Os cálculos de solubilidade (g de gás / g de polímero) são feitos pela Equação 3.2, com a solubilidade da amostra (S), em $g_{gás}/g_{polímero}$; a variação entre a pressão inicial e a pressão de equilíbrio do gás na célula (Δp), em bar; o volume da célula ($V_{sistema}$, 14,61 cm^3), em cm^3 ; a massa molar do gás ($MM_{gás}$), em g/mol; a constante universal dos gases perfeitos (R), em $cmHg.cm^3.mol^{-1}.K^{-1}$; a temperatura do sistema ($T_{sistema}$), em K; e a massa da amostra ($m_{amostra}$), em $g_{polímero}$.

$$S(g_{gás}/g_{polímero}) = \frac{\Delta p \cdot V_{sistema} \cdot MM_{gás}}{R \cdot T_{sistema} \cdot m_{amostra}} \quad 3.2$$

3.7 Permeabilidade e seletividade de gases puros

Após as etapas de fabricação e caracterização das membranas, a etapa de avaliação de desempenho faz-se necessária, a fim de analisar tanto a capacidade de separação dos gases quanto o fluxo das espécies que passam pela membrana. Para isso, a Figura 3.7 mostra uma representação esquemática do sistema de permeação de gases puros usado tanto para estudos das membranas planas quanto para membranas compostas. Essa análise permite a efetuação dos cálculos para permeância e/ou permeabilidade e a seletividade ideal.

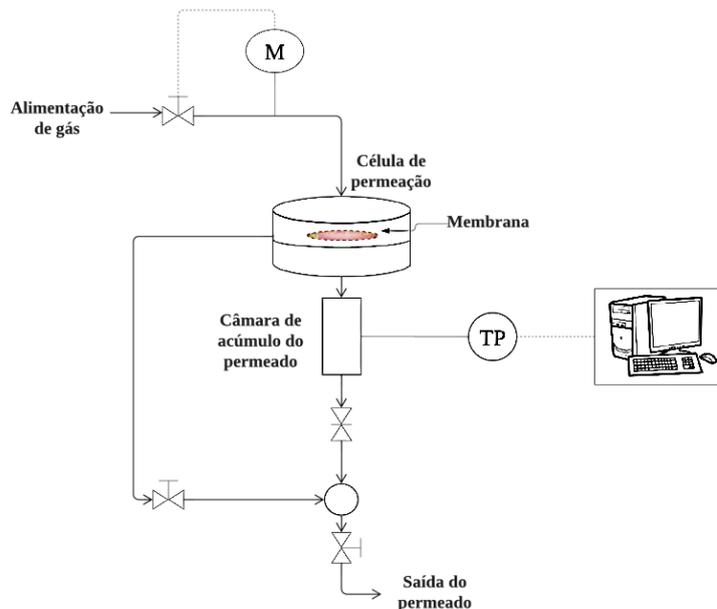


Figura 3.7 - Representação do sistema de permeação de gases puros

Nesta dissertação, os testes de permeação foram feitos a partir de correntes puras de gás carbônico (CO₂) e nitrogênio (N₂), fornecidos pela Linde Gases Brasil com pureza de 99,99%.

Como é possível observar, a membrana é disposta em uma célula de permeação feita de aço inoxidável, onde é fechada hermeticamente. A pressão de alimentação é ajustada com auxílio de um manômetro (M) até o valor desejado e mantida constante durante todo o teste. À medida que a permeação ocorre, o gás que permeia a membrana preenche a câmara de acúmulo, aumentando a pressão. Esse aumento de pressão é convertido em um sinal elétrico pelo transdutor de pressão (TP) e, em seguida, tais dados são armazenados no sistema de aquisição de dados ligados a um computador. Os resultados de variação de pressão ao longo do tempo são obtidos nas unidades ajustadas previamente no *software LogChart II*. As unidades utilizadas foram: libras por polegada quadrada manométrica (psig), para a pressão e segundos (s), para o tempo de aquisição.

Para o cálculo da permeabilidade (P) ou da permeância (Pe), o volume da câmara de acúmulo deve ser previamente conhecido e a temperatura ambiente deve ser medida durante cada experimento. As equações 3.3 e 3.4, trazem os cálculos para essas duas grandezas que são expressas em Barrer (1 Barrer = $10^{-10} \text{ cm}_{\text{stp}}^3 \cdot \text{cm} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cmHg}^{-1}$) e GPU (1 GPU = $10^{-6} \text{ cm}_{\text{stp}}^3 \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cmHg}^{-1}$), respectivamente.

$$P = \frac{dp_i}{dt} \cdot \left(\frac{V_{\text{sistema}}}{A \cdot \Delta p_i} \right) \cdot \left(\frac{T_{\text{CNTP}}}{T_{\text{amb}} \cdot p_{\text{CNTP}}} \right) \cdot L \quad 3.3$$

$$\frac{P}{L} = Pe = \frac{dp_i}{dt} \cdot \left(\frac{V_{\text{sistema}}}{A \cdot \Delta p_i} \right) \cdot \left(\frac{T_{\text{CNTP}}}{T_{\text{amb}} \cdot p_{\text{CNTP}}} \right) \quad 3.4$$

Para essas equações tem-se que dp_i/dt é a variação de pressão da espécie gasosa em relação ao tempo, em $\text{cmHg} \cdot \text{s}^{-1}$; V_{sistema} é o volume da câmara de acúmulo em cm_{stp}^3 ; A é a área de permeação na amostra de membrana, em cm^2 ; Δp_i é a diferença de pressão através da membrana, correspondente à pressão manométrica alimentada no processo, em cmHg ; L é a espessura da membrana, em cm ; T_{amb} e T_{CNTP} são as temperaturas na condição ambiente e nas CNTP, em K ; e p_{CNTP} é a pressão nas CNTP, em cmHg .

4 Resultados e Discussões

O presente capítulo trará a exposição e discussão dos resultados desta pesquisa. Serão relatados e discutidos, em sequência, os resultados obtidos da caracterização das partículas de sílica, seguindo-se das membranas densas e compostas (dupla camada) fabricadas. A influência do teor das nanopartículas de sílica funcionalizada bem como da pressão de operação sobre a permeabilidade, permeância e seletividades do CO₂ com relação ao N₂ será discutida, incluindo-se a estratégia de recobrimento com silicone, a fim de evidenciar possíveis melhorias na separação.

4.1 Caracterização das partículas de sílica

Com o intuito de caracterizar as partículas de sílica usadas nesta pesquisa, foram empregadas as seguintes técnicas: microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), análise elementar e espalhamento dinâmico de luz (DLS). A fim de simplificar, as sílicas utilizadas serão nomeadas da seguinte forma: a sílica pirogênica comercial, Aerosil 200®, de A200; a sílica pirogênica ativada, de A200A; e a sílica funcionalizada, de Si-NH₂.

4.1.1 Morfologia das partículas de sílica

Ao realizar as fotomicrografias com a técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) apenas das nanopartículas de sílica as imagens apresentaram aglomerações que ocorrem naturalmente devido ao caráter altamente hidrofílico que a sílica possui, já que a retenção de água do ambiente condiciona a uma interação mais forte entre as partículas.

Além disso, sabe-se que a sílica apresenta grande energia superficial quando em escala nanométrica. Dessa maneira, as interações ocorrem de forma a minimizar seu elevado estado energético, levando as nanopartículas a um equilíbrio termodinâmico quando as mesmas se unem. Tal resultado observado foi similar aos apresentados por ALFAIA (2015), MAINI (2018) e SUNDERHUS (2019). Por esses motivos, foi decidido realizar outro tipo de análise que fosse mais representativa para determinação do tamanho

das partículas de A200, A200A e Si-NH₂.

Nesse caso, a técnica por Espalhamento Dinâmico da Luz (DLS) foi selecionada como mais adequada para analisar o tamanho das nanopartículas estudadas no presente trabalho e será melhor apresentada no item 4.1.4 desse capítulo.

Além disso, entende-se que o estudo, sob a ótica das partículas de sílica em si, já vem sendo realizado ao longo dos anos por diversos trabalhos realizados pelo PAM, de tal forma que a caracterização por MEV será apenas foco principal nas membranas compostas de matriz mista.

4.1.2 Espectroscopia no Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Para a técnica de espectroscopia foi realizada a análise estrutural das partículas de sílica, resultando nos espectros que poderão ser melhor observados pela Figura 4.1.

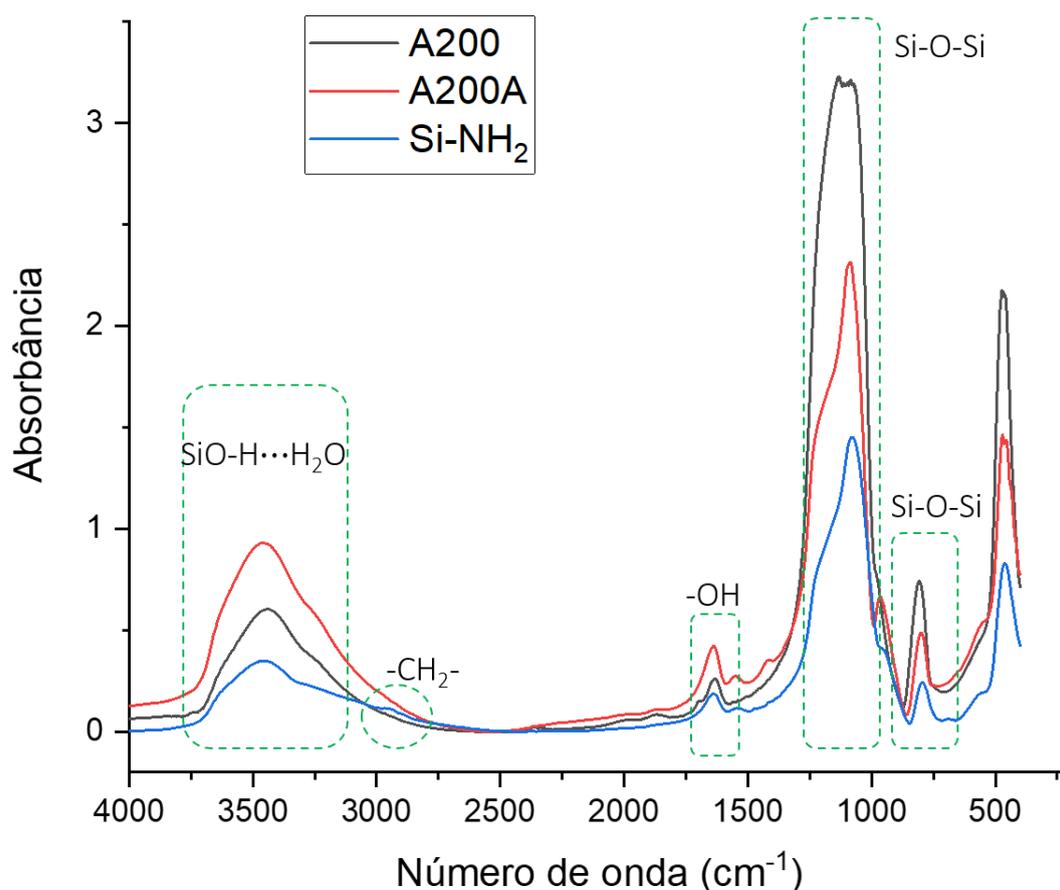


Figura 4.1 - Espectros de absorção no infravermelho para amostras de A200, A200A e Si-NH₂.

Inicialmente, é possível perceber que as bandas em torno 1100 cm^{-1} e 800 cm^{-1} são atribuídas, respectivamente, às vibrações de alongamento e flexão dos grupos siloxanos (Si-O-Si) (AY; AYDINLI, 2004). Essas ligações estão presentes em maior quantidade no Aerosil 200®, confirmando que, basicamente, a sílica comercial é constituída em sua maioria pela ligação desses elementos.

Todas as amostras possuem também uma banda em uma região aproximada de 3500 cm^{-1} , que corresponde a vibrações de alongamento de grupos silanóis presentes na superfície e que interagem com água adsorvida (SiO-H \cdots H₂O) (AL-OWEINI; EL-RASSY, 2009). É possível observar que A200A possui a banda mais evidente, o que sugere que a modificação realizada para a ativação da superfície com hidroxilas tenha sido bem sucedida.

Essa análise propõe uma relação importante com a observação da banda em torno de 1650 cm^{-1} , que pode ser caracterizada pela presença de hidroxilas nas sílicas (AL-OWEINI; EL-RASSY, 2009). Evidencia-se, no entanto, que há um decréscimo dessas ligações no sentido de A200A para a Si-NH₂. Essa constatação pode ser justificada pela reação de funcionalização da sílica, que introduz aminas primárias na superfície das partículas ao quebrar as ligações previamente estabelecidas entre hidrogênio e oxigênio.

A fim de constatar, de fato, que a funcionalização ocorreu, faz-se necessária a observação da absorção característica de grupamentos amino primários (-NH₂). Segundo SUNDERHUS (2019), as bandas se localizam ao redor de 3400 cm^{-1} e, portanto, são sobrepostas pelas vibrações de alongamento de grupos silanóis presentes. Contudo, apenas nas amostras de sílica funcionalizada (Si-NH₂), a presença de uma banda discreta próxima a 2900 cm^{-1} é observada. Esta região pode ser atribuída à presença de grupos metileno (-CH₂-), confirmando, assim, a presença de substituição orgânica na sílica funcionalizada e, conseqüentemente, que a funcionalização foi bem sucedida (KUMAR et al., 2013; RAHMAN et al., 2009).

4.1.3 Análise elementar (CHN)

A fim de verificar a presença de elementos contidos nas nanopartículas de sílica que foram objeto de estudo desse trabalho, a análise elementar foi feita com intuito de observar a presença dos elementos carbono, hidrogênio e nitrogênio. A Tabela 4.1 dispõe as concentrações desses elementos em amostras de A200, A200A e Si-NH₂.

Tabela 4.1 – Análise elementar das amostras de sílica utilizadas na síntese de MMM e MMM compostas

Amostra	C (% m/m)	H (% m/m)	N (% m/m)
A200	0,025 ± 0,001	0,273 ± 0,008	0,021 ± 0,001
A200A	0,778 ± 0,004	1,063 ± 0,165	0 ± 0
Si-NH ₂	5,789 ± 0,048	1,999 ± 0,087	2,043 ± 0,013

A análise dos resultados mostra uma grande diferença das espécies constituintes das diferentes sílicas utilizadas neste trabalho. Primeiramente, a quantidade de hidrogênio da A200A foi superior à da A200, evidenciando um aumento significativo proveniente da impregnação de grupamento OH- na sílica comercial nanométrica devido à reação com NaOH. Além disso, é possível verificar aumento de carbono, já que possivelmente as etapas com ácido acético e metanol tenham deixados resquícios do elemento na sílica sintetizada.

Em relação a sílica funcionalizada, observa-se um grande aumento nos três elementos em estudo. Toda essa variação pode ser justificada pela presença dos mesmos elementos no agente silanizante APTMS, em que seu enxerto na sílica é justamente o objetivo da funcionalização.

Dessa forma, entende-se que os resultados foram satisfatórios, revelando que as reações de ativação e de funcionalização foram realizadas de acordo com o esperado, obtendo resultados congruentes e evidenciando a eficiência do método de funcionalização utilizado.

4.1.4 Espalhamento dinâmico de luz (DLS)

Após a dificuldade de se obter o tamanho das nanopartículas através da MEV, a técnica de espalhamento dinâmico de luz (DLS) permitiu observar a distribuição dos diâmetros hidrodinâmicos de cada uma das três amostras de sílica analisadas. A Figura 4.2 revela os resultados obtidos.

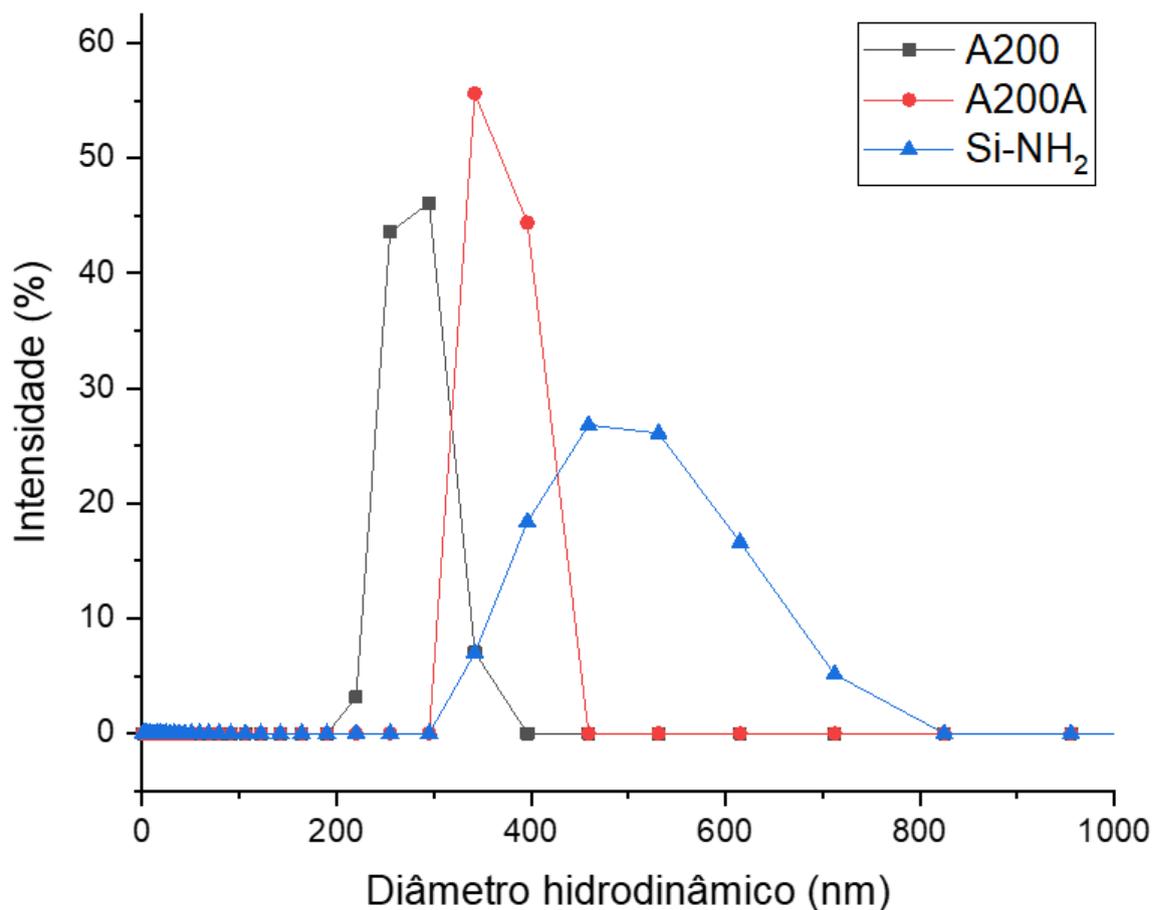


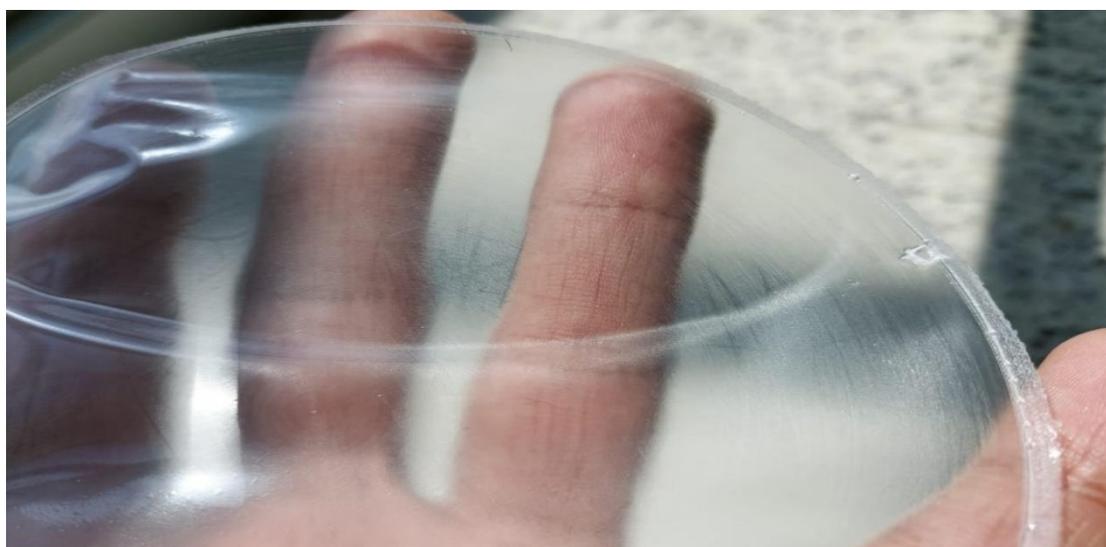
Figura 4.2 - Distribuição do diâmetro hidrodinâmico de A200, A200A e Si-NH₂ por meio do espalhamento dinâmico de luz (DLS).

Foi possível constatar que o tamanho médio das partículas de A200 sofreu aumento após a etapa de tratamento com o NaOH, partindo dos 278 nm na sílica comercial e alcançando 366 nm na sílica ativada. Essa variação pode ser justificada pela maior agregação proporcionada pela quantidade superior de silanóis na superfície da A200A. Sendo assim, há melhores condições para a ocorrência de ligações de hidrogênio e, portanto, um diâmetro hidrodinâmico médio mais elevado.

No caso da sílica funcionalizada, é possível observar uma distribuição mais ampla, com um tamanho médio de partícula de 479 nm. Esse fato pode ser explicado por um aumento do tamanho da partícula originado pela inserção de grupamentos maiores na superfície. Além disso, a grande variação de diâmetros pode ser atribuída à formação de agregados resultantes das interações hidrofóbicas entre as nanopartículas. Essas interações ocorrem devido à presença dos grupamentos amino que são enxertados a partir da reação do APTMS.

4.2 Caracterização das membranas de matriz mista densas

Para a caracterização das membranas de MMM a técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) não foi realizada. Apesar dessa análise ter sido utilizada em outras etapas do presente trabalho, ela não permitiu uma boa visualização das nanopartículas na matriz polimérica, em testes preliminares. Além disso, outros trabalhos que se valeram da sílica funcionalizada em metodologias similares (ALFAIA, 2015; MAINI, 2018; SUNDERHUS, 2019) publicaram análises de MEV, em que foi possível perceber a mesma dificuldade de observação do material inorgânico disperso.



PU puro



PU +1,5% Si-NH₂



PU +2,5% Si-NH₂

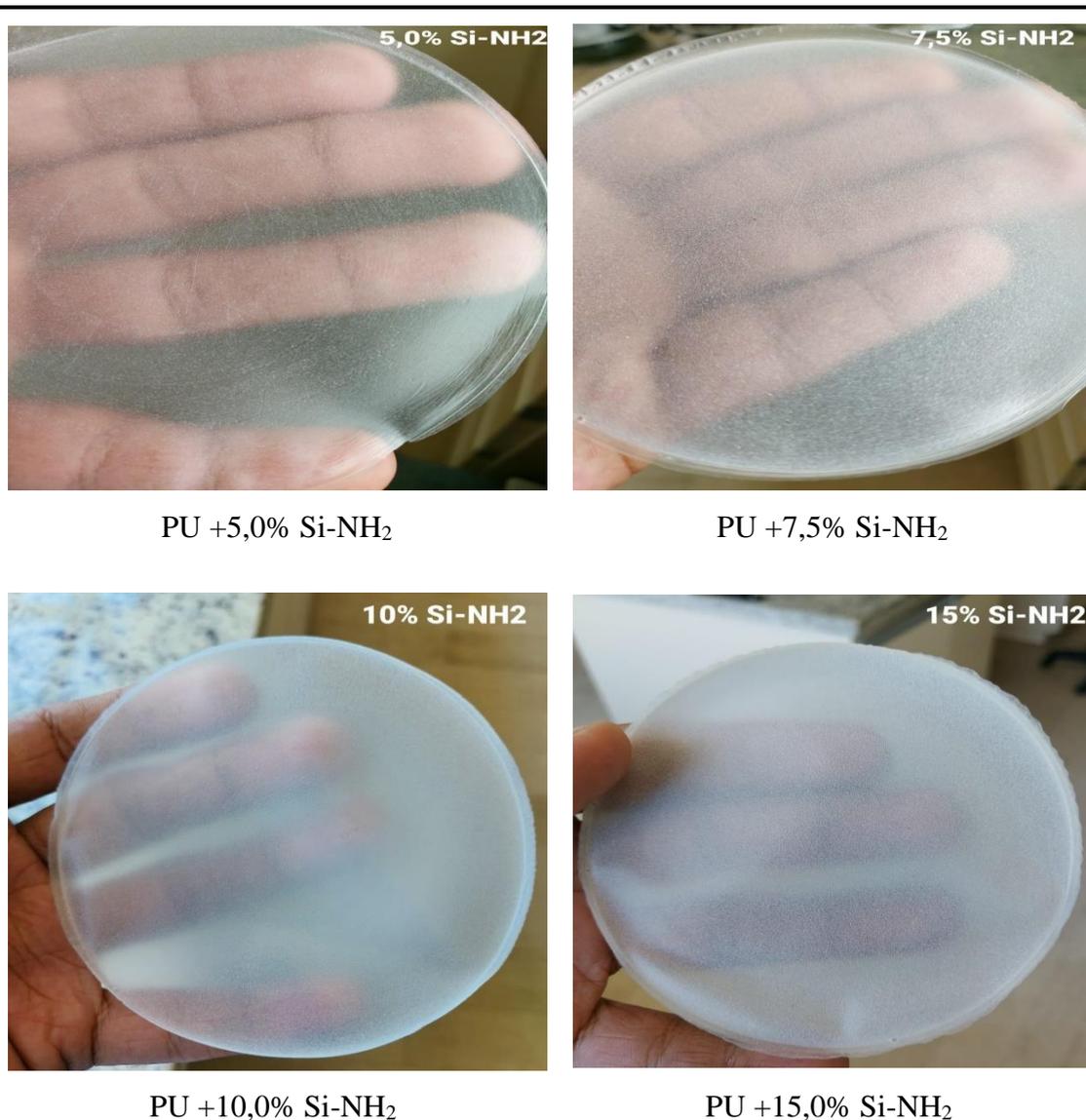


Figura 4.3 - Membranas de matriz mista densas com diferentes teores de sílica funcionalizada.

A Figura 4.3 traz alguns registros fotográficos dessas membranas. Esses foram realizados a fim de estabelecer comparação entre as concentrações de sílica funcionalizada inserida na solução polimérica e o nível de opacidade do filme fabricado. Sendo assim, é possível notar que o aumento gradual da quantidade de sílica inserida muda o aspecto da membrana, já que para uma mesma quantidade de massa da solução polimérica utilizada, maiores são as cargas do composto inorgânico.

Por fim, como o objetivo central desta pesquisa é o da obtenção de MMM compostas, preferiu-se adotar a visualização por meio de MEV e análise das características apenas dessas membranas, em vez das densas.

Após a produção das membranas densas, com o intuito de avaliar o desempenho delas, séries de testes de permeação foram realizadas, levando-se em consideração a pressão de alimentação e o teor de sílica inserido na matriz polimérica. Além disso, para complementação dos resultados, a análise dinâmica-mecânica (DMA) foi feita com o objetivo de identificar a temperatura de transição vítrea (Tg) das membranas que tiveram resultados com maior destaque.

A temperatura de transição vítrea apresenta relação direta com a mobilidade segmental das cadeias poliméricas. Para os casos em que a Tg se encontra abaixo da temperatura ambiente, a mobilidade segmental é maior, conferindo assim, maior permeabilidade para as espécies gasosas.

Essas características são encontradas nos polímeros que constituem a camada seletiva de membranas compostas. Dessa forma, através dessa técnica é possível entender se a inserção de nanopartículas de sílica funcionalizada na matriz polimérica varia significativamente a estrutura da membrana a ponto de modificar sua capacidade de separação.

Por último, testes de sorção foram realizados com algumas membranas visando à complementação dos resultados observados anteriormente.

Sendo assim, para essas etapas foram preparadas diversas membranas com cargas de sílica que variam conforme a Tabela 4.2.

Tabela 4.2 – Teores de sílica utilizados na fabricação das MMM.

Tipo de partícula	Concentração mássica em relação à massa de poliuretano
Nanopartículas de Aerosil 200® (A200)	1,5%
	5,0%
	15,0%
Sílica funcionalizada (Si-NH ₂)	1,5%
	2,5%
	5,0%
	7,5%
	10,0%
	15,0%

4.2.1 Efeito da concentração de sílica nas MMM densas na permeação de gases puros.

Primeiramente, a fim de avaliar o desempenho das membranas para diferentes concentrações de sílica foram realizados testes de permeação com os gases puros CO₂ e N₂, à pressão de alimentação constante equivalente a 1 bar e temperatura ambiente.

Nesse primeiro momento, as nanopartículas de Aerosil 200® foram utilizadas como base para fins comparativos de verificação de mudanças possíveis de comportamento das membranas previamente à funcionalização dessas partículas e, principalmente, para a avaliação das melhores propriedades de separação a fim de se obter maior eficiência. Os resultados de permeabilidade (*P*) e seletividade ideal (*α*) podem ser melhor observados a partir da Tabela 4.3, da Figura 4.4 e da Figura 4.5.

Tabela 4.3 - Permeabilidade e seletividade ideal para MMM densas com diferentes cargas de A200 para os gases puros CO₂ e N₂ a 1 bar e 25°C.

Membrana	<i>P</i> _{CO₂} (Barrer)	<i>P</i> _{N₂} (Barrer)	<i>α</i> _{CO₂/N₂}
PU	41,40 ± 1,64	1,16 ± 0,08	35,69 ± 0,87
PU+1,5%A200	39,41 ± 1,71	0,97 ± 0,10	40,35 ± 2,32
PU+5,0%A200	40,51 ± 1,36	0,93 ± 0,04	43,57 ± 1,66
PU+15%A200	37,36 ± 1,06	0,97 ± 0,14	38,36 ± 3,99

Percebe-se, a partir da Tabela 4.3, que diante das variações de carga de sílica comercial (A200) na produção de MMM de PU, as membranas não apresentaram diferenças significativas no desempenho observado a partir dos testes de permeação. Isso revela que essas nanopartículas acabam não possuindo sítios reacionais que atuam facilitando o transporte de CO₂ através da membrana. As pequenas diferenças de desempenho podem ser entendidas como mudanças estruturais e/ou efeito de barreira provocados pela sílica. Para além dessa análise, a observação gráfica apresentada na Figura 4.4 e na Figura 4.5 ajuda a complementar tal discussão.

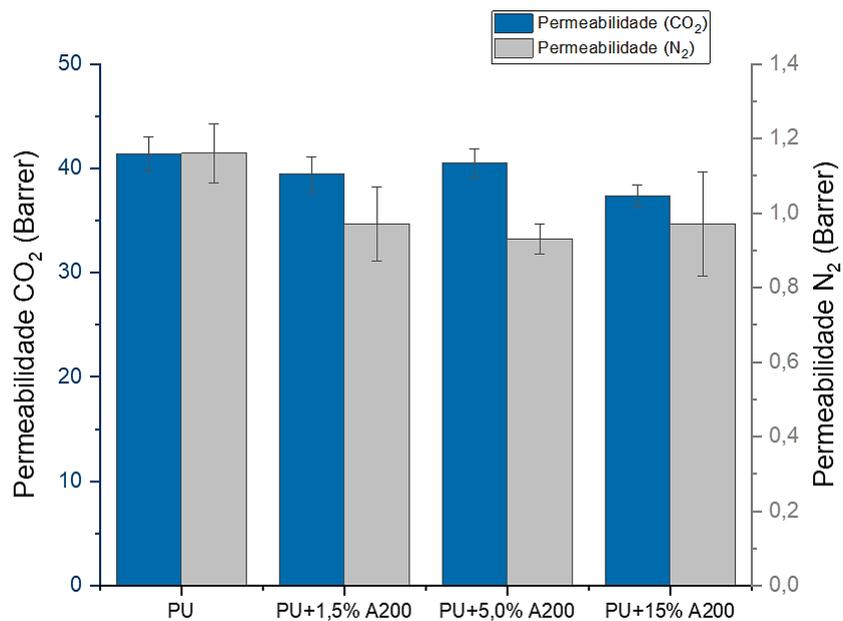


Figura 4.4 - Permeabilidades de CO₂ e N₂ nas MMM densas com diferentes cargas de A200 a 1 bar e 25°C.

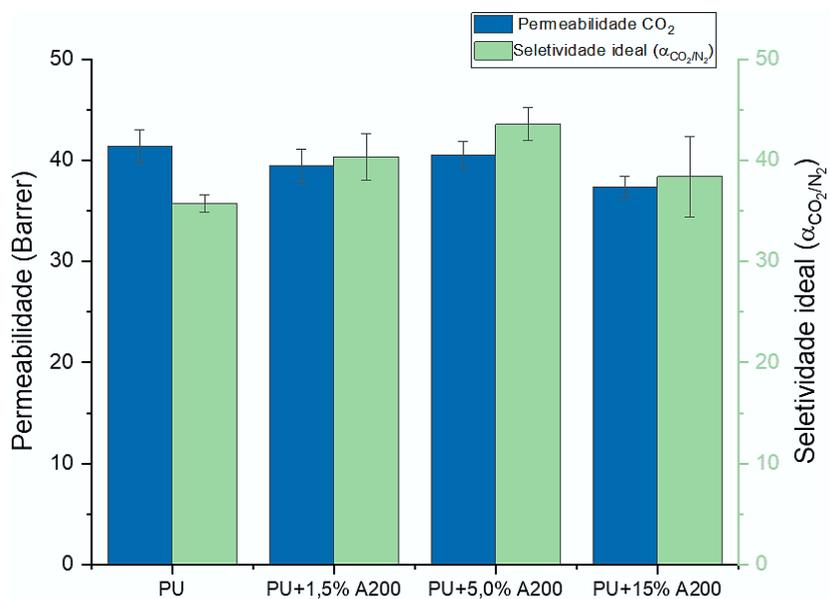


Figura 4.5 - Permeabilidade de CO₂ e seletividade ideal (α_{CO_2/N_2}) nas MMM densas com diferentes cargas de A200 a 1 bar e 25°C.

Entretanto, quando a sílica comercial é modificada pela funcionalização com APTMS, os resultados trazem mudanças de desempenho mais relevantes. A Tabela 4.4 mostra os diferentes valores de permeabilidade e seletividade para MMM densas de PU

feitas a partir da inserção de sílica funcionalizada (Si-NH₂). Esses resultados são comparados com a membrana densa de PU puro, novamente.

Tabela 4.4 - Permeabilidade e seletividade de MMM densas com diferentes cargas de Si-NH₂ para os gases puros CO₂ e N₂ a 1 bar e 25°C.

Membrana	P_{CO_2}(Barrer)	P_{N_2}(Barrer)	α_{CO_2/N_2}
PU	41,40 ± 1,64	1,16 ± 0,08	35,69 ± 0,87
PU+1,5% Si-NH ₂	59,50 ± 0,11	0,88 ± 0,03	67,07 ± 2,28
PU+2,5% Si-NH ₂	53,96 ± 0,78	1,05 ± 0,10	51,17 ± 4,18
PU+5,0% Si-NH ₂	48,85 ± 0,19	1,10 ± 0,01	44,36 ± 0,19
PU+7,5% Si-NH ₂	55,12 ± 1,36	1,47 ± 0,01	37,45 ± 1,30
PU+10,0% Si-NH ₂	65,49 ± 1,32	1,64 ± 0,13	40,02 ± 2,48
PU+15,0% Si-NH ₂	78,08 ± 0,88	1,75 ± 0,16	44,65 ± 3,79

As membranas com sílica funcionalizada apresentaram desempenhos variados e com valores tanto de permeabilidade do CO₂ quanto de seletividade ideal superiores à membrana feita a partir de PU puro. Esse comportamento propõe que a adição de Si-NH₂ na fase contínua promove um acréscimo no fluxo de CO₂ recuperado, mas também uma melhor capacidade de separação das espécies estudadas.

Foi observado que a maior permeabilidade de CO₂ ocorreu com a membrana de maior carga de Si-NH₂ utilizada (15% m/m), chegando a pouco mais de 78 Barrer, o que significa um aumento de 89% em relação à membrana de PU puro. Contudo, a seletividade não acompanhou o aumento da permeabilidade nessa membrana. Evidenciou-se, então, que a membrana feita a partir da menor concentração de Si-NH₂ (1,5% m/m) teve o aumento mais expressivo de seletividade, chegando a um valor de 67, o que é equivalente a um incremento de 88% comparado com o desempenho da membrana de PU puro.

Notou-se, portanto, que existem teores de Si-NH₂ mais relevantes para a produção de membranas densas tanto para permeabilidade quanto para seletividade. Esse fato é

presente em outros trabalhos que objetivaram a separação de CO₂ e N₂, como no caso de SUNDERHUS (2019) que evidenciou um melhor desempenho para concentrações de sílica funcionalizada de 2,5% (m/m). Já MAINI (2018), trabalhando com cargas maiores, apresentou resultados mais significativos para percentuais de sílica funcionalizada de 20% (m/m). Ambos os experimentos foram elaborados com a mesma metodologia, sendo que nas mesmas condições, o valor de permeabilidade divulgado por MAINI (2018) é superior ao das membranas com 2,5% (m/m) de partículas de SUNDERHUS (2019). Em contrapartida, a seletividade ideal obtida por SUNDERHUS (2019) supera aquela alcançada com 20% de carga de MAINI (2018).

Esse fenômeno não é exclusivo das membranas feitas a partir de sílicas modificadas por grupamentos amino. MOLKI et al. (2018) apresentaram, em seus estudos, MMM feitas de PU com variações percentuais de óxido de níquel (NiO), em que os resultados demonstraram uma permeabilidade de CO₂ maior para a concentração de 10% (m/m), enquanto a maior seletividade ideal para CO₂/N₂ foi exposta com carga de 5% (m/m). Essas diferenças ocasionadas pela influência da concentração de partículas podem ser explicadas pela combinação de efeitos que ocorrem de maneira simultânea na membrana.

Além dos mecanismos de sorção-difusão (devido à natureza físico-química da membrana) e do transporte facilitado (devido a ação dos sítios transportadores enxertados na superfície de partículas inorgânicas), a presença de material disperso na matriz polimérica pode provocar efeito de barreira aos gases penetrantes e variações na estrutura da membrana destacadas pelo aumento de volume livre (SETIAWAN; CHIANG, 2019). Além disso, o maior teor de partículas nas suspensões de preparação tende a elevar o grau de aglomeração das mesmas nas membranas resultantes, podendo, assim, comprometer o seu desempenho na separação das espécies (KIM et al., 2016).

À vista disso, observando-se a Figura 4.6 e a Figura 4.7, pode-se correlacionar os dados com as explicações observadas na literatura. A presença de baixo teor de Si-NH₂ (1,5% m/m) permite que a dispersão das partículas seja mais adequada, minimizando pontos de agregação e permitindo que os sítios ativos atuem diretamente no transporte facilitado de CO₂. À medida que a concentração aumenta (até 5,0 % m/m), os efeitos de barreira e as variações estruturais no interior da membrana podem se tornar preponderantes, acarretando a diminuição da permeabilidade de CO₂ e de seletividade também. Com 7,5% de Si-NH₂ o aumento dos grupos funcionais passou a controlar a solubilização do CO₂, porém a fração de volume livre, mais elevada, foi responsável pelo aumento da permeabilidade de N₂. Isso explicaria a queda de seletividade nessa região.

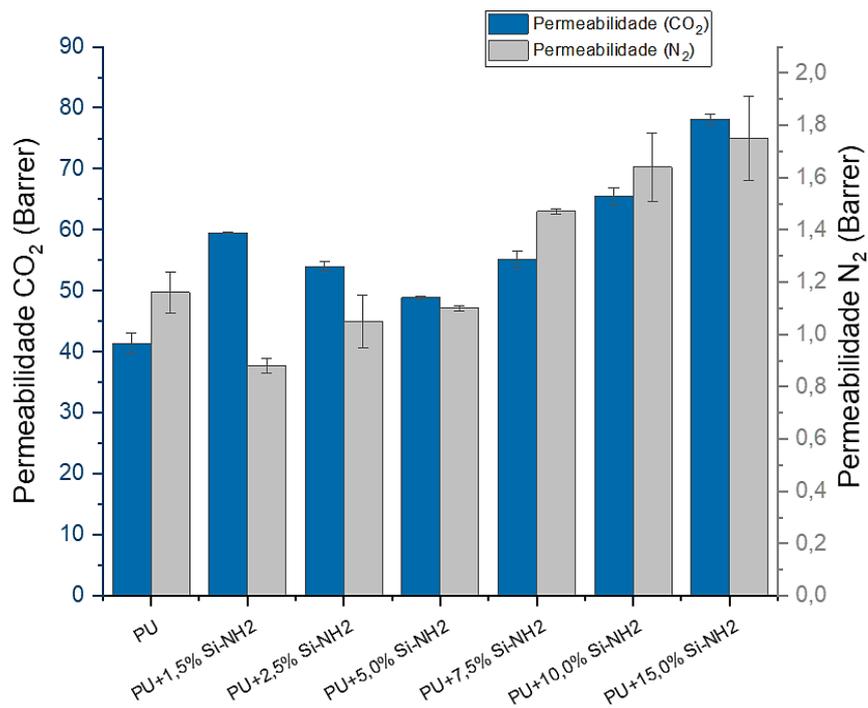


Figura 4.6 - Permeabilidades de CO₂ e N₂ nas MMM densas com diferentes cargas de Si-NH₂ a 1 bar e 25°C.

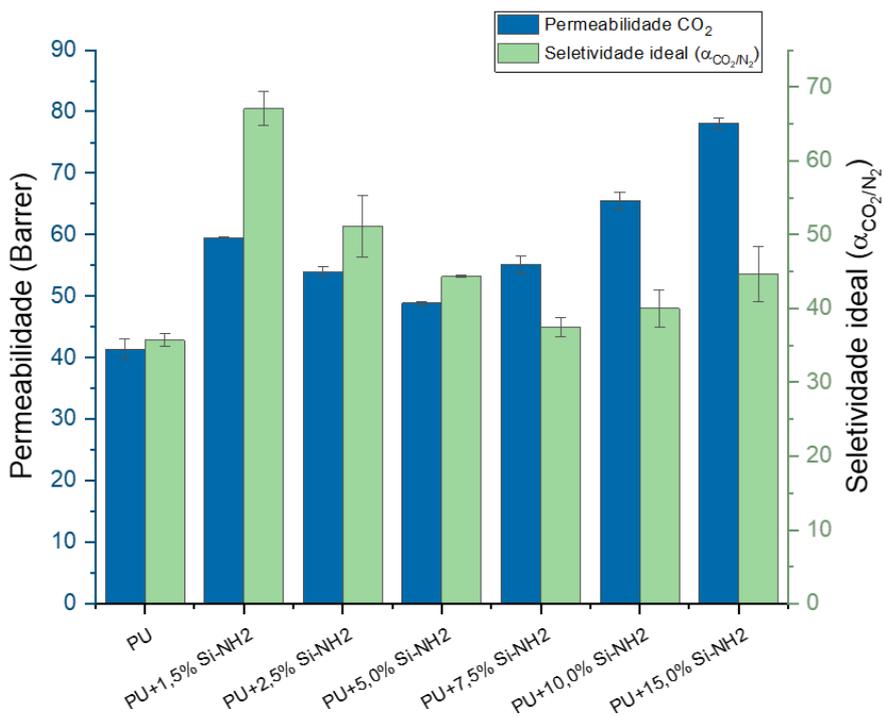


Figura 4.7 - Permeabilidade de CO₂ e seletividade ideal (α_{CO₂/N₂) nas MMM densas com diferentes cargas de Si-NH₂ a 1 bar e 25°C.}

Para membranas com maiores teores de Si-NH₂, a permeabilidade de CO₂ e de N₂ continuaram a aumentar devido aos fatores apresentados anteriormente. Foi possível notar também que a seletividade passou a aumentar novamente, o que indica que o transporte facilitado elevou a passagem de CO₂ através da membrana de forma mais eficaz. Assim, mesmo com o aumento do fluxo de N₂, a capacidade de separação das espécies pela barreira seletiva se tornou maior.

O efeito do teor de sílica funcionalizada nas propriedades de transporte das membranas analisado a 1 bar de pressão ainda não é suficiente para uma análise sobre o desempenho. Para tal, faz-se necessário investigar o efeito da pressão operacional.

4.2.2 Efeito da pressão de alimentação nas MMM densas para a permeação de gases puros.

A variação de pressão de alimentação auxilia na constatação ou não dos transportadores que facilitam a passagem de CO₂ no interior do filme denso. Para isso, a Tabela 4.5 retrata o comportamento das diferentes MMM densas utilizadas no presente trabalho para as pressões de 1, 2, 4 e 6 bar.

Tabela 4.5 – Efeito da pressão na permeabilidade de CO₂ em MMM densas com diferentes teores de Si-NH₂ a 25°C.

Pressão (bar)	Permeabilidade de CO ₂ (Barrer)						
	PU	PU+1,5% Si-NH ₂	PU+2,5% Si-NH ₂	PU+5,0% Si-NH ₂	PU+7,5% Si-NH ₂	PU+10,0% Si-NH ₂	PU+15,0% % Si-NH ₂
1	41,4±1,6	59,5±0,1	54,0±0,8	48,9±0,2	55,1±1,4	65,5±1,3	78,1±0,9
2	41,1±1,6	46,5±0,4	40,6±0,6	39,2±0,2	46,2±0,8	54,2±1,5	60,6±0,1
4	41,4±1,4	43,4±0,2	39,2±0,9	39,9±0,1	45,5±0,5	49,7±1,5	56,5±1,5
6	41,1±0,9	41,2±1,0	41,3±0,8	39,4±0,1	42,0±1,1	48,9±1,2	55,0±0,6

É importante ressaltar, primeiramente, que a permeabilidade de uma membrana

polimérica densa, feita nas mesmas condições de produção, não deve apresentar variação à medida que há uma mudança na pressão de alimentação de um determinado gás puro (caso não haja efeito de plastificação). Confirma-se na Tabela 4.5, que as permeabilidades das membranas de PU puro ficam em torno de 41 Barrer, para qualquer uma das pressões estudadas. Evidencia-se, então, que para essa membrana, apenas o mecanismo de sorção-difusão é atuante e, que os resultados apresentados estão condizentes com a literatura.

Entretanto, para as MMM, esse não é o comportamento esperado. Como já abordado nas seções 0 e 2.6, a sílica funcionalizada promove um transporte facilitado que varia conforme a pressão de alimentação. Dessa forma, a Figura 4.8 ilustra uma melhor observação do mecanismo quando a pressão de alimentação de CO_2 é reduzida.

Primeiramente, as MMM sofreram grande influência da pressão visto que o transporte facilitado ocorre de modo mais acentuado a baixas pressões. Os experimentos confirmam esta característica, de modo que para todas as permeabilidades de CO_2 das MMM a 1 bar, os valores alcançados são superiores ao da membrana de PU puro. Revela-se, então, um ganho de desempenho ao se fazer adição das nanopartículas de sílica funcionalizada.

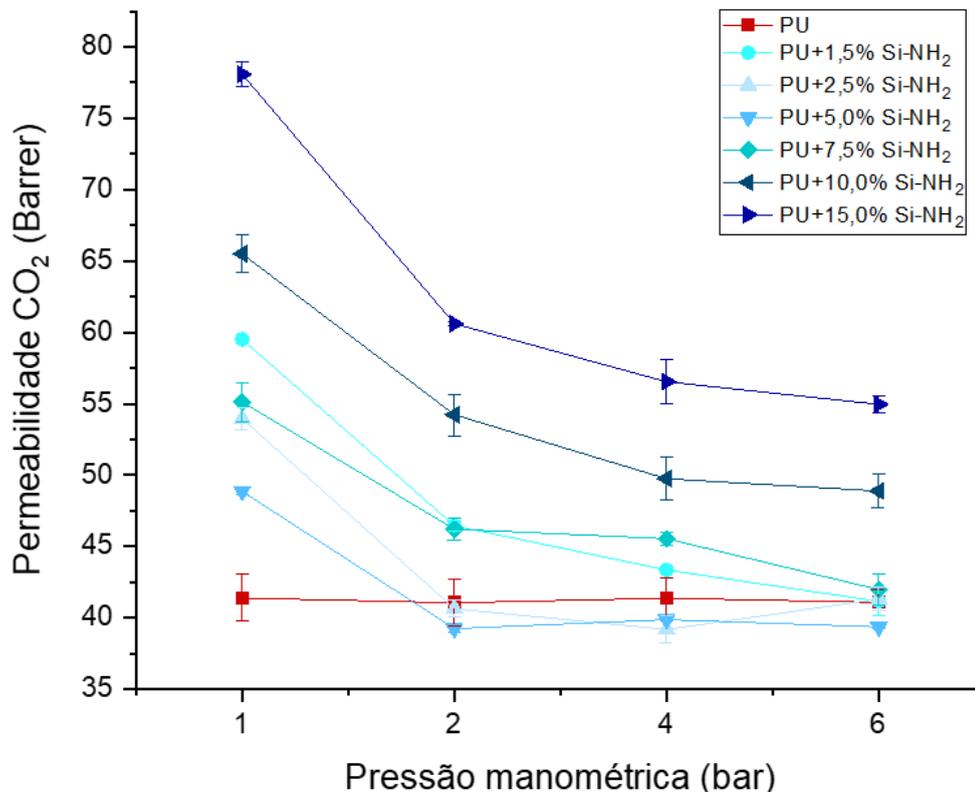


Figura 4.8 – Efeito da pressão de alimentação na permeabilidade de CO_2 em MMM densas com diferentes cargas de Si-NH_2 a 25°C .

Além disso, a perda de desempenho das MMM conforme a pressão de alimentação é elevada reforça o mecanismo de transporte proposto. Ainda na Figura 4.8, nota-se que para concentrações maiores de Si-NH₂ (15% e 10% m/m), maiores são os valores de permeabilidade do CO₂, o que reforçaria a hipótese de que a maior quantidade de sítios ativos promove uma melhor captura de CO₂.

Contudo, essa hipótese deve ser tratada com cautela, visto que não apenas o efeito de transporte facilitado atua na membrana. Isso está principalmente associado ao comportamento da MMM com 1,5% Si-NH₂, como já foi visto anteriormente. A baixa concentração de sílica implica numa baixa presença de transportadores na matriz polimérica, porém a menor quantidade de partículas permite uma melhor dispersão das mesmas, fazendo com que aglomerações sejam menos prováveis e, assim, o efeito de barreira seja minimizado. Além disso, nessa composição, os sítios ativos ficam mais disponíveis para o processo de captura do CO₂.

4.2.3 Análise dinâmica-mecânica (DMA)

De forma complementar aos resultados abordados até o momento, a análise dinâmica-mecânica (DMA) das membranas de PU puro, MMM com 15% Si-NH₂ e a MMM com 1,5% Si-NH₂ foi realizada. A escolha dessas amostras foi feita baseada nos resultados dos testes de permeação, em que é necessário a observação da membrana de PU puro para as devidas comparações e as MMM de maior permeabilidade e maior seletividade, respectivamente. Além disso, essas concentrações de sílica funcionalizada representam os extremos dos teores utilizados.

Tabela 4.6 – Influência do teor de SI-NH₂ na temperatura de transição vítrea de membranas de PU

Membranas	Tg (°C)
PU puro	-28,47
PU + 1,5% Si-NH ₂	-27,99
PU + 15% Si-NH ₂	-24,66

Para um polímero elastomérico como o caso do PU puro usado neste trabalho, a observação de uma Tg (-28,47 °C) abaixo da temperatura ambiente, está de acordo com o esperado.

Além disso, após a adição de nanopartículas de sílica funcionalizadas, a Tg das MMM apresentou um pequeno aumento, indicando que houve uma diminuição discreta da mobilidade segmental das cadeias poliméricas delas. Mesmo assim, tal incremento ainda manteve a Tg em condições muito inferiores à temperatura ambiente, o que evidencia que mudanças de desempenho das membranas estarão pouco relacionadas a alterações de suas conformações estruturais e de mobilidade segmental.

4.2.4 Teste de sorção para obtenção da solubilidade dos gases nas membranas.

Como os resultados, até então, foram promissores a partir da inserção de nanopartículas de sílica funcionalizadas nas membranas, decidiu-se por realizar testes de sorção, a fim de investigar mais detalhadamente o transporte de gases através do filme denso das MMM.

O teste de sorção pode indicar se os valores observados de solubilidade dos gases serão afetados ou não pela introdução de material inorgânico. Dessa forma, estabeleceu-se inicialmente que os testes seriam realizados em todas as membranas de matriz mista e comparados com a membrana densa de PU puro.

De forma inesperada, os primeiros dados obtidos não foram suficientes para se alcançar uma conclusão de caráter quantitativo em relação ao teste, de maneira tal que se optou pela análise qualitativa da relação de solubilidade dos gases apenas nas membranas densas de PU com 1,5, 2,5 e 5,0% de Si-NH₂. Tais resultados encontram-se no Anexo A, ao final desta dissertação.

Sendo assim, a partir desse momento a análise criteriosa das MMM densas é finalizada, e são iniciadas as discussões a respeito das membranas compostas (dupla camada).

4.3 Caracterização das membranas de matriz mista compostas

Em vista do que se observou durante as discussões de resultados envolvendo membranas densas, foi possível estabelecer critérios para a fabricação de membranas compostas de maneira mais eficaz. Dessa forma, a seção 4.3 registra as etapas de obtenção de membranas compostas de alto desempenho, assim como a melhoria obtida pela inserção de nanopartículas de sílica funcionalizada na camada densa. Discute-se também como as transformações estruturais e químicas nas membranas promovem ganhos tanto na separação das espécies gasosas quanto no fluxo permeado dos gases testados.

4.3.1 Morfologia das membranas compostas a partir da técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Inicialmente, as membranas compostas (ou de dupla camada) foram produzidas tomando como base o trabalho realizado por JIMÉNEZ (2021), em que as membranas compostas de PU/PES foram obtidas pelo do método de inversão de fases com banho de água destilada. A Tabela 4.7 registra as condições de fabricação utilizadas.

Tabela 4.7 – Condições de preparação de membranas de PU/PES produzidas por evaporação parcial e inversão de fases em banho de água destilada.

Membranas (banho de água destilada)	Formulação em % (m/m) da camada porosa (PES/PVP/NMP)	Tempo de exposição à atmosfera
PU/PES(15%) _{t=15s,ÁGUA}	15/5/80	15 s
PU/PES(15%) _{t=30s,ÁGUA}	15/5/80	30 s
PU/PES(20%) _{t=15s,ÁGUA}	20/7/73	15 s
PU/PES(20%) _{t=30s,ÁGUA}	20/7/73	30 s

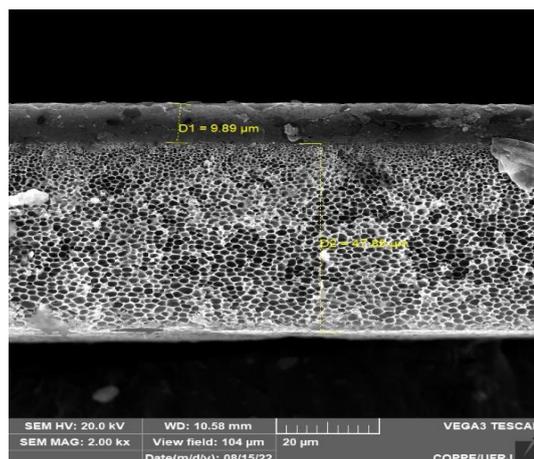
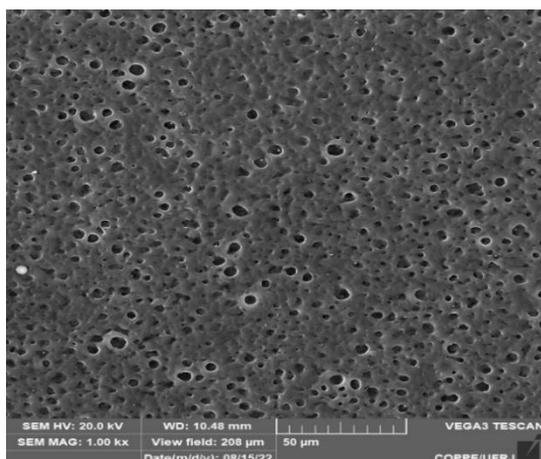
No presente trabalho, quatro formulações para a obtenção da membrana foram utilizadas inicialmente. Foram variadas tanto a proporção da composição da camada porosa de PES quanto o tempo de exposição à atmosfera durante o processo de espalhamento.

Nesse contexto, aspectos estruturais e morfológicos foram priorizados, a fim de garantir uma boa reprodutibilidade das membranas, visto que neste caso não apenas o desempenho é importante no processo de fabricação, mas também a capacidade de se produzir a membrana de forma fácil, sem defeitos e com o melhor aproveitamento possível da quantidade de solução polimérica utilizada. Para isso, além de registros fotográficos, a análise de imagem por meio da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi utilizada.

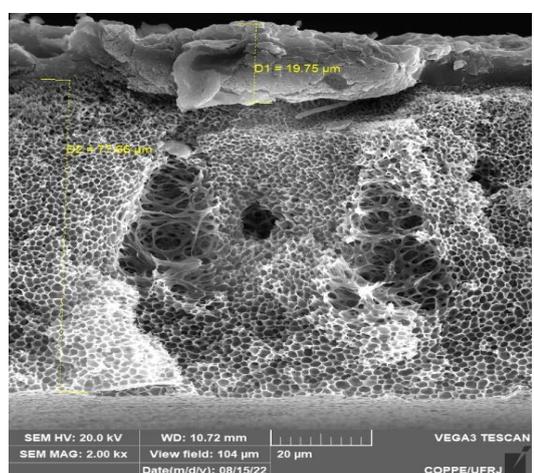
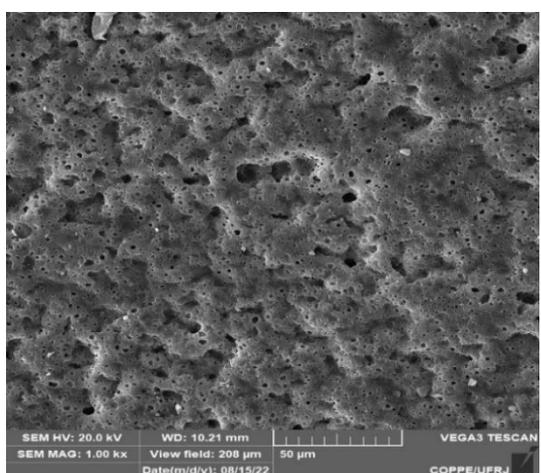
Banho com água destilada

Superfície

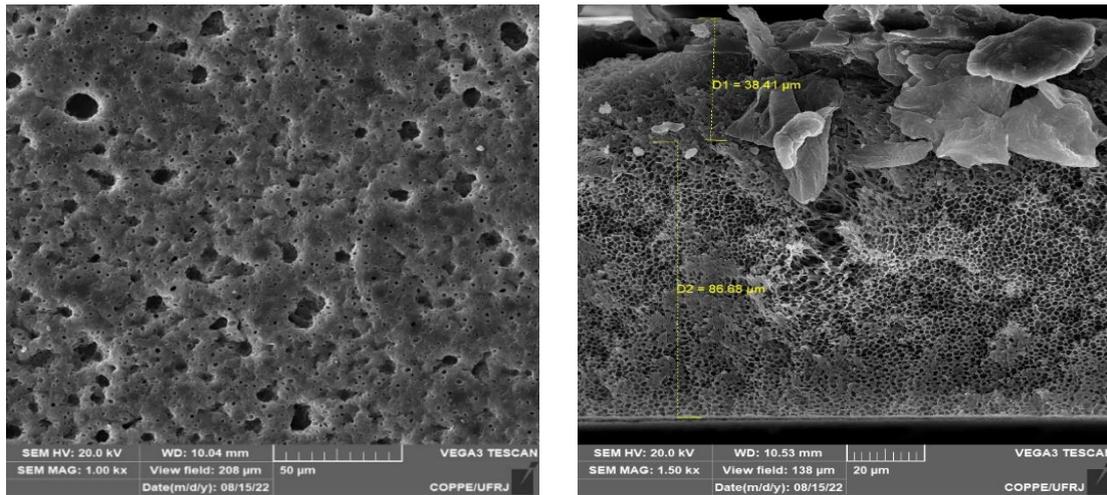
Seção transversal



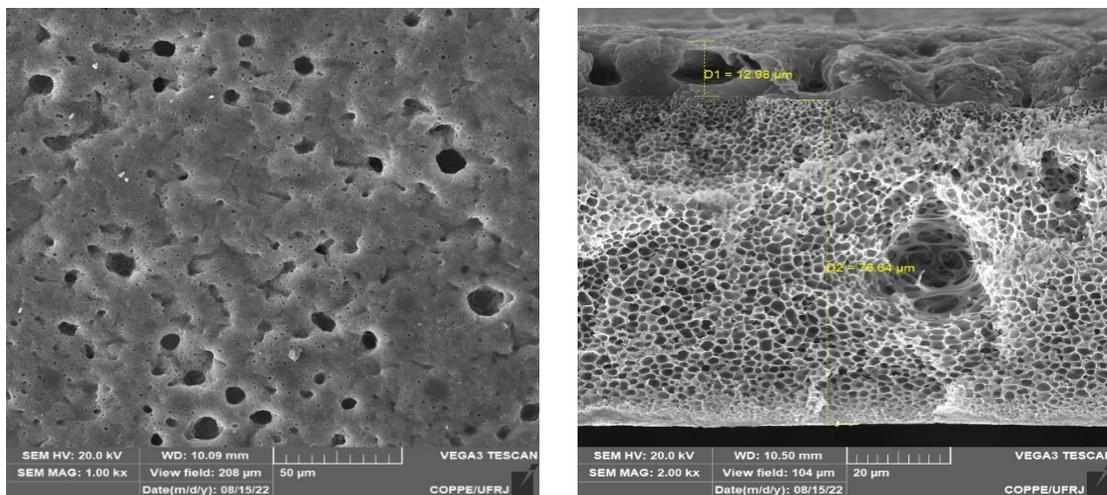
PU/PES(15%)_{t=15s},ÁGUA



PU/PES(15%)_{t=30s},ÁGUA



PU/PES(20%)_{t=15s},ÁGUA



PU/PES(20%)_{t=30s},ÁGUA

Figura 4.9 - Fotomicrografias das membranas compostas de PU/PES fabricadas por meio de inversão térmica com banho de água destilada.

As fotomicrografias das membranas compostas produzidas por inversão de fases por meio de banho com água destilada podem ser melhor observadas na Figura 4.9. A partir das fotomicrografias foi possível notar uma grande diferença entre a membrana PU/PES(15%)_{t=15s} das demais. Observando-se inicialmente a seção transversal da camada seletiva de PU (camada superior), foi possível perceber que essa membrana possui uma pele densa (com aproximadamente 10 µm) com estrutura mais íntegra e que se pode definir de forma clara tanto o início quanto o fim desta região. Fato esse não observado nas outras membranas.

Além disso, a camada porosa da membrana de PU/PES(15%)_{t=15s}

(aproximadamente 48 μm) revelou-se bastante homogênea frente às camadas porosas das outras membranas, propondo, à priori, que a membrana foi produzida com boas condições de suporte e resistência para realização dos processos de permeação.

Entretanto, quando observadas as fotomicrografias das superfícies dessas membranas, todas apresentaram poros de diversos tamanhos que sugeriram a existência de defeitos, podendo acarretar baixa capacidade de separação das espécies gasosas, visto que um defeito de grandes proporções impacta diretamente na capacidade seletiva da membrana.

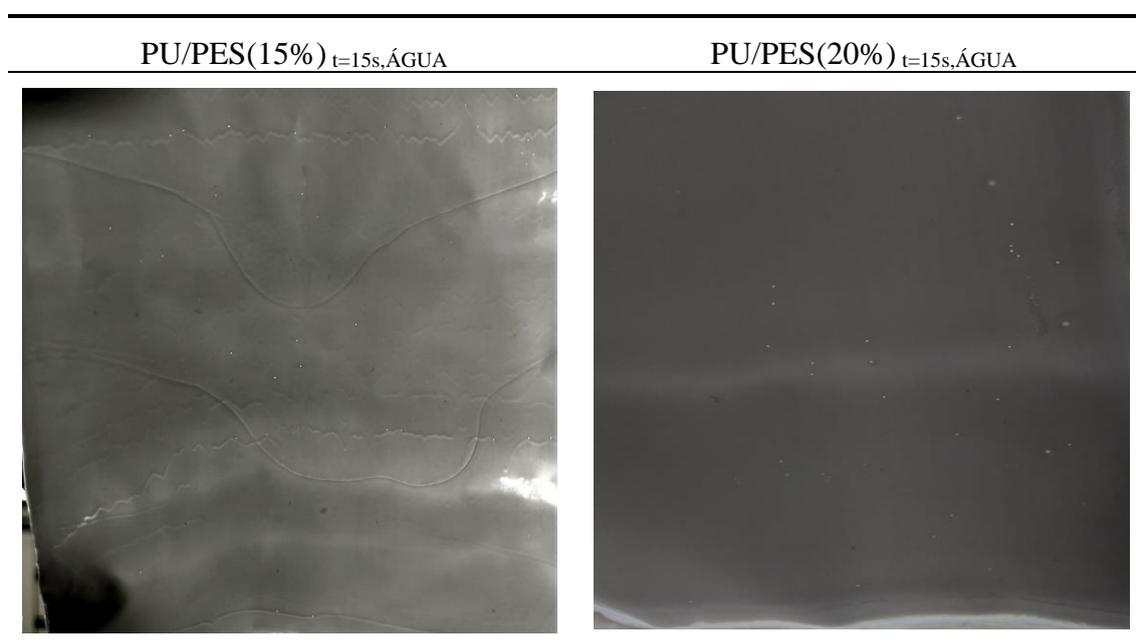


Figura 4.10 - Fotografias das membranas compostas de PU/PES fabricadas por meio de inversão térmica com banho de água destilada.

Além do que foi observado pelas fotomicrografias, alguns registros fotográficos foram efetuados para melhor evidência de possíveis imperfeições que poderiam ser vistas sem a necessidade de um microscópio. A Figura 4.10 traz uma perspectiva das membranas de PU/PES(15%)_{t=15s} e PU/PES(20%)_{t=15s} observada contra a luz natural.

Em ambos os casos, é notável a existência de defeitos por toda a área das membranas fabricadas, representados por poros de diversos tamanhos que transpassam pelo interior das camadas, criando diversos furos que podem ser observados até mesmo visualmente.

Esses defeitos, além de reduzirem a resistência mecânica da membrana, restringem

a capacidade seletiva, pois criam possíveis caminhos para as espécies gasosas onde há menor ou nenhuma capacidade de separação. Esses defeitos podem ser justificados pela interação entre os solventes (THF e NMP) das soluções poliméricas usadas e o não-solvente (água destilada). A Figura 4.11 ilustra como ocorre a transferência de massa desses compostos durante o banho de inversão de fases.

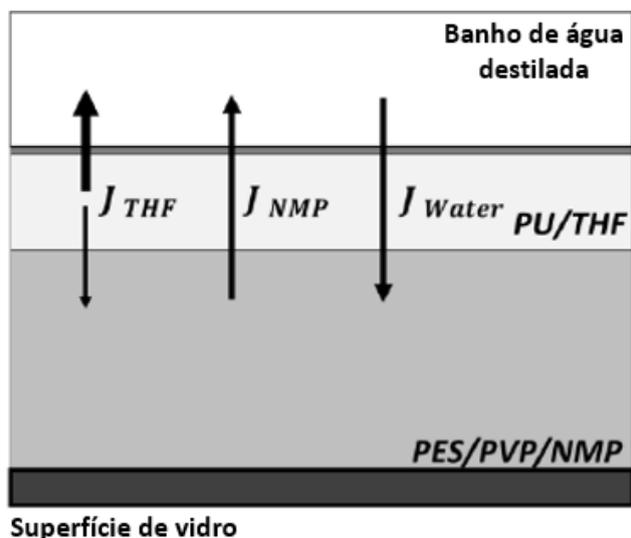


Figura 4.11 - Fluxos esperados no processo de fabricação de membrana composta de PU/PES no banho coagulante com água destilada. Adaptado de JIMÉNEZ (2021).

Uma vez imersas no banho (conforme metodologia descrita no item 3.5), as soluções poliméricas sobrepostas uma sobre a outra sofrem diferentes interações promovidas pelo banho de não-solvente. O THF da solução polimérica de PU, remanescente do período de exposição à atmosfera, entra em contato com a água e é rapidamente extraído, solidificando a camada densa. Já o NMP que está inicialmente na solução polimérica de PES/PVP, migra para a camada de poliuretano e o que resta, vai para o banho de água destilada. No caminho oposto, a água destilada vai no sentido da camada de PES/PVP, passando, assim, pela camada de PU.

Quando essa transferência ocorre de forma abrupta, o resultado possível é de formação de canais preferenciais ou em formato digitiformes, que a depender das soluções poliméricas, sugerem a formação de defeitos que atravessam ambas as camadas das membranas. Em muitos casos, esse rápido fluxo pode ser benéfico, pois permite a formação de uma camada densa mais fina e um suporte poroso com mais micro e macro vazios que acabam proporcionando uma maior permeabilidade na membrana (NORA et

al., 2007).

Por outro lado, NORA et al. (2007) adicionam que a existência de um não-solvente com menor interação provoca a formação de membranas com estrutura similar à de uma esponja. Isso ocorre devido a uma difusão mais lenta, que se traduz em uma taxa de precipitação menor, levando a uma mudança morfológica da estrutura. Estas modificações podem tornar a membrana menos eficiente em termos de permeabilidade, com uma camada seletiva mais espessa e uma camada porosa com poros mais fechados.

Dessa forma, em virtude das características observadas das membranas na Figura 4.9 e Figura 4.10 foi necessário analisar outro método para o banho de não-solvente, já que o proposto anteriormente apresentou baixa reprodutibilidade e pequena resistência estrutural, o que acarretava em membranas bastante heterogêneas e frágeis.

Portanto, também neste mesmo trabalho, outras quatro condições para a obtenção das membranas foram utilizadas. Similar ao que foi disposto antes, foram variadas tanto a formulação da composição da camada porosa de PES quanto o tempo de exposição à atmosfera durante o processo de espalhamento. A Tabela 4.8 revela exatamente como cada membrana foi produzida.

Tabela 4.8 - Membranas compostas produzidas por inversão de fases a partir de banho com etanol.

Membranas (banho de etanol)	Proporção em % (m/m) da camada porosa (PES/PVP/NMP)	Tempo de exposição à atmosfera
PU/PES(15%) _{t=15s,ETANOL}	15/5/80	15 s
PU/PES(15%) _{t=30s,ETANOL}	15/5/80	30 s
PU/PES(20%) _{t=15s,ETANOL}	20/7/73	15 s
PU/PES(20%) _{t=30s,ETANOL}	20/7/73	30 s

Baseado no trabalho de NORA et al. (2007), que desenvolveram estudos em membranas de PES a partir de inversão de fases por meio de banho de etanol, como é possível perceber na Tabela 4.8, o presente trabalho se valeu do mesmo composto orgânico para fabricação dessas novas membranas. A Figura 4.12 mostra as respectivas fotomicrografias de cada uma dessas membranas.

É possível notar, que as membranas fabricadas com banho de etanol, possuem uma

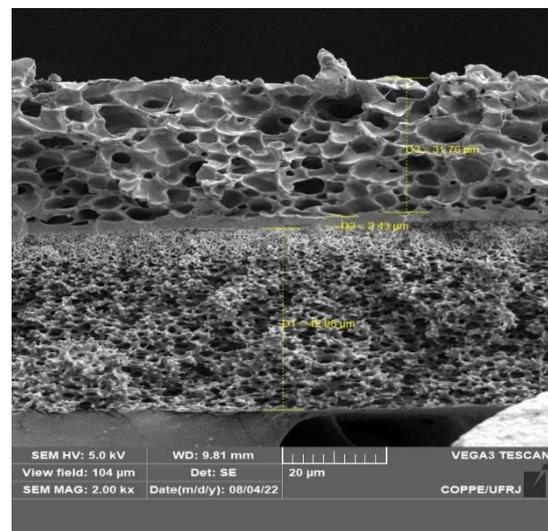
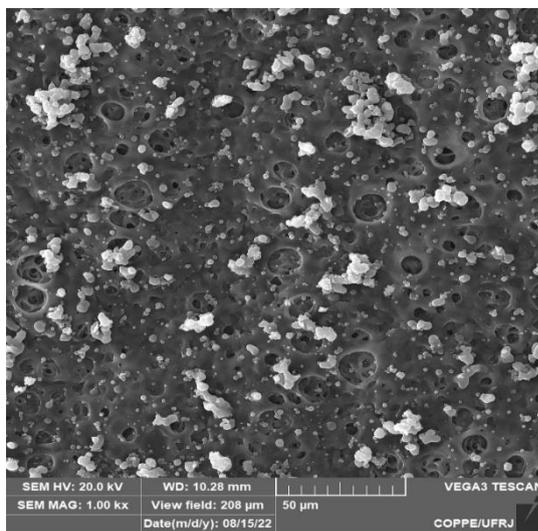
estrutura diferente daquelas obtidas em banho de água destilada. A camada densa, na verdade, é substituída por uma camada dupla de PU, em que a região superior é porosa e a região inferior (em contato com a camada de PES) é densa.

Observando as imagens da região superficial e comparando com aquelas produzidas com água destilada, é possível notar uma porosidade mais acentuada, porém, ao mesmo tempo, tais poros são menos profundos e mais fechados.

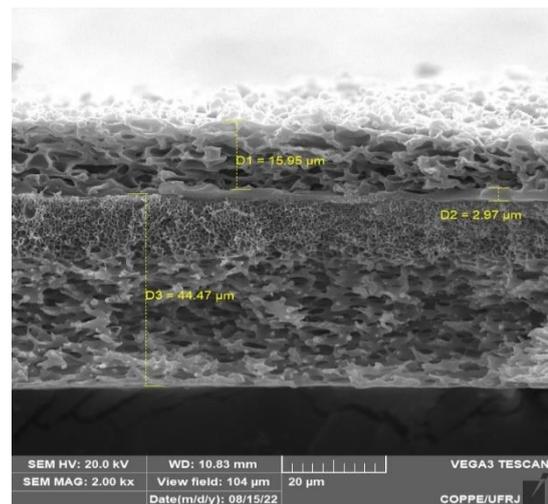
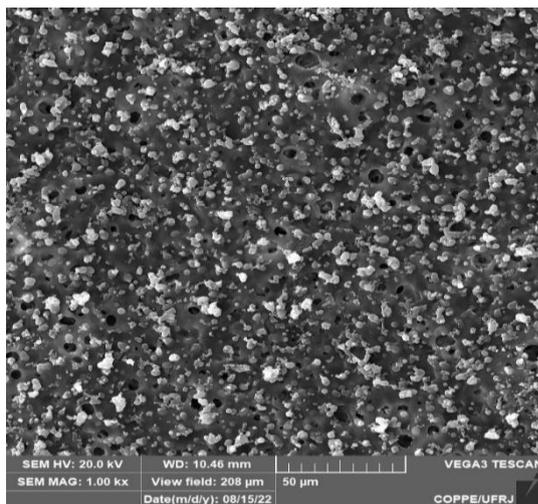
Banho com etanol

Superfície

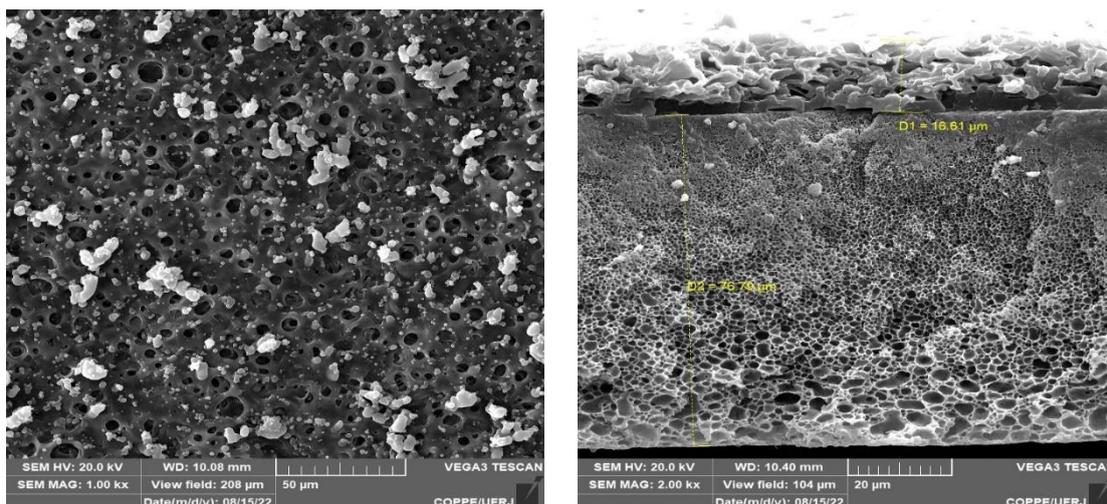
Seção transversal



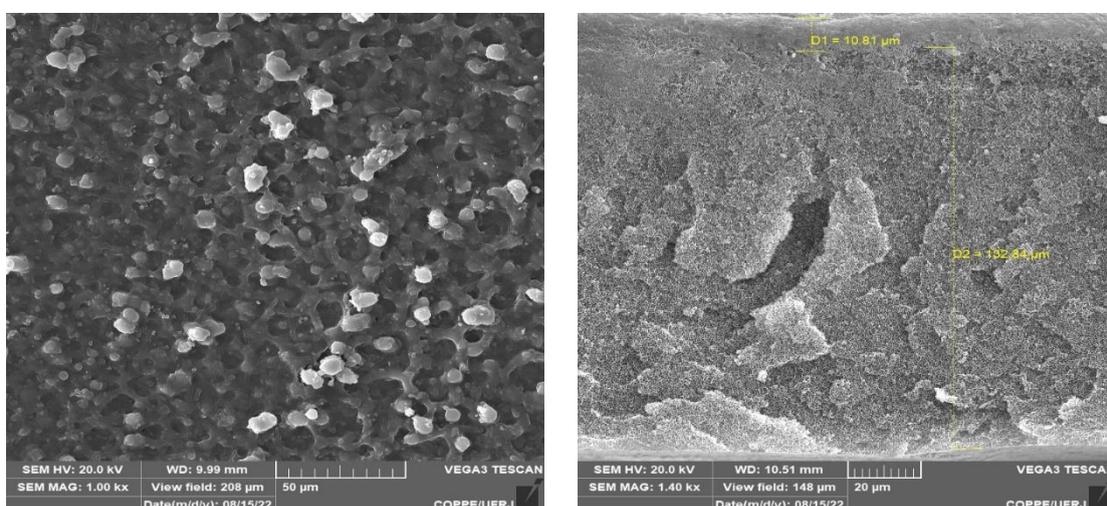
PU/PES(15%)_{t=15s}, ETANOL



PU/PES(15%)_{t=30s}, ETANOL



PU/PES(20%)_{t=15s,ETANOL}



PU/PES(20%)_{t=30s,ETANOL}

Figura 4.12 - Fotomicrografias da superfície e seção transversal das membranas compostas de PU/PES fabricadas por meio de inversão térmica em banho de etanol.

Inicialmente, a região porosa presente na camada de PU poderia ser considerada como um problema para a permeação, já que se espera uma camada densa e seletiva nesta região. Esse suposto problema só seria consolidado caso não existisse nenhuma região onde houvesse uma camada densa de PU que se estendesse ao longo da membrana. Porém ao observar atentamente para imagens das seções transversais, essa hipótese não é confirmada.

Observando as micrografias transversais, constata-se que as membranas PU/PES(15%)_{t=15s,ETANOL} e PU/PES(15%)_{t=30s,ETANOL}, possuem camadas muito mais bem definidas que as outras duas produzidas em banho com o álcool. Além disso, uma camada

fina e densa de PU, de dimensões variando em torno de 2 a 3 μm , é percebida com mais facilidade.

Além disso, nessas regiões não existem descontinuidades e os poros que se encontram ao redor não possuem ligações diretas ou caminhos preferenciais que se propaguem por toda região porosa superior. Estes pontos reforçam a existência de uma película densa, delgada e bem estruturada de PU, indicando que além da capacidade seletiva não comprometida, a membrana ainda possui uma pele com dimensões, aproximadamente, 3 a 4 vezes menores que aquelas apresentadas por membranas fabricadas em banho com água destilada.

Entretanto, apenas a comparação realizada a partir dos resultados do MEV não é suficiente para se obter informação concreta de que a membrana exerce suas funções de segregação de espécie gasosas que entram em contato com ela. Dessa maneira, testes de permeação com as membranas compostas foram realizados para melhor determinação tanto da capacidade de fluxo quanto da seletividade que elas possuem.

4.3.2 Permeabilidade das membranas compostas

Os testes de permeação realizados com as membranas compostas seguiram as mesmas etapas utilizadas nas membranas densas. Contudo, nesse momento, os resultados dispostos não serão mais registrados como permeabilidade (unidade em Barrer), mas em permeância (unidade em GPU). Essa escolha foi definida para que seja possível analisar não mais as características dos materiais (que já foram previamente estudados nesse e em diversos trabalhos na literatura), mas sim, referente ao desempenho global da membrana com duas camadas, de espessuras e funções distintas.

Para isso, a Tabela 4.9 e a Tabela 4.10 mostram os valores obtidos durante os testes de permeação com as espécies gasosas CO_2 e N_2 a 1 bar e 25°C , para as membranas compostas produzidas por inversão de fases com banho em água destilada e com banho em etanol, respectivamente.

Percebe-se, através das tabelas, que de forma geral os resultados obtidos por meio de banho de etanol garantiram permeâncias para o CO_2 superiores aos valores encontrados naquelas produzidas por banho de água destilada. Esse comportamento era esperado, já que a camada densa de PU, formada entre as camadas porosas de PU e PES, era menos espessa, garantindo assim um fluxo maior de CO_2 no interior da membrana.

Tabela 4.9 – Permeâncias de membranas compostas, a 1 bar e 25°C, produzidas por inversão de fases por imersão em banho de água de destilada.

Membrana	$Pe_{CO_2}(GPU)$	α_{CO_2/N_2}
PU/PES(15%) _{t=15s,ÁGUA}	2,21 ± 0,20	66,29 ± 2,02
PU/PES(15%) _{t=30s,ÁGUA}	1,64 ± 0,06	25,98 ± 0,54
PU/PES(20%) _{t=15s,ÁGUA}	3,42 ± 0,24	5,77 ± 0,35
PU/PES(20%) _{t=30s,ÁGUA}	1,54 ± 0,03	2,97 ± 0,02

Tabela 4.10 – Permeâncias de membranas compostas, a 1 bar e 25°C, produzidas por inversão de fases por imersão em banho de etanol.

Membrana	$Pe_{CO_2}(GPU)$	α_{CO_2/N_2}
PU/PES(15%) _{t=15s,ETANOL}	10,50 ± 0,15	40,81 ± 3,35
PU/PES(15%) _{t=30s,ETANOL}	9,31 ± 0,67	43,59 ± 0,89
PU/PES(20%) _{t=15s,ETANOL}	3,96 ± 0,09	19,24 ± 0,03
PU/PES(20%) _{t=30s,ETANOL}	4,99 ± 0,21	3,29 ± 0,10

Percebe-se, nas Tabela 4.9 e Tabela 4.10, que de forma geral os resultados obtidos por meio de banho em etanol garantiram permeâncias para o CO₂ superiores aos valores encontrados naquelas produzidas por banho de água destilada. Esse comportamento era esperado, já que a camada densa de PU, formada entre as camadas porosas de PU e PES, era menos espessa, garantindo assim um fluxo maior de CO₂ no interior da membrana.

Entretanto a análise exclusiva da permeância não garante uma boa avaliação do desempenho da membrana. Para isso, a seletividade ideal foi também calculada, possibilitando inferir a capacidade de separação que a membrana possui. E nesse caso, as membranas feitas a partir de PU/PES(15%) tiveram comportamento superior àquelas de PU/PES(20%). Para uma melhor comparação entre essas membranas, a Figura 4.13 e Figura 4.14 foram elaboradas.

Observando a Figura 4.13, é possível perceber que apenas uma das membranas produzidas em banho de água destilada tem resultados significativos. Essa membrana é a PU/PES(15%)_{t=15s,ÁGUA} que, notadamente, possui um alto nível de seletividade. Para as

demais, o tempo de exposição à atmosfera combinado à composição da solução polimérica não foi capaz de auxiliar na produção de membranas com alta competência na segregação das espécies químicas.

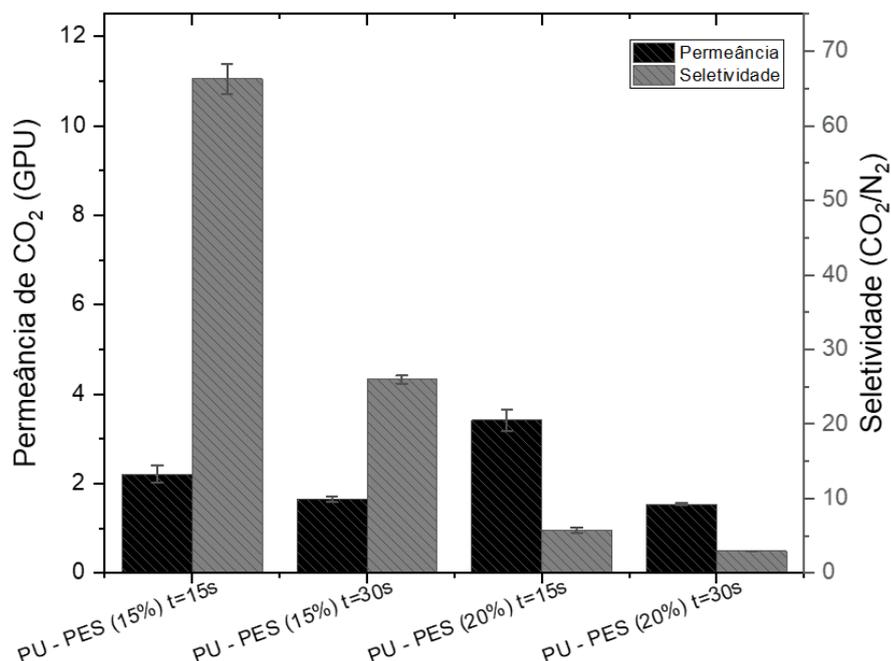


Figura 4.13 - Permeância de CO₂ e seletividade ideal (α_{CO_2/N_2}) nas membranas compostas de PU/PES obtidas por imersão em banho de água destilada. Diferença de pressão através da membrana: 1 bar; Temperatura: 25°C.

Ao se valer da Figura 4.14, a análise mostra uma evidente superioridade das membranas PU/PES(15%)_{t=15s,ETANOL} e PU/PES(15%)_{t=30s,ETANOL}, já que os resultados tanto de permeância quanto de seletividade são muito superiores às outras. Além disso, essas duas membranas possuem resultados muito similares de, aproximadamente, 10 GPU para permeância e 40 de seletividade.

Esses valores foram comparados com os resultados de 2 GPU e 66 de seletividade da membrana PU/PES(15%)_{t=15s,ÁGUA}, que são similares aos valores disponibilizados na pesquisa de JIMÉNEZ (2021). Mesmo que os valores de seletividade dessa membrana tenham superado os valores obtidos nas melhores membranas fabricadas em banho de etanol, a baixa permeância, a pouca reprodutibilidade e a grande quantidade de defeitos apresentados pela membrana produzida em água refletem de forma negativa para sua seleção para testes posteriores

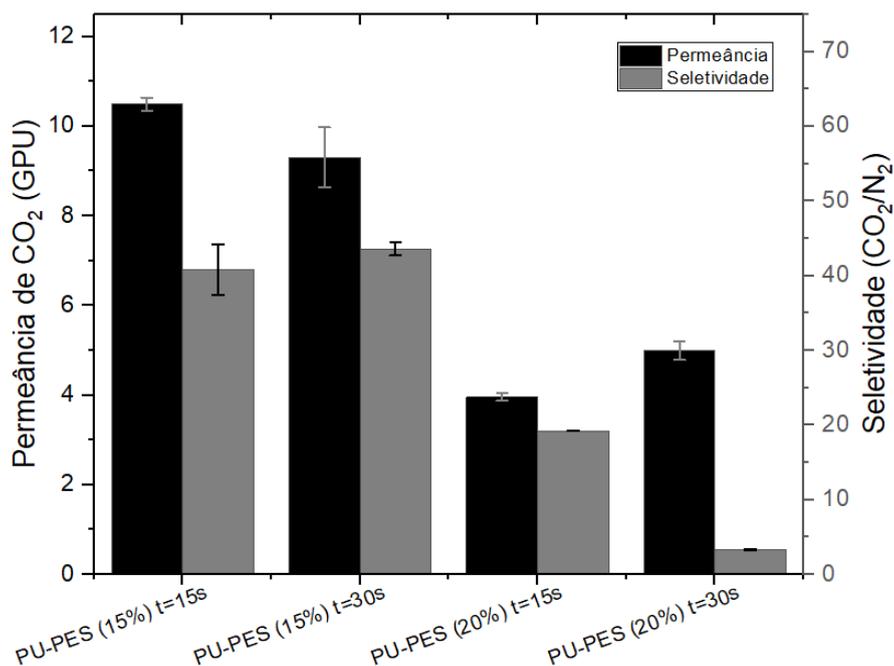


Figura 4.14 - Permeância de CO₂ e seletividade ideal (α_{CO_2/N_2}) nas membranas compostas de PU/PES obtidas por imersão em banho de etanol. Diferença de pressão através da membrana: 1 bar; Temperatura: 25°C.

Somado a isso, os trabalhos com membranas promissoras publicados do item 2.8, mencionam que para processos de separação gasosa entre CO₂ e N₂, seletividades acima de 30 transferem um ganho pouco significativo em termos de minimização dos custos da captura de CO₂. Nesse contexto, uma condição melhor de permeâncias reduz diretamente a necessidade de maior área de permeação, o que acarreta processos mais eficientes e compactos.

Além do mais, sabe-se que a inserção de sílica funcionalizada na solução polimérica de PU e a produção de membranas de matriz mista compostas necessitam de uma metodologia adequada e que não permita interferência nos resultados. Sendo assim, a partir dos resultados de morfologia e desempenho obtidos, a membrana que mais se adequa às necessidades da proposta deste trabalho é a PU/PES(15%)_{t=15s,ETANOL}, já que possui a maior permeância (10,50 GPU) entre todas as membranas fabricadas e que sua seletividade de 40,81 é atraente para garantir boa separação, já que é próxima à de um filme denso de PU puro.

Antes de investigar os efeitos da sílica funcionalizada inserida nas membranas compostas, é importante observar o efeito da pressão de operação sobre a permeabilidade da membrana de PU/PES(15%)_{t=15s,ETANOL}.

4.3.3 Efeito da pressão de alimentação na permeação de gases puros na membrana composta de PU/PES (15%)_{t=15s,ETANOL}

Para este caso de membranas poliméricas compostas, espera-se que a membrana não sofra mudanças bruscas de permeância nem de seletividade, visto que o transporte em seu interior é governado pelo mecanismo de sorção-difusão que ocorre no filme denso de PU. A Tabela 4.11 retrata o comportamento da membrana composta de PU/PES (15%)_{t=15s,ETANOL} para as pressões de 1, 2, 4 e 6 bar.

Tabela 4.11 – Efeito da pressão de alimentação na permeância de CO₂ e N₂ e na seletividade ideal (α_{CO_2/N_2}) na membrana composta de PU/PES (15%)_{t=15s,ETANOL} a 25°C.

Pressão	Pe_{CO_2} (GPU)	Pe_{N_2} (GPU)	α_{CO_2/N_2}
1 bar	10,50 ± 0,15	0,26 ± 0,03	40,81 ± 3,35
2 bar	10,55 ± 0,36	0,27 ± 0,03	38,54 ± 2,89
4 bar	10,53 ± 0,14	0,23 ± 0,01	46,13 ± 2,31
6 bar	10,08 ± 0,30	0,25 ± 0,00	39,79 ± 0,70

Nota-se, então, pela Tabela 4.11, que as permeâncias de CO₂ das membranas compostas fabricadas em banho de etanol ficam em torno de 10 GPU, para qualquer uma das pressões avaliadas. Evidencia-se também, que para essa membrana, os valores das permeâncias de N₂ são de aproximadamente 0,25 GPU. No que tange à seletividade, algumas pequenas oscilações nos valores de permeância das espécies acabam por gerar maiores diferenças. Essas diferenças não foram tão significativas a ponto de suscitar discrepâncias. Uma observação melhor pode ser feita quando os resultados são lançados, como na Figura 4.15.

Percebe-se então, que todos os valores obtidos em diferentes pressões são muito próximos, sendo isso, fator importante para garantir que a membrana exerça transporte apenas por sorção-difusão e não possui qualquer problema estrutural que impeça a

utilização dessa metodologia na fabricação de membranas com sílica funcionalizada inseridas na matriz polimérica de poliuretano. Ademais, esses dados servirão com base de comparação para os testes das MMM compostas presentes no item 4.3.6 deste capítulo.

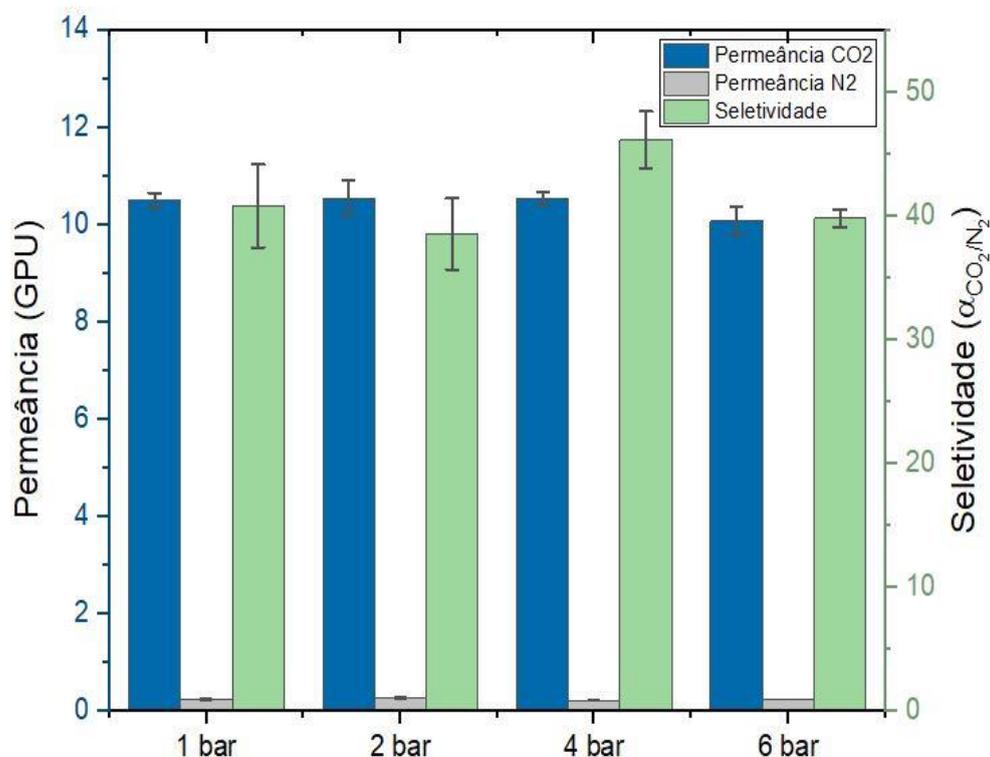


Figura 4.15 - Permeância de CO₂ e N₂ e seletividade (α_{CO_2/N_2}) na membrana composta de PU/PES (15%)_{t=15s,ETANOL} a diferentes pressões de alimentação a 25°C.

Contudo, antes da apresentação dos testes de permeação realizados com diferentes cargas de sílica funcionalizada nas MMM compostas, a verificação das fotomicroscopias e da Espectroscopia de Raios-X por Dispersão em Energia Dispersiva (MEV/EDS) serão realizados, a fim de examinar a estrutura das membranas formadas e averiguar se a disposição das nanopartículas inorgânicas inseridas.

4.3.4 Morfologia das MMM compostas a partir da técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Assim como já descrito no item 3.5, as membranas de matriz mista compostas foram fabricadas com diferentes cargas de nanopartículas de sílica funcionalizada. Todas essas membranas foram fabricadas pela mesma técnica de inversão de fases com banho de não solvente. Nesse caso, pelos motivos apresentados anteriormente nos itens 4.3.1 e 4.3.2, a membrana adotada como mais adequada para o preparo das MMM compostas foi a de PU/PES (15%)_{t=15s,ETANOL}, já que foi aquela com as melhores condições estruturais e de desempenho.

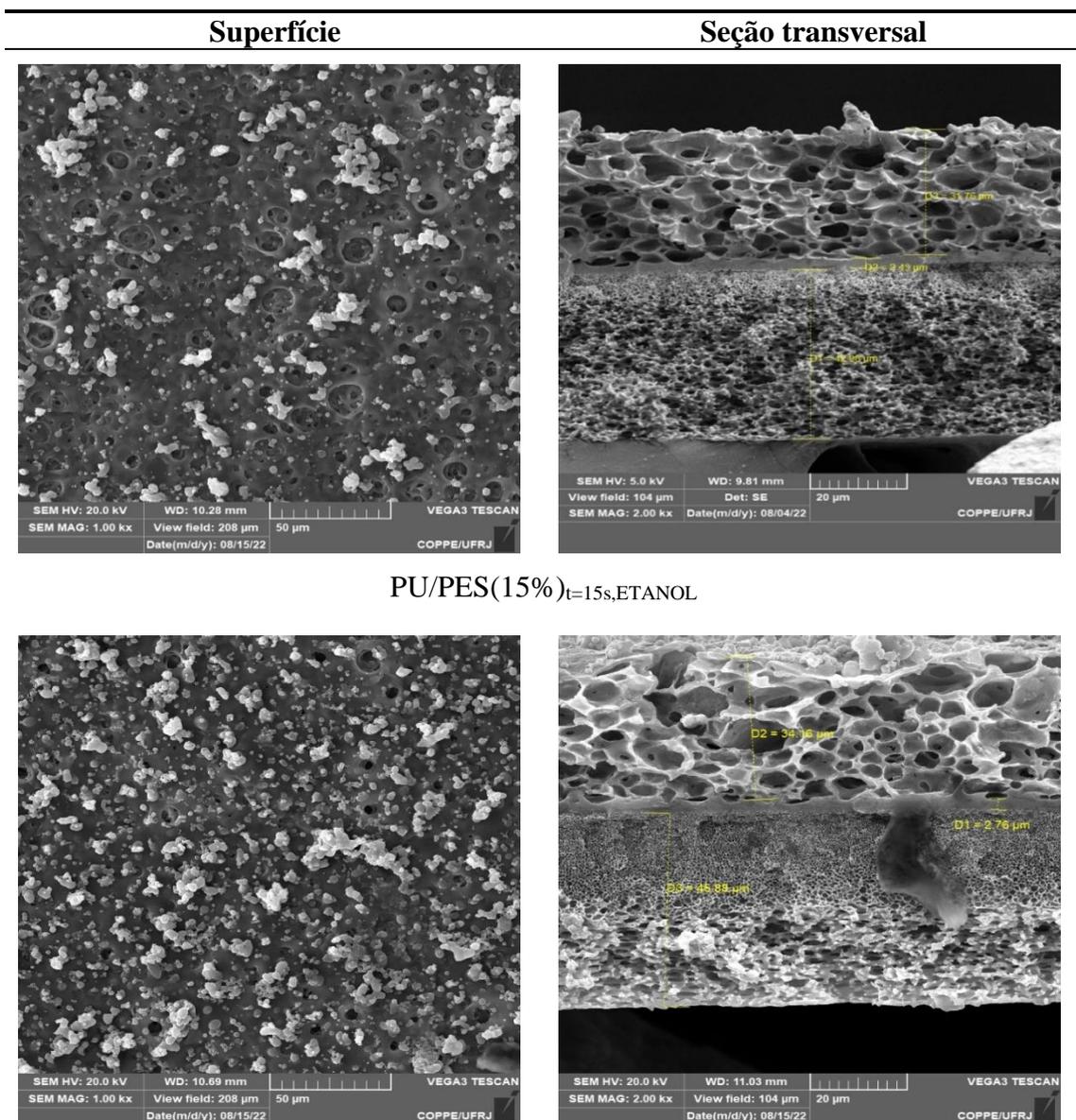
Sendo assim, no presente trabalho, 6 condições para a obtenção das membranas de matriz mista compostas foram utilizadas e comparadas com a membrana sem presença de sílica funcionalizada PU/PES (15%)_{t=15s,ETANOL}. Foi variado o teor de nanopartículas inorgânicas inseridas na solução polimérica de PU, originando uma nova camada seletiva. A Tabela 4.12 mostra a nomenclatura e as respectivas proporções de sílica nas membranas que foram fabricadas.

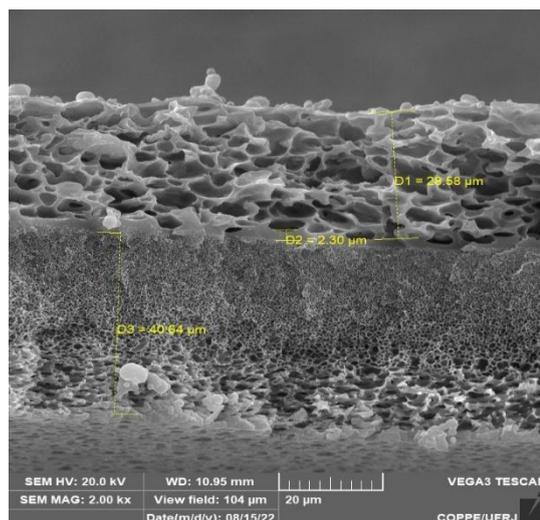
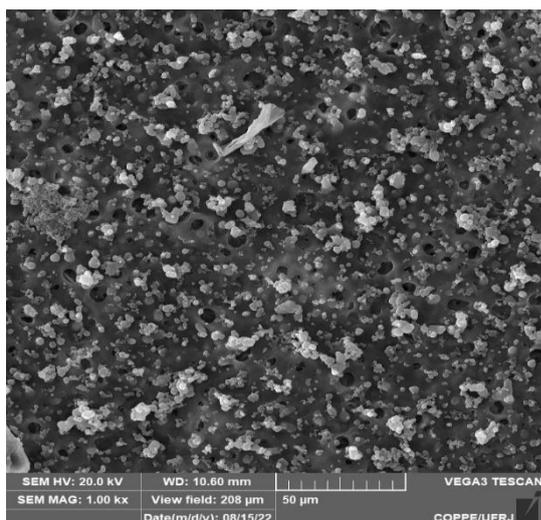
Tabela 4.12 – Formulações de membranas de matriz mista compostas contendo sílica funcionalizada e fabricadas por inversão de fases em banho de etanol.

Membranas de matriz mista compostas	Proporção em % (m/m) de sílica funcionalizada na solução polimérica de PU
PU/PES (15%) _{t=15s,ETANOL}	0
PU/PES + 1,5% Si-NH ₂	1,5
PU/PES + 2,5% Si-NH ₂	2,5
PU/PES + 5,0% Si-NH ₂	5,0
PU/PES + 7,5% Si-NH ₂	7,5
PU/PES + 10% Si-NH ₂	10,0
PU/PES + 15% Si-NH ₂	15,0

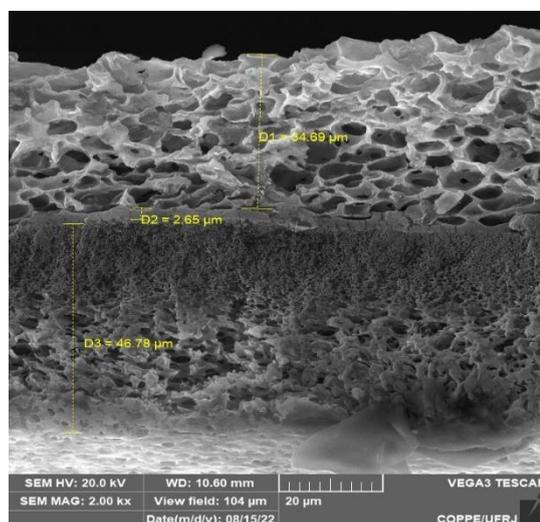
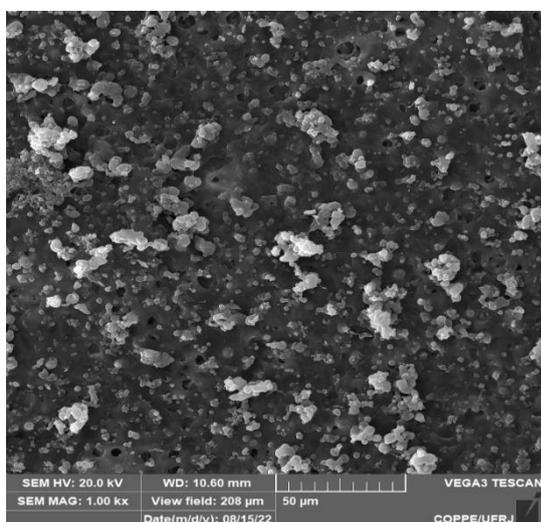
Como é possível observar, as membranas foram produzidas de forma a verificar a influência do teor de sílica funcionalizada no desempenho durante o processo de permeação. Com a adição das partículas com grupamento amino, espera-se que a existência de transporte facilitado por meio da interação entre o CO₂ e a sílica funcionalizada resulte em aumento tanto na permeabilidade quanto na seletividade.

Dessa forma, seguiu-se com as cargas de partículas inorgânicas que variaram de 0 a 15%, similar ao realizado com as membranas de matriz mista densas descritas no item 4.2.1. A avaliação das morfologias das membranas foi realizada por análise das fotomicroscopias, observando-se tanto a sua região superficial como a seção transversal.

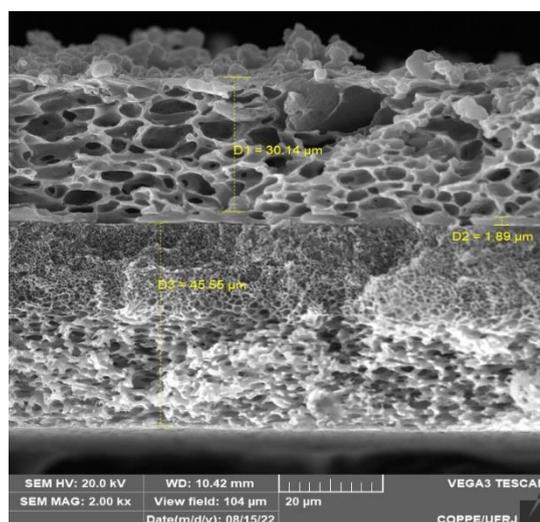
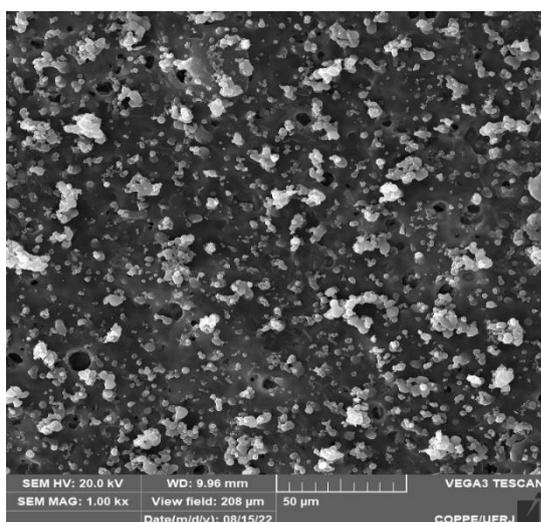




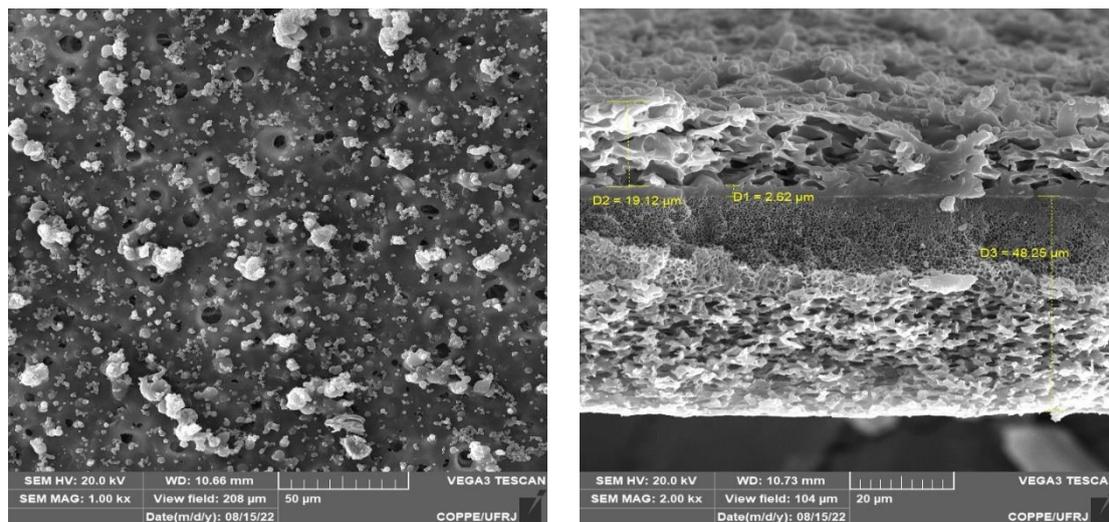
PU/PES + 2,5% Si-NH₂



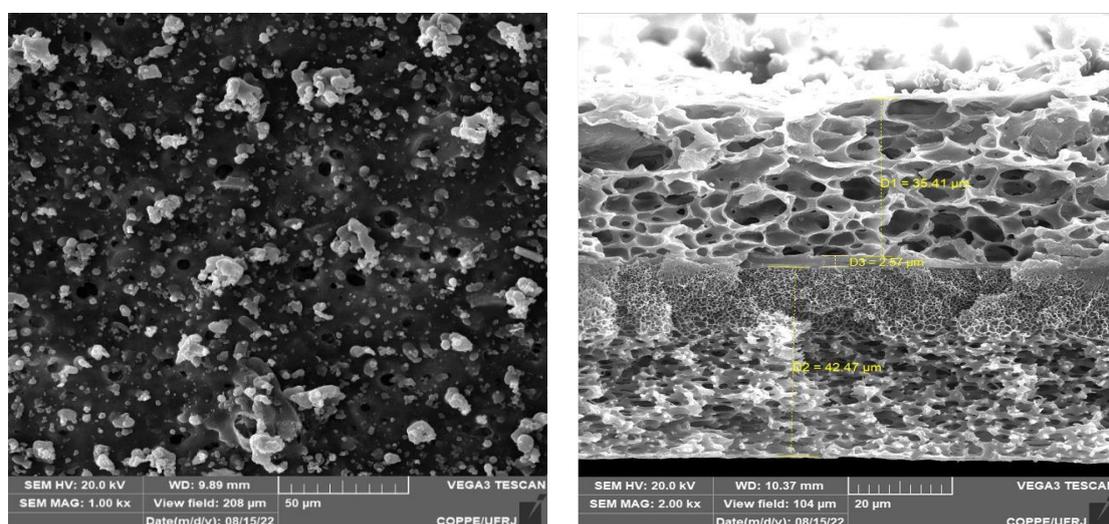
PU/PES + 5,0% Si-NH₂



PU/PES + 7,5% Si-NH₂



PU/PES + 10% Si-NH₂



PU/PES + 15% Si-NH₂

Figura 4.16 - Fotomicrografias da superfície e seção transversal das membranas de matriz mista compostas com inserção de diferentes cargas de sílica funcionalizada.

A partir das imagens obtidas por MEV, apresentadas na Figura 4.16, é possível observar nas seções transversais das membranas que o mesmo padrão se repete na morfologia da membrana. Uma camada porosa de PU acima, seguida de camada densa de PU na região intermediária e, logo abaixo, outra camada porosa de PES. As funções dessas camadas são as mesmas já apresentadas anteriormente, sendo a única diferença a presença de nanopartículas de sílica.

As partículas de sílica na membrana são da ordem nanométrica e de difícil visualização nas fotomicroscopias. Embora já se saiba que as mesmas partículas sofrem

aglomerações e tendem a formar partículas de maior escala, a imagem do MEV não possui resolução suficiente para evidenciar onde essa sílica inserida se encontra. Além disso, é possível observar regiões mais claras de formato arredondado que se espalham por toda superfície da membrana e, essas podem levar a uma conclusão errônea de que sejam as partículas inorgânicas presentes. É possível chegar a essa conclusão já que a membrana de PU/PES(15%)_{t=15s,ETANOL} não se trata de uma membrana de matriz mista e mesmo assim apresenta as mesmas aglomerações. Percebe-se então que essas protuberâncias se tratam apenas da formação porosa da camada superior da membrana e não possuem relação com a presença de partículas de sílica.

Entretanto, ainda assim é preciso garantir que a sílica está presente na camada densa de PU para que seja possível efetuar uma permeação com desempenho superior àqueles já apresentados pela membrana composta e, também, para atestar que a melhora apresentada nos testes será atribuída, de fato, ao transporte facilitado. E para isso, a Microscopia Eletrônica de Varredura integrada com Espectroscopia de Raios-X por Dispersão de Energia foi utilizada.

4.3.5 Microscopia Eletrônica de Varredura integrada com Espectroscopia de Raios-X por Dispersão em Energia Dispersiva (MEV/EDS) das MMM compostas

Ressalta-se, inicialmente, que as análises com MEV/EDS não se valeram de todas as membranas disponíveis. Para efeito de constatação da presença da sílica funcionalizada foram apenas utilizadas as membranas com 1,5 %, 7,5% e 15% de Si-NH₂, para que sejam observadas a membrana com carga inorgânica menor, aquela com quantidade intermediária e a última com o maior teor de sílica utilizado nesse trabalho.

Para que sejam discutidas de forma mais clara, as imagens, os gráficos e os dados obtidos serão dispostos, mostrando respectivamente a região onde o teste foi realizado, a disposição dos elementos na região amostrada e os valores percentuais das massas de cada um desses elementos.

Na Figura 4.17, percebe-se que a região de maior interesse é aquela responsável pela capacidade seletiva da membrana, ou seja, a camada densa de PU. É possível que ao realizar a fabricação da membrana através da inversão de fases, parte da sílica fique presente na região porosa ou até migre junto com os solventes para fora da membrana.

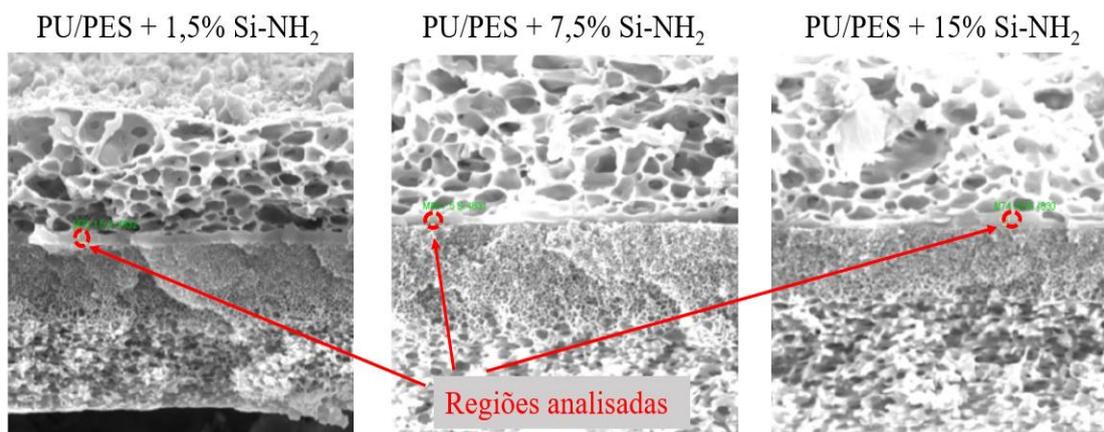


Figura 4.17 - Regiões nas membranas de matriz mista compostas analisadas por MEV/EDS.

Entretanto, para este trabalho, o interesse se manteve em atestar a presença de sílica na camada densa. Sendo assim, a Figura 4.18 revela os índices alcançados por meio de contagem por segundo dividida por elétron-volts (cps/eV) de cada um dos elementos (C, N, O e Si), de forma que a comparação das bandas obtidas sob diferentes condições instrumentais, como resolução de energia ou largura do passo, seja possível.

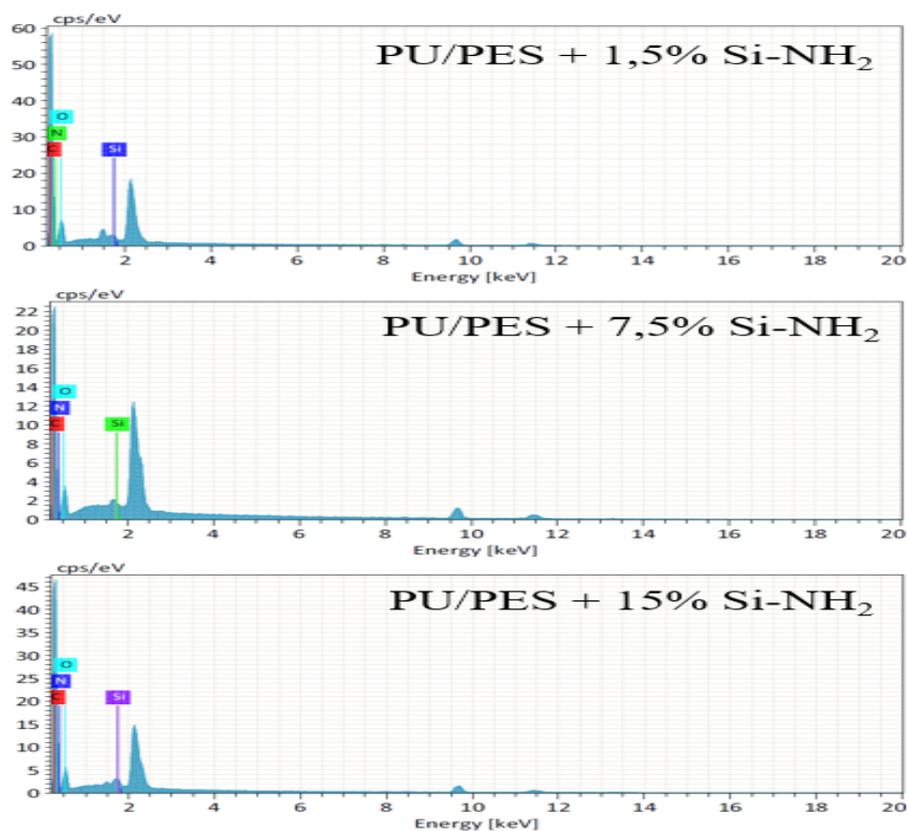


Figura 4.18 - Bandas dos elementos C, N, O e Si reconhecidas nas membranas de matriz mista compostas por MEV/EDS

A investigação a respeito dos elementos em si não foi feita apenas para justificativa da presença de sílica com o Si, mas também, para comprovação de que a camada densa formada continha PU. Isso pode ser verificado pela presença dos elementos C, O e N presentes em grandes proporções (especialmente do N que não está presente na composição da PES e está em pequenas quantidades na sílica funcionalizada) e que fazem parte da composição molecular desse composto (Figura 2.15). Essa distribuição fica evidente ao se constatar os resultados obtidos na análise de cada membrana, conforme apresentado na Tabela 4.13.

Tabela 4.13 -Composição (normalizada em massa) dos elementos C, N, O e Si encontrados nas membranas de matriz mista compostas

Elemento	PU/PES+1,5% Si-NH₂ (m / m)%	PU/PES+7,5% Si-NH₂ (m / m)%	PU/PES+15,0% Si-NH₂ (m / m)%
Carbono	53,60±6,21	53,88±6,29	51,86±6,27
Nitrogênio	24,88±3,82	25,75±3,99	23,60±3,97
Oxigênio	21,23±3,01	19,90±2,89	23,90±3,55
Silício	0,29±0,04	0,47±0,05	0,64±0,06

As composições, na Tabela 4.13, são apresentadas em valores normalizados apenas com as massas dos quatro elementos analisados. Sabe-se, além disso, que outros elementos químicos estão presentes na região observada da membrana, mas estes não foram objeto de interesse neste trabalho.

Além do mais, a análise feita por MEV/EDS reflete apenas uma pequena porção de uma amostra da membrana. Sendo assim, a verificação quantitativa dos percentuais dos elementos não seria adequada nesse contexto, visto que para isso, uma série de testes com a obtenção de um espaço amostral de dados mais robusto seria o mais apropriado. Dessa forma, a relação entre os teores na formulação e a composição dos elementos na membrana poderiam ser discutidos adequadamente.

Sendo assim, fica mais segura a investigação do papel da sílica funcionalizada, uma vez que a sua presença, pelo menos qualitativamente bem detectada via MEV/EDS promove e explica eventuais melhorias na permeabilidade das membranas fabricadas.

4.3.6 Efeito da concentração de sílica nas MMM compostas para permeação de gases puros

Para avaliar o desempenho das membranas de matriz mista compostas contendo diferentes concentrações de sílica foram realizados testes de permeação com os gases puros CO₂ e N₂, à pressão de alimentação constante equivalente a 1 bar e temperatura de 25°C. A Tabela 4.14 compara os resultados de permeância e seletividade dessas membranas com a membrana de PU/PES(15%)_{t=15s,ETANOL}.

Tabela 4.14 – Permeância e seletividade para MMM compostas com diferentes cargas de Si-NH₂ para os gases puros CO₂ e N₂ a 1 bar e 25°C.

Membrana	$Pe_{CO_2}(GPU)$	$Pe_{N_2}(GPU)$	α_{CO_2/N_2}
PU/PES(15%) _{t=15s,ETANOL}	10,50 ± 0,15	0,26 ± 0,03	40,81 ± 3,35
PU/PES +1,5% Si-NH ₂	13,27 ± 0,31	0,25 ± 0,01	52,75 ± 1,50
PU/PES +2,5% Si-NH ₂	13,06 ± 0,81	0,29 ± 0,03	45,52 ± 2,62
PU/PES +5,0% Si-NH ₂	12,90 ± 0,40	0,32 ± 0,03	40,86 ± 2,90
PU/PES +7,5% Si-NH ₂	13,24 ± 0,17	0,55 ± 0,01	24,12 ± 0,22
PU/PES +10,0% Si-NH ₂	14,06 ± 0,87	0,67 ± 0,05	21,04 ± 0,30
PU/PES +15,0% Si-NH ₂	16,78 ± 0,28	0,61 ± 0,05	27,37 ± 2,02

É possível notar, que os resultados obtidos nos testes de permeação, para as membranas de matriz mista composta apresentaram em todos os casos permeância de CO₂ superior àquela sem presença de sílica funcionalizada (PU/PES(15%)_{t=15s,ETANOL}). Isso já era esperado, pois os resultados feitos anteriormente com as MMM densas (item 4.2.1) evidenciaram que a presença do material inorgânico com grupamentos amino, em todas as concentrações utilizadas, foi eficaz na captura de CO₂.

Esse aumento em relação ao fluxo de CO₂ foi percebido de forma mais evidente nas

membranas de maior carga de sílica funcionalizada (PU/PES +15,0% Si-NH₂), chegando aos 16,78 GPU de permeância e representando um aumento de 59,8 % em relação à membrana sem a sílica (10,5 GPU). Importante atentar-se para o fato de que o melhor desempenho das MMM densas também se deu com o maior percentual de sílica utilizado.

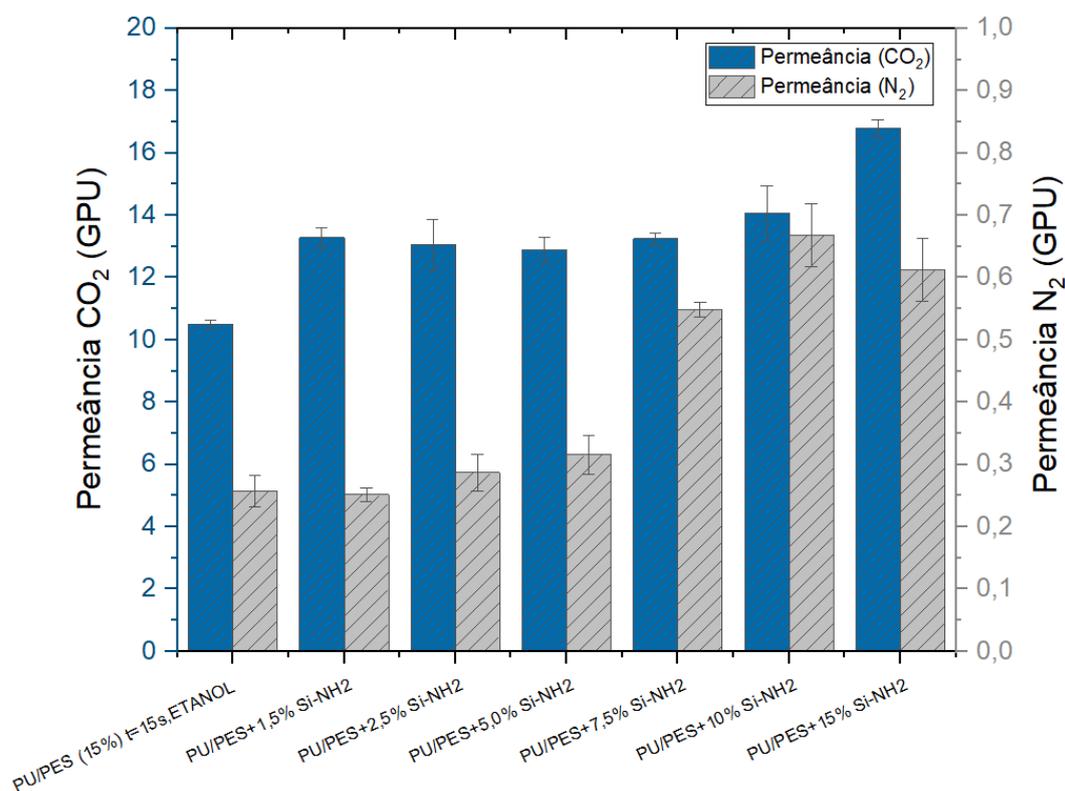


Figura 4.19 - Permeâncias de CO₂ e N₂ nas MMM compostas com diferentes cargas de Si-NH₂ a 1 bar e 25°C.

Para uma melhor observação de outros aspectos dessas membranas, um gráfico comparativo com os resultados das permeâncias (CO₂ e N₂) e outro com a permeância de CO₂ junto à seletividade (α_{CO_2/N_2}) foram dispostos nas Figura 4.19 e Figura 4.20.

É possível perceber um incremento de permeância de N₂ à medida em que a carga de sílica funcionalizada aumenta também. Esse comportamento também foi verificado nas MMM densas, sugerindo assim que a inserção de Si-NH₂ atua de maneira similar nas membranas compostas.

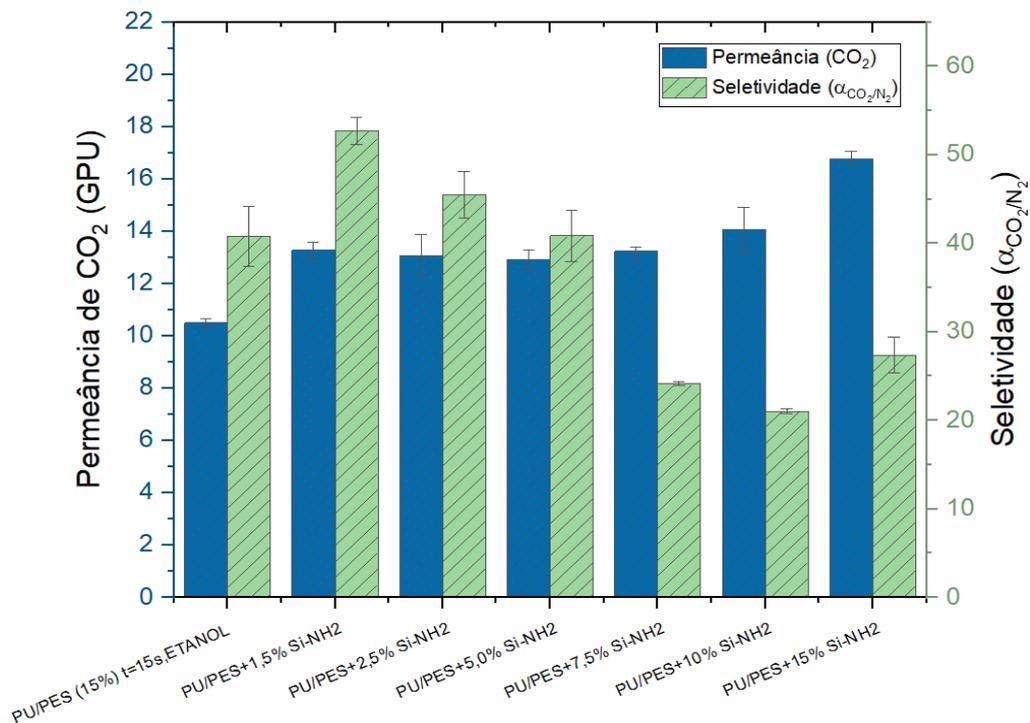


Figura 4.20 - Permeância de CO₂ e seletividade ideal (α_{CO_2/N_2}) nas MMM compostas com diferentes cargas de Si-NH₂ a 1 bar e 25°C.

Em relação à segregação das espécies, a membrana de PU/PES+1,5% Si-NH₂, ou seja, aquela que possui a menor quantidade de Si-NH₂ adicionada, alcança o maior valor, chegando a uma seletividade ideal de 52,75, representando um aumento de 29,3% em relação à membrana composta sem Si-NH₂ (PU/PES(15%)_{t=15s,ETANOL}). Dessa forma, é possível perceber que o padrão se repetiu entre membranas densas e compostas. Entretanto foi verificado que os valores de seletividade para as MMM compostas chegaram a ser menores que o da membrana composta sem a presença das nanopartículas inorgânicas.

Como mencionado anteriormente, especificamente no item 4.3.1, a produção de membranas compostas envolve etapas que podem ocasionar a formação de defeitos no interior e na superfície da membrana. Embora os resultados para fabricação de membranas compostas a partir de inversão de fases em banho com etanol tenham revelado características positivas para soluções poliméricas de PU e PES, é possível que a presença de partículas inorgânicas comprometa de forma parcial a integridade do filme denso. Dessa forma, à medida que ocorre o aumento de Si-NH₂, a membrana altera sua morfologia e a interação entre as camadas, gerando a possibilidade do surgimento de defeitos.

Dessa maneira, é possível evidenciar nos resultados obtidos, um incremento na permeância dos gases, de forma que aqueles que enfrentavam maiores resistências da membrana, tornaram a conseguir fluxos mais acentuados (caso do N₂). Sendo assim, observando-se as permeâncias das MMM compostas com 7,5%, 10,0% e 15,0% de Si-NH₂, pode-se constatar que há um aumento preferencial para o N₂ e redução na seletividade.

Portanto, a partir dos testes de permeação, é possível esclarecer que apesar dos bons resultados de permeância do CO₂ na membrana PU/PES +15,0% Si-NH₂, sua seletividade em torno de 27 não foi capaz de superar os valores alcançados pela membrana composta sem Si-NH₂. Dentro desses parâmetros, então, a membrana com o melhor desempenho foi aquela com a menor carga de sílica, PU/PES+1,5% Si-NH₂ ($Pe_{CO_2} = 13,27$ GPU e $\alpha_{CO_2/N_2} = 52,75$), com respectivos aumentos de permeância de CO₂ e seletividade de 26,4% e 29,3%.

4.3.7 Efeito do recobrimento de silicone nas MMM compostas

Como foi relatado anteriormente, foi possível fabricar MMM compostas que apresentaram desempenho superior ao da membrana composta sem Si-NH₂, porém os resultados revelaram a possibilidade de defeitos à medida que a carga de sílica funcionalizada aumentou. Sendo assim, na tentativa de corrigir tais defeitos, o PDMS (polidimetilsiloxano ou comumente chamado de silicone) foi utilizado para recobrimento das membranas por meio de *spray*.

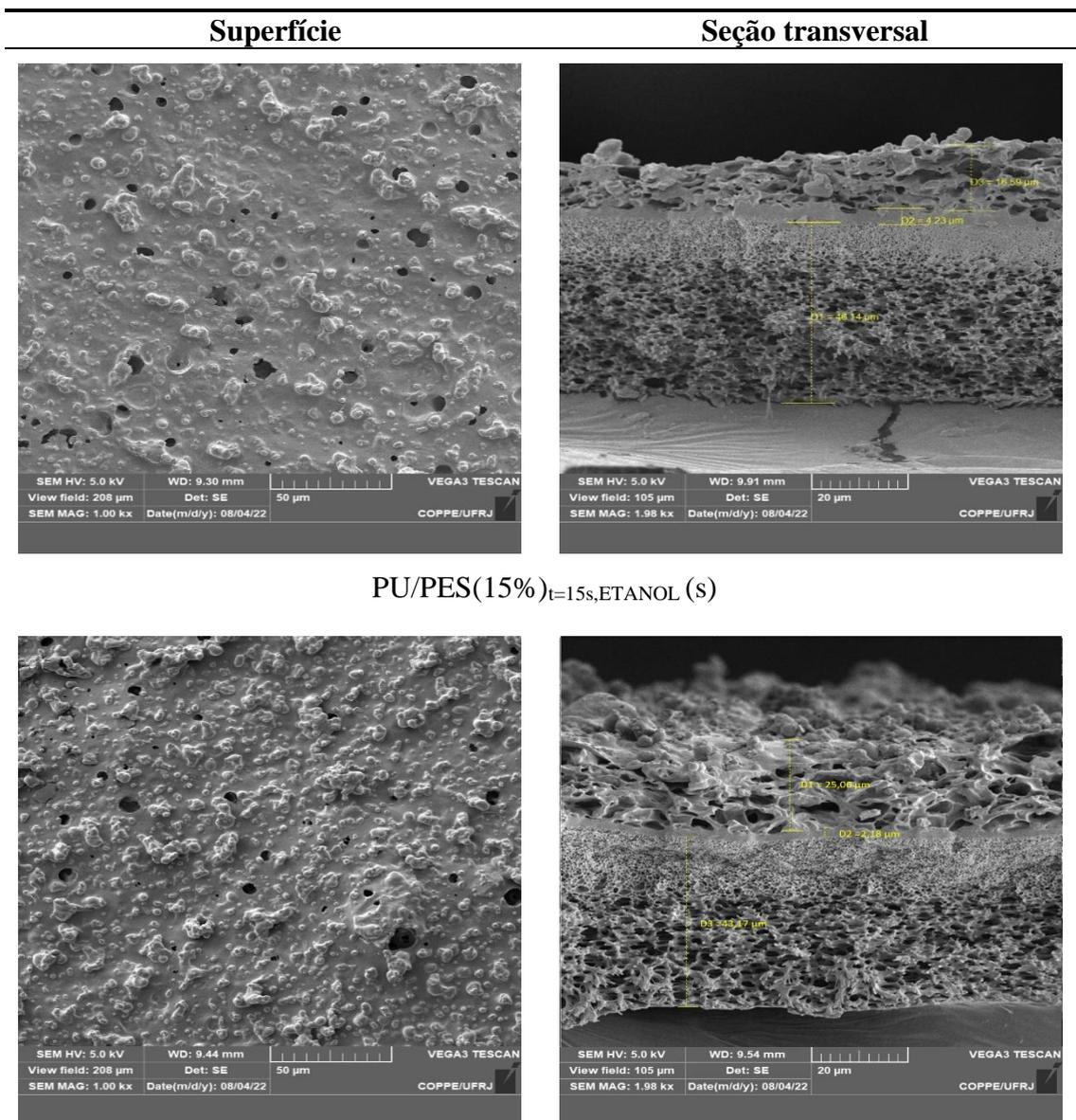
Essa técnica já é bem consolidada e MULDER (1998) reforça que ela é utilizada na preparação de membranas compostas para minimização dos defeitos na superfície por revestimento com polímero altamente permeável. Sendo assim, a única função desta nova camada é a de tamponar as imperfeições, de maneira que o desempenho continue sendo ditado pela estrutura anisotrópica da membrana. Em virtude disso, para reforçar a atuação do silicone, a técnica de recobrimento por *spray* foi utilizada, visando a uma deposição pontual e de espessura mais fina possível.

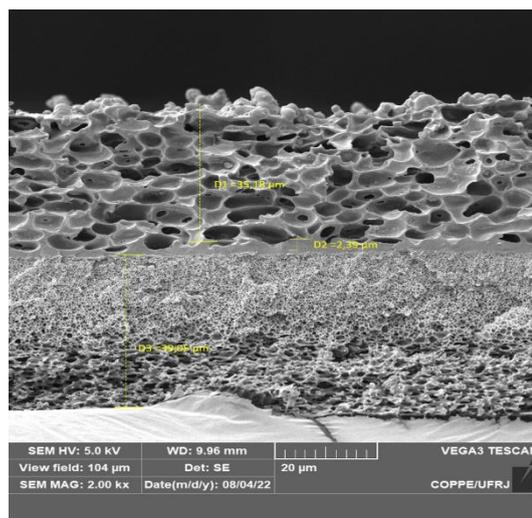
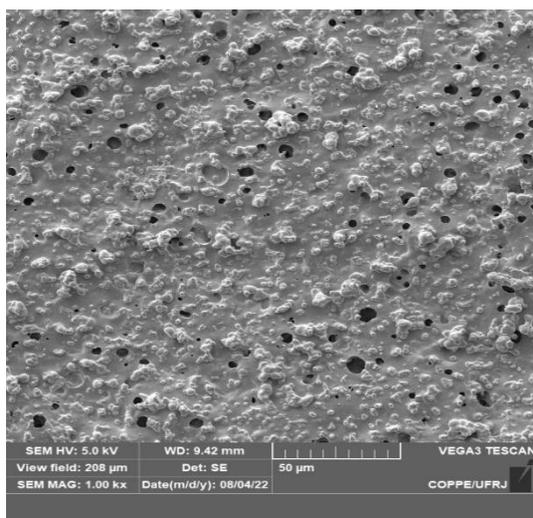
A caracterização do PDMS puro por meio de testes de permeação não foi realizada neste trabalho. Para isso, foram utilizados os dados já reportados na literatura como forma de evidenciar o esperado a respeito do comportamento dessa camada de recobrimento. A Tabela 4.15 revela os resultados de ETTOUNEY; MAJEED (1997) e SÁ (2007),

enquanto Figura 4.21 mostra as fotomicrografias obtidas no MEV.

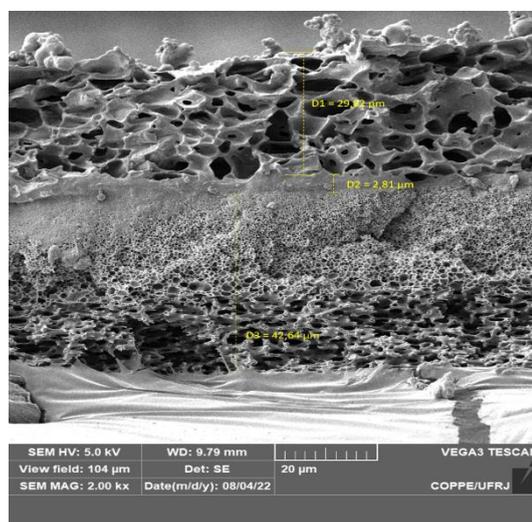
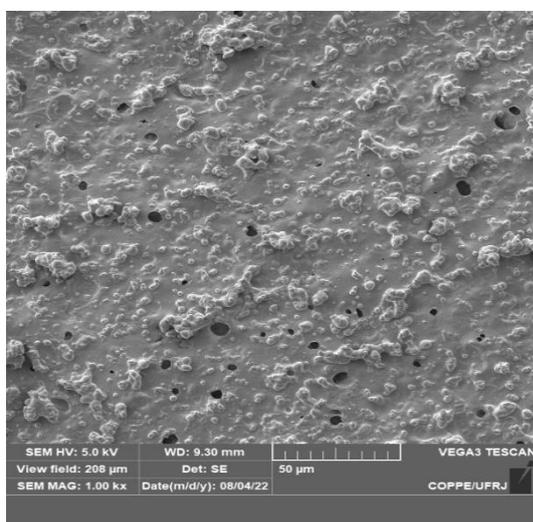
Tabela 4.15 -Permeâncias de CO₂ e N₂ e seletividade para membranas de PDMS.

Membrana (PDMS)	Temperatura	Pe_{CO_2} (GPU)	Pe_{N_2} (GPU)	α_{CO_2/N_2}
ETTOUNEY e MAJEED (1997)	20 °C	7,5	0,52	14,4
SÁ (2007)	22 °C	8,0	0,67	11,9

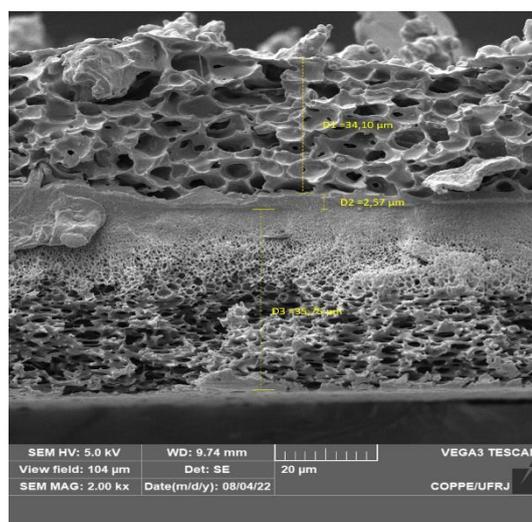
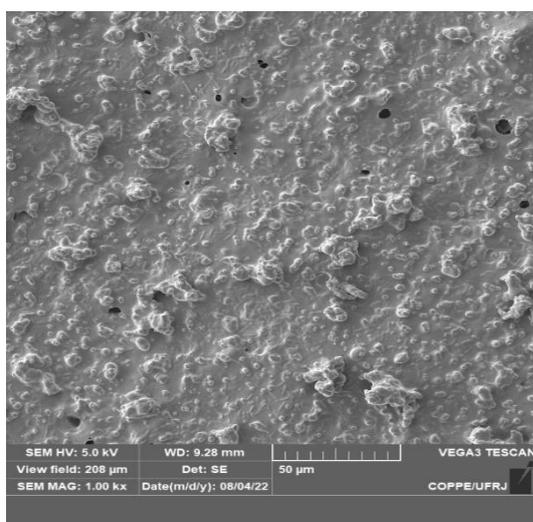




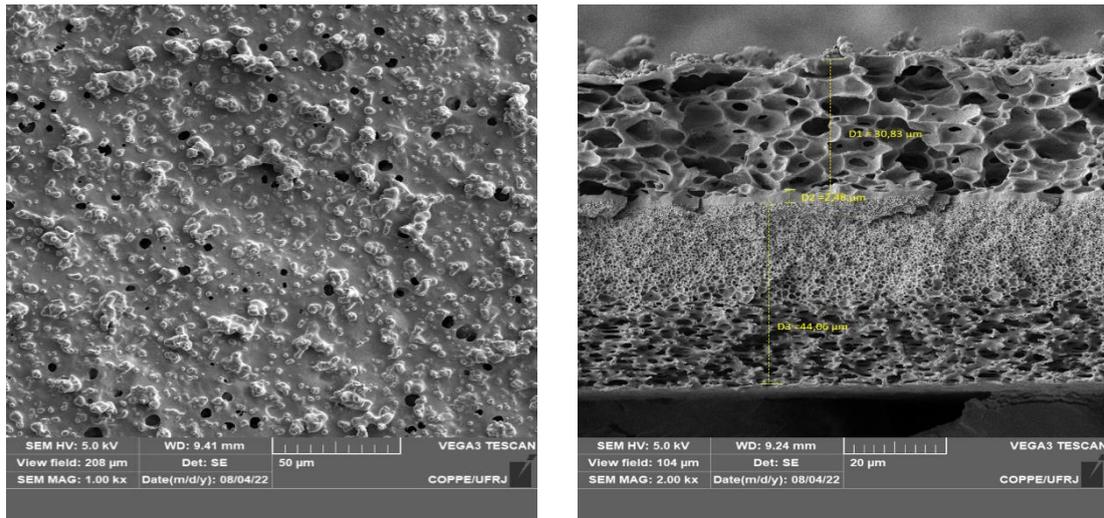
PU/PES + 2,5% Si-NH₂ (s)



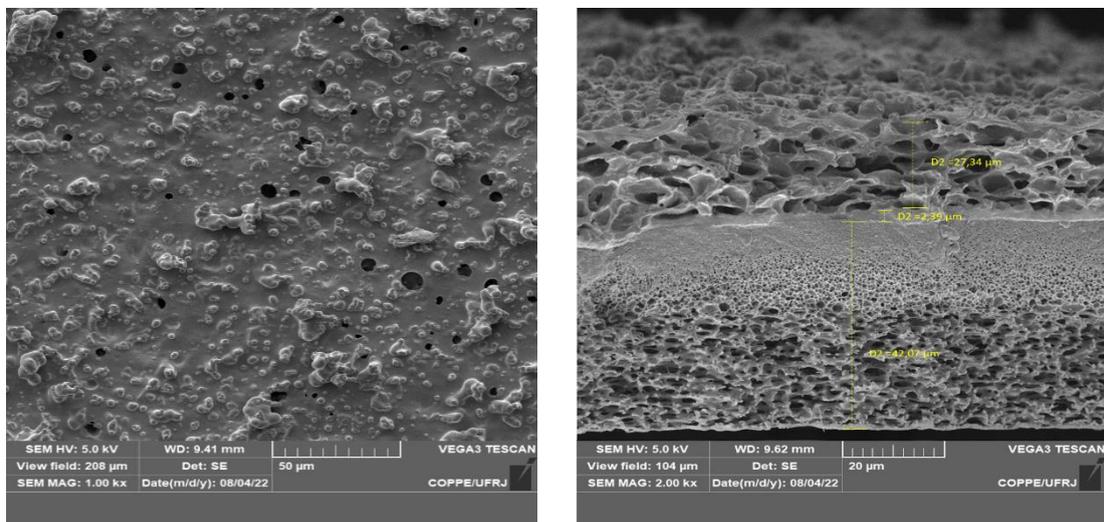
PU/PES + 5,0% Si-NH₂ (s)



PU/PES + 7,5% Si-NH₂ (s)



PU/PES + 10% Si-NH₂ (s)



PU/PES + 15% Si-NH₂ (s)

Figura 4.21 - Fotomicrografias de superfície e da seção transversal das membranas de matriz mista compostas contendo partículas de SI-NH₂.

Percebe-se, então, que as membranas produzidas após o recobrimento com silicone têm poucas variações morfológicas em relação às anteriores. A principal diferença verificada foi uma redução dos números de poros visíveis quando são observadas as vistas superiores das fotomicrografias. Essa informação, por si só, à princípio, não garante o completo tamponamento dos poros, pois a região de maior interesse é a aquela que se estabelece no interior da membrana.

Para isso, as imagens das seções transversais também foram analisadas. Entretanto, não foi possível observar modificações evidentes que indicassem uma região de

recobrimento por meio do PDMS. Isso sinaliza que não houve preenchimento total dos poros e a utilização do *spray* pode apenas ter garantido o fechamento de defeitos na região interna, mas ainda existem caminhos desobstruídos na membrana que podem permitir a passagem de espécies gasosas sem garantir alto grau de segregação.

PAGLIERO et al (1993) e MARCHESE et al (1995), que estudaram os efeitos do recobrimento de silicone sobre membranas compostas de polisulfona (PSU), revelam que à medida que há um crescimento no filme de revestimento de PDMS sobre a membrana, maior é a resistência ao fluxo dos gases que passam por ela. Isso pode ocorrer à medida que a espessura de recobrimento da membrana é elevada ou quando há um acréscimo percentual de polímero na solução.

Dessa forma, assim como no caso das membranas de matriz mista compostas sem recobrimento de silicone, teste de permeação foram feitos, a fim de discutir os resultados obtidos e evidenciar ou não ganhos significativos por meio dessa técnica. A Tabela 4.16 mostra os dados alcançados por cada uma das membranas recobertas. Como forma de denominar cada membrana, preferiu-se manter os nomes anteriores e adicionar o final “(s)”, como referência à presença do silicone.

Tabela 4.16 - Permeância e seletividade das MMM compostas recobertas com silicone para os gases puros CO₂ e N₂ a 1 bar e 25°C.

Membrana	Pe_{CO_2}(GPU)	Pe_{N_2}(GPU)	α_{CO_2/N_2}
PU/PES(15%) _{t=15s,ETANOL} (s)	10,37 ± 0,15	0,22 ± 0,01	48,49 ± 1,24
PU/PES +1,5% Si-NH ₂ (s)	13,03 ± 0,31	0,18 ± 0,02	74,12 ± 4,63
PU/PES +2,5% Si-NH ₂ (s)	12,41 ± 0,81	0,26 ± 0,01	47,11 ± 0,60
PU/PES +5,0% Si-NH ₂ (s)	12,83 ± 0,40	0,23 ± 0,01	56,72 ± 1,58
PU/PES +7,5% Si-NH ₂ (s)	13,58 ± 0,66	0,42 ± 0,03	32,33 ± 0,67
PU/PES +10,0% Si-NH ₂ (s)	12,66 ± 0,24	0,43 ± 0,03	29,79 ± 1,81
PU/PES +15,0% Si-NH ₂ (s)	14,38 ± 0,49	0,39 ± 0,01	36,93 ± 1,70

Portanto, a respeito dos testes de permeação, foi possível inferir que as permeâncias, tanto de CO₂ quanto de N₂, tiveram um decréscimo em relação às anteriores, como já esperado. Todavia, os resultados de seletividade foram positivos e apresentaram superioridade para todas as membranas recobertas por silicone. Isso se deve ao fato de que mesmo com uma redução de permeância de ambos os gases, o tamponamento dos poros restringiu preferencialmente a permeação do N₂ em relação ao CO₂. Isso é justificado pela maior interação do CO₂ com a membrana. Além disso, para reforçar essa justificativa, os resultados de ETTOUNEY e MAJEED (1997) e SÁ (2007) na Tabela 4.15 trazem valores de seletividade ideal, que embora fiquem abaixo dos valores encontrados para todas as MMM compostas do presente trabalho, acabam por melhorar a separação dos gases. A visualização dos valores encontrados pode ser melhor observada a partir da Figura 4.22 e Figura 4.23.

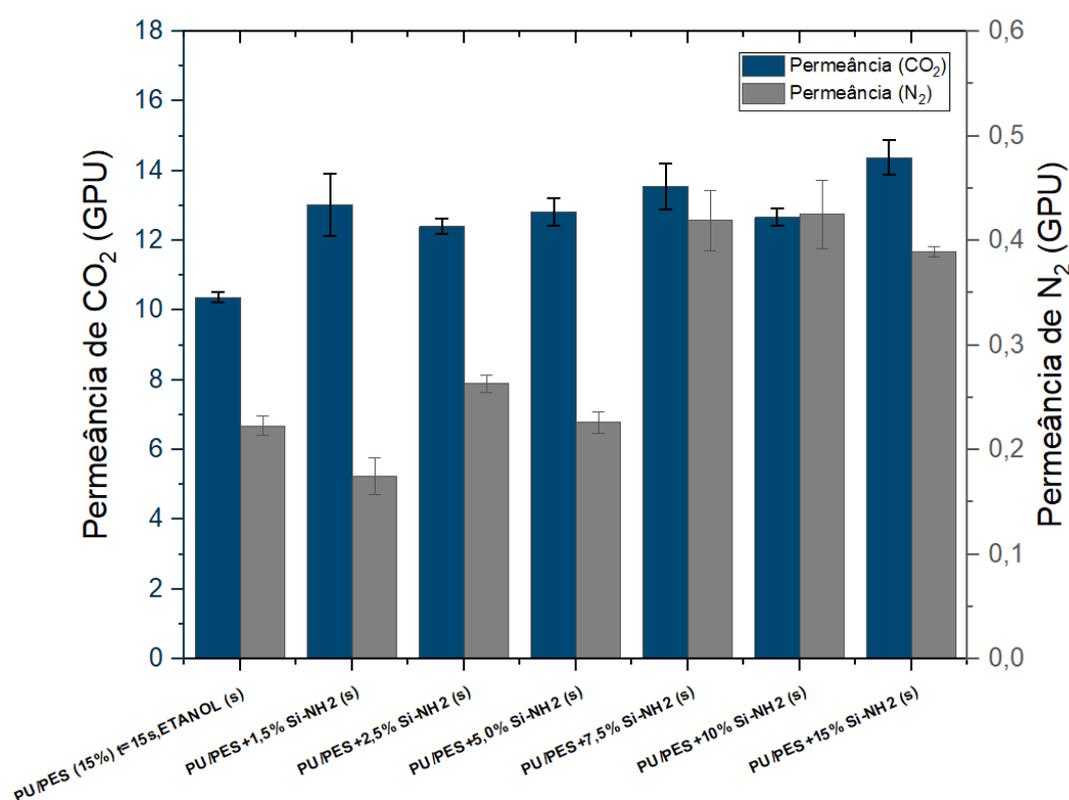


Figura 4.22 - Permeâncias de CO₂ e N₂ nas MMM compostas recobertas com silicone para os gases puros CO₂ e N₂ a 1 bar e 25°C

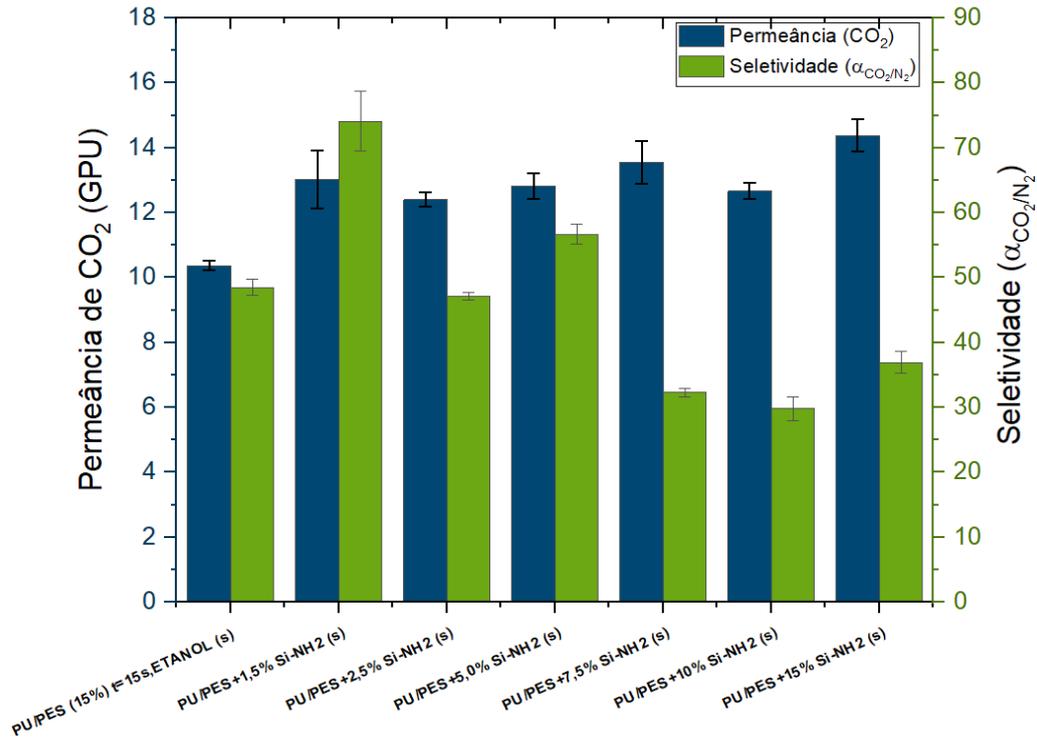


Figura 4.23 - Permeância de CO₂ e seletividade ideal (α_{CO_2/N_2}) nas MMM compostas recobertas com silicone para os gases puros CO₂ e N₂ a 1 bar e 25°C.

Levando-se em consideração que as permeâncias de CO₂ alcançaram variações de 1 a 5%, com exceção das membranas PU/PES +10,0% Si-NH₂(s) e PU/PES +15,0% Si-NH₂(s) que chegaram, respectivamente, a 10 e 14% de redução em sua permeância, pode-se observar que o maior ganho foi com respeito à seletividade.

Apenas a membrana PU/PES +2,5% Si-NH₂(s) não teve ganho significativo de seletividade, chegando a um aumento de somente 3%. No restante, os ganhos foram muito relevantes alcançando patamares de até 42% de incremento na capacidade de segregação dos gases que permeiam a membrana. A Tabela 4.17 mostra os ganhos ou perdas de desempenho das membranas recobertas com silicone em relação as suas respectivas membranas sem silicone.

Os dados reforçam que o recobrimento com PDMS alcançou seu objetivo, fornecendo às membranas maior capacidade seletiva em troca de pequena perda no fluxo de CO₂. Mesmo com as melhorias obtidas, é necessário observar que as membranas com piores desempenhos de seletividade ideal, durante os testes com MMM compostas com silicone, ainda permaneceram abaixo do patamar estabelecido pela membrana PU/PES(15%)_{t=15s,ETANOL} (seletividade ideal de 40,81).

Tabela 4.17 – Efeito do recobrimento com silicone: variações obtidas para as permeâncias de CO₂ e N₂ e a seletividade ideal (α_{CO_2/N_2}) entre as membranas com e sem recobrimento.

Percentual de Si-NH ₂ das membranas comparadas	% Pe_{CO_2}	% Pe_{N_2}	% α_{CO_2/N_2}
0 %	-1%	-13%	19%
1,5 %	-2%	-30%	41%
2,5 %	-5%	-8%	3%
5,0 %	-1%	-28%	39%
7,5 %	2%	-24%	34%
10,0 %	-10%	-36%	42%
15,0 %	-14%	-36%	35%

Sendo assim as membranas PU/PES +7,5% Si-NH₂(s), PU/PES +10,0% Si-NH₂(s) e PU/PES +15,0% Si-NH₂(s), ainda que com permeâncias de CO₂ superiores à membrana composta PU/PES(15%)_{t=15s,ETANOL}(s), alcançaram seletividades ideais de 32,33, 29,79 e 36,93, respectivamente. Isso leva a uma conclusão de que embora o aumento do percentual de sílica funcionalizada esteja diretamente ligado a uma melhor captura de CO₂, ainda são existentes os obstáculos na produção de membranas livres de defeitos à proporção que o aumento de material inorgânico inserido ocorre.

Em contrapartida, as MMM compostas com menores cargas (com exceção da produzida com 2,5% de Si-NH₂) tiveram boa aceitação do recobrimento e garantiram condições superiores às demais. Nesse contexto, a membrana PU/PES +1,5% Si-NH₂(s) teve redução pouco significativa de 2% para permeância de CO₂. Além disso, alcançou um excelente incremento de seletividade, chegando ao valor de 74,12, que representa um aumento de 41% em relação à mesma membrana sem sílica.

Ao ser comparada com a PU/PES(15%)_{t=15s,ETANOL}(s), a MMM composta de 1,5 % Si-NH₂ e recobrimento de silicone alcançou permeância para o CO₂ de 13,03 GPU para o fluxo de CO₂, representando um aumento de 26%, enquanto sua seletividade sofreu

incremento de 53% em relação à mesma membrana. Por último, quando são comparados os resultados dessa membrana com a de PU/PES(15%)_{t=15s,ETANOL}, ou seja, agora sem presença de PDMS, a membrana de PU/PES +1,5% Si-NH₂(s) alcançou superioridade na permeância de CO₂ de 24% e sua seletividade totalizou um incremento de 82%. Dessa forma, a MMM composta PU/PES +1,5% Si-NH₂(s) pode ser individualizada como a membrana com a melhor combinação de propriedades de transporte obtida neste trabalho.

5 Conclusões e sugestões para trabalhos futuros

5.1 Conclusões

Levando em consideração a procura por novas tecnologias e desenvolvimento de trabalhos visando a uma captura de CO₂ de maneira mais eficiente, a pesquisa em questão foi capaz de destacar a fabricação, caracterização e aplicação de testes em membranas de matriz mista compostas feitas a partir de poliuretano e poli(éter sulfona) com inserção de nanopartículas de sílica comercial funcionalizadas com grupamentos amino, com cargas variando de 1,5 a 15% (m/m).

Inicialmente, foi possível comprovar o sucesso da produção de nanopartículas de sílica funcionalizadas por meio de APTMS. As caracterizações seguidas de testes de permeação realizados em membranas de matriz mista densas foram capazes de apontar a boa relação entre o material inorgânico modificado e a segregação dos gases puros CO₂ e N₂.

A partir dessa etapa, o desafio de se fabricar membranas compostas com ausência de defeitos e imperfeições se tornou um ponto de relevância para a pesquisa. À princípio, as membranas produzidas por meio de inversão de fases a partir de banho de água destilada não apresentaram resultados satisfatórios (defeitos por toda extensão das membranas e baixos valores de permeância ou seletividade ideal).

Sendo assim, a necessidade de se alcançar membranas mais bem estruturadas, com alto grau de reprodutibilidade e com mais eficiência na segregação dos gases levou ao desenvolvimento de membranas compostas produzidas por inversão de fases em banho de etanol. Dentro desse contexto a membrana de PU/PES(15%)_{t=15s,ETANOL} alcançou permeância para o CO₂ de 10,50 GPU e seletividade ideal para CO₂/N₂ de 40,81. Em vista dos bons resultados, essa membrana foi escolhida como base para a produção de MMM compostas.

Essas membranas, além de bons atributos observados durante os testes de permeação, apresentaram evolução no que tange a construção morfológica da membrana. Evidenciou-se a existência de uma camada porosa de PU, seguida de camada fina e densa

desse mesmo polímero e logo abaixo a camada de suporte poroso de PES. Esses fatores permitiram que as MMM compostas pudessem ser produzidas com maiores garantias de resistência mecânica e, também, com a garantia de uma camada seletiva em torno de 3 a 4 vezes menos espessa (saindo de uma espessura de 10 μm para 2,5 a 3,0 μm)

Dessa forma, MMM compostas com impregnação de Si-NH₂ foram produzidas, e as fotomicroscopias revelaram estrutura similar às demais fabricadas com banho de etanol. Além disso, o MEV/EDS foi capaz de evidenciar a existência de sílica funcionalizada na camada densa de PU dessas membranas, confirmando que os dados dos ensaios de permeação alcançaram desempenho mais pronunciado devido ao transporte facilitado no interior do filme delgado.

Como principais resultados, a membrana de PU/PES +1,5% Si-NH₂ alcançou a maior seletividade de todas com 52,75 (aumento de 29%), enquanto a membrana de PU/PES +15% Si-NH₂ teve a maior permeância, chegando a 16,78 GPU (60% de incremento). Entretanto, a baixa seletividade das membranas com maiores cargas ascendeu a suspeita para presença de defeitos.

Dado o contexto, a técnica de recobrimento de defeitos a partir de PDMS (silicone) foi empregada por meio de *spray*. Os resultados destacaram a membrana de PU/PES +1,5% Si-NH₂ (s) como a mais adequada e de melhor desempenho, em que o valor de permeância para o CO₂ atingiu 13,03 GPU (24% superior à membrana de PU/PES(15%)_{t=15s,ETANOL}) e seletividade ideal (CO₂/N₂) de 74,12 (acréscimo de 82% em relação à membrana de PU/PES(15%)_{t=15s,ETANOL}). Esses resultados confirmam que tanto a funcionalização da sílica nanométrica comercial inserida na MMM composta, quanto a técnica de recobrimento por meio de PDMS são eficazes na elevação de desempenho e segregação das espécies gasosas.

5.2 Sugestões para trabalhos futuros

- Explorar o uso de surfactantes para melhorar dispersão das nanopartículas de sílica na solução polimérica e, por consequência, na fabricação de MMM compostas.
- Expor outras espécies gasosas nos ensaios de permeação e observar desempenho.
- Trabalhar com misturas de gases em diferentes condições de temperatura e pressão.

6 Referências Bibliográficas

AHMADIJOKANI, F. et al. Polyurethane-based membranes for CO₂ separation: A comprehensive review. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 97, n. March, p. 101095, 2023.

AL-OWEINI, R.; EL-RASSY, H. Synthesis and characterization by FTIR spectroscopy of silica aerogels prepared using several Si(OR)₄ and R''Si(OR')₃ precursors. **Journal of Molecular Structure**, v. 919, n. 1–3, p. 140–145, 2009.

ALCHEIKHHAMDON, Y.; HOORFAR, M. Natural gas quality enhancement: A review of the conventional treatment processes, and the industrial challenges facing emerging technologies. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, v. 34, p. 689–701, 2016.

ALCHEIKHHAMDON, Y.; HOORFAR, M. Natural gas purification from acid gases using membranes: A review of the history, features, techno-commercial challenges, and process intensification of commercial membranes. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 120, n. July, p. 105–113, 2017.

ALFAIA, R. G. S. M. **Membranas de matriz mista nanoestruturadas para transporte facilitado de CO₂**. [s.l.] Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2015.

AMARAL, R. A. **Dessulfurização de Combustíveis por Pervaporação Usando Membranas Anisotrópicas Compostas de Poli(uretano)**. [s.l.] Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2014.

AMOOGHIN, A. E. et al. Substantial breakthroughs on function-led design of advanced materials used in mixed matrix membranes (MMMs): A new horizon for efficient CO₂ separation. **Progress in Materials Science**, v. 102, n. November 2018, p. 222–295, 2019.

ARAÚJO, O. DE Q. F.; DE MEDEIROS, J. L. Carbon capture and storage technologies: present scenario and drivers of innovation. **Current Opinion in Chemical Engineering**, v. 17, p. 22–34, 2017.

ASIF, K. et al. A molecular simulation study on amine-functionalized silica/polysulfone

mixed matrix membrane for mixed gas separation. **Chemosphere**, v. 311, n. P1, p. 136936, 2023.

AY, F.; AYDINLI, A. Comparative investigation of hydrogen bonding in silicon based PECVD grown dielectrics for optical waveguides. **Optical Materials**, v. 26, n. 1, p. 33–46, 2004.

BAKER, R. **Membrane Technology & Applications**. 2nd Editio ed. [s.l.] Wiley, 2004.

BALLERAT-BUSSEROLLES, K.; WU, Y. (ALICE);; CARROLL, J. J. **Cutting-Edge Technology for Carbon Capture, Utilization, and Storage**. First ed. New Jersey, USA: John Wiley & Sons, 2018.

BARBOSA, L. C. **Analysis of technologies for separation of CO₂ in offshore platforms: Physical absorption by ionic liquids, chemical absorption by amines and permeation by membranes**. [s.l.] Universidade Federal Fluminense, 2018.

BAROOAH, M. et al. New generation mixed matrix membrane for CO₂ separation: Transition from binary to quaternary mixed matrix membrane. **Chemosphere**, v. 354, n. March, p. 141653, 2024.

BARRETO, N. S. P. **Desenvolvimento de Membranas para Separação de Gases contendo MOFs (Metal Organic Frameworks)**. [s.l.] Universidade Nova de Lisboa, 2012.

BOUNACEUR, R. et al. Membrane processes for post-combustion carbon dioxide capture: A parametric study. **Energy**, v. 31, n. 14, p. 2556–2570, 2006.

BRAGA JUNIOR, W. B. **Desenvolvimento de Membranas Anisotrópicas Compostas de Poliuretano/Poli(éter sulfona) para Recuperação de Hidrocarbonetos Voláteis**. [s.l.] Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2011.

CHISARI, V. et al. Poly(ether sulphone) copolymers with novel reactive chain-ends. **Polymer**, v. 41, n. 6, p. 2001–2008, 2000.

DAI, Z. et al. Combination of ionic liquids with membrane technology: A new approach for CO₂ separation. **Journal of Membrane Science**, v. 497, p. 1–20, 2016.

DAI, Z.; ANSALONI, L.; DENG, L. Recent advances in multi-layer composite polymeric membranes for CO₂ separation: A review. **Green Energy and Environment**, v. 1, n. 2, p. 102–128, 2016.

DE MELO, D. CARRIJO. **Processamento offshore de Gás Natural Rico em CO₂ no Pré-Sal: Avaliação Técnico-Econômica e Ambiental**. [s.l.] Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2019.

DONG, G.; LI, H.; CHEN, V. Challenges and opportunities for mixed-matrix membranes for gas separation. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 1, n. 15, p. 4610–4630, 2013.

DONG, S. et al. High-performance multi-layer composite membrane with enhanced interlayer compatibility and surface crosslinking for CO₂ separation. **Journal of Membrane Science**, v. 610, n. May, p. 15, 2020.

DRIOLI, E.; BARBIERI, G. **Membrane engineering for the treatment of gases. Volume 1, Gas-separation problems with membranes**. [s.l.] Royal Society of Chemistry, 2011. v. 1

EBADI, R.; MAGHSOUDI, H.; BABALUO, A. A. Fabrication and characterization of Pebax-1657 mixed matrix membrane loaded with Si-CHA zeolite for CO₂ separation from CH₄. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, v. 90, p. 103947, 2021.

ETTOUNEY, H.; MAJEED, U. Permeability functions for pure and mixture gases in silicone rubber and polysulfone membranes: Dependence on pressure and composition. **Journal of Membrane Science**, v. 135, n. 2, p. 251–261, 1997.

FIGUEROA, J. D. et al. Advances in CO₂ capture technology-The U.S. Department of Energy's Carbon Sequestration Program. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 2, n. 1, p. 9–20, 2008.

GALIZIA, M. et al. 50th Anniversary Perspective: Polymers and Mixed Matrix Membranes for Gas and Vapor Separation: A Review and Prospective Opportunities. **Macromolecules**, v. 50, n. 20, p. 7809–7843, 2017.

GOEL, M.; SUDHAKAR, M.; SHAHI, R. V. **Carbon Capture, Storage and Utilization**. [s.l.] Routledge, 2018.

GOH, P. S. et al. Recent advances of inorganic fillers in mixed matrix membrane for gas separation. **Separation and Purification Technology**, v. 81, n. 3, p. 243–264, 2011.

HABERT, A. C.; BORGES, C. P.; NOBREGA, R. **Processos de separação por membranas**. v. 3 ed. Rio de Janeiro, Rio de Janeiro: E-papers, 2006.

HAN, Y.; HO, W. S. W. Polymeric membranes for CO₂ separation and capture. **Journal of Membrane Science**, v. 628, n. March, p. 119244, 2021.

HASHEMIFARD, S. A.; ISMAIL, A. F.; MATSUURA, T. Co-casting technique for fabricating dual-layer flat sheet membranes for gas separation. **Journal of Membrane Science**, v. 375, n. 1–2, p. 258–267, 2011.

HE, R. et al. CO₂-philic mixed matrix membranes based on low-molecular-weight polyethylene glycol and porous organic polymers. **Journal of Membrane Science**, v. 624, n. August 2020, p. 119081, 2021.

HE, X. The Latest Development on Membrane Materials and Processes for Post-combustion CO₂ Capture: A Review. **SF Journal of Material and Chemical Engineering**, v. 1, n. 1, p. 1009, 2018.

IEA. Global Energy Review 2019. **Global Energy Review 2019**, p. 1–50, 2020a.

IEA. Energy Technology Perspectives 2020 - Special Report on Carbon Capture Utilisation and Storage. **Energy Technology Perspectives 2020 - Special Report on Carbon Capture Utilisation and Storage**, 2020b.

IEA. World Energy Outlook - 2023. p. 82–83, 2023.

JEELANI, P. G. et al. Multifaceted Application of Silica Nanoparticles. A Review. **Silicon**, v. 12, n. 6, p. 1337–1354, 2019.

JIMÉNEZ, C. D. G. **Polyurethane/polyethersulfone dual-layer anisotropic membranes for CO₂ removal from flue gas**. [s.l.] Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2021.

JOMEKIAN, A. et al. CO₂/CH₄ separation by high performance co-casted ZIF-8/Pebax 1657/PES mixed matrix membrane. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**,

v. 31, p. 562–574, 2016.

JOMEKIAN, A.; BAZOOYAR, B.; BEHBAHANI, R. M. Experimental and modeling study of CO₂ separation by modified Pebax 1657 TFC membranes. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 37, n. 11, p. 2020–2040, 2020.

JOSHI, M.; ADAK, B.; BUTOLA, B. S. Polyurethane nanocomposite based gas barrier films, membranes and coatings: A review on synthesis, characterization and potential applications. **Progress in Materials Science**, v. 97, n. May, p. 230–282, 2018.

KAMBLE, A. R.; PATEL, C. M.; MURTHY, Z. V. P. A review on the recent advances in mixed matrix membranes for gas separation processes. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 145, n. May 2020, p. 111062, 2021.

KANNICHE, M. et al. Pre-combustion, post-combustion and oxy-combustion in thermal power plant for CO₂ capture. **Applied Thermal Engineering**, v. 30, n. 1, p. 53–62, 2010.

KAO, S. T. et al. Fabricating PC/PAN composite membranes by vapor-induced phase separation. **Desalination**, v. 233, n. 1–3, p. 96–103, 2008.

KHAN, I. U. et al. Status and improvement of dual-layer hollow fiber membranes via co-extrusion process for gas separation: A review. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, v. 52, n. January, p. 215–234, 2018.

KIDNAY, A. J.; PARRISH, W. R.; MCCARTNEY, D. . **Fundamentals of natural gas processing**. Third Edit ed. Florida, United States: Taylor & Francis Group, 2020.

KIM, J. et al. CO₂ separation using surface-functionalized SiO₂ nanoparticles incorporated ultra-thin film composite mixed matrix membranes for post-combustion carbon capture. **Journal of Membrane Science**, v. 515, p. 54–62, 2016.

KUMAR, S. et al. Preparation, characterization and targeted delivery of serratiopeptidase immobilized on amino-functionalized magnetic nanoparticles. **European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics**, v. 85, n. 3 PART A, p. 413–426, 2013.

LIANG, D. et al. A suitable zeolite Rho for separating CO₂/CH₄ in pressure swing adsorption (PSA) process. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 127, n. January, p. 108547, 2021.

LIN, O. H.; MD AKIL, H.; ISHAK, Z. A. M. Characterization and properties of activated nanosilica/polypropylene composites with coupling agents. **Polymer Composites**, v. 30, n. 11, p. 1693–1700, nov. 2009.

LIU, J. et al. High-Performance Polymers for Membrane CO₂/N₂ Separation. **Chemistry - A European Journal**, v. 22, n. 45, p. 15980–15990, 2016.

MA, C. et al. Recent progress on thin film composite membranes for CO₂ separation. **Journal of CO₂ Utilization**, v. 42, n. September, p. 101296, 2020a.

MA, C. et al. Pyrazine-Fused Porous Graphitic Framework-Based Mixed Matrix Membranes for Enhanced Gas Separations. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 12, n. 14, p. 16922–16929, 2020b.

MAINI, B. C. **Membranas poliméricas híbridas contendo nanopartículas inorgânicas funcionalizadas para separação de gases**. [s.l.] Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2018.

MARCHESE, J.; OCHOA, N.; PAGLIERO, C. Preparation and gas separation performance of silicone-coated polysulfone membranes. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 63, n. 4, p. 329–336, 1995.

MERKEL, T. et al. **Polaris pilot test Final Report September 2016**. California, EUA: [s.n.].

MERKEL, T. C. et al. Power plant post-combustion carbon dioxide capture: An opportunity for membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 359, n. 1–2, p. 126–139, 2010.

MICHAELIDES, E. E. Thermodynamic analysis and power requirements of CO₂ capture, transportation, and storage in the ocean. **Energy**, v. 230, p. 120804, 2021.

MOLKI, B. et al. Mixed matrix membranes of polyurethane with nickel oxide nanoparticles for CO₂ gas separation. **Journal of Membrane Science**, v. 549, n. August 2017, p. 588–601, 2018.

MULDER, M. **Basic principles of membrane technology**. Dordrecht, Netherlands: Kluwer Academic Publishers, 1998.

NASSAR, E. J.; MESSADDEQ, Y.; RIBEIRO, S. J. L. Influência da Catálise Ácida e Básica na Preparação da Sílica Funcionalizada Pelo Método Sol-Gel. **Química Nova**, v. 25, n. 1, p. 27–31, 2002.

NORA, A. et al. Effect of Ethanol Composition in the Coagulation Bath on Membrane Performance. **Journal of Applied Sciences**, n. February, p. 2131–2136, 2007.

OECD/IEA. Carbon Capture and Storage-20 Years: Accelerating Future Deployment. p. 115, 2016.

OLAJIRE, A. A. CO₂ capture and separation technologies for end-of-pipe applications - A review. **Energy**, v. 35, n. 6, p. 2610–2628, 2010.

PAGLIERO, C.; MARCHESE, J.; OCHOA, N. Effect of coating procedure on composite gas separation membrane performance. **Gas Separation and Purification**, v. 7, n. 3, p. 147–149, 1993.

PEREIRA, C. C.; NOBREGA, R.; BORGES, C. P. Membranes obtained by simultaneous casting of two polymer solutions. **Journal of Membrane Science**, v. 192, n. 1–2, p. 11–26, 2001.

PERRY, C. C.; KEELING-TUCKER, T. Biosilicification: the role of the organic matrix in structure control. **JBIC Journal of Biological Inorganic Chemistry**, v. 5, n. 5, p. 537–550, 2000.

POHLMANN, J. et al. Pilot scale separation of CO₂ from power plant flue gases by membrane technology. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 53, p. 56–64, 2016.

QIAO, Z. et al. High adsorption performance polymers modified by small molecules containing functional groups for CO₂ separation. **RSC Advances**, v. 3, n. 1, p. 50–54, 2013.

RACKLEY, S. A. **Carbon Capture and Storage (CCS)**. [s.l.] Gulf Professional Publishing, 2010. v. 148

RAHMAN, I. A.; JAFARZADEH, M.; SIPAUT, C. S. Synthesis of organo-functionalized nanosilica via a co-condensation modification using γ -

aminopropyltriethoxysilane (APTES). **Ceramics International**, v. 35, n. 5, p. 1883–1888, 2009.

RAMÍREZ-SANTOS, Á. A.; CASTEL, C.; FAVRE, E. A review of gas separation technologies within emission reduction programs in the iron and steel sector: Current application and development perspectives. **Separation and Purification Technology**, v. 194, n. November 2017, p. 425–442, 2018.

REZAKAZEMI, M. et al. State-of-the-art membrane based CO₂ separation using mixed matrix membranes (MMMs): An overview on current status and future directions. **Progress in Polymer Science**, v. 39, n. 5, p. 817–861, 2014.

RIBOLDI, L.; BOLLAND, O. Overview on Pressure Swing Adsorption (PSA) as CO₂ Capture Technology: State-of-the-Art, Limits and Potentials. **Energy Procedia**, v. 114, n. 1876, p. 2390–2400, 2017.

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

RODRIGUES, M. A. **Membrana de matriz mista contendoos MOFs UiO-66 (Zr), MIL-101 (Cr) E MOF-177 (Zn) para fracionamento do ar atmosférico.** [s.l.] Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2019.

RUIZ-CAÑAS, M. C. et al. Morphological and structural properties of amino-functionalized fumed nanosilica and its comparison with nanoparticles obtained by modified Stöber method. **Molecules**, v. 25, n. 12, 2020.

SÁ, A. C. T. DE. **Purificação de Gás Natural a baixas pressões através de permeação gasosa em fibras ocas poliméricas.** [s.l.] Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2007.

SADEGHI, M. et al. Preparation, characterization and gas permeation properties of a polycaprolactone based polyurethane-silica nanocomposite membrane. **Journal of Membrane Science**, v. 427, p. 21–29, 2013.

SALEH, T. A.; GUPTA, V. K. **Nanomaterial and Polymer Membranes.** First edit ed. Amsterdam, Netherlands: Elsevier, 2016.

SANNI, S. E. et al. Optimization of natural gas treatment for the removal of CO₂ and

H₂S in a novel alkaline-DEA hybrid scrubber. **Egyptian Journal of Petroleum**, v. 29, n. 1, p. 83–94, 2020.

SARAVANAN, A. et al. A comprehensive review on different approaches for CO₂ utilization and conversion pathways. **Chemical Engineering Science**, v. 236, p. 116515, 2021.

SEKIZKARDES, A. K. et al. Ionic cross-linked polyether and silica gel mixed matrix membranes for CO₂ separation from flue gas. **Separation and Purification Technology**, v. 191, n. September 2017, p. 301–306, 2018.

SEMSARZADEH, M. A. et al. Structural and transport properties of polydimethylsiloxane based polyurethane/silica particles mixed matrix membranes for gas separation. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 31, n. 5, p. 841–848, 2014.

SETIAWAN, W. K.; CHIANG, K. Y. Silica applied as mixed matrix membrane inorganic filler for gas separation: A review. **Sustainable Environment Research**, v. 1, n. 1, p. 1–21, 2019.

SODEIFIAN, G. et al. Polyurethane-SAPO-34 mixed matrix membrane for CO₂/CH₄ and CO₂/N₂ separation. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 27, p. 322–334, 2019.

SULEIMAN, B. et al. Thermo-economic analysis of natural gas treatment process using triethanolamine (TEA) and diethanolamine (DEA) as gas sweeteners. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, v. 36, p. 184–201, 2016.

SUNDERHUS, A. P. **Desenvolvimento de membranas de matriz mista baseadas em nanopartículas de sílica para captura de CO₂**. [s.l.] Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2019.

TAPIA, J. F. D. et al. A review of optimization and decision-making models for the planning of CO₂ capture, utilization and storage (CCUS) systems. **Sustainable Production and Consumption**, v. 13, n. September, p. 1–15, 2018.

TOMÉ, L. C.; MARRUCHO, I. M. Ionic liquid-based materials: a platform to design engineered CO₂ separation membranes. **Chemical Society Reviews**, v. 45, n. 10, p.

2785–2824, 2016.

TONG, Z.; HO, W. S. W. Facilitated transport membranes for CO₂ separation and capture. **Separation Science and Technology (Philadelphia)**, v. 52, n. 2, p. 156–167, 2017.

VALAPPIL, R. S. K. .; GHASEM, N.; AL-MARZOUQI, M. Current and future trends in polymer membrane-based gas separation technology: A comprehensive review. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 98, p. 103–129, 2021.

WANG, M. et al. Recent advances on mixed matrix membranes for CO₂ separation. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 25, n. 11, p. 1581–1597, 2017.

WANG, S. et al. Advances in high permeability polymer-based membrane materials for CO₂ separations. **Energy and Environmental Science**, v. 9, n. 6, p. 1863–1890, 2016.

WU, H. et al. Membrane technology for CO₂ capture: From pilot-scale investigation of two-stage plant to actual system design. **Journal of Membrane Science**, v. 624, p. 13, 2021.

XIA, Q. C. et al. Structure design and applications of dual-layer polymeric membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 562, n. April, p. 85–111, 2018.

YAMPOLSKII, Y.; FREEMAN, B. **Membrane gas Separation**. West Sussex, United Kingdom: Wiley, 2010.

ZHAI, H. Advanced Membranes and Learning Scale Required for Cost-Effective Post-combustion Carbon Capture. **iScience**, v. 13, p. 440–451, 2019.

ZHAO, S. et al. Status and progress of membrane contactors in post-combustion carbon capture: A state-of-the-art review of new developments. **Journal of Membrane Science**, v. 511, p. 180–206, 2016.

7 Anexo A

A escolha dos teores das nanopartículas apresentadas foi realizada levando-se em consideração as menores diferenças entre os teores de sílica funcionalizada utilizados nesta dissertação, já que a observação de variações de solubilidade para quantidades menores de material inorgânico inserido sugere também variações em quantidades superiores. A Tabela 7.1 revela tais resultados.

Tabela 7.1 - Solubilidade de CO₂ e N₂ nas MMM a 10 bar e 25°C.

Membrana	Solubilidade a 10 bar e 25°C (g de gás / g de membrana)	
	CO ₂	N ₂
PU + 1,5% Si-NH ₂	0,00996	0,00106
PU + 2,5% Si-NH ₂	0,01427	0,00296
PU + 5,0% Si-NH ₂	0,01730	0,00078

Como é possível perceber, os resultados dispostos foram alcançados após testes com pressão a 10 bar e temperatura de 25°C. Este fato é relevante, já que durante os testes com pressões menores (para se alcançar similaridade de condições dos testes de permeação) os resultados foram menos conclusivos e destoavam bastante ao se tentar uma reprodução nas mesmas condições. O aumento de pressão, nesse caso, fez-se necessário em vista da obtenção de resultados de maneira mais breve e com menos diferenças entre os testes das mesmas membranas, isso porque a elevação da pressão propõe um aumento da concentração da espécie gasosa sorvida (HABERT et al., 2006). Sendo assim, os testes foram efetuados de maneira a minimizar desvios, já que erros provenientes da sensibilidade do equipamento em capturar variações menores de pressão são reduzidos.

A partir dos testes, foi possível observar variações entre os valores de solubilidade das membranas com diferentes concentrações de sílica funcionalizada (aumento gradativo de solubilidade de CO₂ com o aumento do teor de sílica funcionalizada). Isso pode revelar,

à priori, uma relação entre a inserção das nanopartículas inorgânicas e suas interações com as espécies gasosas, provocando assim, efeitos associados a aspectos termodinâmicos no sistema.

Os resultados de tais testes não garantiram uma relação fidedigna com as variações nos ensaios de permeação realizados com as mesmas membranas (aumento de solubilidade não acompanhado de incremento de permeabilidade), contudo foram capazes de indicar que a solubilidade variou conforme houve alteração no teor de Si-NH₂. Adicionalmente à discussão dos resultados, no trabalho de ALFAIA (2015), baseado na utilização de sílica micrométrica não-funcionalizada, não foi constatado aumento de solubilidade com o uso de tais partículas inorgânicas, sendo as mudanças de permeabilidade atribuídas a possíveis variações de caráter cinético (mudança no volume livre da matriz polimérica). Isso reforça que a presença de sílica pode promover modificações não só nos coeficientes de solubilidade, mas também nos coeficientes de difusão dos gases, exprimindo-se, então, a necessidade de uma análise mais robusta para identificar os possíveis fatores responsáveis pelo transporte de gases no interior da MMM. À vista disso, a presença deste anexo se justifica pelo registro das dificuldades e da necessidade comparativa e avaliativa de trabalhos futuros que, porventura, utilizem métodos similares de caracterização de membranas.