



MEMBRANAS DE MATRIZ MISTA NANOESTRUTURADAS PARA
TRANSPORTE FACILITADO DE CO₂

Raquel Greice de Souza Marotta Alfaia

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 Cláudio Habert

Helen Conceição Ferraz

Rio de Janeiro

Maio de 2015

MEMBRANAS DE MATRIZ MISTA NANOESTRUTURADAS PARA
TRANSPORTE FACILITADO DE CO₂

Raquel Greice de Souza Marotta Alfaia

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 Cláudio Habert, Ph.D.

Prof^ª. Helen Conceição Ferraz, D.Sc.

Prof. Fábio Merçon, D.Sc.

Dr^ª. Jane Hitomi Fujiyama-Novak, Ph.D.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

MAIO DE 2015

Alfaia, Raquel Greice de Souza Marotta

Membranas de matriz mista nanoestruturadas para transporte facilitado de CO₂/ Raquel Greice de Souza Marotta Alfaia. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2015.

XVI, 117 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadores: Alberto Cláudio Habert

Helen Conceição Ferraz

Dissertação (Mestrado) – UFRJ/ COPPE/Programa de Engenharia Química, 2015.

Referências Bibliográficas: p. 108-117.

1. Separação de CO₂. 2. Permeação de gases. 3. Membranas de matriz mista. 4. Transporte facilitado. I. Habert, Alberto Cláudio *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

A persistência é o menor caminho do êxito. (Charles Chaplin)

AGRADECIMENTOS

A minha mãe, Bela, e ao meu marido, Eduardo, pelo apoio, incentivo e amor.

Aos professores por terem dividido seus conhecimentos e experiências, o que com certeza contribuiu para o meu aprimoramento profissional. Em especial, agradeço aos meus orientadores: Alberto Cláudio Habert e Helen Conceição Ferraz, por estarem sempre presentes, pela excelente orientação e pela inspiração.

Ao PEQ, à COPPE e à UFRJ pela oportunidade de aprendizagem.

Às amigas Rayane Brandão e Daniela Machado pela parceria e incentivo nos momentos difíceis dessa jornada acadêmica. E também pelos nanofios de titanato, aplicados nesse trabalho, sintetizados pela Daniela.

À amiga Mariana Paixão pela simpatia e boa vontade de tentar resolver os imprevistos do dia a dia do laboratório e também pelas imagens de MEV.

A todo pessoal do Laboratório PAM pelo auxílio, principalmente, ao Rafael, que em geral, sempre tinha a solução para todos os problemas.

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

MEMBRANAS DE MATRIZ MISTA NANOESTRUTURADAS PARA TRANSPORTE
FACILITADO DE CO₂

Raquel Greice de Souza Marotta Alfaia

Maió/2015

Orientadores: Alberto Cláudio Habert
Helen Conceição Ferraz

Programa: Engenharia Química

O CO₂ é o principal contribuinte entre os gases que causam o efeito estufa, um dos problemas ambientais mais urgentes enfrentados pelo mundo, atualmente. Dentre as tecnologias para remoção de CO₂, o processo de separação por membranas têm apresentado um grande progresso. Um dos principais desafios para expansão do mercado de membranas para separação de misturas gasosas é aumentar a permeabilidade da espécie desejada e ao mesmo tempo elevar a seletividade. Nesta categoria, as chamadas membranas de matriz mista (MMM) são objeto de intensas atividades de pesquisa. O objetivo da pesquisa proposta foi preparar MMM de poliuretano (PU) com nanopartículas funcionalizadas com grupo amino para promover o transporte facilitado do CO₂. Estudou-se o efeito da concentração de partículas dispersas e da pressão de alimentação no desempenho das MMM na separação de CO₂ e N₂. Os resultados mais promissores indicaram que a 4bar e a temperatura ambiente, partículas de sílica funcionalizadas com aminas, dispersas na matriz de PU, promovem o transporte facilitado de CO₂, aprimorando a seletividade CO₂/N₂ em 64,1%, em comparação com a membrana de polímero puro. Em pressões mais baixas (1bar), o desempenho das MMM sintetizadas foi ainda melhor, tendo a permeabilidade do CO₂ aumentado de 39,83 para 144,5 barrer e a seletividade CO₂/N₂ incrementou 138,2%.

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

NANOSTRUCTURED MIXED MATRIX MEMBRANES FOR FACILITATED TRANSPORT OF CO₂

Raquel Greice de Souza Marotta Alfaia

May/2015

Advisors: Alberto Cláudio Habert
Helen Conceição Ferraz

Department: Chemical Engineering

CO₂ is the main contributor among the gases that enhances the greenhouse effect, one of the most urgent environmental problems in the world nowadays. Among the technologies for CO₂ removal, the membrane separation process has shown a great improvement. One of the main challenges to expand the membrane application for separation processes of gas mixture is to increase the permeability of the species of interest and also increase the selectivity. In this class, mixed matrix membranes (MMM) are the subject of intense research activities. The goal of this research was to prepare MMM based on polyurethane (PU) with amino-functionalized nanoparticles in order to promote the facilitated transport of CO₂. The study evaluated the effect of filler content and feed pressure on the separation performance of MMM for CO₂ and N₂. The highest data showed that at 4bar and room temperature, amino-functionalized silica particles dispersed into PU matrix, led to facilitated transport of CO₂, increasing the CO₂/N₂ selectivity to 64.1% compared with neat polymer membrane. At lower pressures (1bar), the MMM showed the best performance since the CO₂ permeability increased from 39.8 to 144.5 barrer and the CO₂/N₂ selectivity was enhanced to 138.2%.

CONTEÚDO

I.	INTRODUÇÃO.....	1
I.I	JUSTIFICATIVA.....	6
I.II	OBJETIVO.....	7
I.III	ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO.....	8
II.	TEORIA E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	9
II.I	PROCESSOS DE SEPARAÇÃO COM MEMBRANAS.....	9
II.II	PERMEAÇÃO DE GASES EM MEMBRANAS.....	11
II.II.1	DESCRIÇÃO MATEMÁTICA DA PERMEAÇÃO DE GASES.....	13
II.II.2	SORÇÃO - DIFUSÃO EM MEMBRANAS.....	18
II.III	MEMBRANAS DE MATRIZ MISTA.....	23
II.III.1	POLIURETANO.....	26
II.III.2	PARTÍCULAS.....	28
II.III.2.1	ZEÓLITA.....	28
II.III.2.2	ESTRUTURAS SUPRAMOLECULARES HÍBRIDAS METAL ORGÂNICAS.....	29
II.III.2.3	SÍLICA.....	30
II.III.2.4	NANOARGILA.....	32
II.III.2.5	NANOFIO DE TITANATO.....	33
II.IV	TRANSPORTE FACILITADO EM PERMEAÇÃO DE GASES NAS MEMBRANAS.....	36
III.	MATERIAIS E MÉTODOS.....	41
III.I	MATERIAIS.....	41
III.II	MÉTODOS.....	44
III.II.1	SÍNTESE E FUNCIONALIZAÇÃO DE SÍLICA.....	44
III.II.2	CARACTERIZAÇÃO DAS PARTÍCULAS INORGÂNICAS.....	45

III.II.3	PREPARO DE MEMBRANAS	45
III.II.4	CARACTERIZAÇÃO DE MEMBRANAS DE MATRIZ MISTA	48
III.II.4.1	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	48
III.II.4.2	ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER.....	49
III.II.4.3	DIFRAÇÃO DE RAIO-X.....	49
III.II.4.4	ANÁLISE TÉRMICA.....	49
III.II.5	PERMEABILIDADE E SELETIVIDADE DE GASES.....	50
III.II.6	DETERMINAÇÃO DA SOLUBILIDADE DOS GASES EM MEMBRANAS	56
IV.	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	59
IV.I	CARACTERIZAÇÃO DAS PARTÍCULAS INORGÂNICAS.....	59
IV.I.1	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	59
IV.I.2	ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER.....	62
IV.I.3	DIFRAÇÃO DE RAIO-X	63
IV.II	PREPARO DE MEMBRANA DE MATRIZ MISTA.....	66
IV.II.1	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.....	66
IV.II.2	PERMEABILIDADE E SELETIVIDADE CO ₂ /N ₂	68
IV.III	CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS.....	69
IV.III.1	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.....	71
IV.III.2	INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER.....	78
IV.III.3	DIFRAÇÃO DE RAIO-X.....	82
IV.III.4	ANÁLISE TÉRMICA	85
IV.IV	EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE PARTÍCULAS NA MEMBRANA PARA PERMEAÇÃO DE GASES	88

IV.V	SOLUBILIDADE DOS GASES NAS MEMBRANAS	98
IV.VI	EFEITO DA PRESSÃO NA PERMEAÇÃO DE GASES	99
V.	CONCLUSÕES	105
V.I	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	106
VI.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	108

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Opções de captura de CO ₂ na geração de energia com combustíveis fósseis.....	3
Figura 2: Representação do processo de separação com membranas.	9
Figura 3: Mecanismo de permeação de gases através de membranas porosas e densas.	12
Figura 4: Representação esquemática do mecanismo de sorção-difusão em membranas densas.	19
Figura 5: Diagrama de Robeson para a separação de CO ₂ /N ₂	24
Figura 6: Representação das fases da membrana de matriz mista.....	24
Figura 7: Estrutura química do uretano.	26
Figura 8: Representação esquemática das cadeias de poliuretano.	27
Figura 9: Representação da estrutura da nanoargila funcionalizada com grupo amina	33
Figura 10: Representação do mecanismo de transporte em membranas.....	38
Figura 11: Curva da permeabilidade X diferencial de pressão segundo o modelo de dupla-sorção.....	40
Figura 12: Etapas do preparo das membranas de PU. a) Solubilização do polímero no solvente b) Solução polimérica c) Espalhamento da solução polimérica na placa d) Evaporação controlada do solvente e) Membrana polimérica	47
Figura 13: Sistema de permeação de gases para membranas planas.....	50
Figura 14: Representação esquemática do sistema de permeação de gases para membranas planas.....	51
Figura 15: Curva de calibração do sistema - Teste de pressão.....	54
Figura 16: Curva de calibração do sistema - Teste do sinal médio.....	55
Figura 17: Curva de calibração do sistema - Teste do bolhómetro	55
Figura 18: Sistema de medição da sorção de gases em membranas com banho termostático. a) Visão panorâmica. b) Detalhes dos principais componentes do sistema de sorção.	56
Figura 19: Esquema do sistema de medição da sorção de gases em membranas.....	57

Figura 20: Imagens de MEV das partículas inorgânicas.	61
Figura 21: Espectros de FTIR das partículas inorgânicas empregadas na fabricação de MMM - Nanoargila (NA), Nanofio de Titanato (NFT), Sílica Sintetizada (SS), Sílica Nanométrica (SN) e Sílica Micrométrica (SM).	62
Figura 22: Difratoograma da nanoargila funcionalizada.	64
Figura 23: Difratoograma do nanofio de titanato funcionalizado.	64
Figura 24: Difratoograma das partículas de sílica funcionalizada - Sílica Sintetizada (SS), Sílica Nanométrica (SN) e Sílica Micrométrica (SM).....	65
Figura 25: Imagens de MEV das MMM de poliuretano e sílica sintetizada fabricadas por três métodos.....	67
Figura 26: Imagens de MEV da membrana de poliuretano puro.	71
Figura 27: Imagens de MEV do grupo de MMM de poliuretano com nanoargila.....	72
Figura 28: Imagens de MEV do grupo de MMM de poliuretano com nanofio de titanato....	73
Figura 29: Imagens de MEV do grupo de MMM de poliuretano com sílica sintetizada.	74
Figura 30: Imagens de MEV do grupo de MMM de poliuretano com sílica nanométrica.....	76
Figura 31: Imagens de MEV do grupo de MMM de poliuretano com sílica micrométrica.	78
Figura 32: Espectros de FTIR do grupo 3 (MMM de poliuretano com sílica sintetizada).....	79
Figura 33: Espectros de FTIR do grupo 3 (MMM de poliuretano com sílica sintetizada) - região de bandas de ligação Si-O-Si.....	79
Figura 34: Espectros de FTIR do grupo 4 (MMM de poliuretano com sílica nanométrica)....	80
Figura 35: Espectros de FTIR do grupo 4 (MMM de poliuretano com sílica nanométrica) - região de bandas de ligação Si-O-Si.....	80
Figura 36: Espectros de FTIR do grupo 5 (MMM de poliuretano com sílica micrométrica). .	81
Figura 37: Espectros de FTIR do grupo 5 (MMM de poliuretano com sílica micrométrica) - região de bandas de ligação Si-O-Si.....	81
Figura 38: Espectros de DRX das MMM do grupo 1.	82
Figura 39: Espectros de DRX das MMM do grupo 2.	83

Figura 40: Espectros de DRX das MMM do grupo 3.	83
Figura 41: Espectros de DRX das MMM do grupo 4.	84
Figura 42: Espectros de DRX das MMM do grupo 5.	84
Figura 43: Análise termogravimétrica do grupo 5 (MMM de poliuretano com sílica micrométrica).....	87
Figura 44: Permeabilidade do CO ₂ e N ₂ nas MMM de poliuretano com nanoargila à 4bar e 23°C.....	89
Figura 45: Seletividade ideal CO ₂ /N ₂ das MMM de poliuretano com nanoargila à 4bar e 23°C.	89
Figura 46: Permeabilidade do CO ₂ e N ₂ nas MMM de poliuretano com nanofio de titanato à 4bar e 23°C.....	90
Figura 47: Seletividade ideal CO ₂ /N ₂ nas MMM de poliuretano com nanofio de titanato à 4bar e 23°C.....	91
Figura 48: Permeabilidade do CO ₂ e N ₂ das MMM de poliuretano com sílica sintetizada à 4bar e 23°C.....	92
Figura 49: Seletividade ideal CO ₂ /N ₂ nas MMM de poliuretano com sílica sintetizada à 4bar e 23°C.....	93
Figura 50: Permeabilidade do CO ₂ e N ₂ das MMM de poliuretano com sílica nanométrica à 4bar e 23°C.....	94
Figura 51: Seletividade ideal CO ₂ /N ₂ das MMM de poliuretano com sílica nanométrica à 4bar e 23°C.....	94
Figura 52: Permeabilidade do CO ₂ e N ₂ das MMM de poliuretano com sílica micrométrica à 4bar e 23°C.....	96
Figura 53: Seletividade ideal CO ₂ /N ₂ das MMM de poliuretano com sílica micrométrica à 4bar e 23°C.....	96
Figura 54: Desempenho das MMM de poliuretano com partículas inorgânicas no diagrama de ROBESON (2008) à 4bar e 23°C - Nanoargila (NA), Nanofio de Titanato (NFT), Sílica Sintetizada (SS), Sílica Nanométrica (SN) e Sílica Micrométrica (SM).....	97

Figura 55: Efeito da Pressão de alimentação na permeação de CO ₂ e N ₂ em membrana de poliuretano puro a 23°C.....	100
Figura 56: Efeito da Pressão de alimentação na seletividade CO ₂ /N ₂ em membrana de poliuretano puro a 23°C.....	101
Figura 57: Efeito da Pressão de alimentação na permeação de CO ₂ e N ₂ em MMM de poliuretano com 20% (p/p) de sílica micrométrica a 23°C.	101
Figura 58: Efeito da Pressão de alimentação na seletividade CO ₂ /N ₂ em MMM de poliuretano com 20% (p/p) de sílica micrométrica a 23°C.....	102
Figura 59: Efeito da Pressão de alimentação na permeação de CO ₂ e N ₂ em MMM de poliuretano com 50% (p/p) de sílica micrométrica a 23°C.	102
Figura 60: Efeito da Pressão de alimentação na seletividade CO ₂ /N ₂ em MMM de poliuretano com 50% (p/p) de sílica micrométrica a 23°C.....	103
Figura 61: Desempenho das MMM de poliuretano com sílica micrométrica no diagrama de ROBESON (2008) a diferentes pressões e a 23°C.....	104

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Comparação de plantas de geração de energia com e sem captura de CO ₂	6
Tabela 2: Desempenho da permeação de gases para diferentes MMM.	34
Tabela 3: Estrutura molecular dos reagentes.	42
Tabela 4: Representação das partículas inorgânicas.....	43
Tabela 5: Permeabilidade e seletividade ideal das MMM de poliuretano e sílica sintetizada fabricadas por três métodos à 4bar e 23°C.	68
Tabela 6: Grupos de MMM de poliuretano preparadas com diferentes teores de partículas inorgânicas.....	69
Tabela 7: Resultados dos espectros de DRX das MMM com sílica.....	85
Tabela 8: Temperaturas de transição vítrea das MMM de poliuretano com sílica micrométrica (DMA).	86
Tabela 9: Análise termogravimétrica do grupo 5 (MMM de poliuretano com sílica micrométrica).....	87
Tabela 10: Permeabilidade e seletividade ideal CO ₂ /N ₂ das MMM de poliuretano com nanoargila à 4bar e 23°C.	88
Tabela 11: Permeabilidade e seletividade ideal CO ₂ /N ₂ das MMM de poliuretano com nanofio de titanato à 4bar e 23°C.	90
Tabela 12: Permeabilidade e seletividade ideal CO ₂ /N ₂ das MMM de poliuretano com sílica sintetizada à 4bar e 23°C.	92
Tabela 13: Permeabilidade e seletividade ideal CO ₂ /N ₂ das MMM de poliuretano com sílica nanométrica à 4bar e 23°C.	93
Tabela 14: Permeabilidade e seletividade ideal CO ₂ /N ₂ das MMM de poliuretano com sílica micrométrica à 4bar e 23°C.....	95
Tabela 15: Solubilidade do CO ₂ e N ₂ em membrana de poliuretano/sílica micrométrica à 4bar e 30°C.	98
Tabela 16: Permeabilidade e seletividade ideal CO ₂ /N ₂ das MMM de poliuretano com sílica micrométrica a diferentes pressões e a 23°C.....	99

LISTA DE ABREVIATURAS

APTES	3-amino-propil-trietóxi-silano
APTMS	3-amino-propil-trimetóxi-silano
CCS	Carbon Capture and Storage (Captura e armazenamento de CO ₂)
DMA	Análise Dinâmica-Mecânica
DRX	Difração de Raio-X
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier
GRIFT	Grupo Interdisciplinar de Fenômenos Interfaciais
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MMM	Membrana de Matriz Mista
MOF	Supramoléculas de Metal Orgânicas (Metal Organic Frameworks)
NA	Nanoargila
NFT	Nanofio de Titanato
MWNT	Multi-Walled Nanotubes (Nanotubos de Carbono de Paredes múltiplas)
PSM	Processos de Separação com Membranas
PU	Poliuretano
SN	Sílica Nanométrica
SM	Sílica Micrométrica
SS	Sílica Sintetizada
TEOS	Tetra-etil-orto-silicato
T _g	Temperatura de transição vítrea de um polímero
TGA	Análise Termogravimétrica
THF	Tetra-hidrofurano

CAPÍTULO 1

I. INTRODUÇÃO

Com o crescimento populacional e o advento de novas tecnologias, o consumo energético tende a aumentar cada vez mais. Dentre as fontes energéticas, os combustíveis fósseis são os principais em consumo. De acordo com o Balanço Energético Nacional de 2014, petróleo, gás natural e seus derivados foram a fonte de 52,1% da oferta interna de energia no Brasil, e o carvão mineral e seus derivados corresponderam a 5,6% (EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA, 2014).

A grande inconveniência do emprego de combustíveis fósseis é a emissão de gases poluentes como o dióxido de carbono (CO_2). Esse gás, também chamado de gás carbônico, é um produto derivado da reação de diferentes processos, tais como: a combustão do carvão e dos hidrocarbonetos, a fermentação dos líquidos e a respiração dos seres humanos e dos animais.

Quando emitido para a atmosfera em grande quantidade, o CO_2 acarreta em mudanças nos estoques naturais de carbono, alterando o clima do planeta. Essas modificações resultam no efeito estufa e conseqüentemente levam ao aquecimento global. O aquecimento global é um dos problemas ambientais mais urgentes enfrentados pelo mundo nos dias atuais. O fenômeno ocorre pelo excesso de gases do efeito estufa na atmosfera como dióxido de carbono, metano, vapor d'água, entre outros. Estes gases absorvem radiação infravermelha e causam um aumento na temperatura média da Terra (MEISEN e SHUAI, 1997; DU *et al.*, 2012; RODRIGUES, 2013).

As emissões de CO_2 aumentaram desde o início da revolução industrial. Por conseqüência, estima-se que houve um aumento da concentração de CO_2 na atmosfera de cerca de 280 ppm, antes da industrialização, para 390 ppm. A emissão global de CO_2 em 2008 foi de cerca de 29.4 gigatoneladas (Gt), o que representa um aumento de cerca de 40% em relação a 1990 cuja emissão era de 20.9 Gt. Atualmente, o setor da energia é responsável por 41% de todas as emissões de

CO₂, seguido pelo setor dos transportes (23%), o setor industrial (20%) e o setor de construção (10%), dentre as principais fontes analisadas em relatórios oficiais (DU *et al.*, 2012).

O CO₂ é o principal contribuinte para o aquecimento global, sendo responsável por cerca de 64% do efeito estufa (MONDAL, 2012). A queima de combustíveis fósseis é considerada a maior fonte de emissão de CO₂. Esforços em reduzir a quantidade de CO₂ na atmosfera têm sido investigados e estão concentrados no estabelecimento de métodos para separar o CO₂ proveniente da queima dos combustíveis fósseis e armazená-lo em formações geológicas ou oceanos (NILO *et al.*, 2011; SILVA, 2014).

Devido ao custo relativamente baixo e grande oferta de carvão, a produção de energia a partir deste combustível irá aumentar ao longo dos próximos 20 anos. Comparado com o petróleo e o gás natural, o carvão é o combustível de menor custo para produção de energia elétrica e é relativamente abundante em grandes países consumidores de energia, como por exemplo a China. Por estas razões, o carvão vai continuar a ser usado para produzir uma grande percentagem de energia elétrica do mundo. Um estudo recente do MIT (Instituto de Tecnologia de Massachusetts) concluiu que as emissões globais de CO₂ provenientes da combustão do carvão irão aumentar a partir de 9 Gt/ano, em 2000, para 32 Gt/ano, em 2050 (DAMEN *et al.*, 2006; RODRIGUES, 2013)

Esta situação aumenta a necessidade de procura de estratégias mais eficientes e de baixo custo para a redução drástica das emissões de CO₂ na atmosfera. Espera-se que a médio prazo, o uso de alternativas como as energias renováveis, a utilização de combustíveis não-fósseis e métodos de captura e armazenamento de CO₂ (CCS- *Carbon Capture and Storage*) deverão ser adotados numa escala mundial (DAMEN *et al.*, 2006).

As tecnologias de CCS são apontadas, a curto e médio prazo, como os principais recursos de mitigação dos gases do efeito estufa. Elas consistem em capturar o dióxido de carbono nas maiores fontes emissoras (termoelétricas, refinarias e indústrias em geral), comprimi-lo e transportá-lo por meio de gasodutos ou navios até o seu local de estocagem. Os destinos mais atrativos para esse gás

são formações geológicas de grande profundidade e tamanho, que possuam a capacidade de reter grandes quantidades do gás por um longo período de tempo, de modo que ele não contribua mais para o efeito estufa no curto prazo (SILVA, 2014).

Há três abordagens tecnológicas conceitualmente diferentes para a CCS:

- ✓ Pré-Combustão → Captura do CO₂ a partir de gás de síntese de carvão (antes da queima de combustível).
- ✓ Pós-Combustão → Captura do CO₂ após a combustão.
- ✓ Oxi-Combustão → Queima de combustíveis fósseis com oxigênio puro ao invés de ar, resultando em CO₂ concentrado.

Elas diferem basicamente pela metodologia do processo de captura, como pode ser visto na Figura 1.

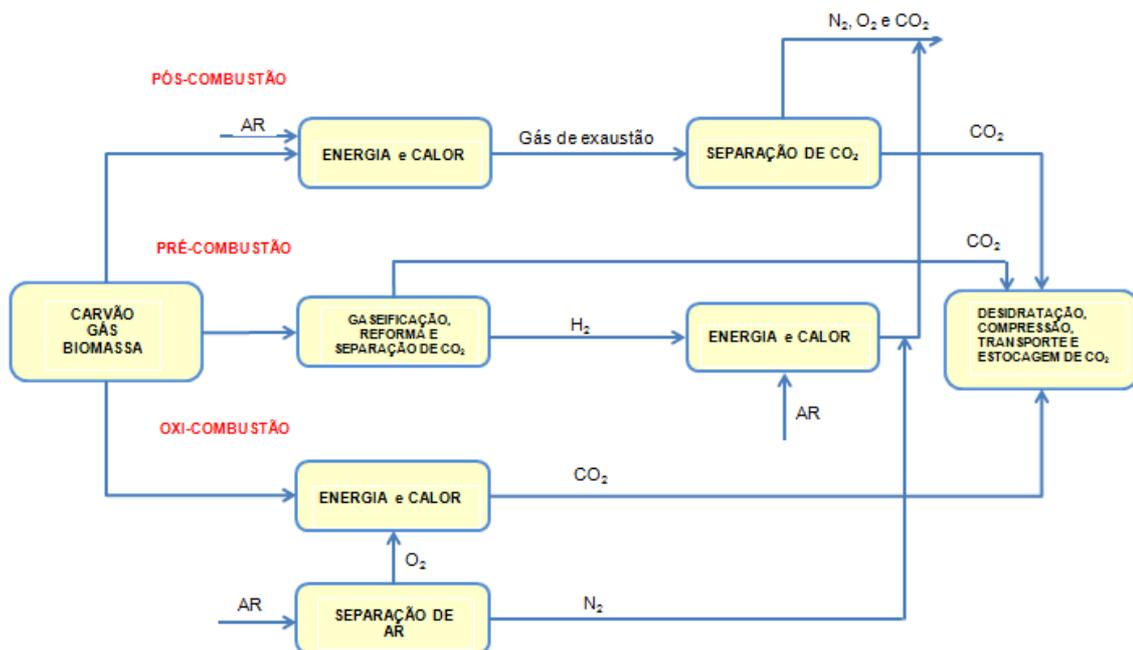


Figura 1: Opções de captura de CO₂ na geração de energia com combustíveis fósseis. (Adaptado de RODRIGUES, 2013 e SILVA, 2014).

O processo de Pré-Combustão visa a captura do CO₂ antes da queima do combustível, assim a corrente gasosa a ser tratada apresenta um alto teor de gás

carbônico, uma vez que não está diluído em outros gases de combustão. Na primeira etapa o combustível reage com oxigênio puro, em quantidade subestequiométrica, e normalmente com vapor d'água, de forma a gerar gás de síntese (CO e H₂). Em seguida, esse gás passa por um conversor catalítico que também recebe vapor d'água, onde é realizada a reação *Water-Gas Shift* (WGS), convertendo CO em CO₂ e gerando mais hidrogênio. A mistura final é separada e o H₂ é enviado para a geração de energia que utilizará um combustível não mais a base de carbono (SILVA, 2014). Contudo, as principais desvantagens da Pré-Combustão residem nos altos custos de investimento e nas perdas de eficiência no reator WGS (OLAJIRE, 2010). As tecnologias de separação de CO₂, empregadas nessa etapa, são absorção química e/ou física e permeação em membranas poliméricas.

Na abordagem Pós-Combustão, o dióxido de carbono é capturado após o combustível ser queimado para produzir energia, ou seja, é separado do gás exausto que normalmente é constituído de CO₂, N₂, O₂, H₂O, SO_x e NO_x. Devido aos grandes volumes dessa mistura, o CO₂ normalmente encontra-se em baixas concentrações (4 - 14% v/v), o que é uma limitação importante do processo. Os processos de separação de CO₂ possíveis de serem aplicados são: adsorção, separação por membranas, destilação criogênica e absorção. Este último é o mais utilizado e consiste na aplicação de um solvente químico com posterior regeneração por aquecimento. A tecnologia de Pós-Combustão com utilização da absorção química tem a vantagem de ser um processo já bem difundido para tratar o gás natural e bem adaptável para plantas de geração de energia já existentes, além de proporcionar a remoção de NO_x e SO_x. Porém, é necessário processar grandes volumes de gás, levando a altos custos de equipamentos e de energia na etapa de regeneração (OLAJIRE, 2010).

O processo de pós-combustão é amplamente utilizado em centrais de energia elétrica. Os principais combustíveis fósseis para centrais de energia são o gás natural e o carvão. Estes combustíveis são queimados na presença de ar. O calor resultante é usado para criar vapor para alimentar as turbinas, que ligam os geradores elétricos. Alternativamente, pode queimar-se gás para alimentar as turbinas diretamente (MERKEL *et al.*, 2012).

O processo de Oxi-Combustão consiste em separar o oxigênio do ar em uma corrente quase pura para queimar o combustível, o que gera um gás de combustão constituído praticamente de CO₂ e H₂O, que são facilmente separáveis pela condensação da água (RODRIGUES, 2013).

A Oxi-Combustão utiliza oxigênio em vez de ar para fazer a queima de combustível e assim capturar o gás. Neste processo, primeiro o oxigênio é separado do ar numa planta de separação criogênica. A queima do combustível ocorrerá na presença de O₂, fazendo com que o gás resultante tenha alta concentração de CO₂ sem a diluição em N₂. Além disso, são removidas partículas de outros materiais e compostos de enxofre. O oxigênio necessário para esta técnica aumenta os custos de operação, mas novas técnicas estão a ser desenvolvidas para reduzir estes custos. A Oxi-Combustão pode evitar cerca de 90% das emissões de uma central elétrica de entrar na atmosfera (DAMEN *et al.*, 2006).

De acordo com OLAJIRE (2010), uma grande vantagem do processo Oxi-Combustão é a redução do volume de gás devido a ausência de nitrogênio na queima, o que diminui o tamanho dos equipamentos, e não proporciona a formação de NO_x. Entretanto, a temperatura da chama é muito maior do que em uma queima com ar, pois o N₂ em grande quantidade consome calor da combustão. Dessa forma, é necessário realizar um reciclo da corrente de gás de combustão rica em CO₂ que pode chegar a concentrações acima de 80% v/v.

A Tabela 1 apresenta um comparativo econômico para plantas a base de gás e a base de carvão, para tanto foram confrontadas as três abordagens discutidas (com captura de CO₂), além do processo sem captura de CO₂. Os custos de captação incluem a compressão de CO₂ para 110bar, mas não consideram os custos de armazenamento e transporte, uma vez que, estes variam muito de acordo com a localização. Segundo GIBBIS e CHALMERS (2008), se o custo do armazenamento aquífero fosse US\$ 10/tCO₂, aumentaria os custos da eletricidade para as instalações de plantas a base de gás em cerca de 0,4c/KWh e para as plantas a base de carvão em torno de 0,8c/KWh.

Tabela 1: Comparação de plantas de geração de energia com e sem captura de CO₂.

Tecnologia	Eficiência térmica (%PCI)	Custo capital (US\$/kW)	Custo de eletricidade (c/kWh)	Custo de CO₂ evitado (US\$/tCO₂)
Plantas a base de gás				
Sem captura	55,6	500	6,2	-
Pós-combustão	47,4	870	8	58
Pré-combustão	41,5	1180	9,7	112
Oxi-combustão	44,7	1530	10	102
Plantas a base de carvão				
Sem captura	44	1410	5,4	-
Pós-combustão	34,8	1980	7,5	34
Pré-combustão	31,5	1820	6,9	23
Oxi-combustão	35,4	2210	7,8	36

*PCI = Poder calorífico inferior.

Fonte: Adaptado de GIBBINS e CHALMERS (2008).

De acordo com essa comparação, dentre os métodos de transformação de energia a partir de plantas a base de carvão com captura de CO₂, o processo de Pré-Combustão, no qual pode-se aplicar a permeação gasosa em membranas para separação de CO₂, apresenta o menor custo de capital, de eletricidade e de CO₂ evitado.

I.I JUSTIFICATIVA

Reduzir as emissões de dióxido de carbono tornou-se uma questão social para a proteção ambiental e para um desenvolvimento sustentável. Um dos principais caminhos para diminuir esse problema ambiental é a captura de CO₂ nas fontes de emissão (RODRIGUES, 2013). Existe a necessidade de encontrar processos de separação mais eficientes tanto do ponto de vista energético e econômico, como ambiental.

Processos de separação de gases por membranas têm apresentado um grande progresso. Trata-se de uma tecnologia limpa, com custos de manutenção reduzidos, fácil incorporação nas indústrias, baixo consumo energético, alto

coeficiente de empacotamento, ou seja, ocupa espaços físicos menores, além de não ser necessário utilizar solventes orgânicos.

Um dos principais fatores de desempenho dos processos que aplicam membranas poliméricas reside nas suas propriedades de transporte. Estas são função da natureza química e da morfologia, além dos fatores operacionais. Portanto, um dos desafios científico-tecnológicos consiste nas modificações da estrutura das membranas poliméricas, valendo-se da adição de matérias fabricados em escala nanométrica. Assim, a incorporação de aditivos inorgânicos, tais como argila, zeólita e sílica, têm sido recentemente relatadas por muitos autores na literatura (SU *et al.*, 2006; LUE *et al.*, 2006; BERNARDO *et al.*, 2009; AHN *et al.*, 2010). Em particular, a família química de polímeros poliuretano como matriz para dispersão de partículas inorgânicas vêm sendo objeto de pesquisas no laboratório de processos de separação com membranas do PEQ/COPPE/UFRJ, com resultados promissores para fracionar misturas gasosas (POLLO, 2008; PEISINO, 2009; OLIVEIRA, 2012).

Neste contexto, desenvolver novas membranas, conjugando as características seletivas dos polímeros acoplados aos efeitos proporcionados por aditivos inorgânicos, visando obter elevada permeabilidade e seletividade para o CO₂, revela-se uma proposta de pesquisa interessante para a contribuição da solução dos problemas ambientais atuais citados.

I.II OBJETIVO

O objetivo geral da pesquisa desenvolvida no escopo desta dissertação de mestrado foi: desenvolver membranas de matriz mista (MMM), baseadas em poliuretano e contendo partículas inorgânicas funcionalizadas com grupo amina, visando incrementar a permeabilidade e a seletividade do CO₂.

E como objetivos específicos, pretendeu-se:

- ✓ determinar as condições de síntese de MMM adequadas para promover dispersão e adesão entre as partículas inorgânicas e a matriz polimérica;

- ✓ avaliar o efeito da concentração das partículas nas membranas em relação a permeabilidade do CO₂ e do N₂;
- ✓ verificar o efeito da pressão de alimentação no processo de permeação do CO₂/N₂, bem como a ocorrência de transporte facilitado para o CO₂.

I.III ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

O texto dessa dissertação está estruturado em cinco capítulos, nos quais o processo de separação por membranas de matriz mista do CO₂ de correntes gasosa é estudado.

O capítulo I contém uma breve introdução, o objetivo desse trabalho, bem como a justificativa de escolha do tema pesquisado.

O segundo capítulo é composto da teoria e da revisão bibliográfica, em que são lembrados conceitos fundamentais para a interpretação dos resultados, com ênfase no processo de separação com membranas para remoção de CO₂.

A metodologia, incluindo-se a estratégia adotada, os materiais, as técnicas de fabricação e de caracterização das membranas, é descrita e comentada no capítulo III.

A apresentação dos resultados, assim como, as discussões desses é feita no capítulo IV.

No capítulo V são apresentadas as principais conclusões desse trabalho.

Complementa o texto, uma relação da bibliografia consultada, no capítulo VI.

CAPÍTULO II

II. TEORIA E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

II.I PROCESSOS DE SEPARAÇÃO COM MEMBRANAS

Membranas são barreiras seletivas que, dada uma força motriz, promovem a separação das espécies presentes na alimentação em duas correntes: o retentado e o permeado (ver Figura 2).

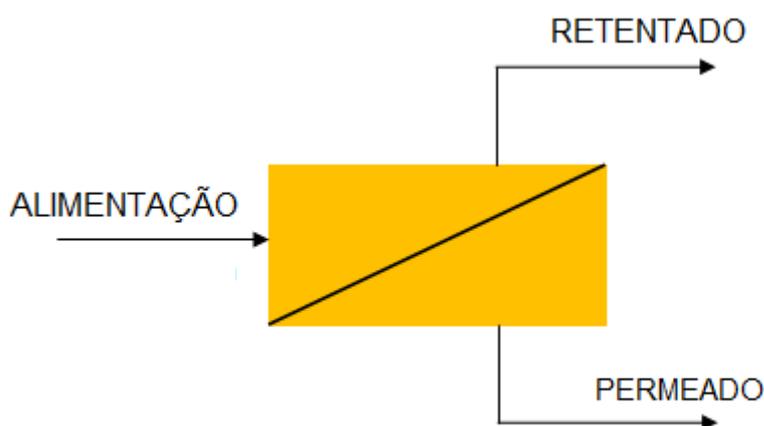


Figura 2: Representação do processo de separação com membranas.

Os processos comerciais de separação com membranas utilizam como força motriz o gradiente de potencial químico e/ou o gradiente de potencial elétrico. Como os processos com membrana são em sua grande maioria, atérmicos, o gradiente de potencial químico pode ser expresso, apenas, em termos de gradiente de pressão e de concentração (ou pressão parcial). Em função da morfologia da membrana e do tipo de força motriz empregada o transporte das diferentes espécies pode ocorrer tanto pelo mecanismo de convecção, como pelo mecanismo de difusão (HABERT *et al.*, 2006).

Os processos de separação por membranas (PSM) atingiram o estado de processos comerciais devido a uma série de vantagens inerentes a esta tecnologia (HABERT *et al.*, 2006). Algumas destas vantagens foram pontuadas por FERRAZ (2003) e seguem abaixo:

- ✓ Economia de energia → os PSM, em sua grande maioria, promovem a separação sem que ocorra mudança de fase. Neste sentido são processos energeticamente favoráveis.
- ✓ Seletividade → importante característica dos PSM, visto que a separação é dada pela diferença entre as propriedades dos componentes, como tamanho, forma, carga elétrica, solubilidade e difusividade.
- ✓ Condições brandas de operação → são geralmente conduzidos em temperatura ambiente, sendo, por isso, indicados na separação de misturas com componentes termolábeis.
- ✓ Simplicidade de operação e escalonamento → os processos de separação são extremamente simples do ponto de vista operacional e em termos de escalonamento. Os sistemas são modulares e os dados para dimensionamento de uma planta podem ser obtidos a partir de equipamentos pilotos com módulos de membrana de mesma dimensão dos utilizados industrialmente. Além disso, a operação dos equipamentos com membranas é simples e não intensiva em mão de obra.

As membranas podem ser classificadas conforme sua morfologia ou estrutura em densas ou porosas. Membranas densas são aquelas que envolvem etapas de dissolução e difusão através do material constituinte da membrana, enquanto que as porosas são aquelas cujo transporte ocorre preferencialmente por convecção, em que ocorre arraste do soluto pelo solvente (BAKER, 2004).

Ambas as membranas, densas ou porosas, podem ainda ser classificadas como isotrópicas, ou seja, apresentam as mesmas características morfológicas ao longo da espessura; ou anisotrópicas, em outras palavras, apresentam

características morfológicas diferentes ao longo da espessura. As membranas anisotrópicas caracterizam-se por uma região superior muito fina, chamada de pele, suportada em uma estrutura porosa. Quando ambas as regiões são formadas pelo mesmo material a membrana é chamada de anisotrópica integral, caso diferentes materiais sejam empregados a membrana é denominada anisotrópica composta (HABERT *et al.*, 2006). Geralmente, o tipo de membrana empregada para permeação de mistura gasosa é a densa anisotrópica, pois permitem um maior fluxo de permeado, já que a separação não ocorre por exclusão de tamanho e sim através do modelo de sorção-difusão, que será detalhado no item II.II.2.

Quanto à geometria, as membranas podem ser planas ou cilíndricas. A geometria cilíndrica dão origem aos módulos de membranas dos tipos: tubular, capilar e de fibra oca. As membranas planas são acondicionadas em módulos de permeação do tipo placa/quadro e espiral (HABERT *et al.*, 2006)

II.II PERMEAÇÃO DE GASES EM MEMBRANAS

A permeação de gás através de membranas é dada pelo transporte que ocorre como consequência do gradiente de potencial químico, pelo qual os componentes são transferidos em direção ao estado de menor potencial. Para membranas de separação de gases, normalmente este gradiente resulta da diferença de pressão parcial dos componentes entre os lados da alimentação e do permeado (FIGOLI, 2001). As propriedades para a separação de gás de uma membrana são controladas pelo material e, também, pela morfologia das membranas (HABERT *et al.*, 2006).

Duas características ditam o desempenho da membrana: permeabilidade, que é uma medida do fluxo do gás através da membrana, e seletividade, que mede a preferência na passagem de um gás pela membrana em detrimento dos outros.

Tanto as membranas porosas quanto as densas podem ser utilizadas para separação de gases. As membranas porosas para esta finalidade podem ser divididas em três categorias de acordo com tamanho dos poros (BAKER, 2004):

- ✓ Se os poros forem relativamente grandes, de 0,1 a 10 μm , os gases permearão a membrana por fluxo convectivo, e nenhuma separação ocorrerá.
- ✓ Se os poros forem menores do que 0,1 μm , ou seja, do mesmo tamanho ou menores do que o livre percurso médio das moléculas, o gás será separado por diferença de tamanho e o mecanismo que predominará é a difusão de Knudsen.
- ✓ Finalmente, se os poros da membrana forem extremamente pequenos, da ordem de 5-20 Å, os gases serão separados através de uma peneira molecular. O transporte através deste tipo de membrana é complexo e inclui tanto a difusão na fase gasosa quanto a difusão das espécies adsorvidas na superfície dos poros. Essas membranas ainda encontram-se em escala de laboratório (ver Figura 3).



Figura 3: Mecanismo de permeação de gases através de membranas porosas e densas. (Adaptado do BAKER, 2004).

Embora membranas microporosas sejam temas de pesquisa de considerável interesse, todas as separações por membranas de misturas gasosas, em escala comercial, atualmente, são realizadas em matriz polimérica densa. Ou seja, em filme sem poros permanentes, apenas espaços intermoleculares devido às flutuações térmicas das cadeias poliméricas, denominados de volume livre. A permeação em membranas densas de polímero ocorre pelo mecanismo de sorção-difusão.

Processos de separação com membranas são usados comercialmente para a remoção de CO₂ de gás natural, separação de hidrogênio de nitrogênio, produção de nitrogênio a partir do ar, separação de argônio e metano em plantas de amônia, separação CO₂/N₂ de gás de síntese de carvão, etc.

II.II.1 DESCRIÇÃO MATEMÁTICA DA PERMEAÇÃO DE GASES

O equacionamento do transporte de gases através de membranas será descrito a seguir baseado em BAKER (2004).

A descrição matemática do transporte pode ser realizada correlacionando o fluxo permeado, J_i , de um determinado componente i , ao gradiente de seu potencial químico ($d\mu_i/dx$) como mostrado na Equação 1.

$$\begin{array}{c} \text{Equação 1} \\ J_i = -L_i \frac{d\mu_i}{dx} \end{array}$$

Em que L_i é um coeficiente fenomenológico de proporcionalidade.

Quando a força-motriz é restrita aos gradientes de pressão e concentração, o potencial químico é descrito pela Equação 2.

$$\begin{array}{c} \text{Equação 2} \\ d\mu_i = RT \, d\ln(\gamma_i x_i) + v_i dp \end{array}$$

Em que x_i é a fração molar, γ_i é o coeficiente de atividade, v_i é o volume molar do componente i e p é a pressão. Para fases incompressíveis, tais como membranas sólidas, o volume não muda com a pressão, sendo considerado constante, e a integração da Equação 2 em relação à concentração e pressão assume a forma expressa na Equação 3.

$$\text{Equação 3}$$

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln(\gamma_i x_i) + v_i(p - p_i^0)$$

Em que o μ_i^0 é o potencial químico padrão na pressão de referência p_i^0 . Para gases compressíveis, o volume molar muda com a pressão, portanto usando a Lei dos gases ideais, a integração da Equação 2 resultaria na Equação 4.

$$\text{Equação 4}$$

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln(\gamma_i x_i) + RT \ln \frac{p}{p_i^0}$$

Afirmando que o potencial químico na referência, μ_i^0 , é o mesmo nas Equação 3 e Equação 4, a pressão de referência p_i^0 pode ser definida como a pressão de vapor na saturação (p_i^{SAT}) e as equações podem ser reescritas nas Equação 5 para o permeante presente na membrana, e como a Equação 6 para a espécie na fase gasosa.

$$\text{Equação 5}$$

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln(\gamma_i x_i) + v_i(p - p_i^{SAT})$$

$$\text{Equação 6}$$

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln(\gamma_i x_i) + RT \ln \frac{p}{p_i^{SAT}}$$

Uma consideração usual é admitir o equilíbrio entre as interfaces da membrana e a fase gasosa, tanto no lado da alimentação quanto no lado do permeado. A segunda consideração é que a pressão aplicada em uma membrana densa é constante ao longo de toda a sua espessura, sendo o gradiente de potencial químico através da membrana função somente do gradiente de concentração. De acordo com a primeira consideração, o potencial químico da espécie na fase fluida e na fase membrana podem ser igualados, obtendo-se a relação entre as concentrações do componente na fase fluida e na membrana, como descrito pela Equação 7.

$$\text{Equação 7}$$

$$C_{i1(m)} = \frac{\gamma_{i1} C_{i1} p_1}{\gamma_{i1(m)} p_i^{SAT}}$$

Em que, o índice $_1$ indica que a variável é do lado da alimentação, assim como o índice $_{(m)}$ refere-se a membrana, logo $C_{i1(m)}$ é a concentração do componente i na membrana no lado da alimentação.

Como $C_{i1} \cdot p_1$ é a pressão parcial de i na alimentação, p_{i1} , chega-se a Equação 8.

$$\text{Equação 8}$$

$$C_{i1(m)} = \frac{\gamma_{i1} p_{i1}}{\gamma_{i1(m)} p_i^{SAT}}$$

O termo $\gamma_{i1} / (\gamma_{i1(m)} p_i^{SAT})$ é definido como o coeficiente de sorção, S_i . Assim, a relação entre as concentrações do componente i na interface alimentação/membrana (índice $_1$) pode ser escrita conforme a Equação 9.

$$\text{Equação 9}$$

$$C_{i1(m)} = S_i p_{i1}$$

Da mesma forma, para a concentração do componente i na interface membrana/permeado (índice 2), tem-se a Equação 10.

$$\begin{array}{c} \text{Equação 10} \\ C_{i2(m)} = S_i p_{i2} \end{array}$$

Considerando o regime estabelecido e substituindo a expressão do potencial químico apenas em função da concentração, obtém-se o fluxo através da membrana do componente em função da diferença de concentração entre os lados da alimentação e do permeado, ou seja, descrito de acordo com a primeira lei de Fick, Equação 11.

$$\begin{array}{c} \text{Equação 11} \\ J_i = D_i \frac{(C_{i1(m)} - C_{i2(m)})}{l} \end{array}$$

Em que l é a espessura da membrana e D_i o coeficiente de difusão.

A substituição das equações de equilíbrio nas interfaces da membrana com as fases fluidas fornece a Equação 12.

$$\begin{array}{c} \text{Equação 12} \\ J_i = D_i S_i \frac{(p_{i1} - p_{i2})}{l} \end{array}$$

Em que o produto $D_i S_i$ é definido como permeabilidade, P_i , do componente i na membrana, resultando na Equação 13.

$$\begin{array}{c} \text{Equação 13} \\ J_i = P_i \frac{(p_{i1} - p_{i2})}{l} \end{array}$$

Esta equação se restringe a sistemas que se comportam de acordo com as considerações admitidas anteriormente, ou seja, há um gradiente de concentração na membrana, mas não há um gradiente de pressão; a sorção de um componente dentro da membrana é proporcional à sua atividade no gás adjacente, mas independe da pressão total.

A partir do que foi exposto, a permeabilidade também pode ser escrita a partir da Equação 14.

$$\text{Equação 14}$$
$$P_i = \frac{D_i \gamma_i}{\gamma_{i(m)} p_i^{SAT}}$$

Esta equação, apesar de não ser comumente usada para expressar a permeabilidade da membrana é interessante por demonstrar que elevados coeficientes de permeabilidade podem ser obtidos para compostos com: alto coeficiente de difusão (D_i), limitada afinidade para a fase fluida (alto γ_i), alta afinidade pelo material da membrana (pequeno $\gamma_{i(m)}$), e uma baixa pressão de saturação (p_i^{SAT}). De forma geral, o aumento da massa molar dos permeantes acarreta uma diminuição tanto no valor de p_i^{SAT} quanto no valor de D_i , criando um efeito competitivo no coeficiente de permeabilidade. Em polímeros vítreos, nos quais a etapa de difusão é a limitante, a permeabilidade cai drasticamente com o aumento da massa molar. Por outro lado, em polímeros elastoméricos, os dois efeitos são mais balanceados. Nestes, p_i^{SAT} é o termo dominante e a permeabilidade aumenta com a massa molar até um determinado valor limite (BAKER e WIJMANS, 1995; OLIVEIRA, 2012).

A determinação experimental da permeabilidade pode ser obtida através do rearranjo da Equação 13 resultando na Equação 15.

Equação 15

$$P_i = \frac{J_i}{\Delta p / l}$$

De acordo com esta equação, a permeabilidade é função do fluxo (quantidade do permeante i por unidade de tempo e área) que passa através de um filme de espessura l , por unidade de pressão. A eficiência da separação de uma membrana é descrita como a razão entre os componentes A e B no permeado sobre a razão destes componentes na alimentação, conhecida como seletividade (α_{AB}), como exemplificado na Equação 16.

Equação 16

$$\alpha_{AB} = \frac{y_A/y_B}{x_A/x_B}$$

Em que y_i é a fração molar do componente i no lado do permeado, e x_i é a fração molar do componente i na alimentação.

Já a seletividade ideal de um gás A em relação a outro gás B é definida como a razão entre as permeabilidades dos componentes puros:

Equação 17

$$\alpha_{A/B} = P_A/P_B$$

II.II.2 SORÇÃO - DIFUSÃO EM MEMBRANAS

A teoria da sorção-difusão foi proposta por GRAHAM em 1866, a partir de intensa pesquisa com permeação de gás através de membranas densas homogêneas (BAKER, 2004). Esse modelo é adotado universalmente para transporte de gases em polímeros e admiti-se três etapas fundamentais:

- ✓ a primeira etapa é a sorção das moléculas na superfície da membrana;
- ✓ seguida pela difusão das espécies dissolvidas através da matriz;
- ✓ e na última etapa ocorre a dessorção das espécies dissolvidas para o lado do permeado.

A curva na Figura 4 representa a dissipação do potencial químico através da espessura da membrana. Assim, o transporte de gases em membranas ocorre da maior para a menor concentração.

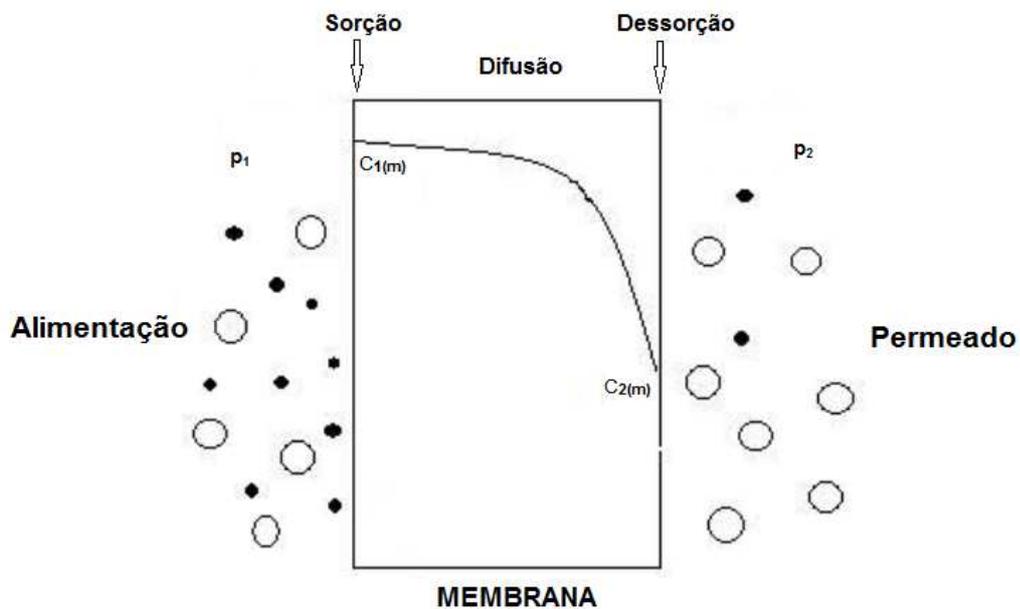


Figura 4: Representação esquemática do mecanismo de sorção-difusão em membranas densas.

As duas primeiras etapas, sorção e difusão, são as determinantes para o transporte através da membrana. A etapa de sorção está relacionada ao equilíbrio termodinâmico entre as fases fluida e polimérica e depende da afinidade dos componentes na fase fluida com o material polimérico.

Na etapa de sorção pode ocorrer o aumento de volume da matriz da membrana, fenômeno conhecido como inchamento ou plastificação, em que se gera uma reestruturação do polímero devido ao afastamento das suas cadeias, facilitando a difusão dos penetrantes e causando, assim, um aumento do fluxo de permeado.

Como consequência também desse aumento, tem-se a redução da capacidade seletiva da membrana. Devido a este efeito, o fator de separação não pode ser estimado diretamente dos dados de permeação de componentes puros. Além disso, efeitos de acoplamento, isto é, a modificação do fluxo permeado de um componente da mistura pela permeação de outro componente, também dificultam a previsão com base nos dados dos componentes puros (OLIVEIRA, 2012).

A difusão é um fenômeno cinético e está relacionada com a mobilidade da espécie permeante na matriz polimérica e a mobilidade segmental das cadeias poliméricas. Esta etapa depende da natureza química das cadeias poliméricas que constituem a membrana, da estrutura física da membrana, das propriedades físicoquímicas da mistura a ser separada e também das interações permeante-permeante e permeante-membrana (FENG E HUANG, 1997).

A etapa de dessorção, normalmente, não representa uma resistência significativa ao processo, desde que a pressão do lado do permeado seja baixa o suficiente para garantir que os permeantes passem rapidamente para o permeado (OLIVEIRA, 2012).

A permeação está baseada na solubilidade específica de gases pela membrana e sua difusão através da matriz densa. Portanto, a separação não é dependente somente da difusão, mas também das interações físico-químicas entre as espécies de gás e o polímero, o que determina a quantidade de gás que pode acumular na matriz polimérica (BAKER, 2004). Como mencionado anteriormente, no item II.II.1, a relação entre permeabilidade, difusividade e solubilidade pode ser escrita como:

$$\text{Equação 18} \\ P_i = S_i D_i$$

Em que, D_i é o coeficiente de difusividade na membrana e S_i é o coeficiente de solubilidade. A unidade mais comum de permeabilidade, P_i , é o barrer (equivale a $10^{-10} \cdot \text{cm}^3(\text{CNTP}) \cdot \text{cm} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cmHg}^{-1}$).

O tipo de material de que é constituída a membrana influencia diretamente na etapa de difusão dos gases. Os materiais poliméricos podem ser do tipo elastoméricos ou vítreos, dependendo da temperatura de operação em relação à temperatura de transição vítrea do polímero (T_g).

O mecanismo de difusão depende da mobilidade segmental das cadeias poliméricas da membrana. Se o polímero está acima da T_g , ou seja, em estado elastomérico, existe energia térmica suficiente para que ocorram movimentos aleatórios das cadeias do polímero, criando regiões com espaço livre entre as cadeias onde pequenas moléculas podem permear (volume livre).

Polímeros elastoméricos possuem um tempo de relaxação muito curto, ou seja, respondem rapidamente às tensões a que são submetidos, levando de imediato a um novo estado de equilíbrio. Um comportamento similar ocorre quando pequenas moléculas permeantes são absorvidas por estes polímeros à temperatura e pressão constantes, onde um novo estado de equilíbrio é rapidamente estabelecido (PEISINO, 2009).

Nas membranas elastoméricas, quando gases são sorvidos a baixas pressões ou quando a solubilidade é baixa no polímero, ou seja, quando as interações gás/polímero são fracas, a sorção pode ser simplificada: admite-se que o coeficiente de solubilidade S_i é uma constante independente da concentração sorvida a uma dada temperatura. Assim, solubilidade do gás segue a Lei de Henry, é linearmente proporcional à sua pressão parcial na fase gasosa:

$$\text{Equação 19} \\ C_D = K_D \cdot p_i$$

Em que, C_D é a concentração do gás na matriz polimérica e K_D é a constante de sorção.

No entanto, quando as interações entre o polímero e o permeante são fortes, como é o caso de vapores orgânicos e gases a altas pressões, o comportamento da concentração do permeante apresenta um grande desvio da Lei de Henry (PEISINO, 2009). Uma hipótese para este comportamento considera que as primeiras

moléculas sorvidas tendem a aumentar o espaço entre as cadeias poliméricas, tornando mais fácil a sorção de moléculas subsequentes, implicando no efeito chamado de plastificação (POLLO, 2008; PEISINO, 2009).

Por outro lado, para membranas vítreas a concentração de polímero segue o modelo de dupla-sorção que admite a existência de duas regiões no polímero. Uma região segue a Lei de Henry e a outra é descrita pela isoterma de adsorção de Langmuir. Na primeira, o gás se dissolve no material utilizando o espaço entre as cadeias poliméricas causado pelo incompleto empacotamento das mesmas (PEISINO, 2009; OLIVEIRA, 2012). Portanto, a concentração de gás na matriz polimérica vítrea é dada pelas seguintes expressões:

Equação 20

$$C = C_D + C_H$$

Equação 21

$$C_H = \frac{C'_H \cdot b \cdot P_i}{1 + b \cdot P_i}$$

Equação 22

$$C = K_D \cdot P_i + \frac{C'_H \cdot b \cdot P_i}{1 + b \cdot P_i}$$

Em que, C_H é a concentração máxima adsorvida nas microcavidades, b é uma constante de afinidade gás/polímero e C'_H representa a concentração de saturação nos sítios de adsorção.

Dentre os materiais poliméricos que vêm sendo explorados na obtenção de membranas para separação de gases está a classe dos poliuretanos (PU). Alguns polímeros dessa família são elastoméricos, que propiciam elevadas permeabilidades além de serem promissores em termos de seletividade, e serão mais detalhados no item II.III.1.

II.III MEMBRANAS DE MATRIZ MISTA

A área requerida para uma dada separação é inversamente proporcional à permeabilidade da membrana. Conseqüentemente, uma alta permeabilidade conduz a um menor custo para o processo. Além das características de permeabilidade e seletividade, os materiais para produção de membranas também precisam ser térmica e quimicamente robustos e resistir à plastificação e aos efeitos de envelhecimento para garantir desempenhos satisfatórios por longos períodos de tempo (PINNAU *et al.*, 2001; CHUNG *et al.*, 2007).

Normalmente, as membranas poliméricas passam por um ótimo entre a limitação de permeabilidade e seletividade: quando a seletividade aumenta, diminui a permeabilidade, e vice-versa. ROBESON, em 1991, publicou um grande número de dados de permeação para diferentes membranas poliméricas, mostrando que para moléculas gasosas pequenas (por exemplo, O₂, N₂, CO₂ e CH₄) há um limite superior (*upper bound*) em um diagrama de seletividade versus permeabilidade. Em 2008, o mesmo autor atualizou estes valores conforme indicado na Figura 5.

Apesar de todas as vantagens já citadas anteriormente, as membranas poliméricas convencionais não são capazes de ultrapassar o limite de ROBESON - relação entre a permeabilidade e a seletividade. Por outro lado, algumas membranas inorgânicas compostas por zeólitas, sílicas ou peneiras moleculares de carbono, oferecem uma maior permeabilidade e seletividade quando comparadas com polímeros. Em contra partida, são muito mais caras e apresentam maior dificuldade para ampliação de escala. Devido à necessidade de membranas mais eficientes que as de materiais inorgânicos e poliméricos, recentemente, desenvolveram-se as membranas de matriz mista - MMM (LI *et al.*, 2008; RODRIGUES, 2013).

Membranas de matriz mistas são membranas híbridas contendo sólido, líquido ou ambas as cargas inorgânicas dispersas em uma matriz polimérica. Para permeação de gases, as MMM, geralmente, são compostas por uma fase contínua (polímero orgânico) e peneiras moleculares com diferentes tamanhos de poros (LI *et al.*, 2008) - Figura 6.

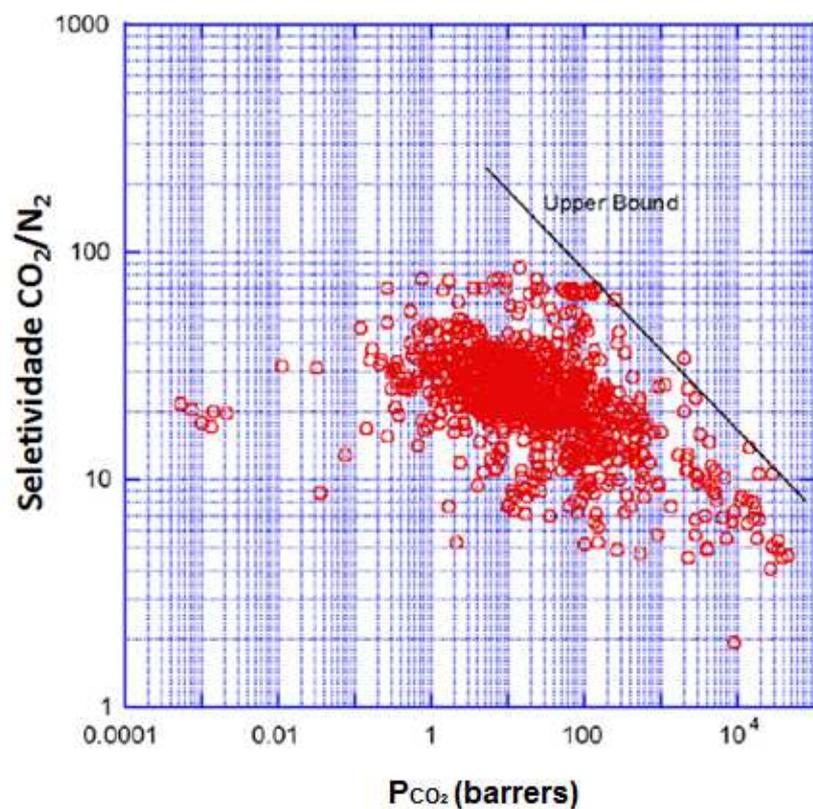


Figura 5: Diagrama de Robeson para a separação de CO₂/N₂. (Extraído de ROBESON, 2008).

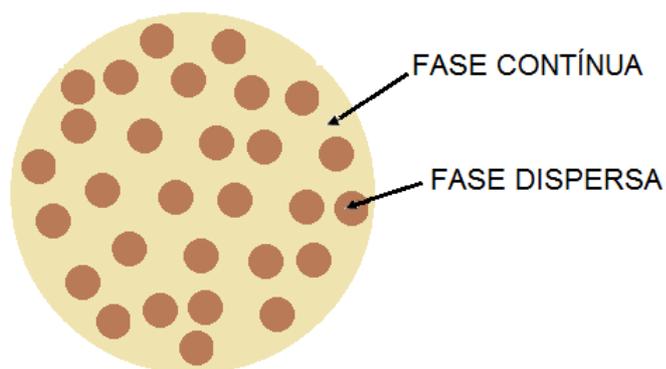


Figura 6: Representação das fases da membrana de matriz mista.

As propriedades das MMM podem ser estimadas através do modelo de MAXWELL (LI *et al.*, 2008). Esse modelo é conhecido e bem aceito por ser simples,

mas ao mesmo tempo eficiente na estimativa das propriedades das MMM. A Equação 23 a seguir é a de MAXWELL.

$$P_{MMM} = P_M \left[\frac{P_D + 2P_M - 2\phi_D (P_M - P_D)}{P_D + 2P_M + \phi_D (P_M - P_D)} \right]$$

Equação 23

Em que, P é a permeabilidade, ϕ_D é a fração volumétrica da fase dispersa, o índice $_{MMM}$ refere-se à propriedade na membrana de matriz mista, o índice $_M$ faz referência a fase polimérica, enquanto o subscrito $_D$ nomeia as propriedades da fase dispersa.

De acordo com HASHEMIFARD *et al.* (2010), as MMM são muito eficientes para separação de misturas gasosas como CO_2/N_2 e O_2/N_2 , remoção de compostos orgânicos voláteis de efluentes e purificação de gás natural através da remoção de gás carbônico.

Durante as últimas décadas, várias soluções têm sido propostas para aumentar o desempenho de membranas poliméricas. Diferentes concentrações de partículas inorgânicas, tais como zeólitas, sílicas mesoporosas, carvões ativados, nanotubos de carbono, têm sido adicionadas em muitos polímeros, para produzir membranas de matriz mista. Obviamente, tanto o polímero como a carga inorgânica afetam a morfologia da membrana e, por conseguinte, o desempenho da separação.

RODRIGUES (2013) afirmou que a estrutura química, a superfície e a distribuição de tamanho de partículas são as variáveis mais importantes em relação ao material a ser disperso na matriz. A incompatibilidade das partículas com o polímero e a porosidade são os principais fatores para que, MMM com zeólitas, sílicas ou carvões ativados não tenham sido, até ao momento, implementadas industrialmente (CHUNG *et al.*, 2007).

Em MMM sintetizadas com o copolímero Pebax1657 e nanotubo de carbono de paredes múltiplas (MWNT - *multi-walled nanotubes*), a permeabilidade aumentou para os gases CO_2 , N_2 , H_2 e O_2 . Entretanto, a elevação da permeabilidade para o CO_2 foi maior em comparação com os demais gases avaliados, logo as seletividades CO_2/N_2 e CO_2/H_2 aumentaram (MURALI *et al.*, 2010).

RAFIQ *et al.* (2012) aplicaram misturas de polímero (polisulfona/poliimida) e diferentes teores de partículas de sílica para preparar membranas nanoestruturadas e estudaram o transporte dos gases CO₂ e CH₄ nesse novo material, na pressão de 2bar. A permeância do CO₂ aumentou quanto maior a carga de sílica na matriz polimérica. Essa tendência foi mantida até a concentração de 15,2% (p/p), pois com maior carga de sílica (20,1%) a permeabilidade do CO₂ diminuiu. A seletividade CO₂/CH₄ seguiu o comportamento da permeabilidade do CO₂, o incremento máximo na seletividade foi de 103%.

II.III.1 POLIURETANO

Os poliuretanos são materiais polimérico com grande variedade que apresentam o grupo uretano como fator em comum (Figura 7). Segundo OLIVEIRA (2012), o número desses grupos em um polímero pode ser relativamente pequeno comparado a outros grupos na cadeia.

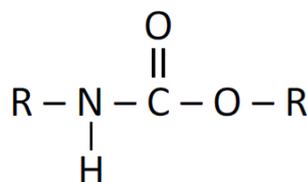


Figura 7: Estrutura química do uretano.

Os poliuretanos são formados pela reação de poliisocianatos com compostos hidroxilados (poliol), formando blocos intermediários denominados pré-polímeros. A estes pré-polímeros são adicionados dióis, trióis ou diaminas de baixa massa molar para extensão da cadeia polimérica, chamados de extensores de cadeia, possibilitando a produção de uma ampla variedade de polímeros de alta massa molar. De acordo com os tipos e concentrações de isocianatos e polióis, é possível controlar a estrutura do polímero e obter propriedades específicas (KRICHELDORF *et al.*, 2005).

Poliuretanos elastoméricos podem possuir uma ou duas fases. Quando em fase única, são constituídos de fase homogênea com presença de ligações cruzadas químicas. Sistemas de duas fases apresentam segmentos rígidos e flexíveis separados por uma interface, que não se misturam devido à incompatibilidade entre essas fases. Os domínios rígidos se mantêm unidos por forças de van der Waals e ligações de hidrogênio, enquanto que as ligações entre os domínios rígidos e flexíveis não são favorecidas. Estes polímeros são classificados como semi-cristalinos possuindo, geralmente, duas transições vítreas: uma temperatura mais baixa associada aos domínios flexíveis, e uma temperatura mais elevada, relativa aos domínios rígidos (KRICHELDORF *et al.*, 2005). Uma representação esquemática destes polímeros segmentados é apresentada na Figura 8.

O poliuretano utilizado neste trabalho, é elastomérico, ou seja, apresenta temperatura de transição vítrea abaixo da temperatura ambiente, e portanto, possui uma elevada flexibilidade das cadeias e conseqüentemente boa permeabilidade.

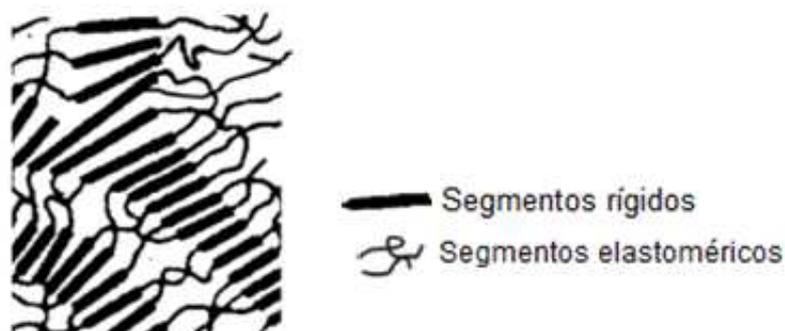


Figura 8: Representação esquemática das cadeias de poliuretano. (Adptado de HASSANAJILI *et al.* 2013).

SADEGHI *et al.* (2011), avaliaram o preparo de membranas de nanocompósitos de sílica e poliuretano, conseguindo aumentar a seletividade em torno de 60% para a separação CO₂/N₂, sem grande perda na permeabilidade.

O efeito de nanopartículas de sílica na permeabilidade dos gases CO₂ e CH₄ para dois tipos de membranas híbridas, ambas com matriz de poliuretano, sendo uma base éter e outra base éster foi estudado por HASSANAJILI *et al.* (2013). Como

resultado, a seletividade CO_2/CH_4 aumentou conforme a elevação da concentração de sílica, para os dois grupos de MMM. A membrana com matriz base éster apresentou maior permeabilidade para o CO_2 (12barrer) e seletividade CO_2/CH_4 (35,4) em comparação com a membrana de PU base éter ($P_{\text{CO}_2} = 8,9\text{barrer}$ e $\alpha_{\text{CO}_2/\text{CH}_4} = 28,3$) na pressão de 10bar e concentração mássica de sílica de 15%. O desempenho da membrana de poliésteruretano puro também foi melhor que o polieteruretano. Isso ocorre devido à diferença do comportamento físico-químico como a T_g , o grau de separação de fases e o próprio tipo de polioli.

Poliuretano também foi aplicado para preparar membranas nanocompostas com diferentes concentrações de partículas de alumina (Al_2O_3), com o objetivo principal de avaliar o efeito na permeabilidade do CO_2 , CH_4 , O_2 e N_2 . Os resultados mostraram redução na permeabilidade desses gases, mas uma melhoria significativa nas seletividades CO_2/N_2 , CO_2/CH_4 e O_2/N_2 . A seletividade CO_2/N_2 subiu de 25,84 para 61,64 no caso da MMM contendo 30% de carga inorgânica. Já a seletividade CO_2/CH_4 foi de 7,77 para 19,82 (AMERI *et al.*, 2015).

II.III.2 PARTÍCULAS

Para síntese de MMM, geralmente são empregados os seguintes materiais: zeólitas, sílica e MOF (Estruturas supramoleculares híbridas - metal orgânicas). A seguir serão comentadas algumas partículas adicionadas em matrizes poliméricas, encontradas na literatura, para o estudo de permeação de gases.

II.III.2.1 ZEÓLITA

Zeólitas são aluminossilicatos com arranjo estrutural composto por um esqueleto formado pela combinação tridimensional de tetraedros de AlO_4 e SiO_4 , unidos entre si através de átomos de oxigênio. Sua estrutura apresenta canais e cavidades, nas quais se encontram moléculas de água e cátions trocáveis, sais e outros adsorvatos. Cerca de quarenta espécies de zeólitas naturais foram

identificadas e mais de cento e cinquenta espécies já foram sintetizadas (SUER, *et al.*, 1994; SEN *et al.*, 2007; REZAKAZEMI *et al.*, 2014).

As principais propriedades das zeólitas são alto grau de hidratação, baixa densidade, estabilidade da estrutura cristalina, propriedades de troca catiônica, condutividade elétrica, adsorção de gases e propriedades catalíticas (REZAKAZEMI *et al.*, 2014).

Intensas pesquisas estão voltadas para a fabricação de MMM utilizando zeólita como carga inorgânica devido ao seu tamanho e forma seletiva. Testes de permeação de gases, realizados a 3,7bar e a temperatura ambiente em MMM de policarbonato e zeólita 4A apresentaram a tendência de diminuição da permeabilidade conforme o aumento da concentração de partículas na membrana. Em contrapartida, a seletividade CO₂/N₂ foi elevada em 49,7%, nas MMM com 5% de zeólita (SEN *et al.*, 2007).

De acordo com SUER *et al.* (1994), a permeabilidade do CO₂ aumentou em membranas de polisulfona com zeólitas 13X dispersas, quanto maior a concentração mássica inorgânica. Já a permeabilidade do N₂ não foi alterada com o efeito da concentração de partículas. Dessa forma, a seletividade CO₂/N₂ aumentou de 19,2 para 43,3 quando a membrana testada apresentava concentração mássica de 50% zeólita.

II.III.2.2 ESTRUTURAS SUPRAMOLECULARES HÍBRIDAS METAL ORGÂNICAS

As estruturas supramoleculares metal orgânicas (MOF - *Metal Organic Frameworks*) são uma nova classe de materiais híbridos e porosos, tipicamente com estabilidade térmica a elevadas temperaturas e área superficial elevada. São constituídos por centros de metais com ligantes orgânicos. Uma das características destes compostos é o tamanho de poros bem definido, sendo que em alguns casos, os poros são grandes o suficiente para acomodar diferentes tipos de gases, o que indica uma elevada capacidade de adsorção seletiva (RODRIGUES, 2013).

No geral, dímeros, trímeros, tetrâmeros ou cadeias poliméricas podem ser incorporados como ligantes para sintetizar MOF. Cabe ressaltar, que os poros dessas supramoléculas têm distribuição bem definida tal qual materiais cristalinos. Ou seja, são completamente diferentes dos poros esféricos ou em formato de fenda de materiais convencionais, tais como as zeólitas. A adsorção seletiva de gás em MOF depende da interação física-química entre o material adsorvido e a superfície, bem como, da exclusão por tamanho, que está relacionada com a dimensão e forma dos poros (REZAKAZEMI *et al.*, 2014).

Devido às características dessas estrutura supracitadas, muitas pesquisas têm sido realizada para avaliar sua contribuição na separação de gases através de membranas híbridas. GUO *et al.* (2015) aplicaram MOF de titânio funcionalizados com amina em matriz de polisulfona para sintetizar MMM. Os testes de permeabilidade para gases realizados, demonstraram que a adição dessas supramoléculas potencializa a separação CO₂/CH₄. No caso da membrana com 20% de MOF, a seletividade CO₂/CH₄ aumentou 34%.

PEREZ *et al.* (2009) sintetizaram MMM de Matrimid e MOF-5 (Zn₄O(C₈H₄O₄)₃), variando a concentração mássica de supramoléculas (0, 10, 20 e 30%) e avaliaram o transporte de CO₂ e CH₄. A permeabilidade de ambos os gases aumentaram principalmente na MMM com 30% de MOF-5 dispersos, mas o incremento na seletividade foi insignificante (menor do que 8%).

MMM de polivinil acetato com 15% de MOF de cobre (sintetizados com nitrato de cobre tri-hidratado e ácido tereftálico) foi empregada para estudar as seletividades CO₂/N₂ e CO₂/CH₄. Os testes revelaram aumento de 32 para 35 e de 35 para 40, respectivamente para CO₂/N₂ e CO₂/CH₄, quando a carga de MOF foi incorporada na matriz (ADAMS *et al.*, 2010).

II.III.2.3 SÍLICA

A sílica é um polímero inorgânico, constituído de grupos siloxanos (Si-O-Si) em seu interior, e grupos silanóis (Si-OH) na superfície. Forma uma das classes de

substâncias inorgânicas mais utilizadas como suporte de uma variedade de sistemas com diferentes ramos de aplicações, como na indústria (NASSAR, 2002).

A principal propriedade estudada na sílica está relacionada à sua superfície, a qual possui um considerável interesse quanto ao estudo das propriedades de adsorção de moléculas ou íons (NASSAR, 2002). A modificação da superfície da sílica com um grupamento amino pode servir como sítio ativo na superfície da sílica, e essas moléculas podem conferir novas capacidades de interação para a superfície modificada da sílica (RAHMAN *et al.*, 2009). Essa modificação pode ser feita através da condensação de alcoxissilanos funcionalizados sobre a superfície da sílica ou durante a síntese da mesma pelo processo sol-gel (DASH *et al.*, 2008).

O transporte de CO₂ e CH₄ em MMM com matriz de poliuretano e diferentes nanopartículas de sílica foi investigado por HASSANAJILI *et al.* (2014). Foram aplicadas cargas de sílicas comerciais modificadas (com octisilano e polidimetilsiloxano) e não modificadas, separadamente. A adição de ambos os tipos de partículas de sílica na matriz aumentou tanto a permeabilidade quanto a seletividade para o CO₂. As membranas com 15% (p/p) de sílica não modificada apresentaram incremento de 124,2% na seletividade CO₂/CH₄, enquanto as MMM com a mesma quantidade de nanopartículas modificadas melhorou 61,35%. Segundo os autores a adição de sílica afeta o empacotamento das cadeias poliméricas e aumentam o volume livre.

Membranas de polisulfona com partículas de sílica mesoporosa dispersas foram empregadas para permeação de CO₂, N₂ e CH₄. A permeabilidade de todos os gases testados aumentou, à medida que a concentração mássica de material inorgânico na matriz polimérica foi elevada. Entretanto, como o percentual de melhoria da permeabilidade foi semelhante para esses gases, a seletividade se manteve praticamente constante em relação ao desempenho da membrana sintetizada apenas com o polímero. As seletividade CO₂/N₂ obtidas foram 28,5 tanto para a membrana de polisulfona pura quanto para MMM com 10% de sílica, e 23,8 para MMM com 20% de sílica. O desempenho para o par CO₂/CH₄ foi 25,1 para a membrana apenas de polímero, 23,7 para a MMM com 10% de sílica e por fim 19,4 para a membrana com 20% de sílica (PARK *et al.*, 2014).

II.III.2.4 NANOARGILA

As argilas do grupo esmectita (montmorilonita), cuja fórmula química geral é $M_x(Al_{4-x}Mg_x)Si_8O_{20}(OH)_4$, apresentam-se sobre as formas: esféricas, bastões (nanotubos ou nanofios) ou lamelas (placas). Quando lamelares, o empilhamento das placas é regido por forças eletrostáticas. As lamelas são caracterizadas por estruturas constituídas por duas camadas de tetraedros de sílica, e por uma folha central com octaedros de alumina. As camadas são unidas, entre si, por átomos de oxigênio comuns a duas camadas vizinhas (SILVA e FERREIRA, 2008; RAMEZANI-DAKHEL *et al.*, 2015).

Este tipo de argila (montmorilonita) são muito utilizadas na preparação das argilas organofílicas devido às pequenas dimensões dos cristais, a elevada capacidade de troca de cátions, e a capacidade de inchamento em água que fazem com que a intercalação de compostos orgânicos, utilizados na síntese, seja rápida e eficiente (RAMEZANI-DAKHEL *et al.*, 2015).

Esmectitas organofílicas são argilas que contém moléculas orgânicas intercaladas entre as camadas estruturais ou adsorvidas nas superfícies. A inserção de moléculas orgânicas faz com que ocorram expansões entre os planos d_{001} da argila, e muda sua natureza hidrofílica para hidrofóbica ou organofílica e com isso proporciona diversas possibilidades de aplicações para as argilas. As esmectitas organofílicas são geralmente preparadas utilizando, dentre outros compostos, os tensoativos em esmectitas através de diversos processos (SILVA e FERREIRA, 2008).

Na Figura 9 encontra-se um esquemático com a configuração da nanoargila funcionalizada com moléculas orgânicas: amino-propil-trietoxi-silano (APTES) e octadecilamina.

As partículas de argilas podem ser incorporados numa matriz polimérica para melhorar as suas propriedades de transporte de gases. Geralmente, as nanoargilas são funcionalizadas com moléculas orgânicas para aumentar a compatibilidade dessas com a matriz de polímero, e assim facilitar a esfoliação em folhas individuais. No entanto, a distribuição em nanocamadas de argila têm a tendência de aumentar

a permeação de gás através das cadeias do polímero, mas o mesmo não ocorre com a seletividade da membrana (REZAKAZEMI *et al.*, 2014).

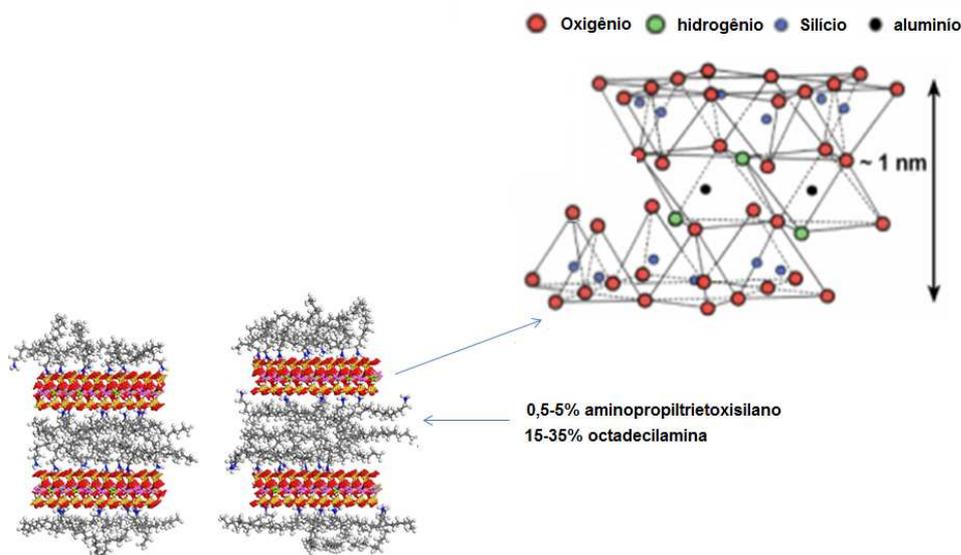


Figura 9: Representação da estrutura da nanoargila funcionalizada com grupo amina (Adaptado de RAMEZANI-DAKHEL *et al.* 2015).

Em contra partida, DEROCHE *et al.* (2005) sintetizaram MMM de polivinil álcool com nanoargilas (montmorilonita) para reduzir a permeabilidade de gases. Os testes de permeabilidade com hélio indicaram que essas partículas podem funcionar como barreira.

II.III.2.5 NANOFIO DE TITANATO

O dióxido de titânio (TiO_2) é um dos óxidos metálicos mais estudados devido às suas características notáveis como estabilidade térmica e química, não toxicidade, biocompatibilidade, alto índice de refração, o que possibilita sua aplicação em múltiplas e diferentes áreas (RIVERA *et al.*, 2011).

MACHADO (2015) sintetizou nanofios de titanato a partir de um método baseado no trabalho de KASUGA *et al.* (1999), que propuseram uma alternativa simples e eficiente para a síntese de nanoestruturas baseadas em TiO_2 . Essa síntese consiste no tratamento hidrotérmico do dióxido de titânio em solução alcalina

de NaOH sob aquecimento e pressão, com posterior lavagem com água e ácido diluído. O material resultante possuía morfologia de tubos com diâmetro de 20 a 30 nm e comprimento da ordem de 100 nm.

O mecanismo de formação dos nanofio de titanato ainda não foi totalmente elucidado. Acredita-se que a combinação de alta pressão e temperatura potencializam o caráter corrosivo dos íons OH⁻ em solução, dissolvendo o TiO₂, que posteriormente é convertido em nanoestruturas por formação de pequenas camadas em forma de folhas que se desprendem dos grãos de TiO₂ e depois se enrolam formando tubos ou formação dos tubos diretamente a partir de íons de TiO₃⁺ em solução (ALVES, 2009).

O efeito da concentração de nanopartículas de TiO₂ nas propriedades de transporte de membranas com matriz polimérica de Matrimid_5218 foi avaliado para os gases N₂, CO₂, CH₄, O₂ e He. Os resultados mostraram que a inclusão de TiO₂ elevou a permeabilidade de todos os gases testados, possivelmente por alterar o empacotamento das cadeias poliméricas e conseqüentemente aumentar o volume livre. Entretanto as seletividades diminuíram, à medida que a concentração de nanopartículas foi elevada nas membranas. A correspondente ao CO₂/N₂ foi de 19,55 para 8,89 e para o par CO₂/CH₄ foi de 20,48 para 6,52 (MOGHADAM *et al.*, 2011).

A seguir, na Tabela 2, encontra-se uma seleção de resultados encontrados na literatura sobre o desempenho de várias MMM aplicadas na permeação dos sistemas gasosos de maior interesse, relacionados com esse trabalho.

Tabela 2: Desempenho da permeação de gases para diferentes MMM.

MMM polímero/carga	PRESSÃO e TEMP.	% CARGA (p/p)	PERMEABILIDADE (barrer)				SELETIVIDADE			REFERÊNCIA
			CO ₂	N ₂	CH ₄	O ₂	CO ₂ /N ₂	CO ₂ /CH ₄	O ₂ /N ₂	
poliuretano/Al ₂ O ₃	10bar e 25°C	0	135,12	5,23	17,39	12,42	25,8	7,8	2,37	AMERI <i>et al.</i> , 2015
		2,5	123,00	3,51	13,71	9,23	35,0	9,0	2,63	
		5	110,00	2,70	9,50	7,55	40,7	11,6	2,80	
		10	96,60	2,02	6,65	5,88	47,8	14,5	2,91	
		20	85,50	1,63	4,73	4,92	52,5	18,1	3,02	
		30	78,28	1,27	3,95	4,14	61,6	19,8	3,26	

MMM polímero/carga	PRESSÃO e TEMP.	% CARGA (p/p)	PERMEABILIDADE (barrer)				SELETIVIDADE			REFERÊNCIA
			CO ₂	N ₂	CH ₄	O ₂	CO ₂ /N ₂	CO ₂ /CH ₄	O ₂ /N ₂	
polisulfona/ NH ₂ - MIL-125(Ti) 2	3bar e 30°C	0	9,50	-	0,43	-	-	22,0	-	GUO <i>et al.</i> , 2015
		10	18,50	-	0,65	-	-	28,3	-	
		20	29,30	-	0,99	-	-	29,5	-	
		30	40,00	-	1,37	-	-	29,2	-	
polisulfona/SiO ₂	1bar e 35°C	0	8,55	0,30	0,34	-	28,5	25,1	-	PARK <i>et al.</i> , 2014
		10	12,81	0,45	0,54	-	28,5	23,7	-	
		20	28,51	1,20	1,47	-	23,8	19,4	-	
poliuretano/SiO ₂	6bar e 23°C	0	1,43	-	0,17	-	-	8,0	-	HASSANAJILI <i>et al.</i> , 2013
		5	2,32	-	0,25	-	-	9,1	-	
		10	3,68	-	0,32	-	-	11,2	-	
		15	4,84	-	0,38	-	-	12,4	-	
matrimid5218/TiO ₂	3bar e 35°C	0	4,30	0,22	0,21	1,29	19,5	20,5	5,9	MOGHADAM <i>et al.</i> , 2011
		5	5,40	0,36	0,32	1,60	15,0	16,9	4,4	
		10	7,40	0,50	0,41	1,75	14,8	18,1	3,5	
		15	8,00	0,74	0,58	1,86	10,8	13,8	2,5	
		20	10,54	0,92	0,77	2,45	11,5	13,7	2,7	
poliuretano/SiO ₂	10bar e 25°C	0	200,00	8,00	19,50	18,64	25,0	10,3	2,3	SADEGHI <i>et al.</i> , 2011
		2,5	180,00	6,32	15,00	14,86	28,5	12,0	2,3	
		5	170,00	5,08	13,28	11,94	33,4	12,8	2,3	
		10	150,00	4,10	11,63	9,59	36,0	12,9	2,3	
		20	128,80	3,12	9,91	7,30	41,25	13,0	2,3	
polivinil acetato/ MOF (nitrato de cobre tri- hidratado e ácido tereftálico)	-	0	2,44	-	0,07	-	-	34,9	-	ADAMS <i>et al.</i> , 2010
		15	3,26	-	0,09	-	-	40,4	-	
matrimid/MOF-5	2bar e 35°C	0	9,00	-	0,22	-	-	41,7	-	PEREZ <i>et al.</i> , 2009
		10	11,10	-	0,21	-	-	53,6	-	
		20	13,80	-	0,34	-	-	40,6	-	
		30	20,20	-	0,45	-	-	44,9	-	
policarbonato/ zeólita 4A	3,7bar e 25°C	0	8,80	0,27	0,37	1,81	33,0	23,6	6,8	SEN <i>et al.</i> , 2007
		1	4,20	0,15	0,10	1,32	28,4	40,1	8,9	
		2	4,00	0,13	0,08	1,00	31,3	51,9	7,9	
		5	3,90	0,08	0,07	0,85	49,4	53,4	10,8	
poliimida/SiO ₂	1bar e 25°C	0	7,40	0,22	0,10	1,50	33,6	75	6,9	SUZUKI e YAMADA, 2005
		10	10,00	0,31	0,09	2,00	32,3	114,0	6,6	
		20	12,00	0,32	0,08	2,10	37,5	150,0	6,7	
		30	19,00	0,46	0,08	3,00	41,3	238,0	6,6	

MMM polímero/carga	PRESSÃO e TEMP.	% CARGA (p/p)	PERMEABILIDADE (barrer)				SELETIVIDADE			REFERÊNCIA
			CO ₂	N ₂	CH ₄	O ₂	CO ₂ /N ₂	CO ₂ /CH ₄	O ₂ /N ₂	
polietersulfona/ zeólita 4A	6,9bar e 25°C	0	2,6	0,14		0,52	18,6		3,71	SUER <i>et al.</i> , 1994
		16,6	2,3	0,12		0,47	19,2		3,92	
		33,3	2,0	0,10	-	0,41	20,0	-	4,23	
		50,0	10,7	0,25		1,10	42,8		4,40	
polietersulfona/ zeólita 13X	6,9bar e 25°C	0	2,60	0,14		0,52	18,6		3,71	SUER <i>et al.</i> , 1994
		16,6	1,80	0,09		0,33	20,0		3,75	
		33,3	2,70	0,10	-	0,37	27,0	-	3,81	
		50,0	5,20	0,12		0,50	43,3		4,17	

Segundo esses resultados para permeação de gases em membranas híbridas selecionados a partir da literatura, a permeabilidade da espécie gasosa em interesse pode aumentar e a seletividade acompanhar o crescimento caso a permeabilidade do outro gás não sofra alteração considerável, ou ambas as permeabilidades podem aumentar e com isso a seletividade diminuir, ou até mesmo as permeabilidades de ambos os gases podem diminuir mas em contra partida a seletividade aumentar, ou pode ocorrer da nova membrana funcionar como barreira para ambos os gases. Portanto, o efeito da adição de partículas na matriz polimérica ainda não está consolidado. Dependendo da natureza, da morfologia, do tamanho e da quantidade do material disperso a resposta da permeação de gases pode ser diferente. Por isso, esforços na investigação desse efeito se faz necessário.

II.IV TRANSPORTE FACILITADO EM PERMEAÇÃO DE GASES NAS MEMBRANAS

Membranas poliméricas comerciais para separação de gases, como as de acetato de celulose, apresentam a inconveniência de baixa permeabilidade para o CO₂, uma vez que, a permeação ocorre apenas pelo mecanismo sorção-difusão. Dessa forma, a separação fica limitada à diferença de tamanho das moléculas de gases (KOROS e MAHAJAN, 2000; MEISEN e SHUAI, 1997; WIND *et al.*, 2004; LI *et al.*, 2008). Para aplicação de membranas na remoção de CO₂ de gás de síntese ou gás combustível, HIRAYAMA *et al.* (1995) publicaram que a seletividade CO₂/N₂

deve ser no mínimo 70 e a permeabilidade do CO₂ acima de 100 barrer para que a operação seja economicamente viável.

Como uma alternativa para as membranas poliméricas convencionais, há as membranas com adição de transportadores na matriz, para que ocorra o transporte facilitado de determinada espécie, além da permeação pelo mecanismo sorção-difusão. Segundo SHEN *et al.* (2006), a presença de transportadores na membrana pode aumentar significativamente a permeabilidade e a seletividade para uma das espécies gasosas. Há dois tipos de transportadores: os móveis (em membranas líquidas), em que os transportadores podem difundir-se na membrana e os fixos (imobilizados na matriz).

As principais vantagens das membranas de transporte facilitado em relação às membranas convencionais residem em sua seletividade, dada pela especificidade da reação entre o transportador e o soluto, e o fluxo aumentado, especialmente para pressões parciais pequenas da espécie de interesse, que favorecem o mecanismo reativo (FIGOLI *et al.*, 2001).

CUSSLER *et al.* (1989) propuseram um mecanismo baseado nos saltos das moléculas de gás entre os agentes transportadores fixos na membrana polimérica (ver Figura 10). O mecanismo pressupõe que os saltos somente serão efetivos se os agentes complexantes estiverem próximos o suficiente, possibilitando o salto da molécula de soluto de um sítio para outro até atingir a outra superfície da membrana (SILVA, 2009). Dessa forma, deve existir uma determinada concentração de partículas a ser dispersa de forma a produzir o efeito benéfico na permeabilidade.

É importante enfatizar que, o processo de difusão de gases em polímeros também ocorre via saltos. O transporte convencional é feito através dos vazios instantâneos formados devido às flutuações das cadeias poliméricas, ou seja, trata-se de um processo ativado e não contínuo. A diferença em relação ao transporte facilitado está na frequência com que os saltos ocorrem, porque quando há transportadores fixos na membrana envolve reação química reversível. Logo, a frequência de ocorrência dos saltos no transporte facilitado é maior e conseqüentemente a permeação se torna mais pronunciada.

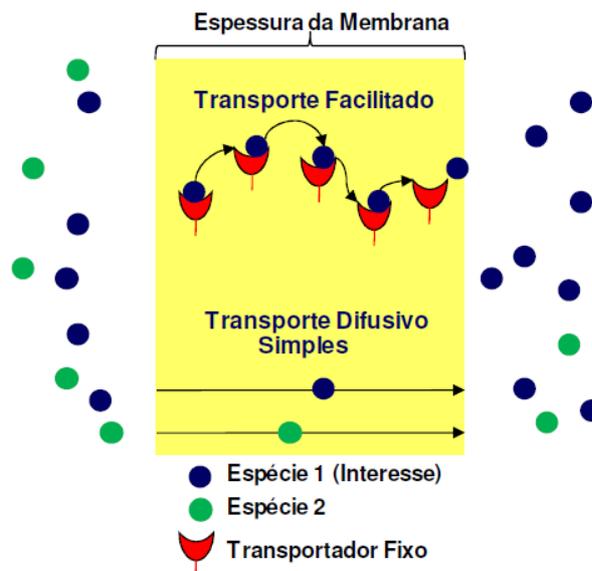


Figura 10: Representação do mecanismo de transporte em membranas. (Extraído de SILVA, 2009).

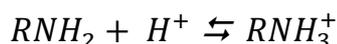
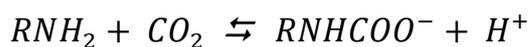
Este mecanismo também pressupõe a existência de um limite de percolação, ou seja, com a diminuição da concentração do agente complexante a distância entre os dois sítios ativos aumenta, dificultando a ocorrência do transporte facilitado. De acordo com estes autores, o transporte ocorre exclusivamente por saltos de um sítio a outro, não considerando o transporte por difusão. Para que isso ocorra, o polímero teria baixa barreira na rotação da ligação para fornecer a movimentação segmental suficiente para as cadeias. Este requisito é melhorado usando polímeros elastoméricos ou um agente de inchamento. Logo, este mecanismo requer uma concentração de transportador limite, pois abaixo desta concentração não ocorrerá transporte facilitado na cadeia polimérica (CUSSLER *et al.*, 1989; NOBLE, 1992; PINNAU e TOY, 2001; SILVA, 2009).

Por outro lado, outros dados experimentais indicam a ocorrência de transporte facilitado mesmo em concentrações muito baixas do agente transportador (< 1%), sugerindo que não há a ocorrência deste limite de percolação (TSUCHIDA *et al.*, 1987; SILVA, 2009).

O efeito da pressão de alimentação na permeação de gases em membranas poliméricas com transportadores fixos (grupos aminas) foi avaliado por SHEN *et al.* (2006). De acordo com esses autores, a permeabilidade do CO₂ aumenta com a

diminuição da pressão de operação. Essa é uma característica do mecanismo de transporte facilitado. Com a elevação da pressão o equilíbrio da reação reversível é deslocado no sentido de complexar os transportadores fixos, que estão em quantidade limitada, aproximando-se progressivamente da capacidade de complexação máxima. O transporte facilitado, para o gás carbônico, por grupos aminas introduzidos na matriz polimérica é esperado devido à interação ácido-base fraca entre as moléculas de CO₂ e os agentes transportadores.

ZOU e WINSTON HO (2006) provaram que grupos aminas podem interagir com moléculas de CO₂, conforme a reação de complexação reversível a seguir. As aminas primárias são eficientes na captura de CO₂ em processos de separação com membranas (HAMOUDA *et al.* , 2010; NOBLE e KOVAL, 2006).



Até o momento, poucos autores têm proposto modelos que descrevam o transporte através de membranas com transportador fixo. O modelo de dupla-sorção é o mais frequentemente usado, devido a sua simplicidade. No entanto, o modelo de dupla sorção não fornece uma descrição detalhada do fenômeno envolvido no transporte, e não considera as características da matriz polimérica, nem a difusão do permeante ativado entre dois sítios (FERRAZ, 2007).

Seguindo o modelo de dupla-sorção a curva da permeabilidade da espécie com afinidade com o carreador versus diferencial de pressão deve apresentar a configuração da Figura 11.

HAMOUDA *et al.* (2010) estudaram o mecanismo de transporte facilitado em membranas de misturas de polímeros funcionalizados com amina para separação de CO₂/N₂. Constataram que a permeabilidade do CO₂ diminuía com o aumento da pressão de alimentação, enquanto que a permeabilidade do N₂ praticamente não era alterada. Sobre baixas pressões (em torno de 0,5bar) a permeabilidade do CO₂ aumentou para 90barrer, em comparação aos 10barrer quando a pressão de teste

era 3bar. Conforme a pressão de alimentação é elevada o número de grupos aminas livres na membrana vai se esgotando. Gases como N_2 , O_2 e CH_4 , que não formam complexo com amina, são transportados apenas pelo mecanismo de sorção-difusão.

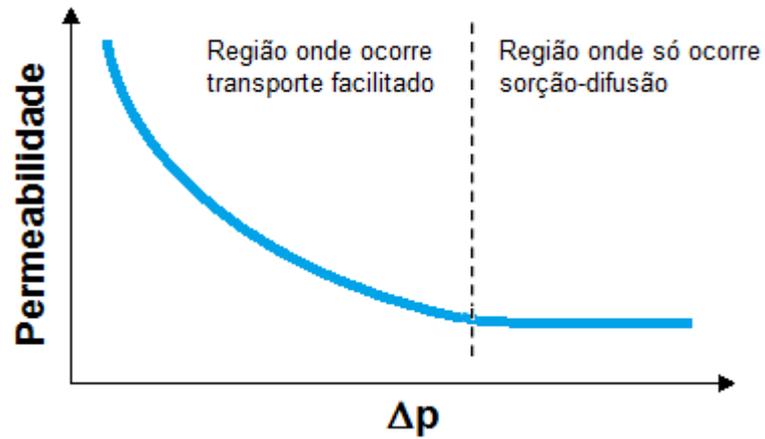


Figura 11: Curva da permeabilidade X diferencial de pressão segundo o modelo de dupla-sorção.

CAPÍTULO 3

III. MATERIAIS E MÉTODOS

III.I MATERIAIS

Para o processo de síntese de sílica e funcionalização com grupo amina foram necessários os seguintes materiais:

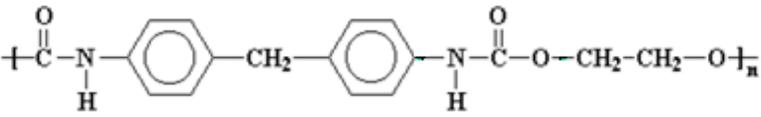
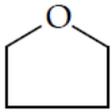
- ✓ tetraetil-orto-silicato (TEOS) com 99,9% de pureza da Sigma-Aldrich;
- ✓ etanol com 95% de pureza da Vetec;
- ✓ ácido clorídrico (HCl) P. A. com 38% de pureza da Vetec;
- ✓ água destilada microfiltrada;
- ✓ 3-amino-propil-trimetoxi-silano (APTMS) com 97% de pureza da Sigma-Aldrich.

Os reagentes aplicados no preparo das membranas planas integrais foram:

- ✓ poliuretano (PU) de base éter da série Elastollan da Basf, denominados como PU 1185A10. Este é um termoplástico comercial composto de um grupo diisocianato aromático (4,4-metileno-bis-diisocianato - MDI), um polioli poliéter e o 1,4-butanodiol como extensor de cadeia. Esse polímero apresenta dureza (*shore A*) igual à 86, massa específica $1,12\text{g/cm}^3$, alongamento de 640% e tensão de ruptura de 33MPa, conforme o fabricante.
- ✓ tetrahidrofurano (THF) 99,9% de pureza da Sigma-Aldrich;

Na Tabela 3 estão representados as estruturas dos reagentes aplicados nesse trabalho.

Tabela 3: Estrutura molecular dos reagentes.

REAGENTES	ESTRUTURA MOLECULAR
Poliuretano (PU) (estrutura típica)	
Tetrahidrofurano (THF)	

As partículas inorgânicas empregadas para síntese das membranas de matriz mista foram:

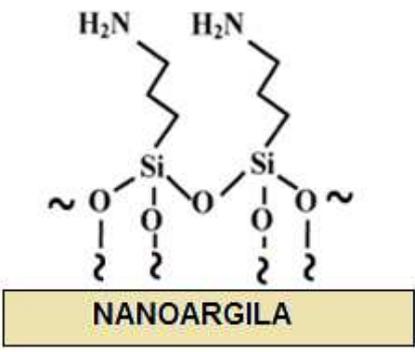
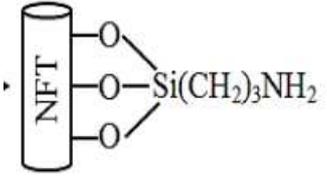
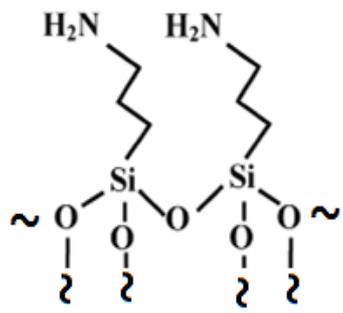
- ✓ nanofios de titanato funcionalizado com grupo amina (NFT) obtidos em parceria com o laboratório GRIFT do PEQ (MACHADO, 2015), com diâmetro médio de 20nm, comprimento da ordem de 100nm e área específica de 177 m² /g;
- ✓ nanoargila funcionalizada com grupo amina (NA) da Sigma-Aldrich (Código: 682632), de tamanho menor ou igual a 20µm, contendo 0,5-5% (p/p) de amino-propil-trietoxi-silano (APTES) e 15-35% (p/p) de octadecilamina.
- ✓ sílica funcionalizada com grupo amina sintetizada pelo método sol-gel com cerca de 20-60µm de diâmetro médio. Nesse trabalho a nomenclatura dada para essa partícula foi Sílica Sintetizada (SS);
- ✓ sílica funcionalizada com grupo amina gentilmente doadas pelo prof. Emerson Ribeiro do Instituto de Química da UFRJ (OLIVEIRA, 2014), de tamanho médio 10-50nm e 99,5% de pureza. Essas partículas foram intituladas como Sílica Nanométrica (SN);
- ✓ sílica cromatográfica funcionalizada com grupo amina da Sigma-Aldrich (Código: 364258), de tamanho médio 40-63µm, área específica de

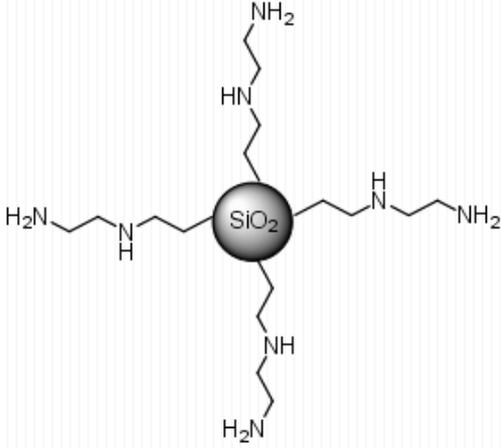
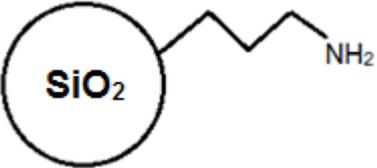
550m²/g e aproximadamente 1mmol/gNH₂. Foi denominada nesse trabalho como Sílica Micrométrica (SM).

Os gases empregados nos testes experimentais foram CO₂ e N₂ ambos com 99% de pureza da AGA.

Na Tabela 4 estão representados esquemáticos das partículas inorgânicas aplicadas nesse estudo.

Tabela 4: Representação das partículas inorgânicas.

PARTÍCULAS	REPRESENTAÇÃO ESTRUTURAL
Nanoargila (NA)	
Nanofio de Titanato (NFT)	
Sílica Sintetizada (SS)	

PARTÍCULAS	REPRESENTAÇÃO ESTRUTURAL
Sílica Nanométrica (SN)	
Sílica Micrométrica (SM)	

III.II MÉTODOS

III.II.1 SÍNTESE E FUNCIONALIZAÇÃO DE SÍLICA

A síntese da sílica pelo processo sol-gel foi realizada em um balão volumétrico de 250mL, ao qual foi adicionado o etanol, H₂O destilada e o catalisador: HCl (hidrólise ácida). O precursor TEOS foi adicionado por último, gota a gota. A reação de silanização foi mantida sob agitação magnética constante e aquecimento com refluxo durante 3h a 70°C. A razão molar fixada foi de 1 TEOS : 3,8 etanol : 0,085 HCl : 6,4 água. Esse método de síntese foi adaptado do trabalho de NASSAR (2002).

A etapa de funcionalização com grupo amina foi feita através da adição (gota a gota) de APTMS na suspensão de sílica obtida e reação em aquecimento com refluxo a 70°C por 1h. O volume de APTMS acrescido foi baseado na razão molar (0,5 APTMS : 3,8 etanol).

Por fim, a suspensão resultante foi submetida à secagem em estufa a 60°C por 24h, e o sólido obtido foi macerado.

III.II.2 CARACTERIZAÇÃO DAS PARTÍCULAS INORGÂNICAS

A caracterização de todas as partículas inorgânicas apresentadas na Tabela 4 foi realizada através de microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e difração de raio-X (DRX).

As microimagens das partículas foram obtidas em um equipamento Quanta 250, FEI Company com aumento mínimo de 500 vezes.

A técnica de espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier foi aplicada nas partículas principalmente para evidenciar a presença de grupo amina, bem como avaliar as ligações do silício. O equipamento aplicado nessa análise foi o Perkin Elmer com ATR (Attenuated Total Reflection) - Refletância Total Atenuada, na região de 4.000 à 650 cm^{-1} , 64 varreduras por espectro e resolução de 4 cm^{-1} .

A avaliação das fases cristalinas das diferentes partículas aplicadas através de difração de raio-X foi possível por meio do equipamento Rigaku, modelo Miniflex. Varredura de 2 até 80 graus de ângulo de Bragg e velocidade de 2 graus por minuto.

III.II.3 PREPARO DE MEMBRANAS

As soluções de PU utilizadas na síntese das membranas planas integrais foram preparadas com polímero previamente seco em estufa a 60°C por, no mínimo, 24 horas. O solvente usado foi o THF. Na proporção mássica 10% de PU em todas as soluções poliméricas.

No caso da membrana de PU puro, o método de preparo foi a agitação mecânica da solução polimérica até total homogeneização. Seguida do espalhamento da solução em placa de teflon. Para evaporação do solvente completa, fez-se necessário no mínimo 24h, bem como tampar quase toda a placa de teflon com placa de vidro para evitar a formação de bolhas. A etapa de

evaporação do solvente foi realizada em capela à temperatura ambiente. A Figura 12 indica cada etapa do processo de preparo de membranas de PU.

O preparo das membranas de matriz mista é mais complexo, por isso requer mais atenção. A região interfacial, que é uma fase de transição entre a matriz polimérica e as partículas inorgânicas dispersas, é de particular importância no sucesso de síntese de MMM. A morfologia que se forma na interface tem impacto direto sobre as propriedades de separação de uma membrana (LI *et al.*, 2008).

Se a adesão interfacial polímero-partícula não for adequada pode resultar em nanocavidades com tamanho suficiente para permitir a passagem de ambas as espécies gasosas presentes na alimentação e conseqüentemente tornar a membrana menos seletiva. Por isso, na tentativa de obter melhor adesão entre as fases orgânica e inorgânica, foram investigadas três técnicas de síntese de MMM conforme descrição a seguir.

Método I

A massa total de polímero calculada foi adicionada à massa de solvente total necessária para preparar a solução e submetida a agitação magnética até homogeneização completa. Após, toda a massa de partículas inorgânicas foi acrescida à solução polimérica preparada e a mistura submetida a ultrassom durante 15min com potência de 150W (Ultrasson Desruptor, Unique) . Por fim, a mistura foi agitada magneticamente por 24h.

Método II

A massa total de partículas inorgânicas calculada foi adicionada à massa de solvente total necessária para preparar a solução e submetida a agitação por ultrassom durante 15min e potência de 150W (Ultrasson Desruptor, Unique). Após, toda a massa polimérica foi acrescida à suspensão inorgânica preparada e a mistura foi então agitada magneticamente por 24h.

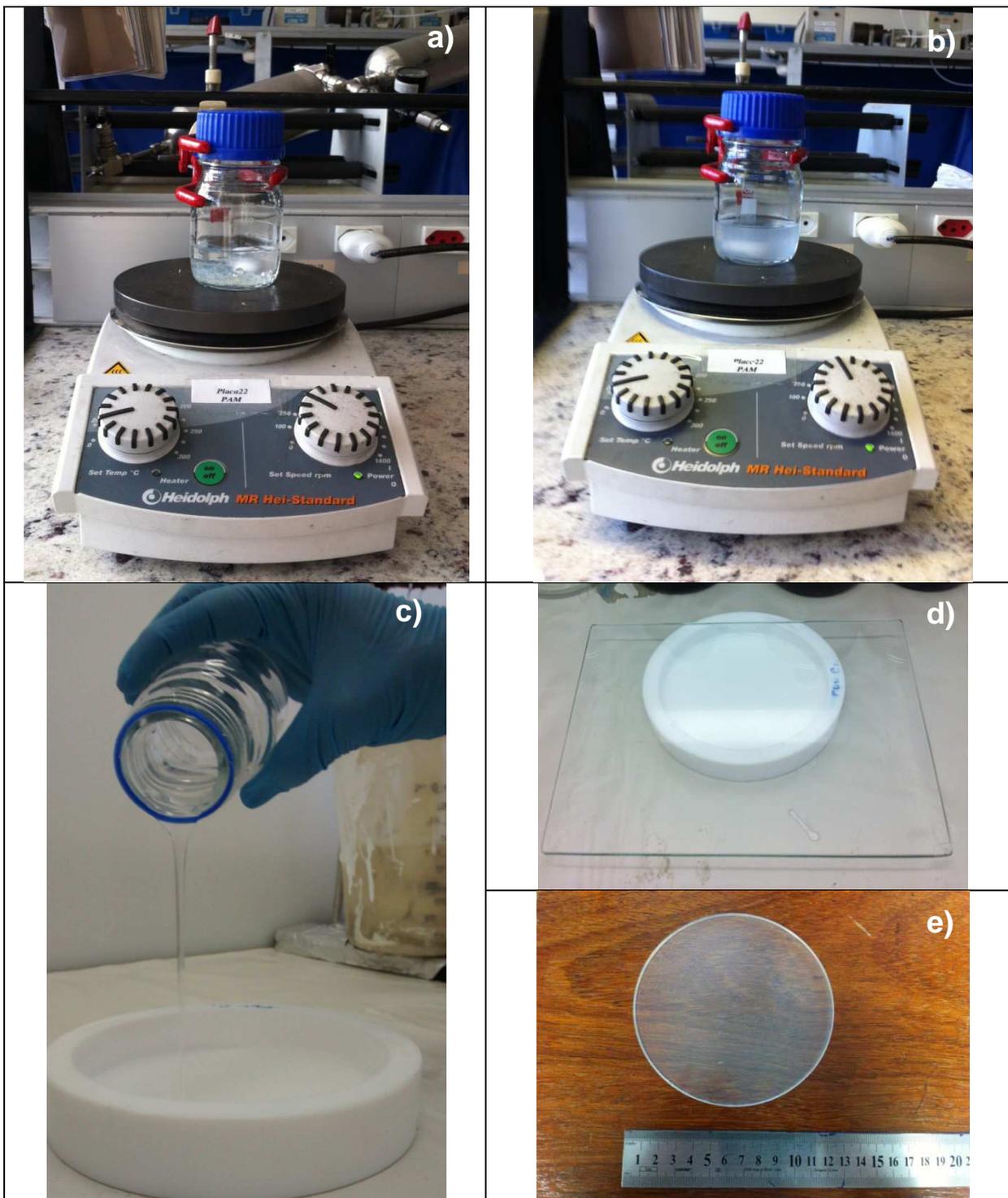


Figura 12: Etapas do preparo das membranas de PU. a) Solubilização do polímero no solvente b) Solução polimérica c) Espalhamento da solução polimérica na placa d) Evaporação controlada do solvente e) Membrana polimérica

Método III

A massa total de partículas inorgânicas calculada foi adicionada à metade da massa de solvente necessária para preparar a solução e submetida a agitação por ultrassom durante 15min e potência de 150W (Ultrasson Desruptor, Unique). Por sua vez, a massa total de polímero calculada foi adicionada a outra metade da massa de solvente necessária para preparar a solução e submetida a agitação magnética até homogeneização completa. Após, a suspensão inorgânica foi misturada com a solução polimérica e a mistura foi agitada magneticamente por 24h.

Após o preparo de MMM, seja por qualquer um dos métodos explicados acima, o procedimento de espalhamento e evaporação foi o mesmo que o da membrana de PU puro.

Neste trabalho, foram desenvolvidos diferentes grupos de membranas variando a concentração de partículas inorgânicas dispersas estudadas. A massa de partículas acrescida à matriz polimérica foi sempre calculada em relação à massa do polímero.

III.II.4 CARACTERIZAÇÃO DE MEMBRANAS DE MATRIZ MISTA

III.II.4.1 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

A microscopia eletrônica de varredura (Quanta 250, FEI Company) foi realizada em amostras de todas as membranas sintetizadas para verificar e analisar a morfologia e a distribuição das partículas inorgânicas nas matrizes poliméricas.

Tanto a superfície superior quanto a seção transversal das membranas foram analisadas com o MEV. O corte transversal foi realizado na membrana congelada em banho de nitrogênio líquido, para minimizar a deformação mecânica durante a fratura.

As várias amostras foram metalizadas (revestidas com fina camada de ouro) em um metalizador a frio (Quorum modelo Q150R), procedimento feito devido à má condução dos elétrons presentes nas membranas.

III.II.4.2 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER

A interação química entre as partículas inorgânicas e a matriz polimérica foi avaliada pela obtenção do espectro no infravermelho (FTIR). Para tal, foi utilizado um espectrômetro com refletância total atenuada - ATR (Perkin Elmer). Os espectros foram obtidos no intervalo de 4.000 a 650 cm^{-1} , com 64 varreduras por espectro e resolução de 4 cm^{-1} .

III.II.4.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Para avaliar as alterações das fases cristalinas das membranas com a introdução de partículas inorgânicas foram realizados difratogramas. As análises de difração de raios-X das MMM sintetizadas foram realizadas em um equipamento da Rigaku, modelo Miniflex, com radiação de cobre ($\text{CuK}\alpha = 1,54178\text{\AA}$). Os valores da varredura do ângulo de Bragg (2θ) foram de 2 até 80 graus com velocidade de 2 graus por minuto.

III.II.4.4 ANÁLISE TÉRMICA

A análise térmica das MMM foi realizada através de ensaios de termogravimetria (TGA), no equipamento da Perkin Elmer, Pyris 1 TGA e da análise dinâmica-mecânica (DMA), no equipamento da Perkin Elmer, DMA 8000.

Na técnica de TGA, ocorre variação de massa das membranas, que é determinada em função da temperatura, enquanto a amostra é submetida a uma programação controlada de aquecimento. Para cada análise de TGA, utilizou-se cerca de 4mg de amostras que foram mantidas a 50°C por 1 minuto, seguido pelo aquecimento com velocidade 10°C/min, até 800°C, sob atmosfera de N_2 .

Na DMA observa-se o amortecimento, $\tan(\delta)$, e sua relação com a estrutura/morfologia do sistema. A identificação da temperatura de transição vítrea deve ser feita através do pico máximo em $\tan(\delta)$, que é calculada pela razão do módulo de perda (contribuição viscosa) pelo do módulo elástico (contribuição

elástica), sendo que o valor desta temperatura de transição depende das características internas da fase. O valor do amortecimento na temperatura de transição é diretamente proporcional à fração volumétrica da fase em transição (CANEVAROLO JR, 1991). As análises de DMA foram realizadas com taxa de aquecimento de 10°C/min, entre as temperaturas de -100°C e 100°C.

III.II.5 PERMEABILIDADE E SELETIVIDADE DE GASES

Para medir a permeabilidade do N₂ e do CO₂ nas membranas sintetizadas, foram realizados ensaios de permeação gasosa em um sistema montado no laboratório PAM (ver Figura 13).

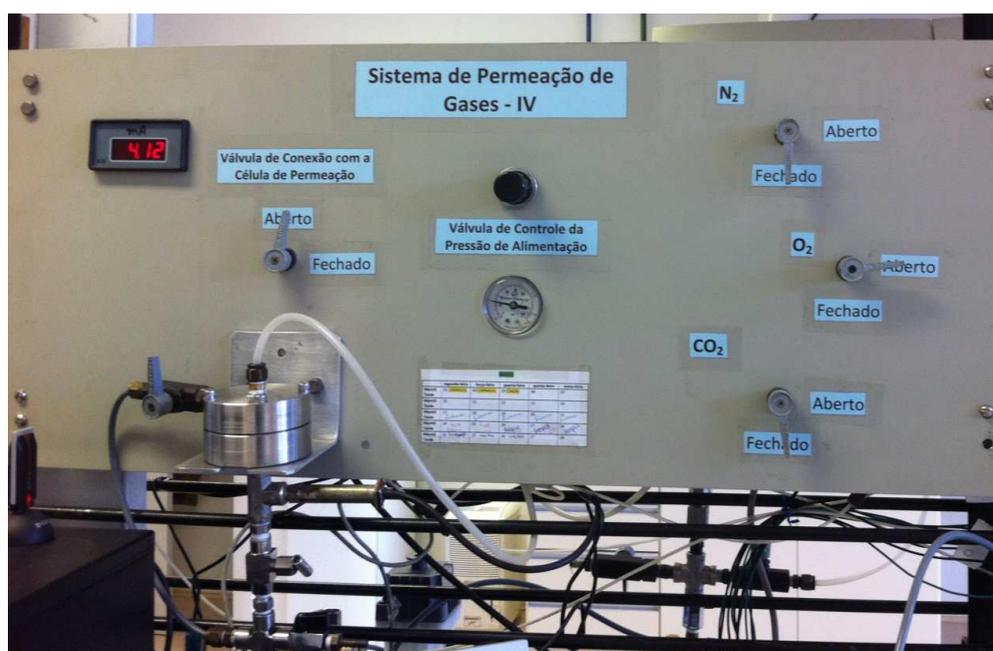


Figura 13: Sistema de permeação de gases para membranas planas.

Todos os testes de permeabilidade de gases foram realizados em triplicata, com tempo suficiente para garantir a obtenção da permeabilidade média do gás testado para a membrana em questão.

Na Figura 14 está a representação esquemática do sistema de permeação de gases para membranas planas.

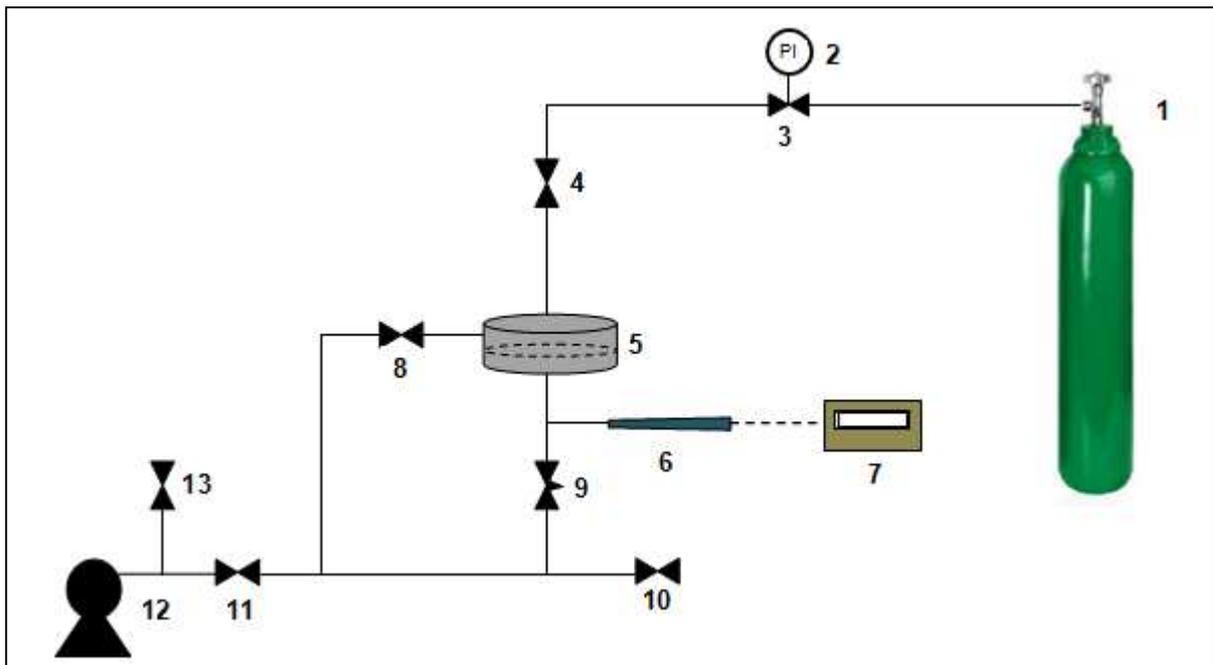


Figura 14: Representação esquemática do sistema de permeação de gases para membranas planas. (Legenda: 1 Cilindro de gás; 2 Manômetro; 3 Válvula de controle de pressão da alimentação; 4 Válvula de alimentação da célula de permeação; 5 Célula de permeação de membranas planas; 6 Transdutor de pressão; 7 Milivoltímetro; 8 Bypass; 9 Válvula de saída do gás permeado; 10 Válvula de purga de gás para atmosfera; 11 Válvula para o sistema de vácuo; 12 Bomba de vácuo; 13 Válvula de alívio da bomba de vácuo).

Para realização dos testes de permeabilidade, uma amostra das membranas sintetizadas, com diâmetro de 3,07cm, capaz de preencher toda área de permeação, era inserida na célula, uma de cada vez, e hermeticamente fechada. A pressão de alimentação foi ajustada para o valor desejado e mantida constante através de controle manual de acordo com o visor do manômetro. À medida que o gás atravessava a membrana, a pressão no permeado aumentava e era convertida em sinal elétrico (milivoltímetro) pelo transdutor de pressão (Cole-Parmer, modelo 07356-12) e armazenado em um sistema de aquisição de dados (IQ Logger VmA-40) acoplado a um computador.

Para o cálculo da permeabilidade, P_i , considerou-se o escoamento unidirecional do gás através da membrana expresso pela Equação 15.

A espessura de cada membrana foi medida com um micrômetro (*Mitutoyo*), tomando-se 10 pontos para o cálculo da espessura média. A espessura das MMM sintetizadas variou de 60 até 170 μm .

A partir da definição de fluxo volumétrico e considerando gás ideal no lado do permeado, obtém-se a Equação 24.

$$\text{Equação 24} \\ J_i = \frac{dV_i}{dt} \frac{1}{A} = \frac{dn_i}{dt} \left(\frac{T_{CNTP} R}{p_{CNTP}} \right) \frac{1}{A}$$

Em que, A corresponde a área de permeação da célula, R é a constante universal dos gases, T_{CNTP} e p_{CNTP} são a temperatura e pressão nas condições normais de temperatura e pressão, dn_i/dt é a variação do número de moles do gás por tempo e dV_i/dt corresponde a variação do volume de gás permeado por tempo.

A variação do número de moles do gás por tempo, dn_i/dt , pode ser substituída pela Equação 25, considerando comportamento de gás ideal para o permeado.

$$\text{Equação 25} \\ \frac{dn_i}{dt} = \frac{dp}{dt} \frac{V_s}{T_{AMB} R}$$

Em que, dp/dt é a variação da pressão com o tempo determinada a partir da curva de calibração do sistema, T_{AMB} é a temperatura ambiente e V_s é o volume do sistema. Substituindo as Equação 24 e Equação 25 na Equação 15 obtém-se:

$$\text{Equação 26} \\ \frac{P_i}{l} = \frac{dp}{dt} \frac{V_s}{T_{AMB} \Delta p} \frac{T_{CNTP}}{p_{CNTP}} \frac{1}{A}$$

Por fim, a Equação 27 determina a permeabilidade experimental do gás i .

Equação 27

$$P_i = \frac{dp}{dt} \frac{V_s}{T_{AMB} \Delta p} \frac{T_{CNTP}}{p_{CNTP}} \frac{1}{A} l$$

A seletividade ideal, $\alpha_{A/B}$, foi calculada a partir da razão entre as permeabilidades dos gases puros, conforme Equação 17.

O volume do sistema, V_s , foi calculado pela Equação 28.

Equação 28

$$V_s = A \cdot \Delta p \cdot p_{CNTP} \frac{dJ}{dp} \frac{1}{\left(\frac{dp}{dt}\right)}$$

Em que, dJ/dp é a variação do fluxo volumétrico de gás com a pressão aplicada.

Para obter dp/dt , necessária para calcular P_i , bem como o V_s , foi realizado a calibração do sistema de permeação de gases, que pode ser dividida em três etapas:

1º) Teste da pressão - Mediu-se a variação da pressão no volume fixo do sistema hermeticamente fechado e sem membrana, convertido em sinal elétrico (s) do milivoltímetro pelo transdutor de pressão, para cada pressão de alimentação dada no intervalo de 0,6 - 3bar com passo de 0,4bar. Construiu-se a reta com os pontos coletados e obteve-se a inclinação ds/dp (Figura 15).

2º) Teste do sinal médio - Como a variação de sinal elétrico está relacionada à variação de pressão do permeado com o tempo, para determinar ds/dt , foi realizada permeação de nitrogênio numa membrana comercial porosa de poli(éter sulfona) com pressão de alimentação fixa durante 2 minutos e coletado os valores do sinal elétrico. A curva com a inclinação ds/dt está representada na Figura 16.

3°) Teste do bolhômetro - Para calcular a permeância, foi feita a permeação de nitrogênio em uma membrana comercial porosa de poli(éter sulfona), em que a pressão de alimentação foi variada de 1 a 4bar, e o fluxo correspondente foi medido por meio de um medidor de vazão por deslocamento de bolhas (bolhômetro), conectado na saída do permeado. Então, pela variação de fluxo do gás com a pressão aplicada, obteve-se a inclinação da reta dJ/dp (ver Figura 17).

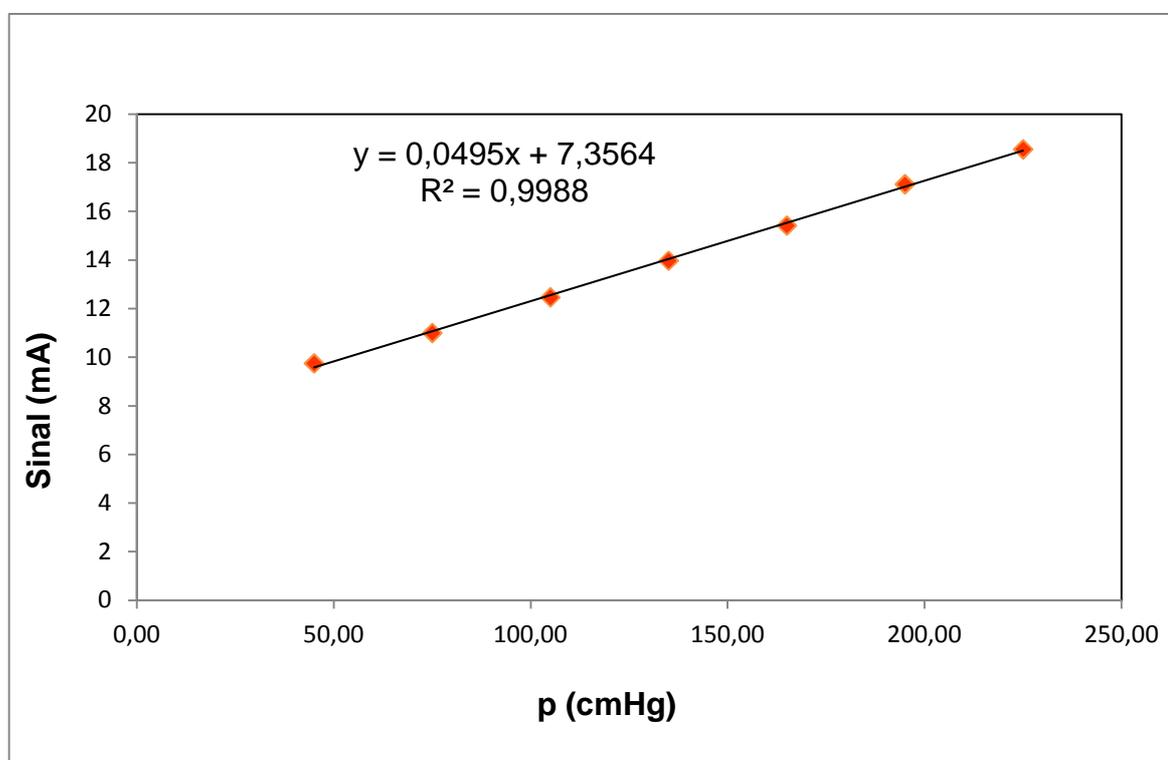


Figura 15: Curva de calibração do sistema - Teste de pressão

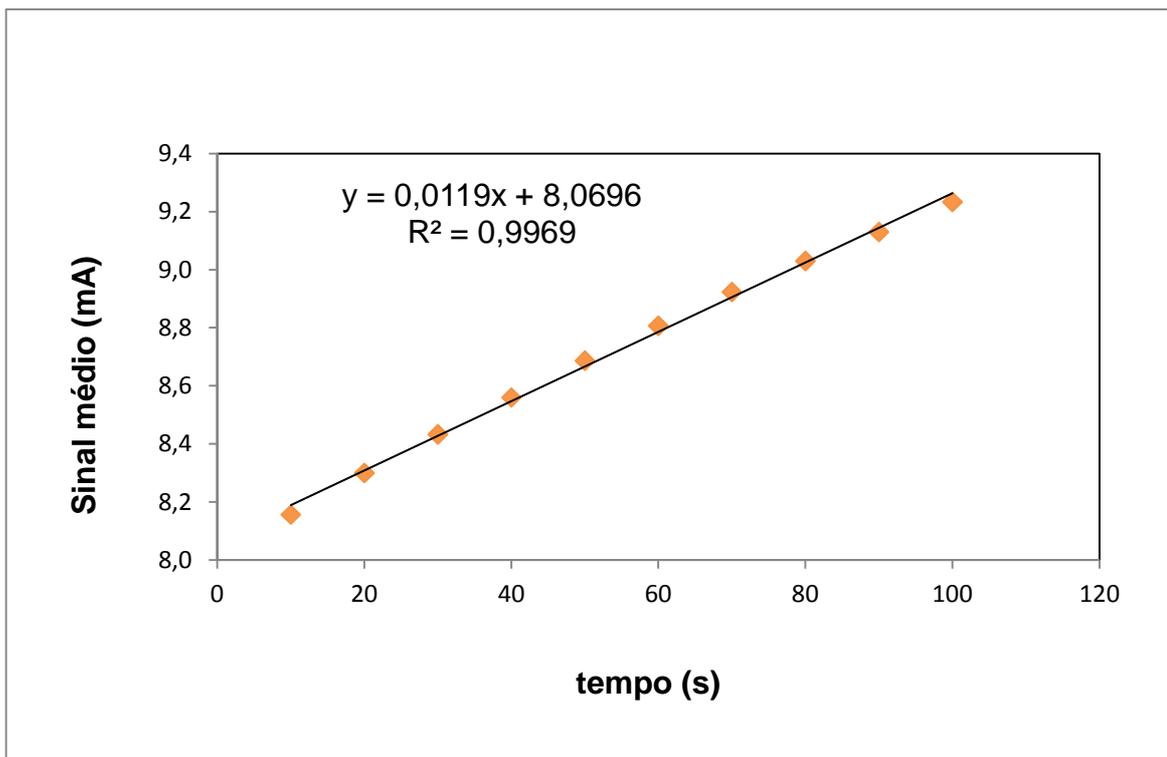


Figura 16: Curva de calibração do sistema - Teste do sinal médio

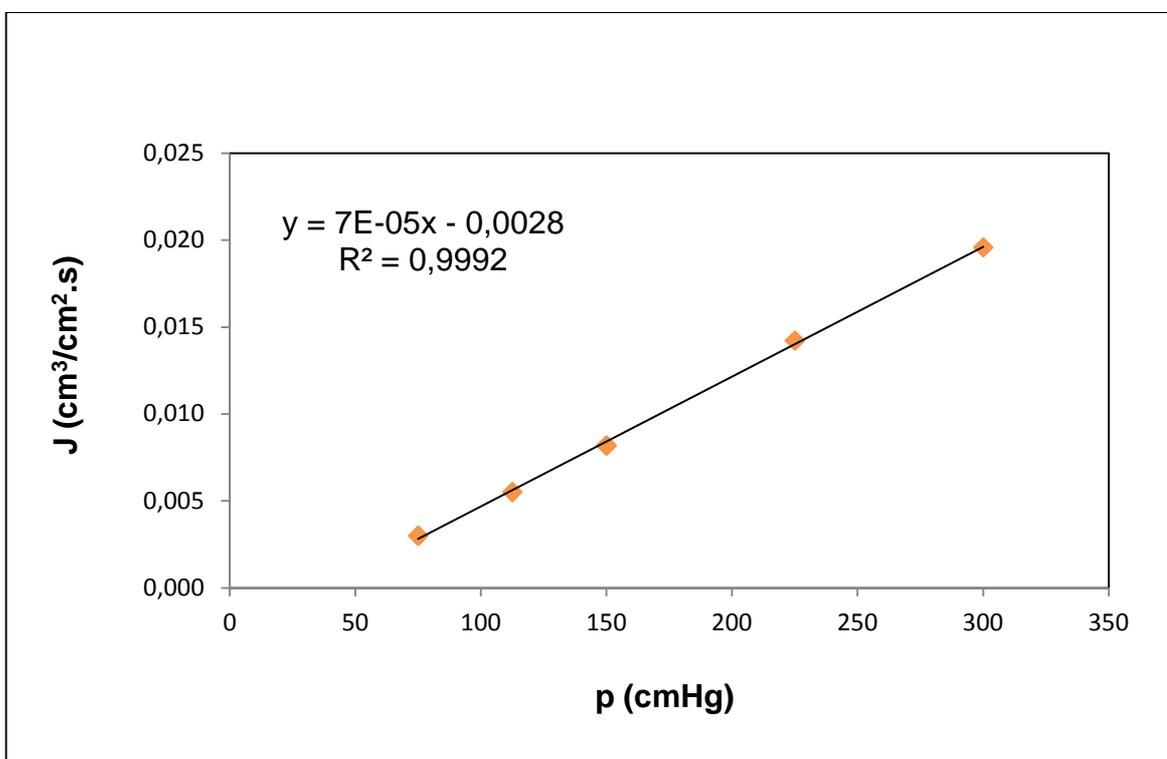


Figura 17: Curva de calibração do sistema - Teste do bolhometro

Assim, com a inclinação da reta ds/dt dividida pelo valor da inclinação da reta ds/dp dadas pela calibração do sistema, origina-se o valor do dp/dt . O valor determinado para o volume do sistema foi $14,3\text{cm}^3$.

As três etapas da calibração do sistema foram feitas em triplicata .

E a seletividade ideal CO_2/N_2 foi calculada através da Equação 17.

III.II.6 DETERMINAÇÃO DA SOLUBILIDADE DOS GASES EM MEMBRANAS

A Figura 18 mostra o sistema montado no laboratório PAM para determinação da solubilidade de gases em membranas, o qual foi empregado nesse trabalho.

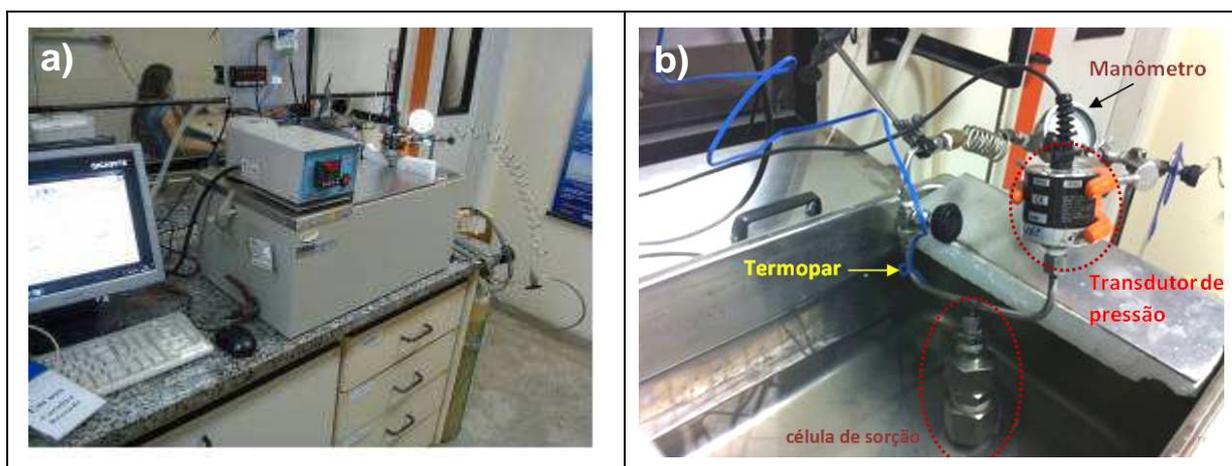


Figura 18: Sistema de medição da sorção de gases em membranas com banho termostático. a) Visão panorâmica. b) Detalhes dos principais componentes do sistema de sorção.

A determinação da sorção do CO_2 e do N_2 nas membranas sintetizadas foi realizada pelo método do decaimento de pressão proposto por KOROS e PAUL (1976). Este ensaio avalia a solubilidade do gás na membrana através da medição da queda de pressão registrada na célula de sorção, à medida que o gás passa para a fase membrana.

Para manter a temperatura da célula de sorção constante, junto ao sistema, utilizou-se um banho termostático com controle digital de temperatura. O ensaio foi realizado à temperatura de 30°C , em uma célula única de sorção equipada com um transdutor de pressão conectado a um dispositivo de aquisição de dados, My PC-

Lab-USB data Logger-Novus. Este dispositivo foi interligado a um computador para a aquisição e análise dos dados adquiridos. O esquemático da unidade pode ser visto na Figura 19.

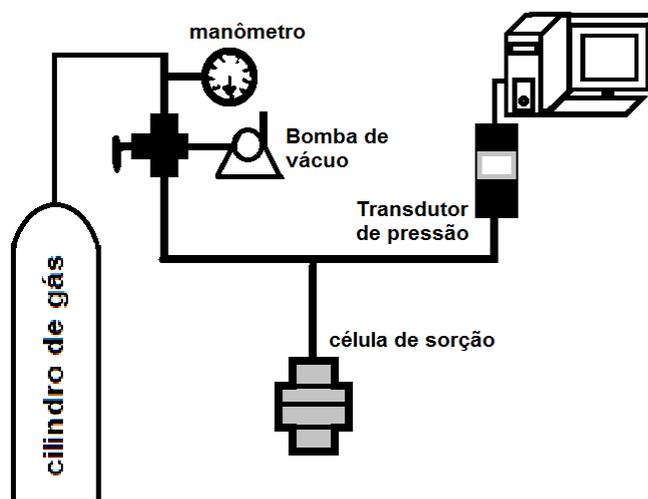


Figura 19: Esquema do sistema de medição da sorção de gases em membranas.

Para calcular a concentração de gás sorvido na membrana (massa de gás por massa de polímero), colocou-se uma massa conhecida de amostra na célula de sorção e foi realizado vácuo no sistema por pelo menos 2h, a fim de remover os gases presentes no sistema e sorvidos na membrana. Feito isso, o sistema foi inserido no banho termostático com temperatura ajustada em 30°C e a válvula foi aberta para carregar a célula com o gás em teste, a uma dada pressão inicial (4bar). Em seguida, a válvula foi fechada e assim permaneceu até o sistema gás-membrana alcançar o equilíbrio (pelo menos 20h), enquanto o computador coletava os dados de decaimento de pressão. Após atingir o equilíbrio abriu-se a válvula para aliviar a pressão e reiniciar o ensaio.

Sabendo o volume da célula de sorção ($58,75\text{cm}^3$), a massa da amostra de membrana usada no teste e com o intervalo de decaimento de pressão fornecido pelo sistema de sorção, é possível determinar a solubilidade (g de gás/g de polímero) através da Equação 29.

Equação 29

$$S(g_{gás}/g_{pol}) = \frac{\Delta p V_{Sist} MM_{gás}}{R T m_{amostra}}$$

Em que, Δp é a diferença entre a pressão inicial e a pressão de equilíbrio do gás na célula, V_{sist} é o volume da célula de sorção, $MM_{gás}$ é a massa molar do gás, R é a constante universal dos gases, T é a temperatura do ensaio, $m_{amostra}$ é a massa da amostra de membrana e s é a solubilidade mássica do gás na membrana (g de gás/g de polímero).

CAPÍTULO 4

IV. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados obtidos nesta dissertação serão apresentados e discutidos neste capítulo, em uma sequência de forma a explicar da melhor forma possível a correlação estrutura-propriedade das membranas fabricadas. Comenta-se primeiro a caracterização morfológica e estrutural das partículas inorgânicas empregadas e das membranas obtidas, seguindo-se a avaliação dos efeitos de uma variável de síntese, como a concentração de partículas inorgânicas, e de outra operacional, como a pressão, na permeabilidade destas membranas .

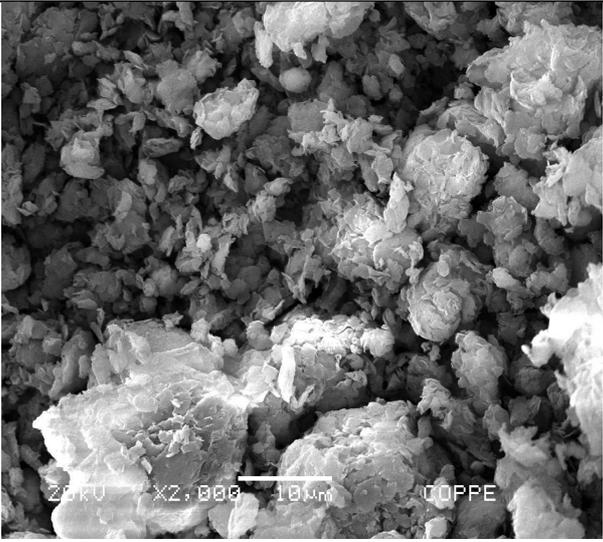
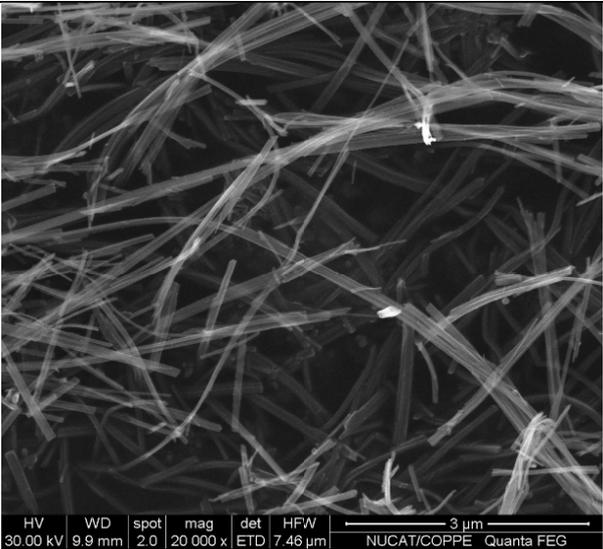
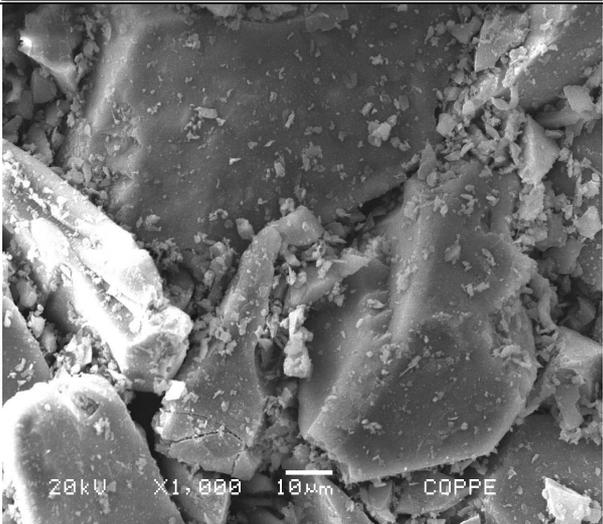
IV.I CARACTERIZAÇÃO DAS PARTÍCULAS INORGÂNICAS

A caracterização das partículas inorgânicas, empregadas para produção de MMM nesse estudo, foi realizada através de microscopia eletrônica de varredura (MEV), infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e difração de raio-X (DRX).

IV.I.1 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

Na Figura 20 encontram-se as imagens de MEV das diferentes partículas inorgânicas utilizadas para síntese de membranas.

A fotomicrografia da nanoargila mostra agregados de partículas devido à elevada área específica e, conseqüentemente, à elevada energia superficial. Essas partículas de argilas são lamelares, ou seja, têm apenas a espessura na dimensão nanométrica e formato de placas (lâminas). Este tipo de nanoargila (montmorilonita) apresenta dimensões que podem variar de 20 μ m a tamanhos bastante pequenos como 0,1 μ m (SILVA e FERREIRA, 2008).

<p>Nanoargila (NA)</p>	
<p>Nanofio de Titanato (NFT)</p>	
<p>Sílica Sintetizada (SS)</p>	

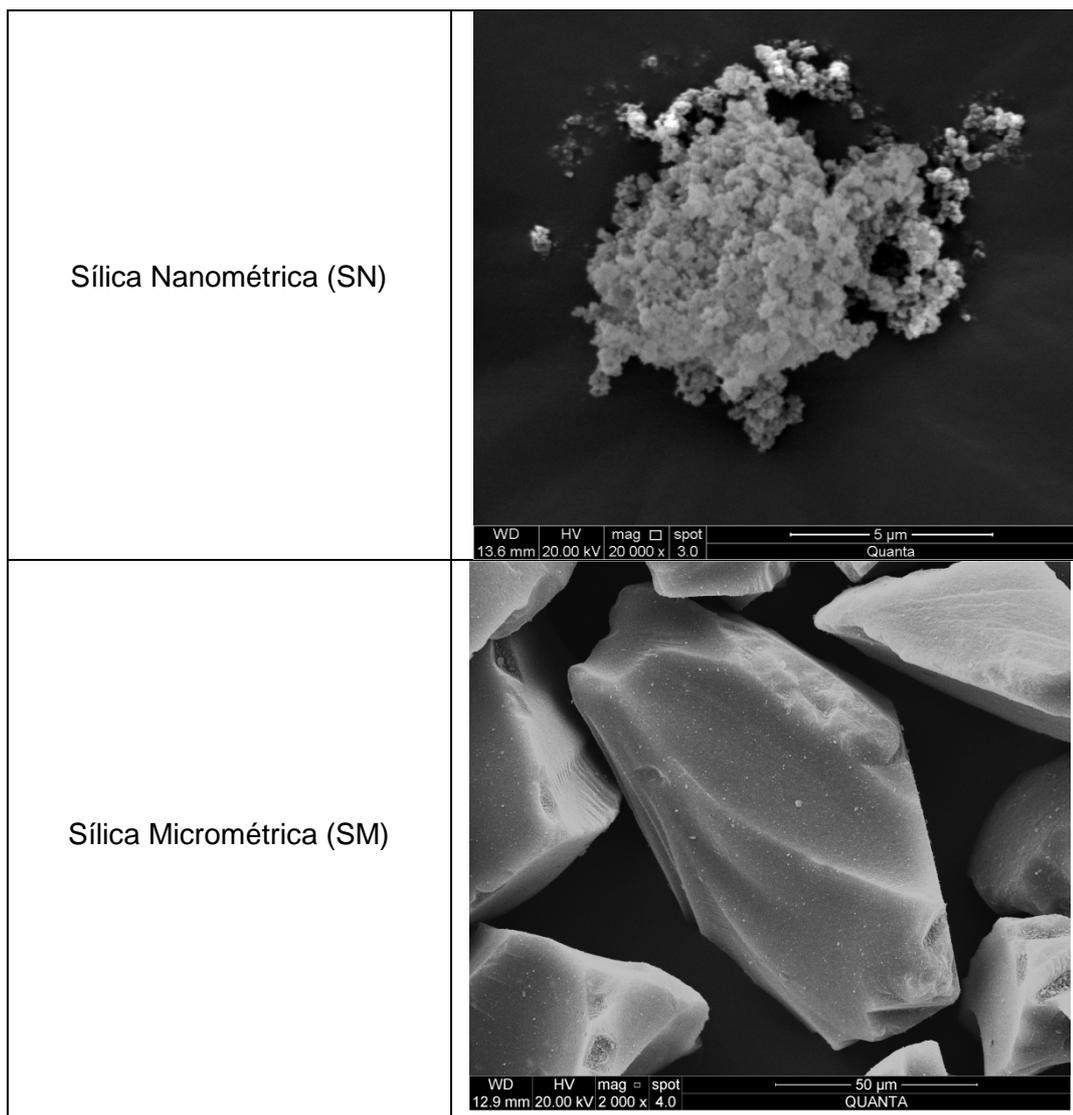


Figura 20: Imagens de MEV das partículas inorgânicas.

Os nanofios de titanato, empregados neste trabalho, apresentam comprimento de cerca de 100nm e tendem a se enovelarem. A área específica deste material é de cerca de $177\text{m}^2/\text{g}$ (MACHADO, 2015). Como pode ser observado na Figura 20, as amostras são constituídas por nanoestruturas em forma de fio, com diâmetro da ordem de 20nm.

O estudo morfológico da sílica sintetizada mostrou que suas partículas são heterogêneas, pois apresentam tamanhos e formas diferentes. No entanto, essa característica não afeta a aplicação do material.

A partir da micrografia da sílica nanométrica é possível notar a ocorrência de uma evidente aglomeração, uma vez que o tamanho médio dessas partículas está

no intervalo de 10-50nm e na imagem observa-se um aglomerado de cerca de 7 μ m. Esses resultados são coerentes com os observados por OLIVEIRA (2014), que denomina o formato do aglomerado de sílica observado como "cacho de uva". Tal fato pode ser atribuído à presença das ligações de hidrogênio dos grupos silanóis na estrutura e intensifica-se por causa da maior energia superficial.

A imagem de MEV da sílica micrométrica demonstra que essas partículas apresenta formato irregular com dimensão característica de 40-63 μ m com diâmetro médio de poros de 60Å. A área específica deste material é de cerca de 550m²/g de acordo com o fabricante.

IV.1.2 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER

As partículas inorgânicas foram caracterizadas quanto as suas propriedades estruturais por espectroscopia de infravermelho. Os espectros obtidos se encontram na Figura 21.

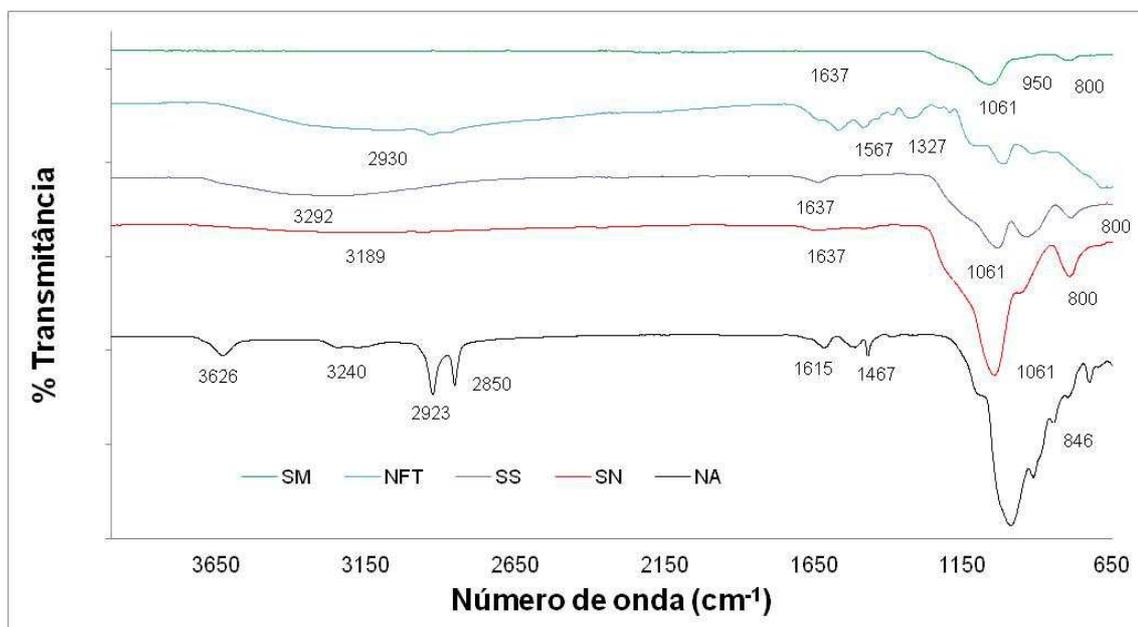


Figura 21: Espectros de FTIR das partículas inorgânicas empregadas na fabricação de MMM - Nanoargila (NA), Nanofio de Titanato (NFT), Sílica Sintetizada (SS), Sílica Nanométrica (SN) e Sílica Micrométrica (SM).

A banda em 1.615cm^{-1} do espectro da partícula da nanoargila é decorrente da deformação angular de N-H e a banda em 2.923cm^{-1} indica a presença de ligações C-H na amostra (vibrações axiais).

O espectro de FTIR do NFT apresenta bandas em torno de 2.030cm^{-1} e na faixa de $1.500\text{-}1.300\text{cm}^{-1}$ referentes aos modos vibracionais dos grupos metileno (CH_2) presentes no segmento 3-amino-propil. Observam-se ainda as bandas em torno de 1.120 e 1.000cm^{-1} , que são atribuídas às ligações Si-O-Si e Si-O-Ti, respectivamente. A presença dos grupos amino é indicada pela banda larga em $3.400\text{-}3.000\text{cm}^{-1}$ (vibrações axiais N-H), pela banda em 1.566cm^{-1} (vibração angular de N-H) e pela banda de intensidade fraca em 1.225cm^{-1} (vibração axial C-N).

Os espectros de FTIR das três partículas de sílica mostram principalmente as bandas de transmissão relativas às ligações de silício. O pico em 1.061cm^{-1} com ombro em 1.180cm^{-1} está associado às vibrações de estiramento assimétrico Si-O-Si, já as vibrações de estiramento simétrica Si-O-Si são evidenciadas no pico em 800cm^{-1} (MUSIC *et al.*, 2011). A banda em 950cm^{-1} deve-se à vibração de estiramento Si-O⁻ (MUSIC *et al.*, 2011). A banda larga em 1.637cm^{-1} é devido à presença de grupos O-H na superfície das partículas de sílica.

Para as partículas de sílica sintetizada (SS), o espectro de FTIR ilustra que a funcionalização com grupo amina, realizada nesse trabalho, foi bem sucedida, uma vez que há uma banda de vibração em 3.292cm^{-1} , característica da ligação N-H. De acordo com SILVERSTEIN *et al.* (2005), o intervalo de número de onda $3.400\text{-}3.300\text{cm}^{-1}$ corresponde a vibrações de estiramento N-H.

A presença de uma banda em 3.189cm^{-1} indica a presença de ligações N-H nas partículas de sílica nanométrica (SN).

IV.I.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Quando um feixe de raios-X é incidido em uma amostra cristalina, ocorre difração devido à interação entre o feixe incidente e os átomos. Os parâmetros importantes são o ângulo de incidência (2θ - Ângulo de Bragg) e as intensidades difratadas (ZHOU *et al.*, 2008).

Os espectros de difração de raio-X das partículas inorgânicas aplicadas nesse estudo são mostrados nas Figura 22, Figura 23 e Figura 24.

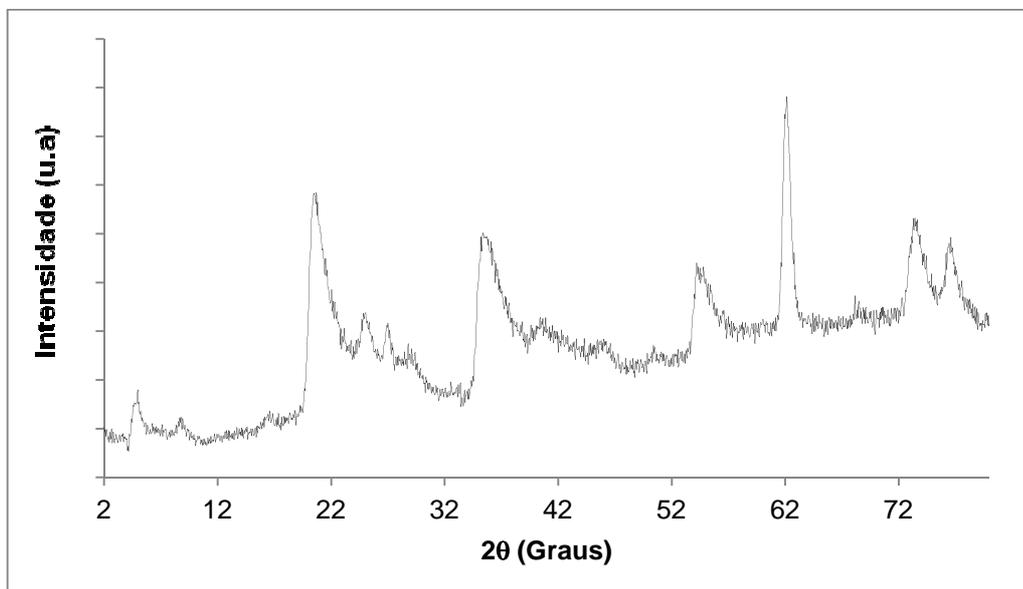


Figura 22: Difratoograma da nanoargila funcionalizada.

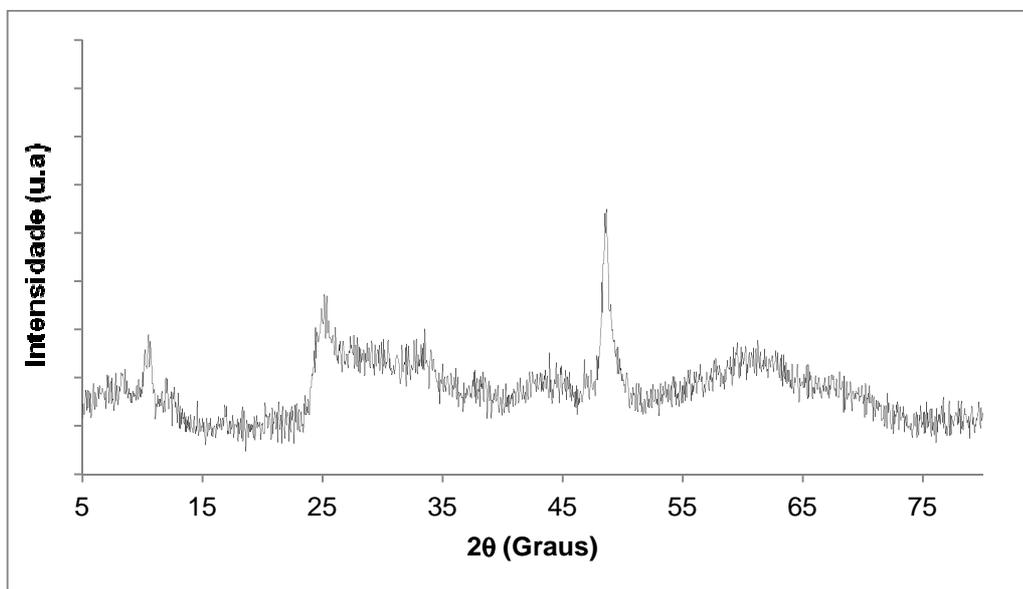


Figura 23: Difratoograma do nanofio de titanato funcionalizado.

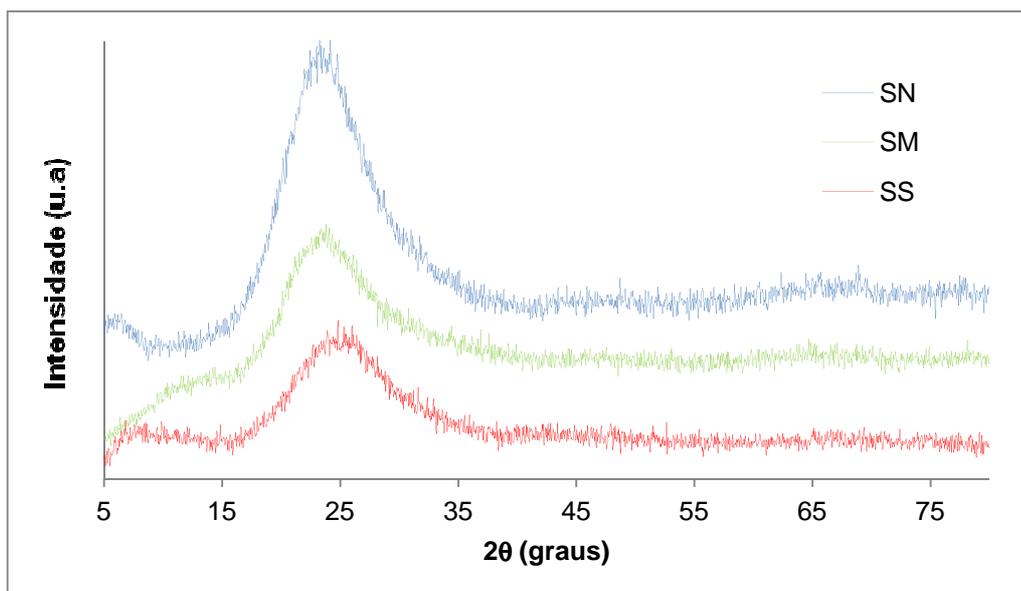


Figura 24: Difratograma das partículas de sílica funcionalizada - Sílica Sintetizada (SS), Sílica Nanométrica (SN) e Sílica Micrométrica (SM)..

Para a nanoargila funcionalizada com grupo amina (ver Figura 22) observa-se, a baixos ângulos de incidência, um pico significativo em $5,98^\circ$. Este pode ser interpretado como evidência da funcionalização. A funcionalização das nanoargilas faz com que ocorram expansões entre os planos d_{001} , e apresentem pico no intervalo de 3° até 8° (SILVA e FERREIRA, 2008; LIU *et al.*, 2014).

Na Figura 23, o difratograma dos nanofios de titanato mostra picos em 10° , $25,3^\circ$ e $48,5^\circ$. Segundo GAO *et al.* (2008), citado por MACHADO (2015), o primeiro pico é típico de titanatos lamelares e é atribuído à distância intercamada em $\text{Na}_x\text{H}_{2-x}\text{Ti}_3\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Já os picos em $25,3^\circ$ e $48,5^\circ$ são referentes à fase anatásio e o pico $28,4^\circ$ referente à fase bruquita.

O espectro de difração de raio-X da SS (ver Figura 24) revelou um pico amorfo em ângulo de Bragg (2θ) igual a $25,1^\circ$, compatível com o valor encontrado por MARTINEZ *et al.* (2006), 23° , para as nanopartículas de sílica amorfa também preparadas pelo método sol-gel pelo pesquisador citado. Para as partículas de SM e SN os espectros de difração de raio-X mostram que ambas são amorfas com pico em $23,8^\circ$ e $23,5^\circ$, respectivamente, valores semelhantes aos observados por NIKABADI *et al.* (2013). De acordo com SUNGHWAN *et al.* (2014) o pico unitário,

observado no difratograma das partículas de sílica, indica que são materiais amorfos com estruturas desordenadas.

IV.II PREPARO DE MEMBRANA DE MATRIZ MISTA

A fim de determinar as melhores condições de dispersão e adesão entre as partículas inorgânicas e a matriz polimérica foram testadas três metodologias de fabricação de MMM comentadas na metodologia. Empregando-se sempre a mesma formulação: 10% (p/p) de poliuretano, 10% (p/p) de suspensão de sílica sintetizada (em relação a massa do polímero) e 90% de tetrahidrofurano.

A eficácia dos três métodos de preparo de MMM foi avaliada através de observações morfológicas por MEV e de testes de permeação dos gases (CO₂ e N₂).

IV.II.1 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

Na Figura 25 encontram-se as imagens de MEV das MMM preparadas pelos três métodos de preparo testados.

As fotomicrografias da superfície e da seção transversal das MMM obtidas pelo primeiro método evidenciaram a formação de cavidades de cerca de 12µm. Essas imperfeições na matriz polimérica podem ser explicadas pela má adesão entre as fases orgânica e inorgânica, uma vez que, no método I de síntese de MMM as partículas inorgânicas foram adicionadas ao PU já solubilizado.

Desta forma, no método I a dispersão das partículas em uma solução muito viscosa foi prejudicada. Além disso, ao adicionar as nanopartículas, as cadeias poliméricas já estavam rearranjadas e, provavelmente, dificultou a interação entre partículas e polímero.

As MMM obtidas pelo segundo e terceiro método apresentaram matrizes poliméricas densificadas, livres de defeitos, ou seja são seletivas, que é a morfologia desejada para as membranas nesse trabalho.

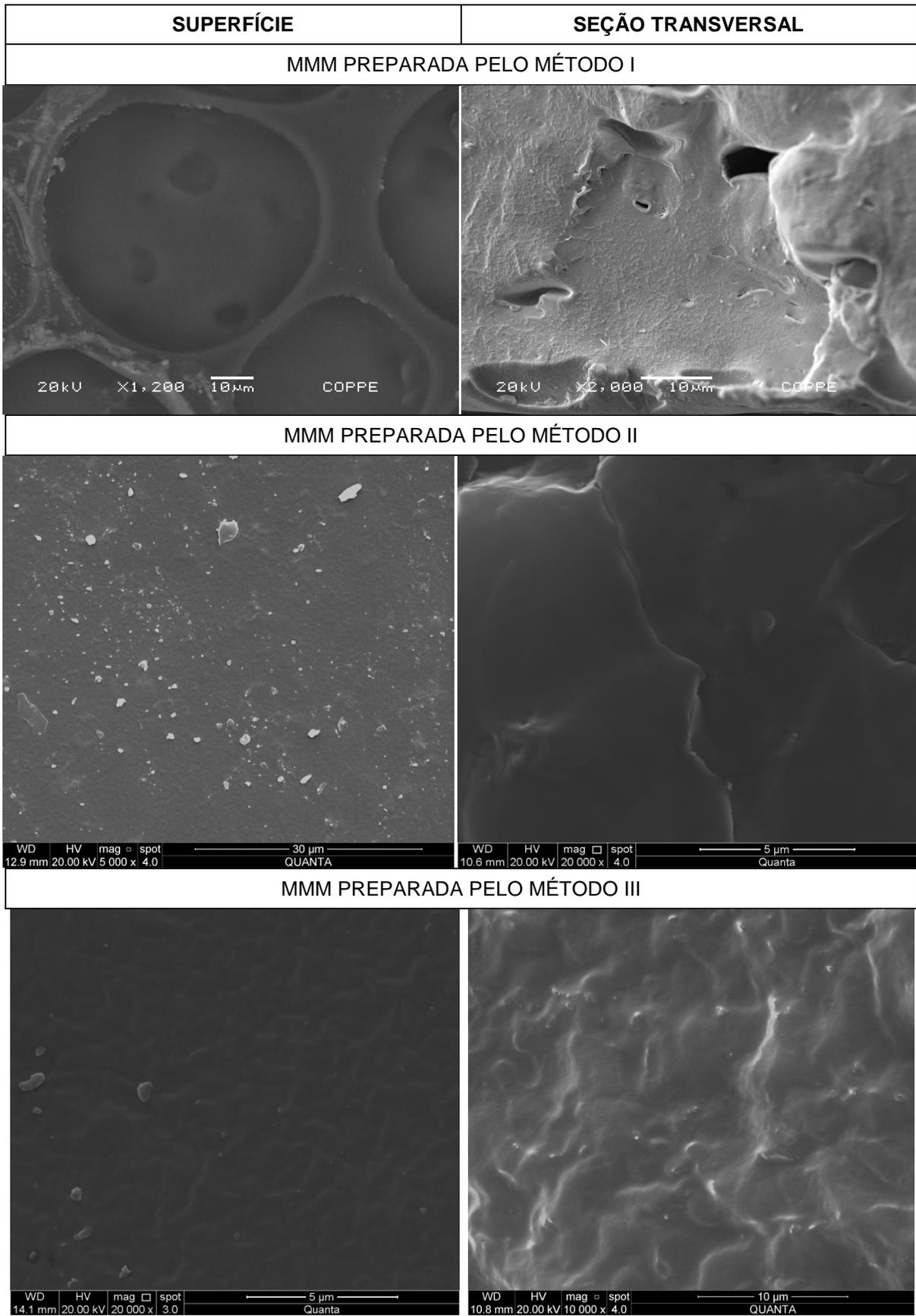


Figura 25: Imagens de MEV das MMM de poliuretano e sílica sintetizada fabricadas por três métodos.

IV.II.2 PERMEABILIDADE E SELETIVIDADE CO₂/N₂

Foram realizados testes de permeabilidade com os gases CO₂ e N₂ nas MMM preparadas pelos três métodos descritos no capítulo III, bem como determinada a seletividade ideal do CO₂ em relação ao N₂. Esses resultados estão descritos na Tabela 5.

Pode-se observar que para o polímero puro, a alta permeabilidade para o CO₂ em comparação com o N₂ é explicada pelo mecanismo sorção-difusão, já que o CO₂ tem melhor condensabilidade, menor diâmetro cinético (3,3Å para o CO₂ e 3,64Å para o N₂), e melhor interação com os grupos polares do poliuretano (AMERI *et al.*, 2015; HASSANAJILI *et al.*, 2014).

Tabela 5: Permeabilidade e seletividade ideal das MMM de poliuretano e sílica sintetizada fabricadas por três métodos à 4bar e 23°C.

Membrana	P _{N2} (barrer)	P _{CO2} (barrer)	α _{CO2/N2}
PU puro	0,92 ± 0,10	40,07 ± 0,97	44,00 ± 4,90
Método I	21,24 ± 0,03	97,51 ± 9,12	4,59 ± 0,43
Método II	1,30 ± 0,08	59,12 ± 3,25	45,48 ± 3,75
Método III	1,22 ± 0,07	56,05 ± 2,56	46,07 ± 3,38

Na MMM obtida pelo método I, ocorreu aumento da permeabilidade de ambos os gases devido à passagem através dos vazios interfaciais e consequentemente, redução da seletividade ideal CO₂/N₂. De acordo com LI *et al.* (2008), se a adesão interfacial for ruim pode resultar em vazios que são muito maiores do que as moléculas de gases. Essas cavidades formadas são não seletivas e permitem a passagem de ambas as espécies gasosas presentes na alimentação.

Os resultados de permeabilidade e seletividade dos gases para as MMM sintetizada pelos métodos II e III foram próximos. Essas duas técnicas de preparo de

membrana apresentaram aparentemente boa adesão entre as partículas e a matriz polimérica, e portanto, poderiam ser aplicadas para produzir MMM seletivas para separação de gases. Entretanto, para padronizar e assim obter reprodutibilidade, decidiu-se adotar como forma de preparo de todas as MMM desse trabalho o método III.

IV.III CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS

As membranas de matriz mista preparadas pelo método III foram caracterizadas através da microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier, difração de raio-X, análise térmica (DMA e TGA), além da permeabilidade de gases (N₂ e CO₂) e seletividade ideal CO₂/N₂.

Para avaliar o efeito da concentração de partículas inorgânicas na matriz polimérica, foram sintetizados grupos de membranas com 10% em massa de poliuretano e diferentes teores mássicos de carga inorgânica conforme indicado na Tabela 6. O desempenho dessas membranas foi comparado com o da membrana de poliuretano puro.

Tabela 6: Grupos de MMM de poliuretano preparadas com diferentes teores de partículas inorgânicas.

Grupo de membranas	Partículas	Concentração mássica de partículas em relação a massa do polímero na suspensão de preparo	Concentração mássica de partículas na MMM
Grupo 1	Nanoargila	10%	9,1%
		20%	16,7%
		30%	23,1%
Grupo 2	Nanofio de Titanato	10%	9,1%
		30%	23,1%

Grupo de membranas	Partículas	Concentração mássica de partículas em relação a massa do polímero na suspensão de preparo	Concentração mássica de partículas na MMM
Grupo 3	Sílica Sintetizada	10%	9,1%
		20%	16,7%
		30%	23,1%
Grupo 4	Sílica Nanométrica	1%	1,0%
		5%	4,8%
		10%	9,1%
		15%	13%
		20%	16,7%
Grupo 5	Sílica Micrométrica	10%	9,1%
		20%	16,7%
		30%	23,1%
		40%	28,6%
		50%	33,3%
		60%	37,5%

As faixas de concentração de partículas selecionadas para produzir MMM nesse trabalho estão baseadas nos valores encontrados na literatura, em torno de 30% de carga inorgânica. Esse valor vem do modelo de Maxwell (ver Equação 23). E de acordo com a resposta na permeação do CO₂ e do N₂ a esse teor de partículas foram explorados, nesse trabalho, valores acima e abaixo de 30%. As exceções foram as MMM com sílica nanométrica, devido à dificuldade em conseguir sintetizar membranas com boa dispersão para valores maiores que 20% de SN, uma vez que essas partículas têm menor tamanho (10-50nm) e maior tendência de aglomeração.

IV.III.1 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

Através da análise por microscopia eletrônica de varredura é possível avaliar a interação entre o polímero e as diferentes cargas de partículas inorgânicas, bem como a morfologia das membranas.

As fotomicrografias da membrana de poliuretano puro e MMM dos grupos 1, 2, 3, 4 e 5 (tanto da superfície superior quanto da seção transversal) estão ilustradas nas Figura 26 até Figura 31.

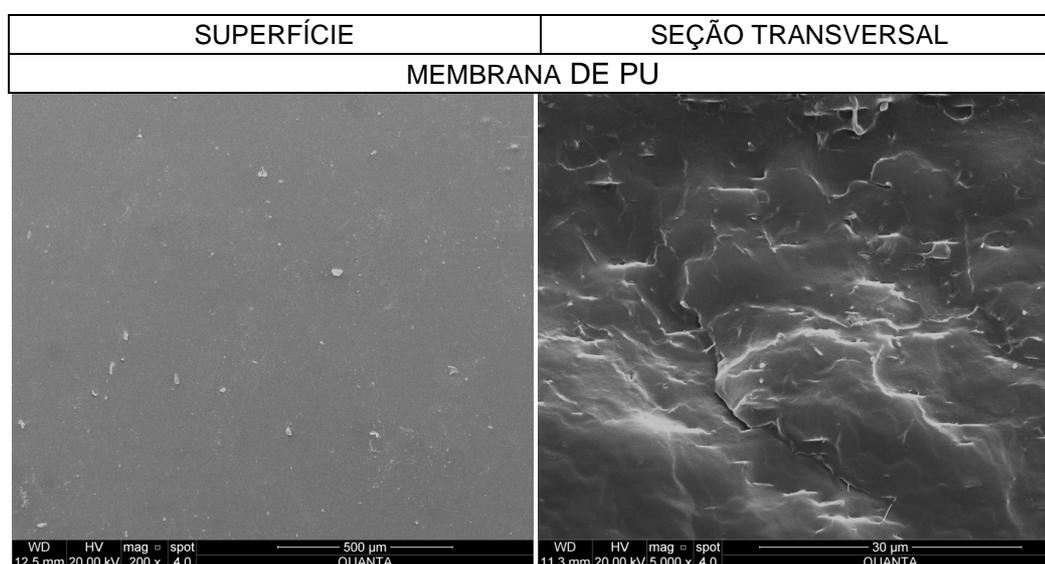


Figura 26: Imagens de MEV da membrana de poliuretano puro.

De acordo com a fotomicrografia da membrana de PU puro sintetizada esta é densa e apropriada para permeação de gases de forma seletiva.

Nas imagens de MEV das membranas de matriz mista é possível observar as morfologias da superfície e da seção transversal e verificar em todos os cinco grupos de membranas, que essas não apresentam vazios, ou seja, são membranas densas e sem defeitos.

Em particular, a análise morfológica das MMM com nanoargila indica boa dispersão desse material inorgânico na matriz polimérica (ver Figura 27), quando comparado aos agregados das partículas de nanoargila observados na imagem de MEV no item IV.I.1.

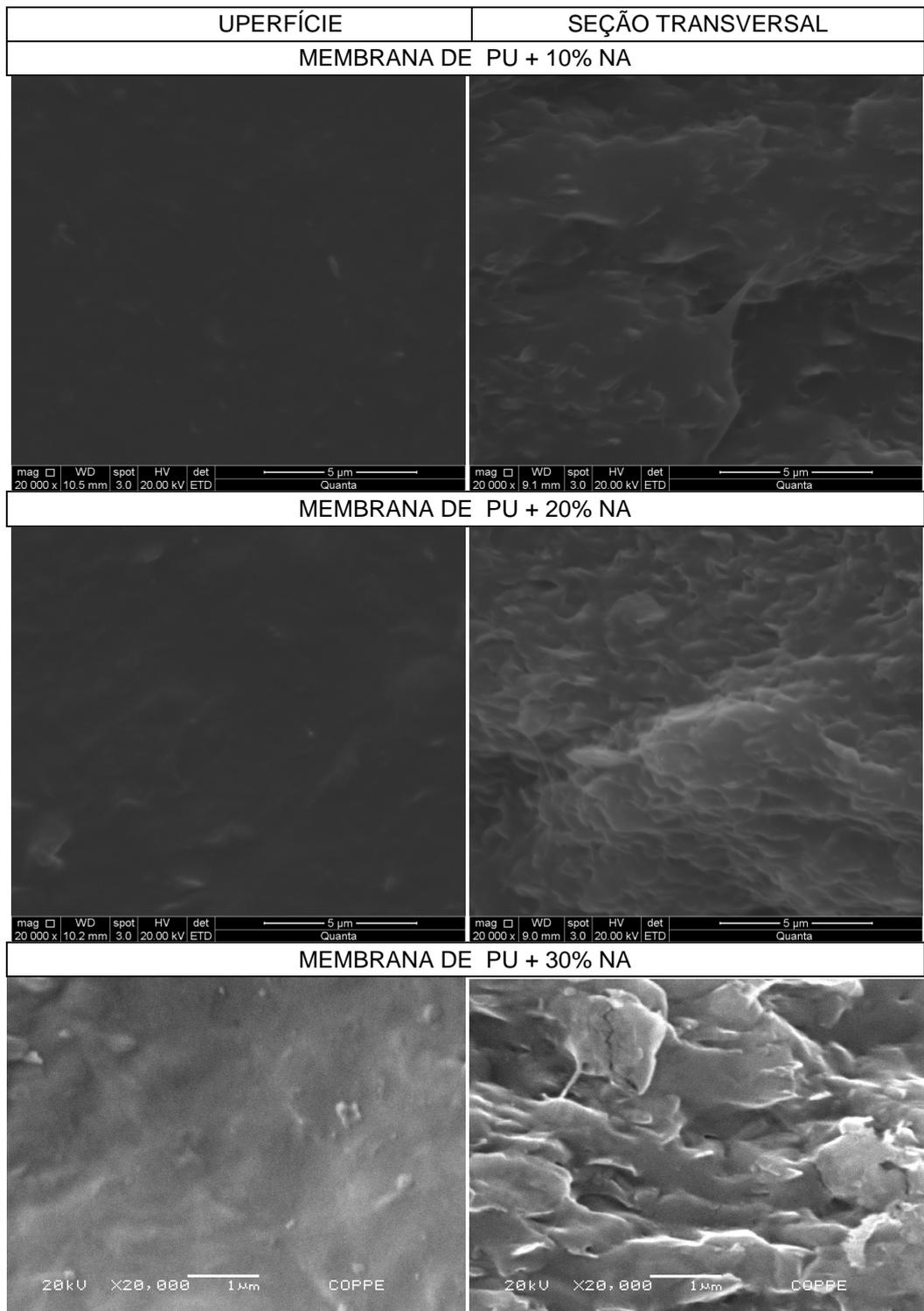


Figura 27: Imagens de MEV do grupo de MMM de poliuretano com nanoargila

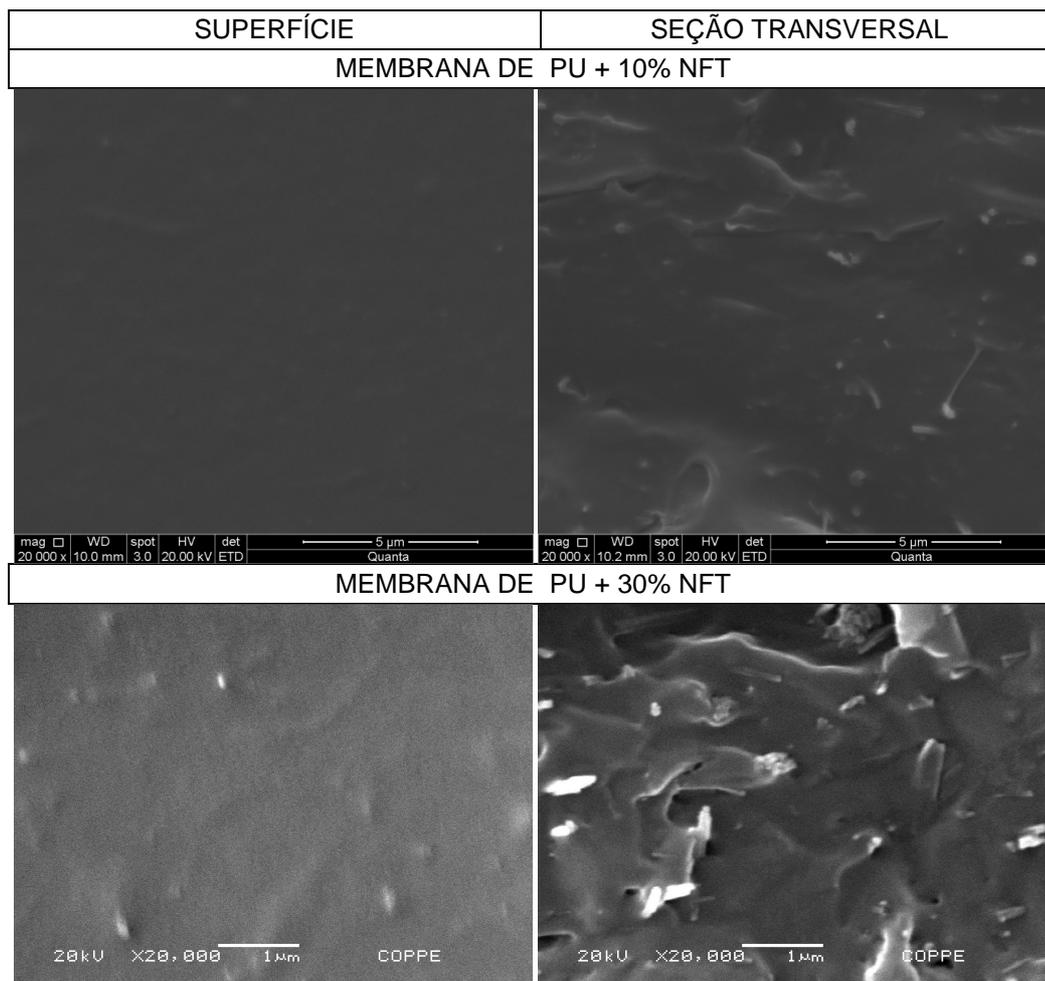


Figura 28: Imagens de MEV do grupo de MMM de poliuretano com nanofio de titanato.

Nota-se, de uma forma geral, que ocorreu boa dispersão de sílica na matriz polimérica, mas com alguns pontos de aglomeração para as membranas híbridas com maiores teores dessas partículas. De acordo com HASSANAJILI *et al.* (2013), os aglomerados de sílica ocorrem por causa dos grupos hidroxilas presentes na superfície que interagem entre si através de ligações de hidrogênio. O efeito de aglomeração torna-se ainda maior para as partículas de tamanho nanométrico (ver Figura 30), como a sílica nanométrica devido a maior energia superficial.

Algumas micrografias da seção transversal das MMM apresentam micro rachaduras devido ao tempo de exposição ao feixe de elétrons.

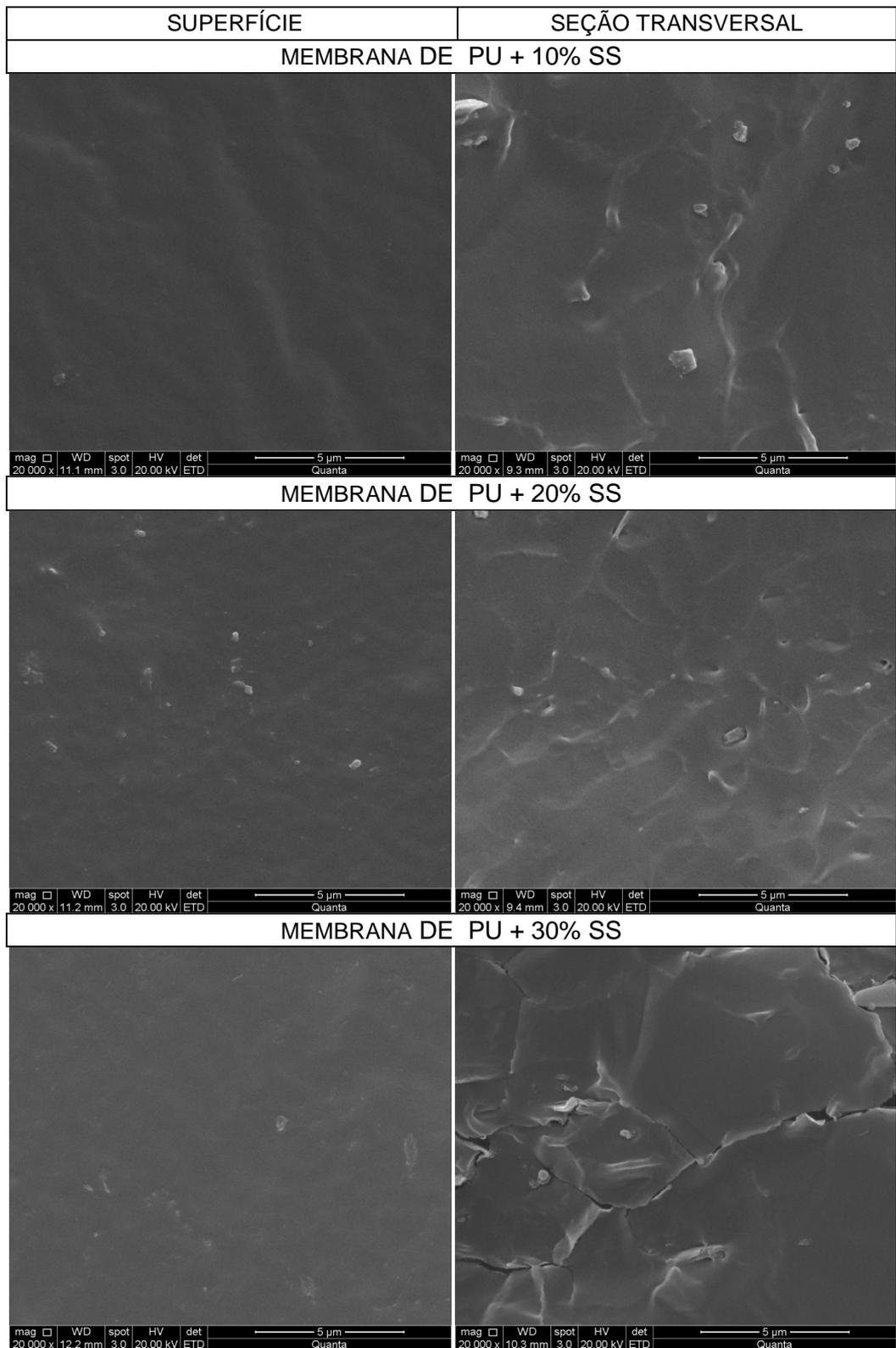
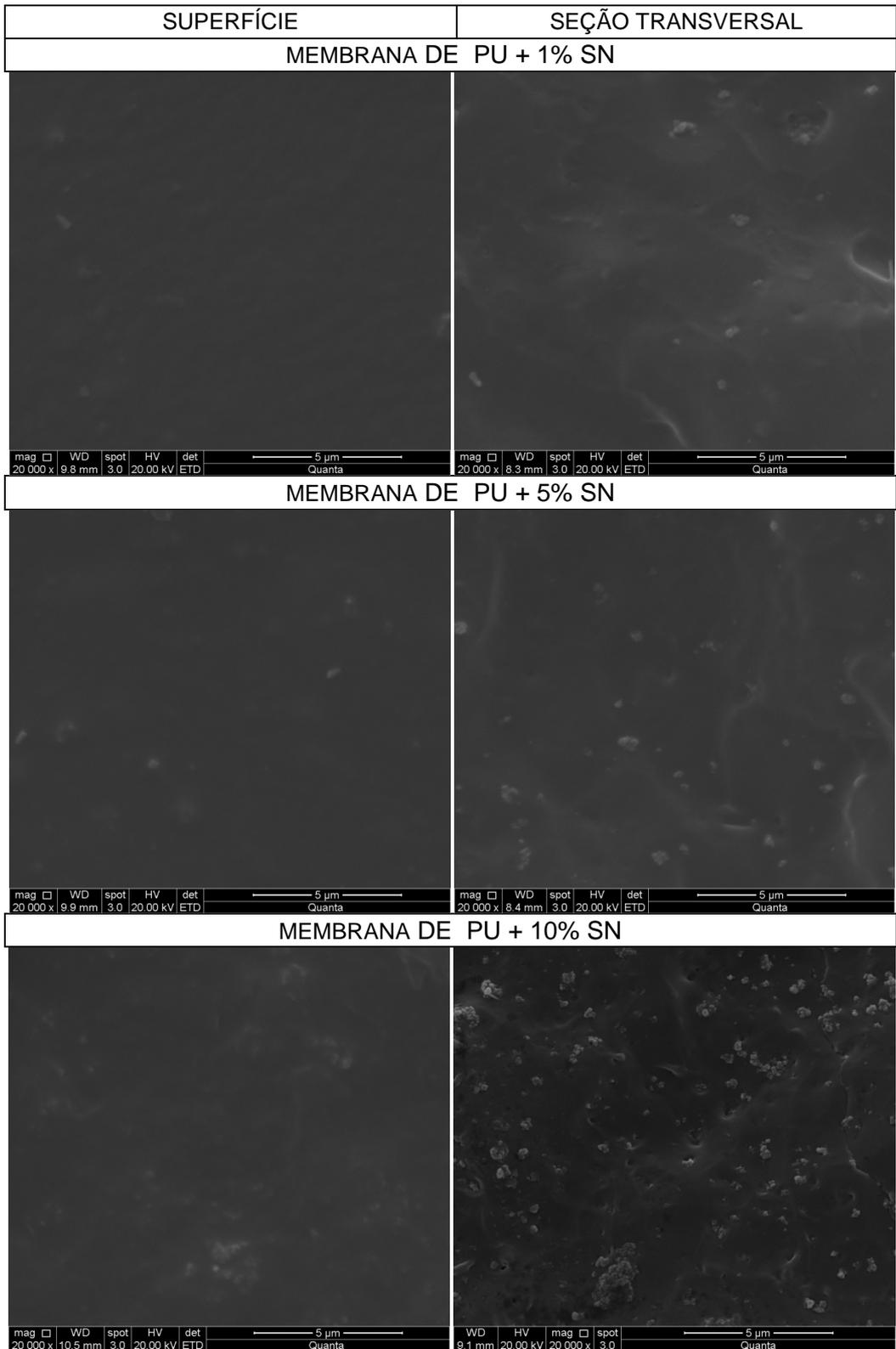


Figura 29: Imagens de MEV do grupo de MMM de poliuretano com sílica sintetizada.



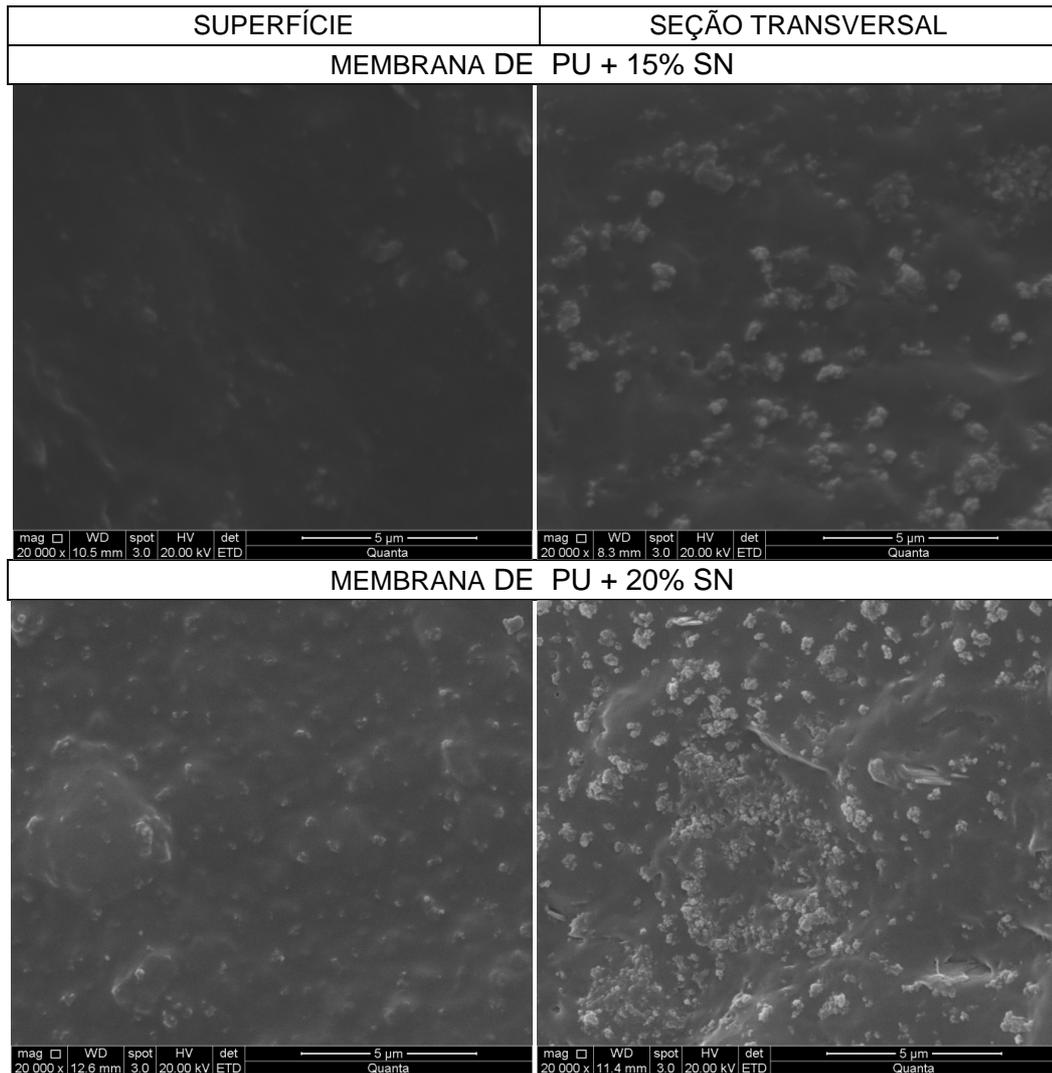
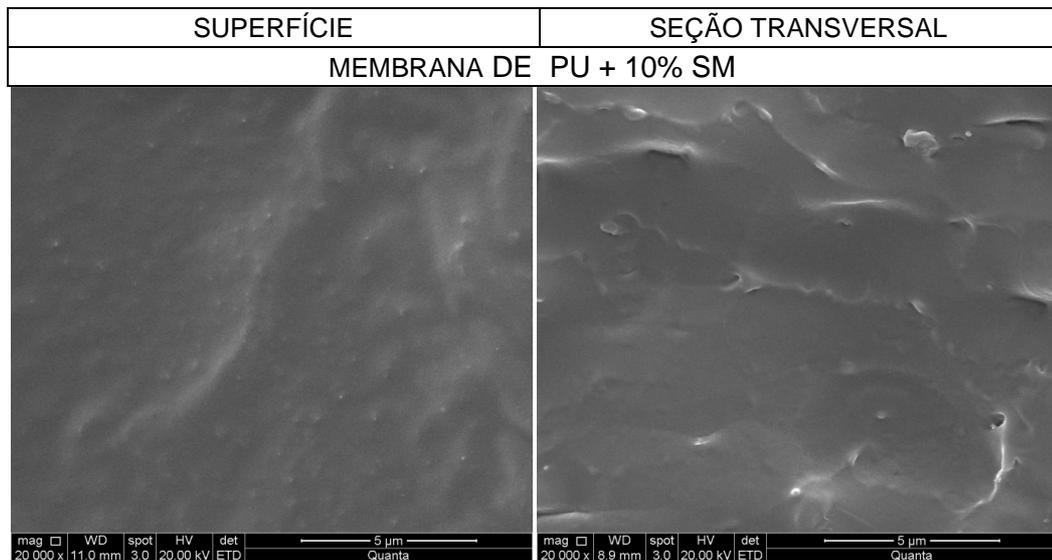
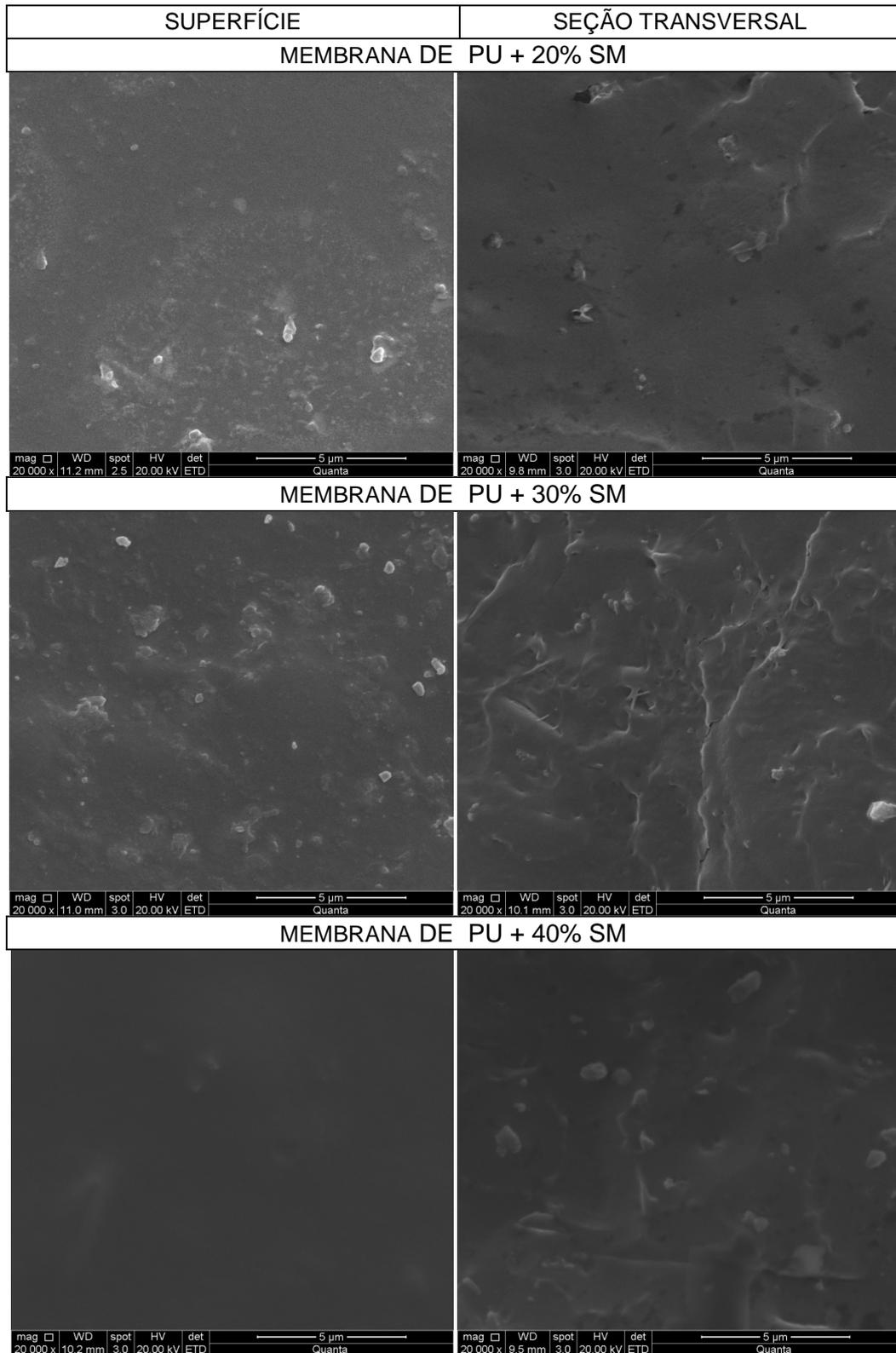


Figura 30: Imagens de MEV do grupo de MMM de poliuretano com sílica nanométrica.





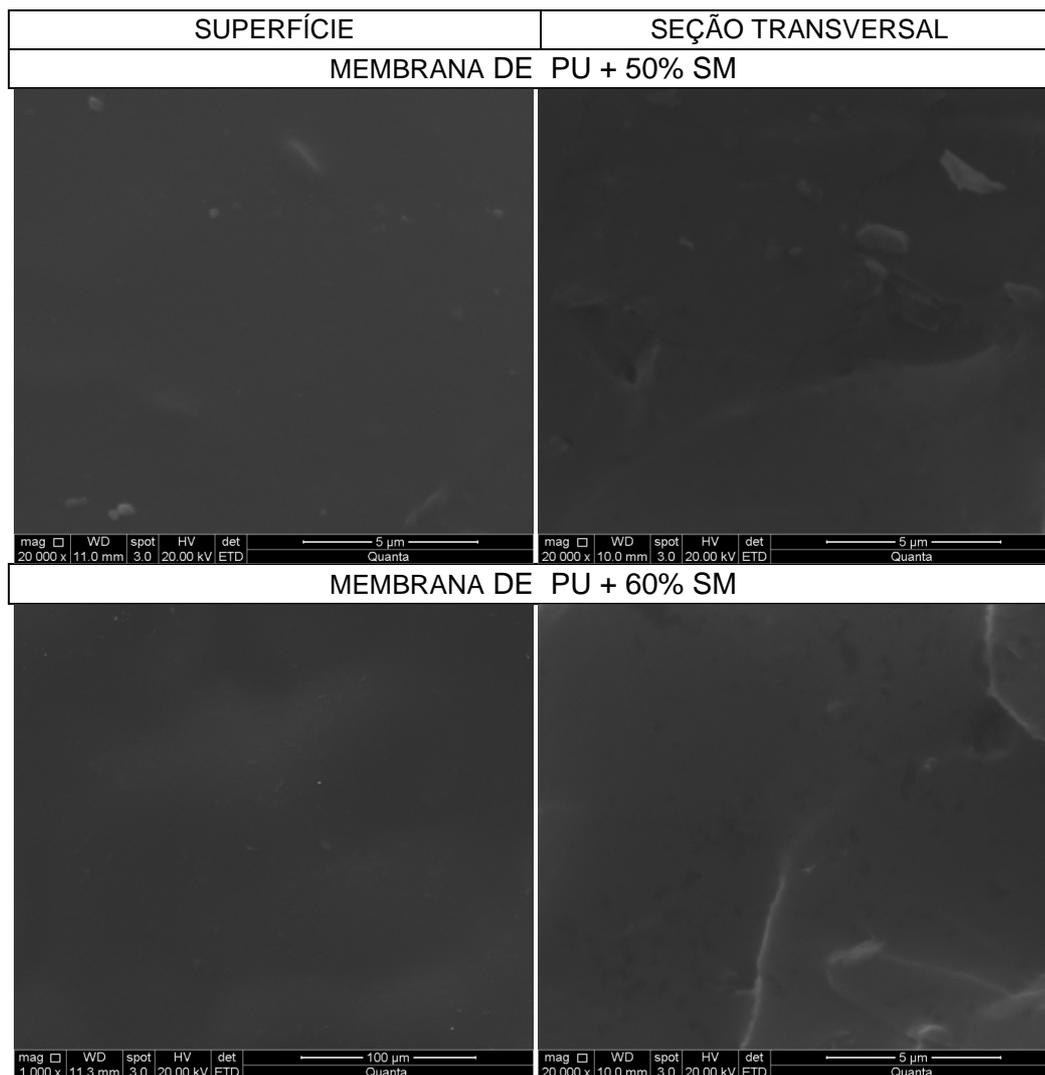


Figura 31: Imagens de MEV do grupo de MMM de poliuretano com sílica micrométrica.

IV.III.2 INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER

Os espectros de infravermelho com transformada de Fourier das MMM com partículas de sílica podem ser observados nas Figura 32, Figura 34, e Figura 36.

Em geral, os espectros de infravermelho para PU são caracterizados principalmente pelas bandas: $3.200-3.500\text{cm}^{-1}$ (NH) e $1.637-1.730\text{cm}^{-1}$ (C=O), (OLIVEIRA, 2012). Entretanto, na presença de ligações de hidrogênio associadas a carbonila há o deslocamento do pico dessa para comprimentos de onda menores. Efeito de deslocamento da banda de absorção também ocorre para o grupo NH quando há formação de ligação de hidrogênio (RUEDA-LARRAZ *et al.*, 2009).

Além destas bandas principais, outros grupos presentes desse polímero podem ser identificados no infravermelho, como o grupo C-O presente em ésteres e álcoois que é caracterizado na região entre $1.300-1.000\text{cm}^{-1}$, e a banda relativa aos ésteres saturados (C-COO), com exceção dos acetatos, que é identificada na região entre $1.210-1.163\text{cm}^{-1}$ (SILVERSTEIN *et al.*, 1967; MISHRA *et al.*, 2006).

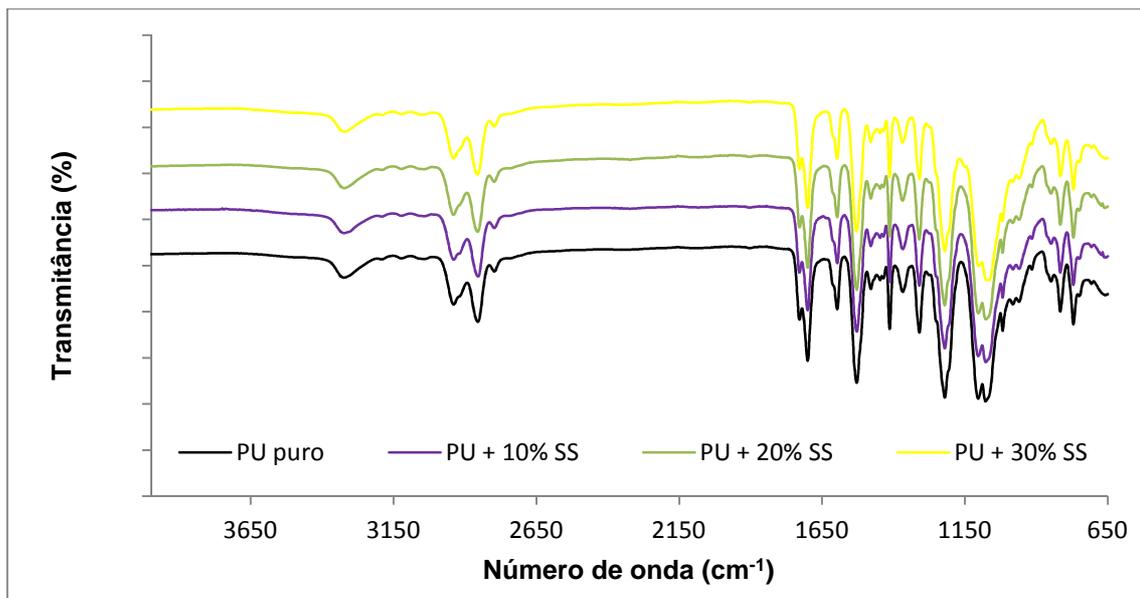


Figura 32: Espectros de FTIR do grupo 3 (MMM de poliuretano com sílica sintetizada).

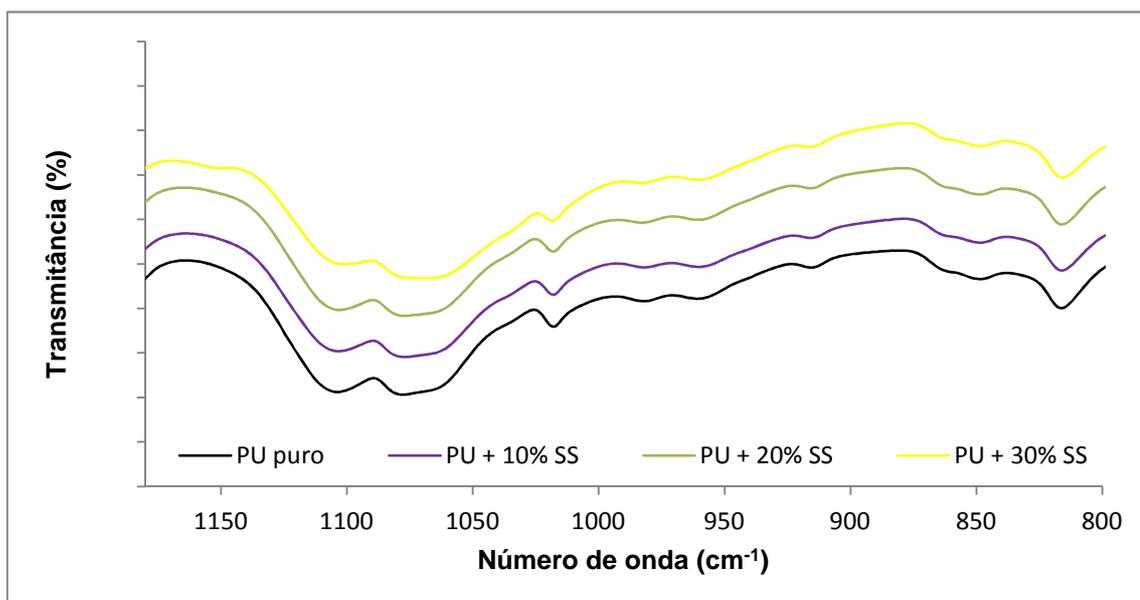


Figura 33: Espectros de FTIR do grupo 3 (MMM de poliuretano com sílica sintetizada) - região de bandas de ligação Si-O-Si.

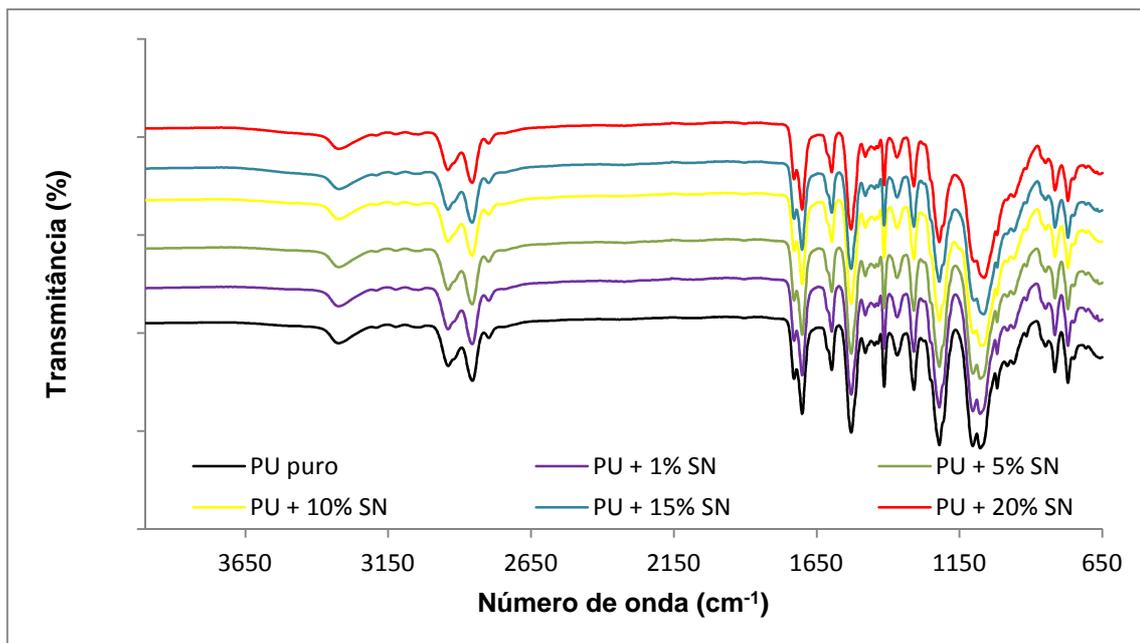


Figura 34: Espectros de FTIR do grupo 4 (MMM de poliuretano com sílica nanométrica).

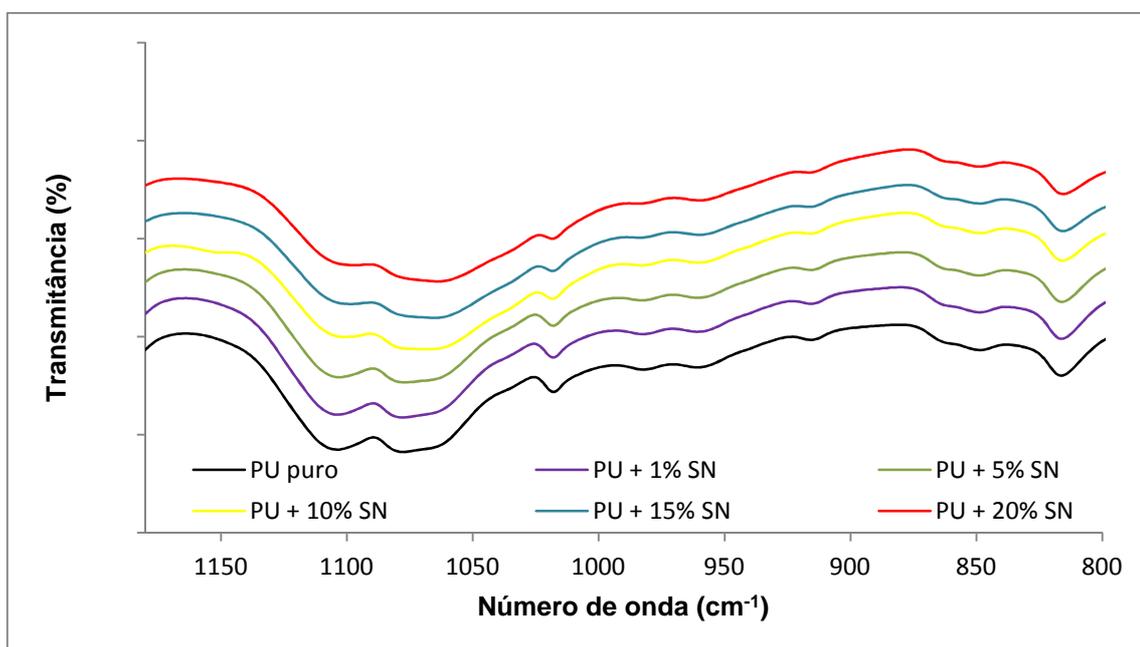


Figura 35: Espectros de FTIR do grupo 4 (MMM de poliuretano com sílica nanométrica) - região de bandas de ligação Si-O-Si.

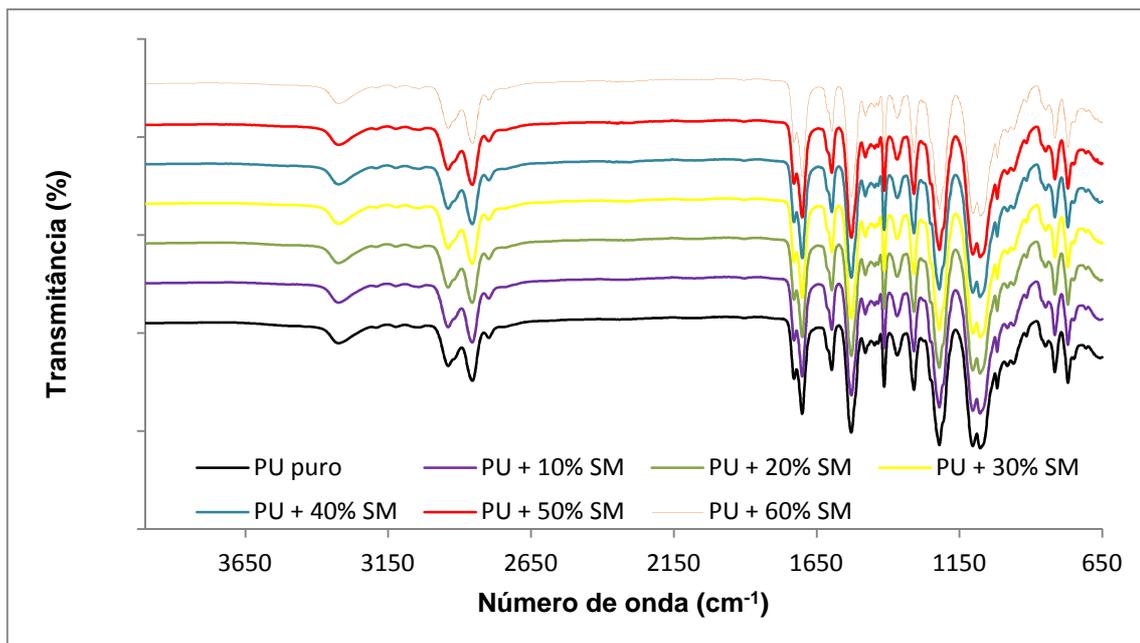


Figura 36: Espectros de FTIR do grupo 5 (MMM de poliuretano com sílica micrométrica).

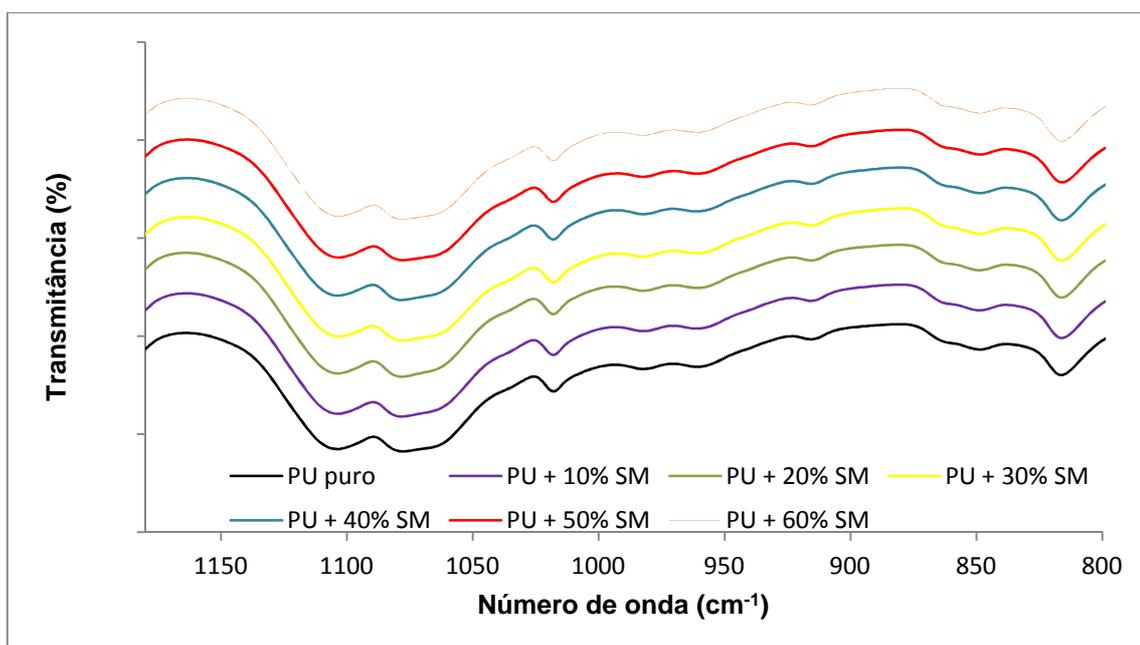


Figura 37: Espectros de FTIR do grupo 5 (MMM de poliuretano com sílica micrométrica) - região de bandas de ligação Si-O-Si.

Em toda a região varrida, não foi detectado no espectro de FTIR alguma alteração estrutural química provocada pela presença e teor dos três tipos de partículas de sílica funcionalizada com grupo amina empregadas na síntese de

MMM, indicando que predomina a maior proporção da matriz polimérica na membrana.

IV.III.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Para o PU, a posição do pico depende da estrutura morfológica, e a intensidade do pico é proporcional à cristalinidade dos segmentos rígidos e elastoméricos (HASSANAJILI *et al.*, 2013). A seguir nas Figura 38 até a Figura 42 estão representados os espectros de DRX das MMM dos grupos 1, 2, 3, 4 e 5.

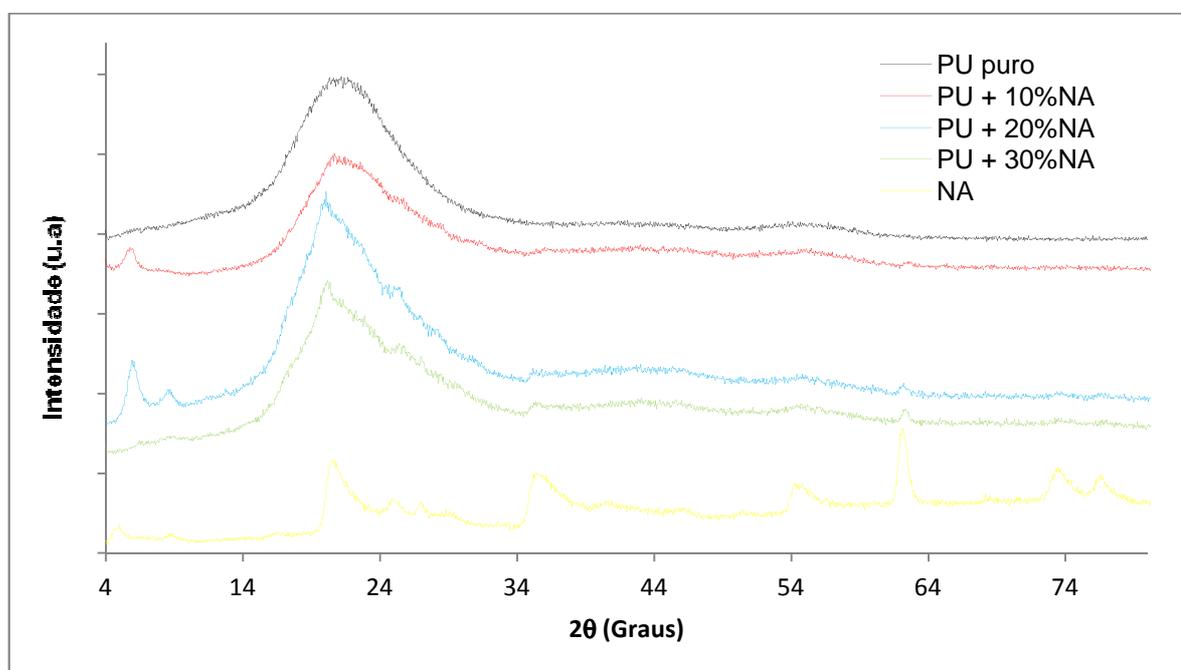


Figura 38: Espectros de DRX das MMM do grupo 1.

O pico correspondente a região em que ocorrem as expansões entre os planos d_{001} da argila (na faixa de 3 até 8°) foi detectado nas MMM com cargas de nanoargila, conforme esperado. De acordo com LIU *et al.* (2014), essa alteração no DRX das membranas indica que as cadeias poliméricas intercalam no interior das folhas da nanoargila.

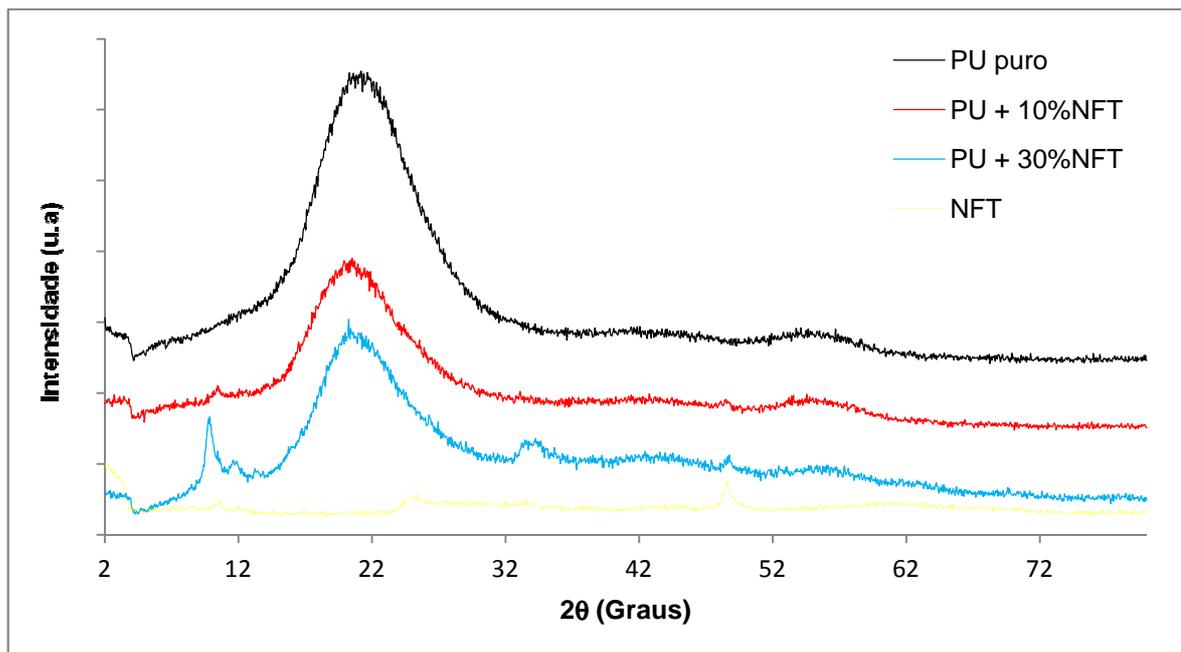


Figura 39: Espectros de DRX das MMM do grupo 2.

O difratograma da MMM com maior percentual de NFT detectou a contribuição dos picos em 10° e $48,5^\circ$, devido à presença de titanatos lamelares e à fase bruquita, respectivamente (GAO *et al.*, 2008).

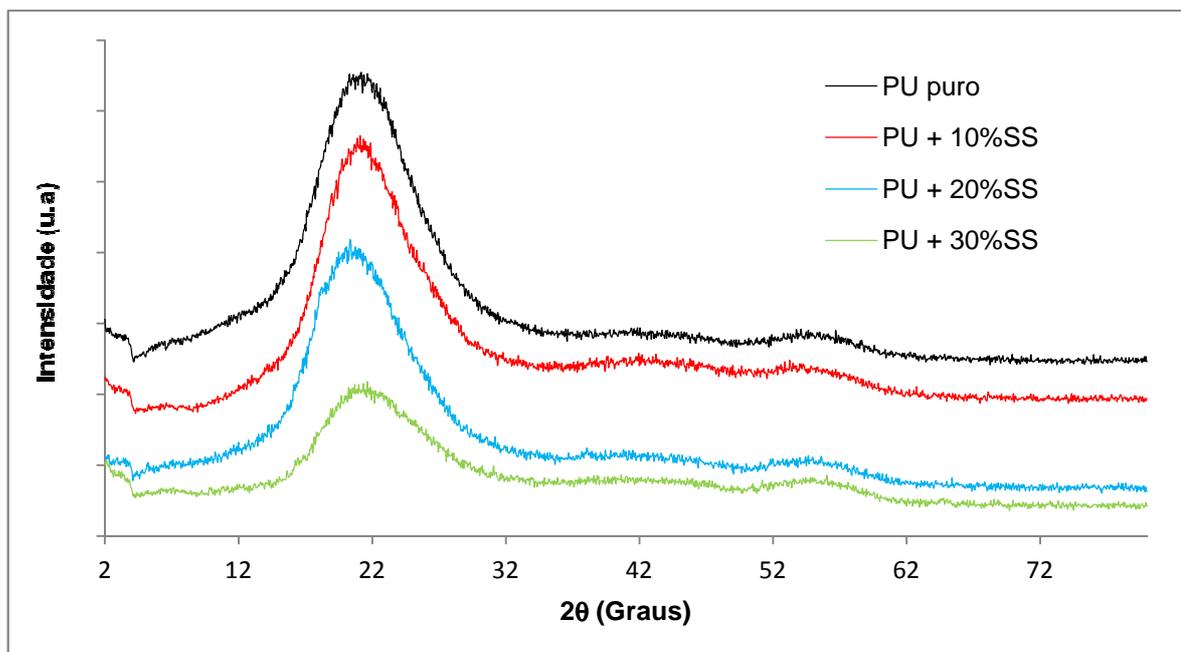


Figura 40: Espectros de DRX das MMM do grupo 3.

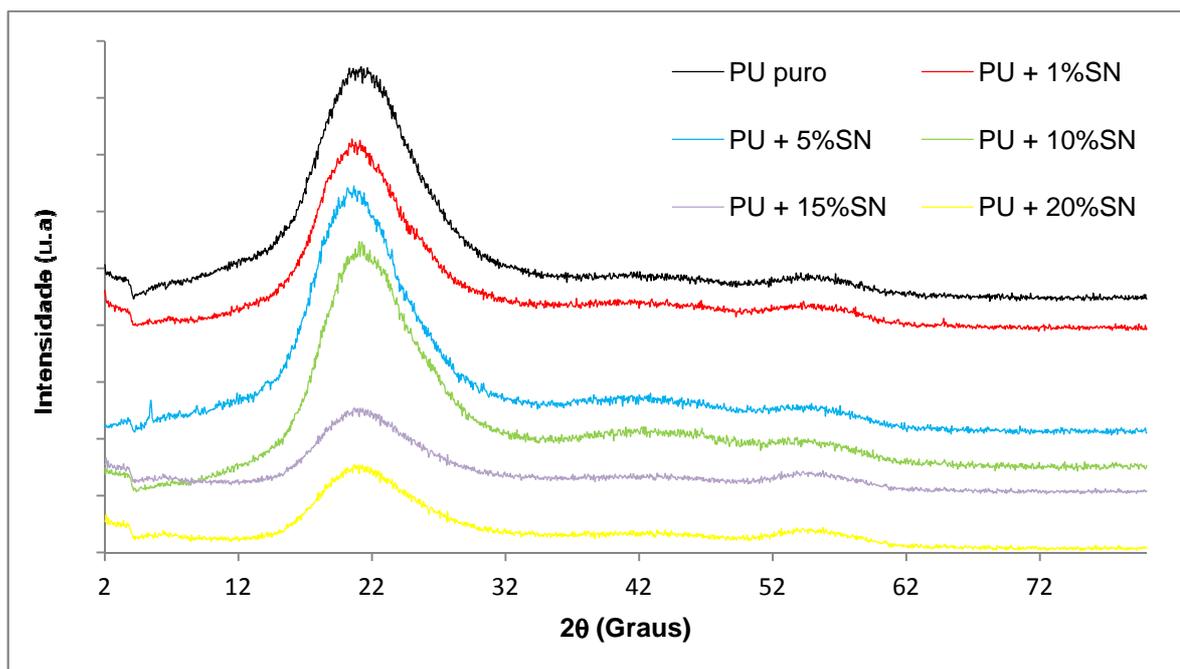


Figura 41: Espectros de DRX das MMM do grupo 4.

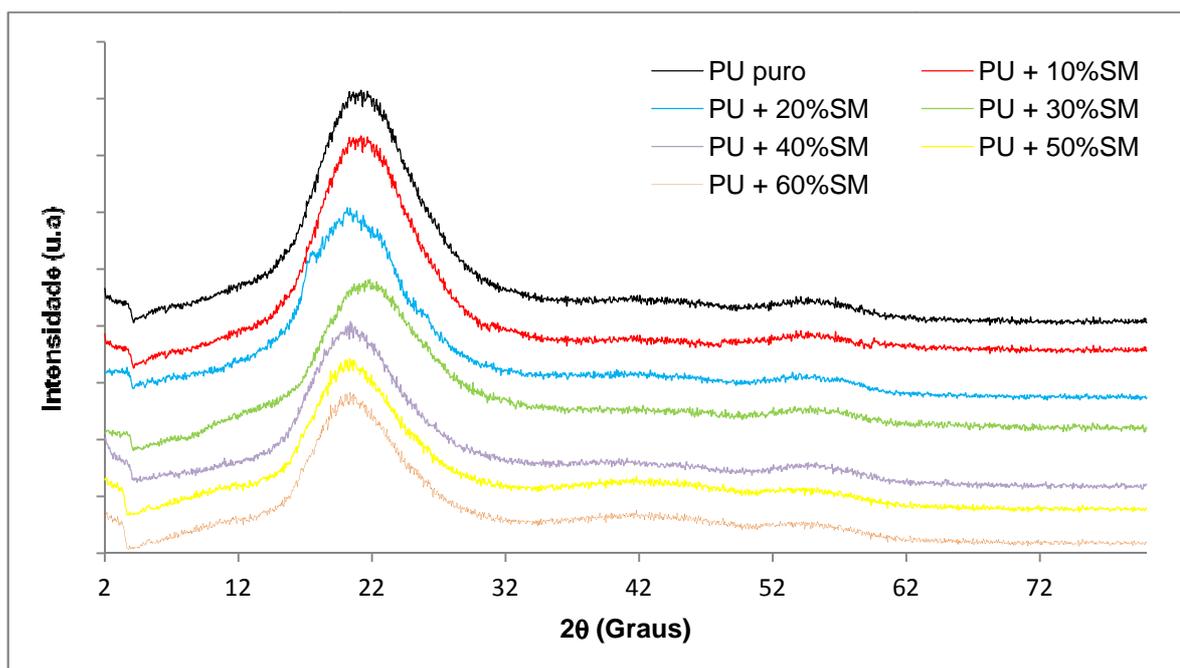


Figura 42: Espectros de DRX das MMM do grupo 5.

Em todas as amostras de MMM de poliuretano com partículas de sílica observou-se um pico de difração posicionado em cerca de 20° (ver Tabela 7), correspondente ao pico cristalino dos segmentos rígidos do polímero. A intensidade dos picos sempre revela o mesmo comportamento, reduzindo-se conforme o teor de

partículas na matriz polimérica aumenta. Este comportamento, também observado por HASSANAJILI *et al.* (2013), foi interpretado como o efeito da presença das partículas de sílica, que geram uma mistura parcial das fases rígidas e flexíveis do sistema polimérico. Quanto maior o teor de partículas, mais pronunciado o efeito de mistura.

Tabela 7: Resultados dos espectros de DRX das MMM com sílica.

Membrana	2 θ	Intensidade
10% PU	20,6	1497
PU + 10%SS	20,8	1330
PU + 20%SS	20,5	1144
PU + 30%SS	20,7	242
PU + 1%SN	20,4	1325
PU + 5%SN	20,2	1037
PU + 10%SN	21,1	965
PU + 15%SN	20,9	520
PU + 20%SN	20,8	450
PU + 10%SM	20,9	1295
PU + 20%SM	20,4	1037
PU + 30%SM	20,3	980
PU + 40%SM	20,6	968
PU + 50%SM	20,3	934
PU + 60%SM	20,6	850

IV.III.4 ANÁLISE TÉRMICA

A Tabela 8 relaciona as temperaturas de transição vítrea determinadas para as MMM do grupo 5 bem como para membrana de PU puro. Devido ao baixo desempenho obtido para as membranas dos grupos 1 até o 4 (ver tópico IV.IV), a análise térmica dessas MMM não foi realizada nesse trabalho.

Conforme esperado para um polímero elastomérico como o poliuretano, obteve-se uma T_g abaixo da temperatura ambiente, em torno de $-27,7^\circ\text{C}$. Valor compatível com o encontrado por PEISINO (2009) para uma membrana de PU base

éter, -26,6°C. Após a adição das partículas de sílica, a T_g de todas as MMM aumentaram, reflexo da diminuição da mobilidade segmental das cadeias.

Tabela 8: Temperaturas de transição vítrea das MMM de poliuretano com sílica micrométrica (DMA).

Membrana	T_g (°C)
10% PU	-27,7
PU + 10%SM	-26,7
PU + 20%SM	-23,8
PU + 30%SM	-23,4
PU + 40%SM	-21,9
PU + 50%SM	-21,6
PU + 60%SM	-21,2

Através da análise termogravimétrica é possível observar o resultado da perda de massa em função do aumento da concentração de partículas nas MMM do grupo 5 (ver Figura 43).

O poliuretano empregado nesse trabalho apresenta dois estágios de degradação. O primeiro estágio, entre 330 e 370°C, pode ser atribuído a degradação do grupo uretano e o segundo estágio corresponde à degradação efetiva da cadeia de carbono com grande perda de massa (SADEGHI *et al.*, 2011; OLIVEIRA, 2012).

A partir do termograma, nota-se que a degradação térmica é bem semelhante para o poliuretano puro e para as membranas desse polímero com diferentes teores de sílica micrométrica. Portanto, a adição dessas partículas não aumentou a resistência térmica das membranas.

A Tabela 9 inclui a massa degradada a 700°C e também a temperatura de início de degradação de cada membrana.

Conforme esperado, nas temperaturas mais elevadas, quanto maior a quantidade de partículas inorgânicas, maior a quantidade de resíduo. E a temperatura de início da degradação das membranas diminuiu com o aumento da carga inorgânica.

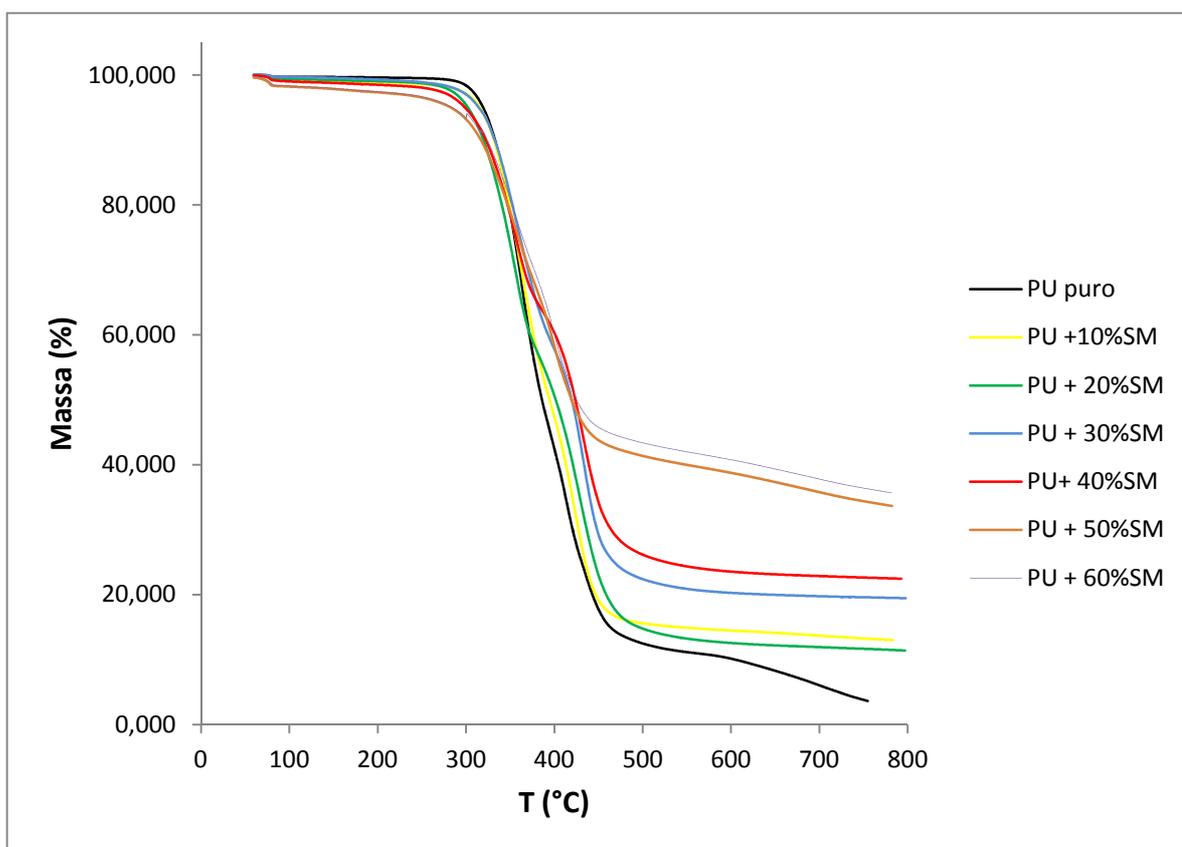


Figura 43: Análise termogravimétrica do grupo 5 (MMM de poliuretano com sílica micrométrica).

Tabela 9: Análise termogravimétrica do grupo 5 (MMM de poliuretano com sílica micrométrica).

Membrana	Temperatura de início da degradação (°C)	massa degradada (%)
10% PU	328,5	94,0
PU + 10%SM	327,5	86,2
PU + 20%SM	317,3	88,1
PU + 30%SM	319,7	80,3
PU + 40%SM	316,9	77,0
PU + 50%SM	311,1	63,8
PU + 60%SM	307,3	60,1

IV.IV EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE PARTÍCULAS NA MEMBRANA PARA PERMEAÇÃO DE GASES

Para avaliar o efeito da concentração de partículas inorgânicas na matriz polimérica das MMM, foram efetuados ensaios de permeação gasosa, com N₂ e CO₂, à temperatura de 23°C e 4bar de pressão na alimentação do sistema de permeação.

A ordem dos testes de permeação foi: primeiro com N₂ e posteriormente com o CO₂. Em todos os ensaios de permeação de gases o tempo de experimento foi semelhante e longo o suficiente para obter valores médios do desempenho das membranas. Além disso, todos experimentos de permeabilidade foram realizados em triplicata.

Os resultados dos ensaios de permeabilidade para N₂ e CO₂ das MMM do grupo 1 (com carga de nanoargila) e a seletividade ideal CO₂/N₂ na pressão de alimentação de 4bar e temperatura de 23°C estão listados na Tabela 10 e lançados nas Figura 44 e Figura 45.

Tabela 10: Permeabilidade e seletividade ideal CO₂/N₂ das MMM de poliuretano com nanoargila à 4bar e 23°C.

Membrana	P_{N2} (barrer)	P_{CO2} (barrer)	α_{CO2/N2}
PU	0,92 ± 0,10	40,07 ± 0,97	44,00 ± 4,90
PU + 10% NA	0,76 ± 0,03	33,32 ± 1,45	43,41 ± 2,55
PU + 20% NA	0,75 ± 0,06	23,76 ± 1,88	31,89 ± 3,59
PU + 30% NA	0,73 ± 0,09	21,89 ± 1,71	30,00 ± 4,38

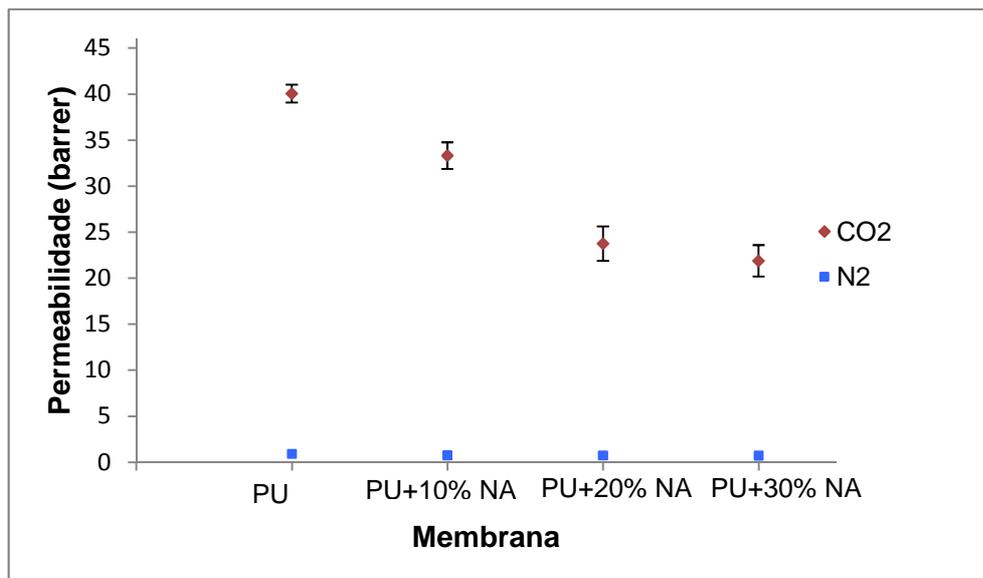


Figura 44: Permeabilidade do CO₂ e N₂ nas MMM de poliuretano com nanoargila à 4bar e 23°C.

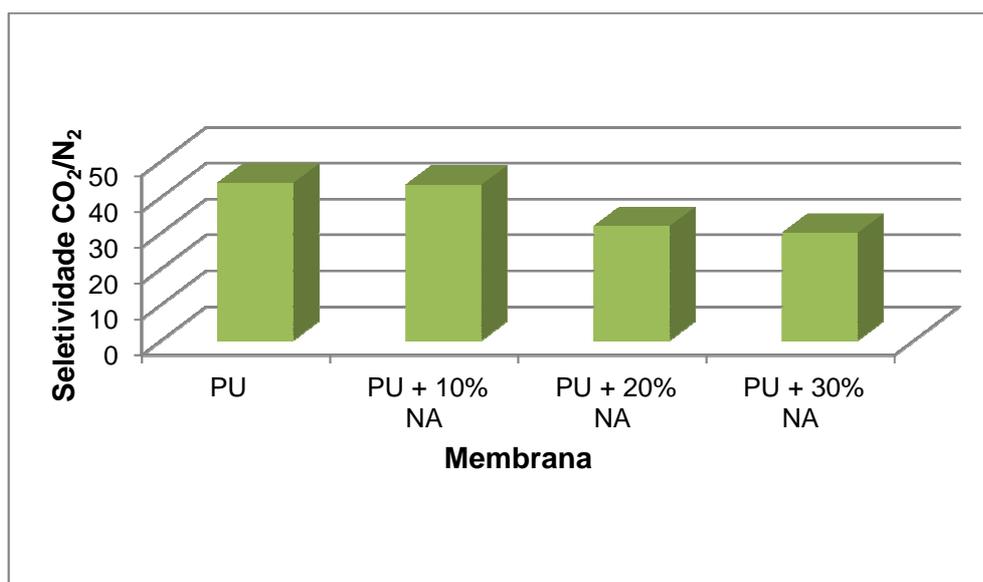


Figura 45: Seletividade ideal CO₂/N₂ das MMM de poliuretano com nanoargila à 4bar e 23°C.

Com exceção do desempenho da MMM com 10% de NA, que não teve alteração significativa de permeabilidade e seletividade em relação à membrana de polímero puro, a tendência desse grupo de MMM foi a diminuição da permeabilidade de ambos os gases testados, quanto maior o teor de NA na matriz polimérica. Indicando que essas partículas inorgânicas funcionam como barreira para os gases testados.

O desempenho das MMM do grupo 2 (com nanofio de titanato) sobre pressão de alimentação igual a 4bar e temperatura de 23°C está apresentado na Tabela 11 e nas Figura 46 e Figura 47.

Tabela 11: Permeabilidade e seletividade ideal CO₂/N₂ das MMM de poliuretano com nanofio de titanato à 4bar e 23°C.

Membrana	P _{N2} (barrer)	P _{CO2} (barrer)	α _{CO2/N2}
PU	0,92 ± 0,10	40,07 ± 0,97	44,00 ± 4,90
PU + 10% NFT	1,09 ± 0,13	50,85 ± 2,44	46,65 ± 5,99
PU + 30% NFT	1,11 ± 0,09	45,52 ± 1,88	40,97 ± 3,73

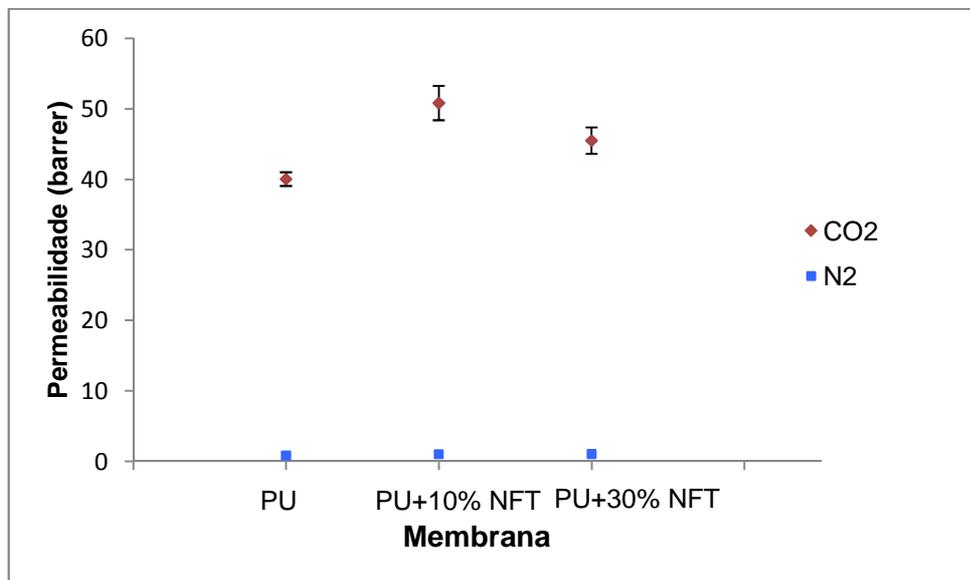


Figura 46: Permeabilidade do CO₂ e N₂ nas MMM de poliuretano com nanofio de titanato à 4bar e 23°C.

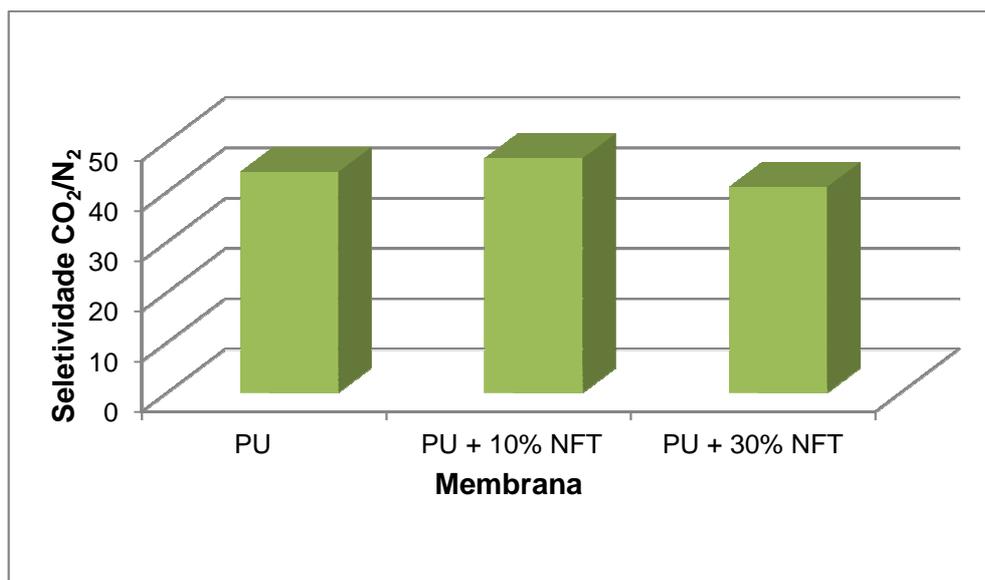


Figura 47: Seletividade ideal CO₂/N₂ nas MMM de poliuretano com nanofio de titanato à 4bar e 23°C.

A presença de NFT na matriz polimérica conferiu uma pequena melhoria no desempenho das membranas para a concentração de 10%. Com o aumento da carga na MMM para 30% dessas partículas, a seletividade diminuiu aproximadamente 7%.

MOGHADAM *et al.* (2011), também observaram a queda na seletividade CO₂/N₂ para MMM de Matrimed_5218 (uma poliimida) com nanopartículas de TiO₂. Para a MMM com concentração de 25% (em relação a massa de polímero), a queda na seletividade foi 54,52%.

Os resultados dos testes de permeabilidade para N₂ e CO₂ das MMM com SS bem como a seletividade ideal CO₂/N₂ realizados a 4bar e temperatura de 23°C estão listados na Tabela 12 e representados nas Figura 48 e Figura 49.

A MMM com 10% de sílica sintetizada, praticamente, não teve o desempenho alterado em relação à membrana de poliuretano sem carga inorgânica.

Para a MMM com 20% de SS o percentual de aumento da permeabilidade do CO₂ foi 39,92%, entretanto, a seletividade CO₂/N₂ obteve apenas uma ligeira melhoria, porque o percentual de aumento da permeabilidade do N₂ também foi alto: 32,46%. Esse foi o melhor desempenho alcançado para esse grupo de MMM.

Como o percentual de aumento da permeabilidade do CO₂ e do N₂ na MMM com 30% de sílica sintetizada foi bem semelhante, 32,67% e 31,91% respectivamente, a seletividade ideal CO₂/N₂ se manteve constante em comparação com a membrana de polímero puro. Apesar de as fotomicrograficas obtidas no MEV não terem revelado defeitos em escala microscópica, a ocorrência de espaços, mesmo em escala nanométrica, na interface partícula/matriz polimérica, pode explicar o efeito observado.

Tabela 12: Permeabilidade e seletividade ideal CO₂/N₂ das MMM de poliuretano com sílica sintetizada à 4bar e 23°C.

Membrana	P _{N2} (barrer)	P _{CO2} (barrer)	α _{CO2/N2}
PU	0,92 ± 0,10	40,07 ± 0,97	44,00 ± 4,90
PU + 10% SS	1,12 ± 0,06	44,54 ± 0,76	39,76 ± 2,24
PU + 20% SS	1,21 ± 0,03	55,66 ± 2,43	45,93 ± 2,31
PU + 30% SS	1,21 ± 0,13	53,16 ± 1,74	44,04 ± 4,95

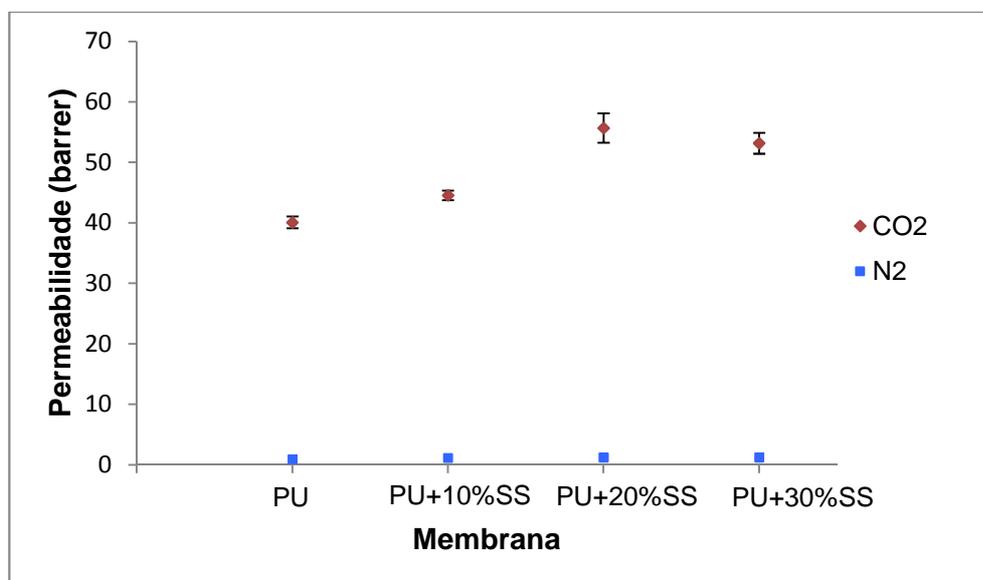


Figura 48: Permeabilidade do CO₂ e N₂ das MMM de poliuretano com sílica sintetizada à 4bar e 23°C.

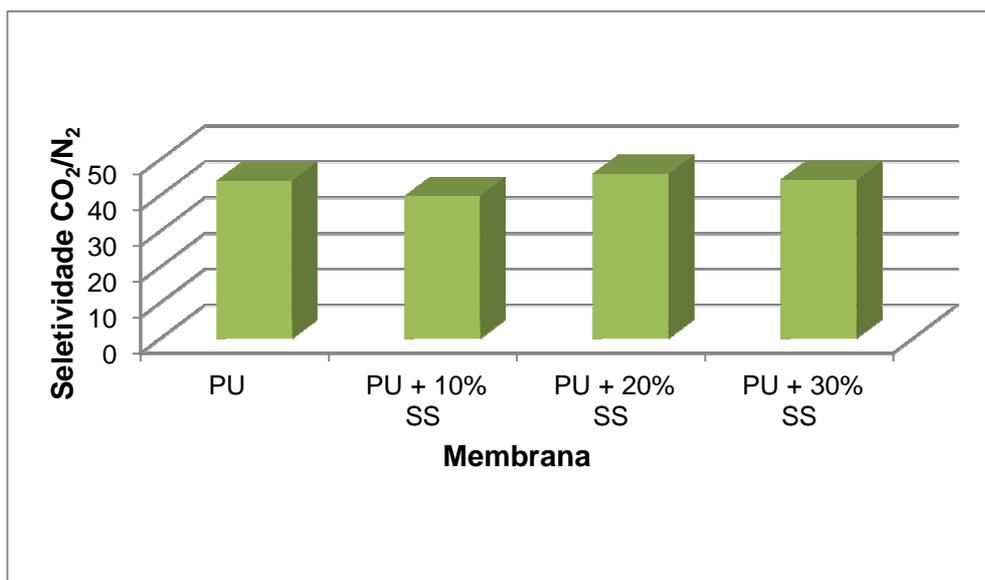


Figura 49: Seletividade ideal CO₂/N₂ nas MMM de poliuretano com sílica sintetizada à 4bar e 23°C

Na Tabela 13, constam os valores experimentais de permeabilidade e seletividade ideal CO₂/N₂ realizados a 4bar e temperatura de 23°C para as MMM com diferentes cargas de SN (grupo 4). A representação gráfica das membranas desse grupo está nas Figura 50 e Figura 51.

Tabela 13: Permeabilidade e seletividade ideal CO₂/N₂ das MMM de poliuretano com sílica nanométrica à 4bar e 23°C.

Membrana	P _{N2} (barrer)	P _{CO2} (barrer)	α _{CO2/N2}
PU	0,92 ± 0,10	40,07 ± 0,97	44,00 ± 4,90
PU + 1% SN	1,02 ± 0,06	46,76 ± 1,34	46,02 ± 3,01
PU + 5% SN	1,07 ± 0,02	49,01 ± 1,19	46,02 ± 1,41
PU + 10% SN	1,04 ± 0,09	54,48 ± 1,25	52,64 ± 4,71
PU + 15% SN	1,06 ± 0,10	52,77 ± 2,07	49,75 ± 5,08
PU + 20% SN	1,09 ± 0,03	36,81 ± 1,00	33,80 ± 1,31

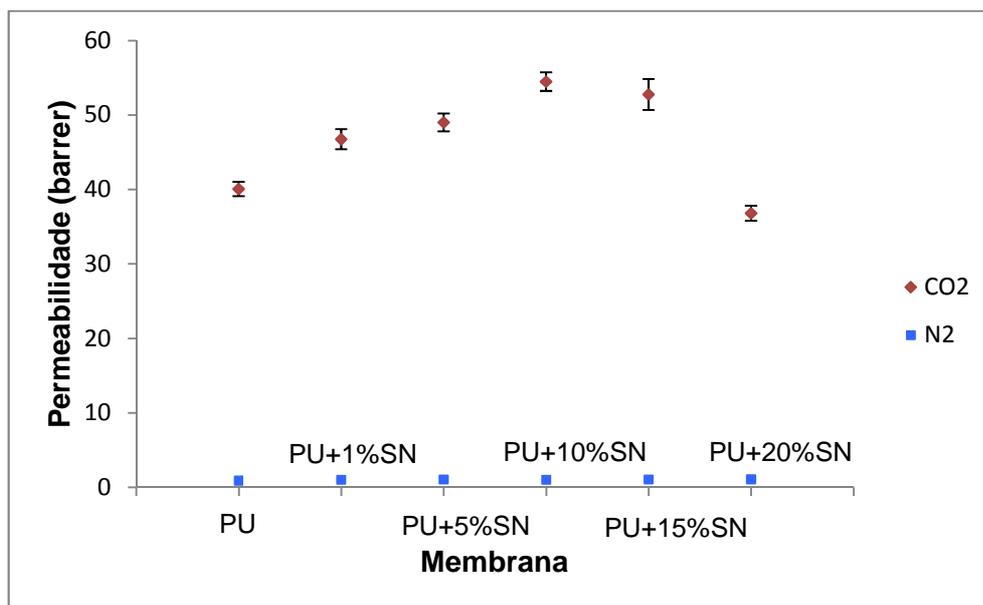


Figura 50: Permeabilidade do CO₂ e N₂ das MMM de poliuretano com sílica nanométrica à 4bar e 23°C.

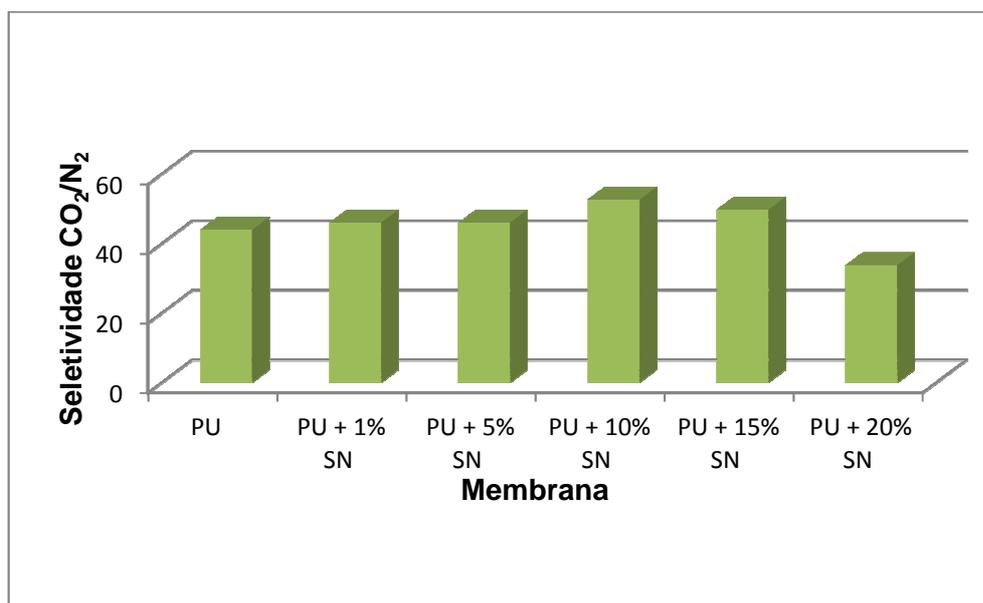


Figura 51: Seletividade ideal CO₂/N₂ das MMM de poliuretano com sílica nanométrica à 4bar e 23°C.

Tanto a permeabilidade do CO₂ quanto a seletividade CO₂/N₂ variam para as MMM do grupo 4 em relação a membrana de poliuretano puro, ao passo que a permeabilidade do N₂ se mantém quase constante. O melhor resultado foi observado para a MMM com 10% em massa de partículas de SN, que apresentou melhoria de

cerca de 35,94% da seletividade ideal CO₂/N₂ quando comparada com a da membrana de PU puro. Observa-se, portanto um discreto aumento na permeabilidade do CO₂ até um máximo de concentração de partículas. Este comportamento pode ser atribuído ao aumento do volume livre na matriz polimérica devido ao impedimento no empacotamento das cadeias poliméricas pelas nanopartículas de sílica (HASSANAJILI *et al.*, 2013). Como o CO₂ é mais solúvel na matriz, o percentual de aumento da permeabilidade desse gás é maior, consequentemente a seletividade CO₂/N₂ cresceu.

O desempenho das MMM com partículas de SM dispersas na matriz, em termos de permeabilidade e seletividade ideal CO₂/N₂, a 4bar e temperatura de 23°C (grupo 5), encontra-se na Tabela 14. Para facilitar a visualização foram representados os gráficos disponíveis nas Figura 52 e Figura 53.

Tabela 14: Permeabilidade e seletividade ideal CO₂/N₂ das MMM de poliuretano com sílica micrométrica à 4bar e 23°C.

Membrana	P _{N2} (barrer)	P _{CO2} (barrer)	α _{CO2/N2}
PU	0,92 ± 0,10	40,07 ± 0,97	44,00 ± 4,90
PU + 10% SM	1,00 ± 0,12	53,13 ± 2,74	53,13 ± 6,94
PU + 20% SM	1,09 ± 0,09	63,59 ± 0,88	58,34 ± 4,88
PU + 30% SM	1,14 ± 0,06	67,40 ± 3,42	59,12 ± 4,32
PU + 40% SM	1,62 ± 0,02	109,48 ± 3,46	67,72 ± 2,30
PU + 50% SM	1,59 ± 0,02	114,36 ± 1,74	72,10 ± 1,42
PU + 60% SM	1,38 ± 0,13	76,38 ± 1,44	55,26 ± 5,31

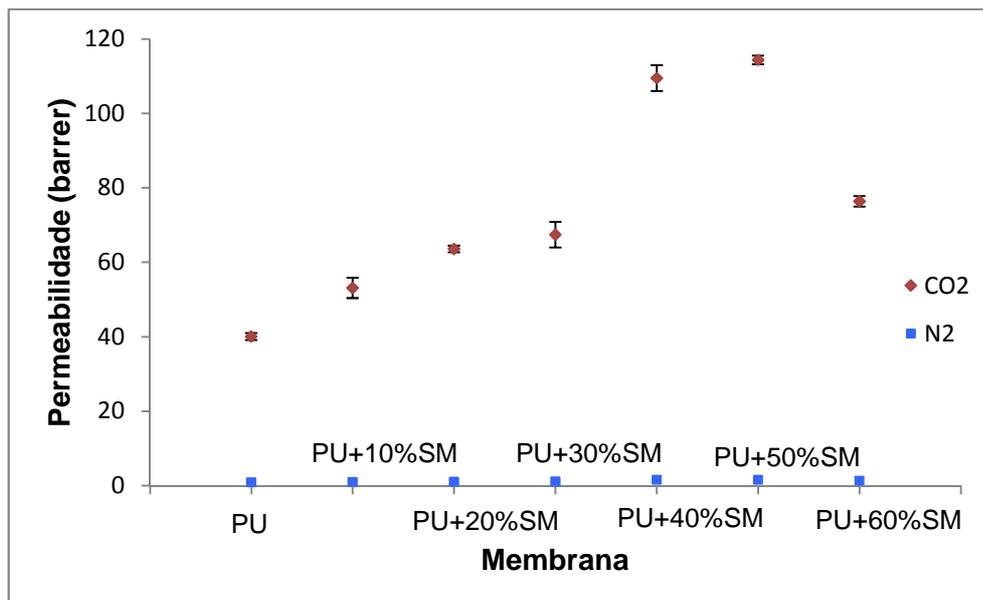


Figura 52: Permeabilidade do CO₂ e N₂ das MMM de poliuretano com sílica micrométrica à 4bar e 23°C.

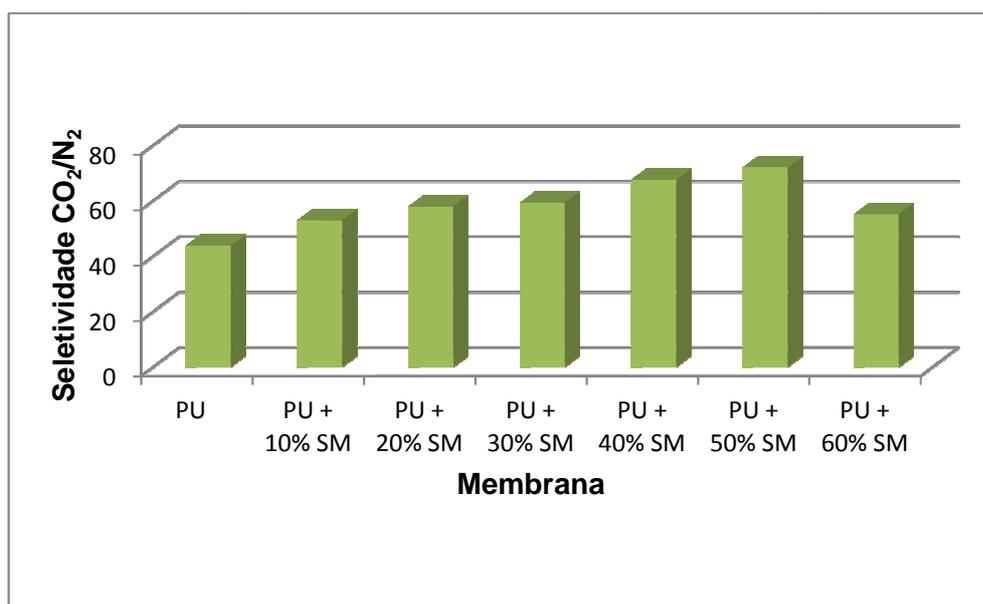


Figura 53: Seletividade ideal CO₂/N₂ das MMM de poliuretano com sílica micrométrica à 4bar e 23°C.

Para o grupo de MMM com SM dispersas na matriz de poliuretano, as permeabilidades do CO₂ e N₂ aumentaram, à medida que o teor de partículas foi elevado na membrana até a concentração de 50% de partículas (percentual em relação a massa de polímero). Uma seletividade máxima de 72 foi observada para

esta membrana, que apresentou concomitantemente um aumento da permeabilidade gasosa. Já a MMM com 60% de SM teve a permeabilidade do CO₂ reduzida. Essa é uma evidência de que há um limite de percolação, ou seja, necessidade de uma quantidade mínima de partículas para que se observe o efeito benéfico esperado. Estes resultados sugerem que existe um mecanismo que envolve o transporte facilitado de gases através da membrana, o qual será melhor discutido no próximo item.

De acordo com LI *et al.* (2008), para ser economicamente viável a separação de CO₂/N₂ por membranas a seletividade deve ser no mínimo 70 e a permeabilidade do CO₂ acima de 100 barrer. Esses valores foram alcançados, neste trabalho, pela MMM com 50% de SM.

Os parâmetros permeabilidade e seletividade CO₂/N₂ obtidos experimentalmente estão lançados no diagrama de ROBESON na Figura 54.

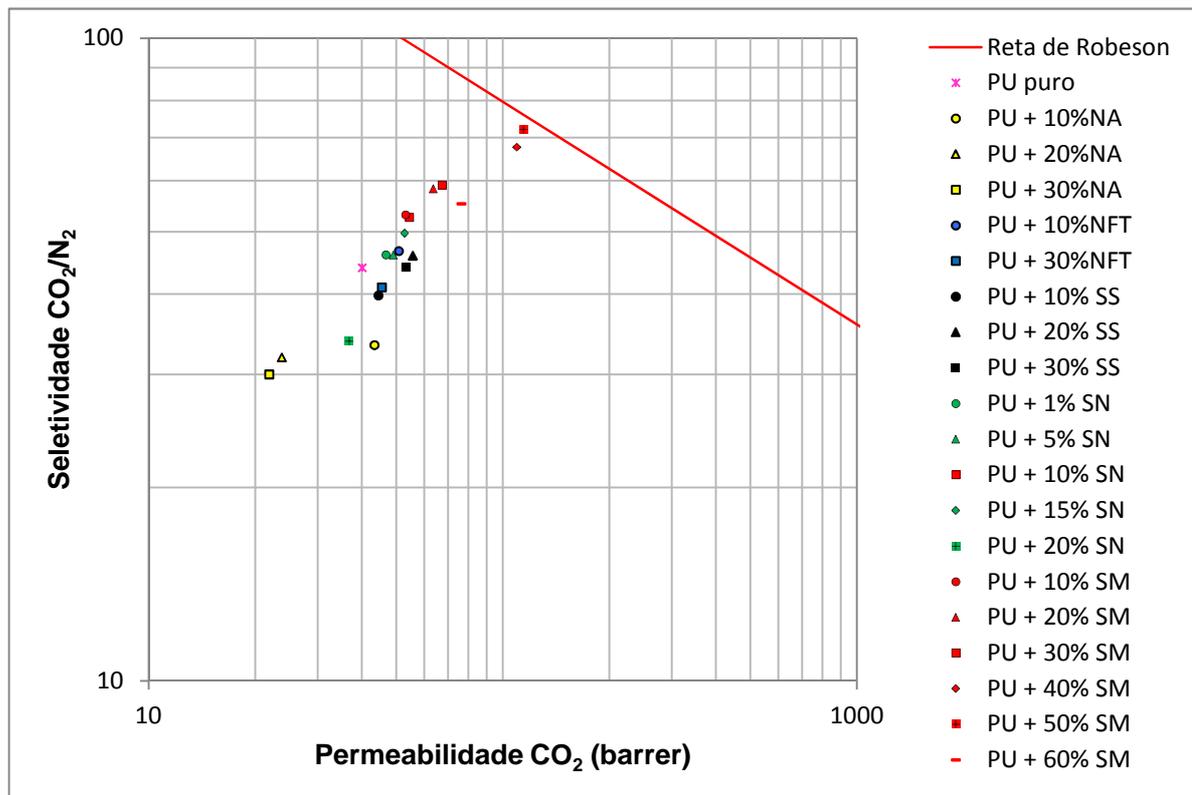


Figura 54: Desempenho das MMM de poliuretano com partículas inorgânicas no diagrama de ROBESON (2008) à 4bar e 23°C - Nanoargila (NA), Nanofio de Titanato (NFT), Sílica Sintetizada (SS), Sílica Nanométrica (SN) e Sílica Micrométrica (SM).

As membranas híbridas fabricadas nos grupos 1, 2, 3 e 4 aparecem todas abaixo da reta limite de ROBESON (2008) para separação dos gases CO₂ e N₂.

Entretanto, para o grupo 5 a melhoria no desempenho das membranas foi alta o suficiente para quase alcançar o limite de ROBESON para membranas polimérica separadoras de CO₂ e N₂. O melhor desempenho observado, para as condições de pressão e temperatura testadas, foi alcançado com a MMM com 50% de sílica micrométrica.

IV.V SOLUBILIDADE DOS GASES NAS MEMBRANAS

Como os resultados de permeabilidade do CO₂ na MMM de poliuretano com 50% (p/p) de sílica micrométrica foram os mais promissores, decidiu-se investigar ainda mais o transporte de gases nesse novo material. Dessa forma, para determinar a solubilidade dos gases CO₂ e N₂ foram efetuados ensaios de sorção gasosa, a 30 °C e 4bar, na membrana de poliuretano puro e na MMM de poliuretano com 50% de SM.

Os valores calculados referentes à solubilidade dos gases nas membrana testadas estão indicados na Tabela 15.

Tabela 15: Solubilidade do CO₂ e N₂ em membrana de poliuretano/sílica micrométrica à 4bar e 30°C.

MEMBRANA	SOLUBILIDADE (g de gás/g de polímero)	
	CO ₂	N ₂
PU puro	0,00452	0,00086
PU + 50%SM	0,00446	0,00068

A comparação entre os valores de solubilidade dos gases nas duas membranas testadas indicam, que a sorção tanto do CO₂ quanto do N₂ não foi afetada pela introdução das partículas de sílica micrométrica na matriz polimérica. Dessa forma, nas condições de pressões altas (4bar), o considerável aumento na permeabilidade do CO₂ (181%) observado na MMM de poliuretano com 50% de SM

(ver tópico IV.IV) não parece ser devido à sorção. O efeito da partícula é, provavelmente, aumentar o coeficiente de difusão dos gases. Este aumento pode ser ocasionado por modificações no volume livre da matriz polimérica.

IV.VI EFEITO DA PRESSÃO NA PERMEAÇÃO DE GASES

Para investigar o efeito da pressão sobre o desempenho das membranas e avaliar a possibilidade de ocorrência de transporte facilitado do CO₂, foram efetuados ensaios de permeação gasosa dos gases, CO₂ e N₂, na membrana de PU puro e nas MMM com 20% e 50% de sílica micrométrica, à temperatura de 23°C, variando a pressão de alimentação na faixa de 0,5 até 6bar.

A ordem dos testes de permeação foi: primeiro com N₂ e posteriormente com o CO₂. Em todos os ensaios de permeação de gases o tempo de experimento foi semelhante e longo o suficiente para obter valores médios do desempenho das membranas. Além disso, todos experimentos de permeabilidade foram realizados em triplicata.

Os resultados dos ensaios de permeabilidade para N₂ e CO₂ das MMM testadas do grupo 5 (com carga de sílica micrométrica) e a seletividade ideal CO₂/N₂ estão listados na Tabela 16 e representados nas Figura 55 até a Figura 60.

Tabela 16: Permeabilidade e seletividade ideal CO₂/N₂ das MMM de poliuretano com sílica micrométrica a diferentes pressões e a 23°C.

0,5bar			
MMM	P _{N₂} [*] (barrer)	P _{CO₂} (barrer)	α _{CO₂/N₂} [*]
PU	-	39,76 ± 0,89	-
PU + 20% SM	-	80,54 ± 3,03	-
PU + 50% SM	-	178,48 ± 4,55	-
1bar			
MMM	P _{N₂} (barrer)	P _{CO₂} (barrer)	α _{CO₂/N₂}
PU	0,95 ± 0,12	39,83 ± 0,63	41,84 ± 5,33
PU + 20% SM	1,03 ± 0,25	77,83 ± 2,04	75,56 ± 18,45
PU + 50% SM	1,45 ± 0,22	144,5 ± 2,37	99,66 ± 15,21

2bar			
MMM	P_{N_2} (barrer)	P_{CO_2} (barrer)	α_{CO_2/N_2}
PU	0,96 ± 0,10	40,42 ± 0,69	42,06 ± 4,44
PU + 20% SM	1,05 ± 0,16	72,34 ± 1,17	68,90 ± 10,56
PU + 50% SM	1,5 ± 0,30	116,40 ± 0,67	77,60 ± 15,53
4bar			
MMM	P_{N_2} (barrer)	P_{CO_2} (barrer)	α_{CO_2/N_2}
PU	0,92 ± 0,10	40,07 ± 0,99	43,95 ± 4,90
PU + 20% SM	1,09 ± 0,09	63,59 ± 0,88	58,34 ± 4,88
PU + 50% SM	1,57 ± 0,34	114,36 ± 1,93	72,10 ± 15,66
6bar			
MMM	P_{N_2} (barrer)	P_{CO_2} (barrer)	α_{CO_2/N_2}
PU	0,92 ± 0,24	39,16 ± 0,48	42,56 ± 11,11
PU + 20% SM	1,15 ± 0,27	60,90 ± 1,33	52,95 ± 12,49
PU + 50% SM	1,52 ± 0,14	103,68 ± 1,31	68,21 ± 6,34

*Não foi possível medir os valores da permeabilidade do N_2 sob pressão de operação de 0,5bar. Dessa forma, também não foi possível calcular a seletividade CO_2/N_2 nessa pressão de alimentação.

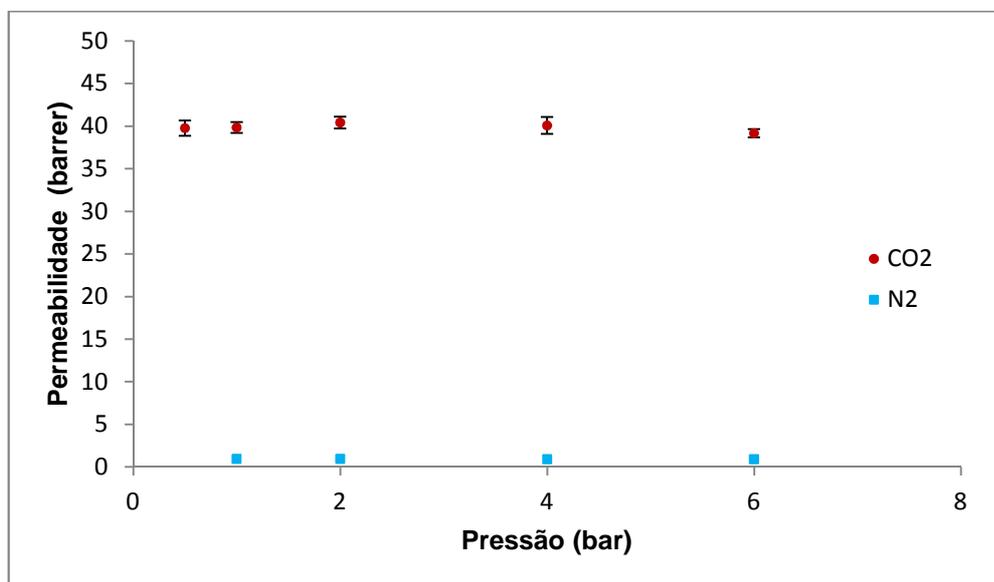


Figura 55: Efeito da Pressão de alimentação na permeação de CO_2 e N_2 em membrana de poliuretano puro a 23°C.

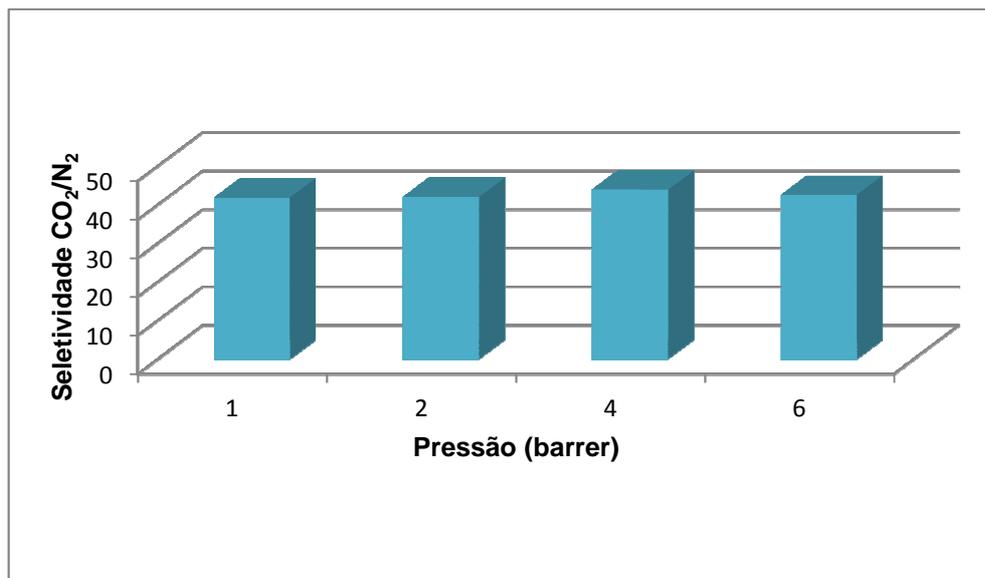


Figura 56: Efeito da Pressão de alimentação na seletividade CO₂/N₂ em membrana de poliuretano puro a 23°C.

Para a membrana de PU puro, conforme esperado não ocorreu alteração significativa no valor da permeabilidade de ambos os gases testados e nem da seletividade. A permeabilidade foi mantida constante, independente da pressão de operação, comportamento indicativo que o coeficiente de difusão do gás através da membrana é constante, independente da pressão de alimentação.

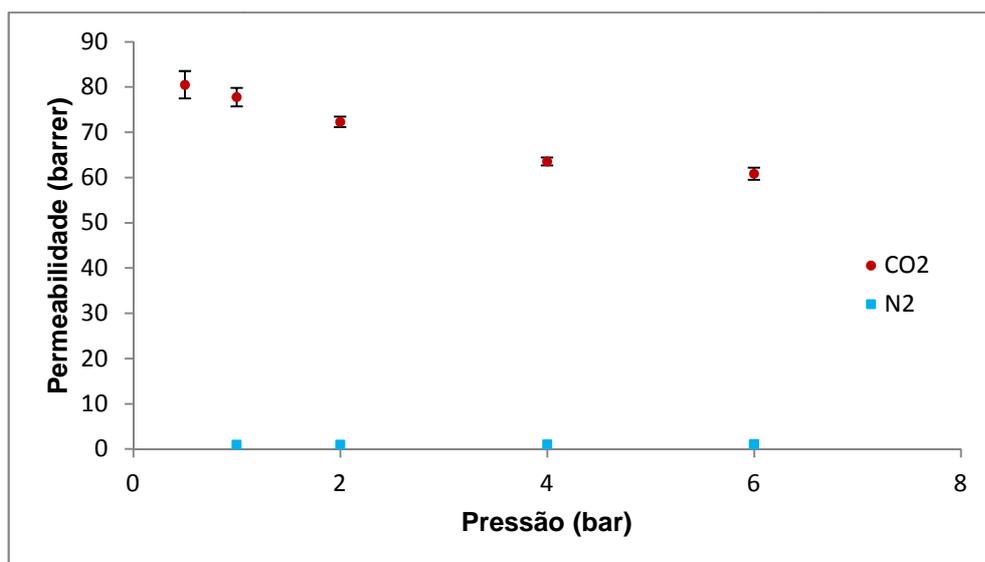


Figura 57: Efeito da Pressão de alimentação na permeação de CO₂ e N₂ em MMM de poliuretano com 20% (p/p) de sílica micrométrica a 23°C.

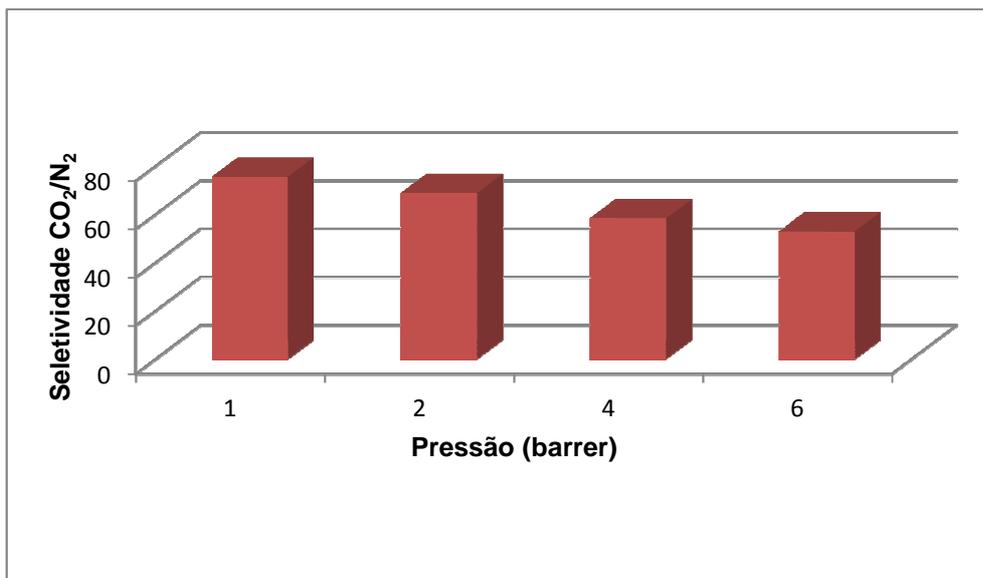


Figura 58: Efeito da Pressão de alimentação na seletividade CO₂/N₂ em MMM de poliuretano com 20% (p/p) de sílica micrométrica a 23°C.

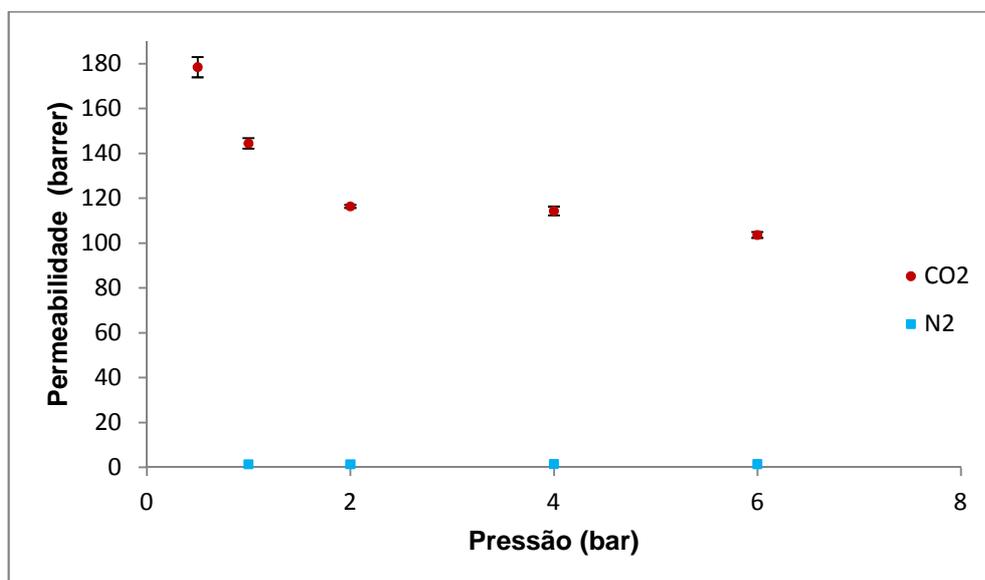


Figura 59: Efeito da Pressão de alimentação na permeação de CO₂ e N₂ em MMM de poliuretano com 50% (p/p) de sílica micrométrica a 23°C.

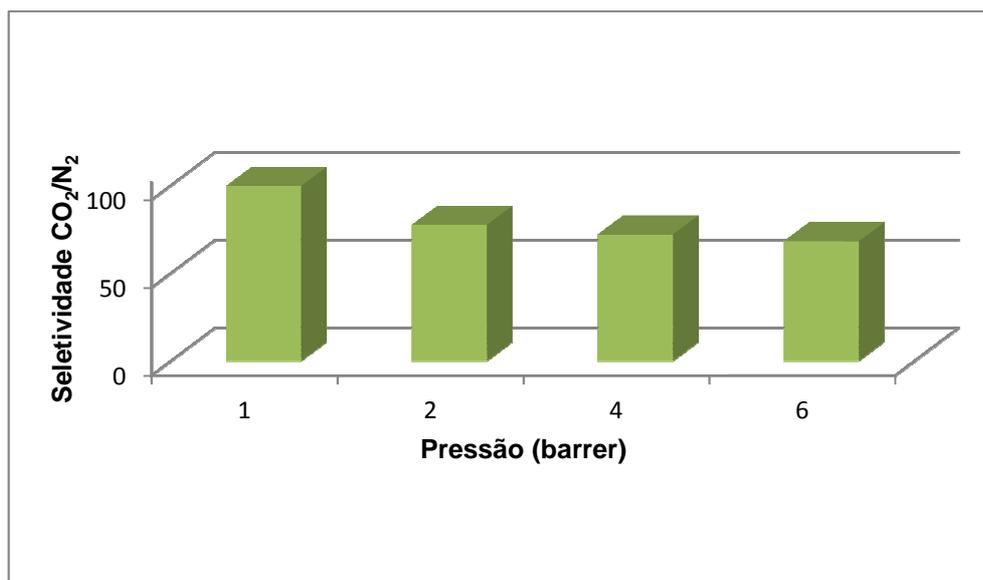


Figura 60: Efeito da Pressão de alimentação na seletividade CO₂/N₂ em MMM de poliuretano com 50% (p/p) de sílica micrométrica a 23°C.

Por outro lado, nas MMM, para uma mesma concentração de partículas SM, à medida que a pressão de operação foi diminuída, a permeabilidade do CO₂ foi aumentando, ao passo que a permeabilidade do N₂ manteve-se praticamente constante. Essa é uma evidência de que ocorre transporte facilitado, pois quanto maior a pressão a montante da membrana, mais sítios dos carreadores estarão ocupados (complexados) e conseqüentemente, a contribuição do transporte facilitado diminuirá e a permeação ocorrerá apenas pela sorção-difusão dos gases. Esse efeito foi mais pronunciado para a membrana de PU com 50% de SM devido à presença maior de agentes complexantes.

Os parâmetros permeabilidade e seletividade CO₂/N₂ a diferentes pressões, obtidos experimentalmente, estão lançados no diagrama de ROBESON (2008) na Figura 61.

Conforme exposto no gráfico, a membrana de PU com 50% de SM (ou 33,3% em relação a massa da membrana) operada na pressão de 1 bar, apresentou o melhor desempenho (aumentou a seletividade CO₂/N₂ em 138,2%), inclusive ultrapassou o limite superior publicado por ROBESON em 2008.

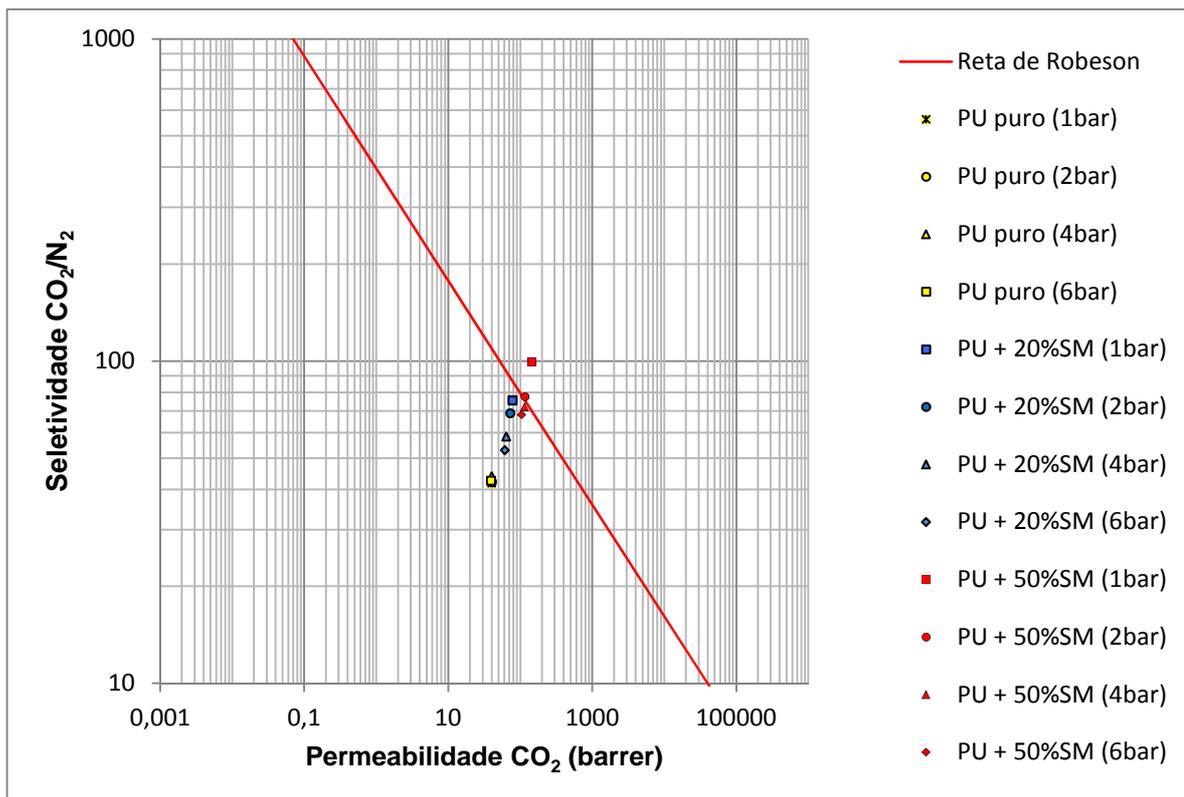


Figura 61: Desempenho das MMM de poliuretano com sílica micrométrica no diagrama de ROBESON (2008) a diferentes pressões e a 23°C.

Dessa forma, as novas membranas sintetizadas nesse trabalho, de poliuretano com sílica funcionalizada, são materiais promissores para a separação de CO₂/N₂.

CAPÍTULO 5

V. CONCLUSÕES

Neste trabalho o foco principal foi obtido com sucesso: sintetizar membranas planas de matriz mista utilizando como carga partículas inorgânicas funcionalizadas (sílica, nanoargila e nanofio de titanato), incorporadas em poliuretano, visando aumentar o desempenho na separação dos gases CO₂/N₂.

Determinou-se que a técnica de sonicação do material inorgânico com o solvente, seguida da adição da massa de poliuretano e agitação magnética é adequada na síntese de MMM para permeação de gases, pois esse método apresentou boa dispersão e adesão entre as partículas e o polímero. O método de síntese de MMM em que prepara-se em paralelo a suspensão inorgânica e a solução polimérica para posterior união e agitação magnética também revelou-se eficiente. As imagens das MMM feitas no MEV indicaram uma matriz densificada e livre de defeitos, podendo portanto, ser utilizadas para a separação de gases.

A presença de nanoargila na matriz polimérica diminuiu a permeabilidade de ambos os gases nas condições de pressão e temperatura avaliadas nesse trabalho (4bar e 23°C). Aparentemente, essas partículas inorgânicas funcionam como barreira para os gases testados.

A aplicação de nanofios de titanato, nas mesmas condições investigadas, também não se revelou satisfatório para melhorar o desempenho da separação dos gases CO₂/N₂.

O efeito da dispersão de partículas de sílica sintetizada na membrana de poliuretano foi o de aumentar a permeabilidade para ambos os gases. Dessa forma as novas MMM apresentaram valores de seletividade CO₂/N₂ bem próximos ao desempenho da membrana do polímero puro.

Quanto as membranas produzidas com sílica nanométrica, o melhor resultado foi observado para a MMM com 10% em massa dessa partícula. Apresentando

melhoria de 36% na seletividade ideal CO_2/N_2 quando comparada com a da membrana de PU puro. Indicando que o aumento na permeabilidade do CO_2 e na seletividade CO_2/N_2 passa por um máximo de concentração de partículas.

Dentre as partículas de sílica utilizadas para síntese de MMM, a sílica micrométrica apresentou melhoria de 64,1% na seletividade CO_2/N_2 , em comparação com a membrana de polímero puro, nas condições de 4bar e 23°C. Notou-se a tendência de aumento tanto da permeabilidade do gás carbônico quanto da seletividade, à medida que a concentração de sílica elevava-se. Conforme esperado, esse comportamento aconteceu até certo limite, quando então, ocorreu a diminuição do desempenho, evidenciando a existência de uma concentração máxima para que se observe o efeito benéfico no transporte de CO_2 .

Em pressões altas (4bar), quando ainda não se tem transporte facilitado, os valores da solubilidade do CO_2 e N_2 nas membranas de poliuretano puro e na MMM de PU com sílica micrométrica foram semelhantes, indicando que provavelmente o efeito da partícula é no coeficiente de difusão.

Com a investigação do efeito da pressão, descobriu-se que ocorre transporte facilitado para o CO_2 nas MMM com sílica funcionalizada com grupo amina, uma vez que, a permeabilidade da espécie com afinidade aumentava, ao passo que, a pressão de alimentação diminuía. Sob a pressão de 1bar, a seletividade aumentou 138,2% para a membrana com 50% de sílica. Para pressões ainda mais baixas, a melhoria da seletividade deve ser ainda maior, visto que testes realizados a 0,5bar resultaram em 178,5 barrer de permeabilidade para o CO_2 .

Juntos esses resultados mostram que as MMM de poliuretano com sílica funcionalizada com grupo amina são promissoras para a separação dos gases CO_2 e N_2 .

V.I SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como sugestões para trabalhos futuros propõe-se:

- ✓ Avaliar o efeito da umidade na permeação de CO_2 e N_2 puros nas novas MMM produzidas.

- ✓ Verificar o desempenho das MMM com sílica micrométrica na separação de misturas de CO₂/N₂.
- ✓ Ampliar a investigação sobre o mecanismo de transporte, em particular o do transporte facilitado, através do estudo do efeito das variáveis operacionais como a concentração, a pressão e a temperatura.
- ✓ Investigar o uso das novas membranas sintetizadas nesse estudo para outras misturas de gases (CO₂/CH₄, por exemplo).

CAPÍTULO 6

VI. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ✓ ADAMS, R.; CARSON, C.; WARD, J.; TANNENBAUM, R.; KOROS, W.; "Metal Organic Framework Mixed Matrix Membranes for Gas Separations", *Microporous Mesoporous Mater*, v.131, pp.13-20, 2010.
- ✓ AHN, J.; CHUNG, W.; PINNAU, I.; SONG, J.; DU, N.; ROBERTSON, G.P.; GUIVER, M.D.; "Gas Transport Behavior of Mixed-Matrix Membranes Composed of Silica Nanoparticles in a Polymer of Intrinsic Microporosity (PIM-1)", *Journal of Membrane Science*, v.346, pp.280-287, 2010.
- ✓ AMERI, E.; SADEGHI, M.; ZAREI, N.; POURNAGHSHBAND, A.; "Enhancement of the Gas Separation Properties of Polyurethane Membranes by Alumina Nanoparticles", *Journal of Membrane Science*, v.479, pp.11-19, 2015.
- ✓ ALVES, D.C.B.; *Nanotubos de Titanatos Aplicados como Sensores de Gás*. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal de Minas Gerais -Departamento de Física, Brasil, 2009.
- ✓ BAKER, R.W.; *Membrane Technology and Applications*. 2 ed. California, John Wiley & Sons, 2004.
- ✓ BAKER, R. W.; WIJMANS, J. G.; "The Solution-Diffusion Model: a Review", *Journal of Membrane Science*, v.107, pp.1-21, 1995.
- ✓ BERNARDO, P.; DRIOLI, E., GOLEMME, G.; "A Review/State of the Art", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v.48, pp.4638-4663, 2009.
- ✓ CANEVAROLO JR, S. V.; "Análise Dinâmico-Mecânica para Sistemas Poliméricos. Parte 1 – o Amortecimento ($\tan \delta$)", *ABPol*, pp.36, Maio 1991.

- ✓ CHUNG, T.S.; YING, L. ; LI, J.Y.; KULPRATHIPANJA, S.; "Mixed Matrix Membranes (MMMs) Comprising Organic Polymers with Dispersed Inorganic Fillers for Gas Separation", *Progress in Polymer Science*, v.32, pp.483-507, 2007.
- ✓ CUSSLER, E. L.; ARIS, R.; BHOWAN, A.; "On the Limits of Facilitated Diffusion", *Journal of Membranes Science*, v.43, pp.149-164, 1989.
- ✓ DAMEN, K.; TROOST, M.V.; TURKENBURG, A.F.W.; "A Comparison of Electricity and Hydrogen Production Systems with CO₂ Capture and Storage. Part A: Review and Selection of Promising Conversion and Capture Technologies", *Progress in Energy and Combustion Science*, v.32(2), pp.215-246, 2006.
- ✓ DASH, S.; MISHRA, S.; PATEL, S.; MISHRA, B. K.; "Organically Modified Silica: Synthesis and Applications Due to Its Surface Interaction with Organic Molecules", *Advances in Colloid and Interface Science*, v.140, pp.77-94, 2008.
- ✓ DEROCHE, J.P.; GETTELFINGER, B.T.; WANG, J.; NUXOLL, E.E.; CUSSLER; E.L; "Barrier Membranes with Different Sizes of Aligned Flakes", *Journal of Membranes Science*, v.254, pp.21-30, 2005.
- ✓ DU, N.; PARK, H. B.; DAL-CINA, M. M.; GUIVER, M. D.; "Advances in High Permeability Polymeric Membrane Materials for CO₂ Separations", *Energy & Environmental Science*, v.5, pp.7306-7322, 2012.
- ✓ DUARTE, L. T.; *Separação da Mistura Propeno/Propano Utilizando Membranas com Transportadores Metálicos*. Tese (Doutorado), Universidade Federal do Rio de Janeiro - COPPE, Brasil, 2003.
- ✓ EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA (EPE). *Balanco Energético Nacional 2014: Ano-Base 2013*, Rio de Janeiro: EPE, 2014 - (<https://ben.epe.gov.br>).
- ✓ FENG , X.; HUANG, Y. M.; "Liquid Separation by Membrane Pervaporation: a Review", *Industrial and Engineering of Chemistry Research*, v.36, pp.1048-1066, 1997.

- ✓ FERRAZ, H. C.; DUARTE, L. T.; DI LUCCIO, M.; ALVES, T. L. M.; HABERT, A. C.; BORGES, C. P.; "Recent Achievements in Facilitated Transport Membranes for Separation Processes", *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v.24(1), pp.101-118, 2007.
- ✓ FIGOLI, A.; SAGER, W. F. C.; MULDER, M. H. V.; "Facilitated Oxygen Transport in Liquid Membranes: Review and New Concepts", *Journal of Membrane Science*, v.181, pp.97-110, 2001.
- ✓ GAO, T.; FJELLVAG, H.; NORBY, P.; "Crystal Structures of Titanate Nanotubes: a Raman Scattering Study", *Inorganic Chemistry*, v.48, pp.1423-1432, 2008.
- ✓ GIBBINS, J.; CHALMERS, H. "Carbon Capture and Storage", *Energy Policy*, v.36, pp.4317- 4322, 2008.
- ✓ GUO, X.; HUANG, H.; BAN, Y.; YANG, Q.; XIAO, Y.; LI, Y.; YANG, W.; ZHONG, C.; "Mixed Matrix Membranes Incorporated with Amine-Functionalized titanium-Based Metal-Organic Framework for CO₂/CH₄ Separation", *Journal of Membrane Science*, v.478, pp.130-139, 2015.
- ✓ HABERT, A. C.; BORGES, C. P.; NOBREGA, R. *Processos de Separação com Membranas*. Rio de Janeiro, Brasil, Ed. E-papers, 2006.
- ✓ HAMOUDA, S.B.; NGUYEN, Q.T.; LANGEVIN, D.; ROUDESLI, S.; "Poly(vinyl alcohol)/poly(ethyleneglycol)/poly(ethyleneimine) Blend Membranes - Structure and CO₂ Facilitated Transport", *Comptes Rendus Chimie*, v.13, pp.372-379, 2010.
- ✓ HASHEMIFARD, S.A.; ISMAIL, A.F.; MATSUURA, T.; "Prediction of Gas Permeability in Mixed Matrix Membranes Using Theoretical Models", *Journal of Membrane Science*, v.347, pp.53-61, 2010.
- ✓ HASSANAJILI, S.; MASOUDI, E.; KARIMI, G.; KHADEMI, M.; "Mixed Matrix Membranes Based on Polyetherurethane and Polyesterurethane Containing Silica Nanoparticles for Separation of CO₂/CH₄ Gases", *Separation and Purification Technology*, v.116, pp.1-12, 2013.

- ✓ HASSANAJILI, S.; KHADEMI, M.; KESHAVARZ, P.; "Influence of Various Types of Silica Nanoparticles on Permeation Properties of Polyurethane/Silica Mixed Matrix Membranes", *Journal of Membrane Science*, v.453, pp.369-383, 2014.
- ✓ HIRAYAMA, Y.; KAZAMA, S.; FUJISAWA, E.; NAKABAYASHI, M.; MATSUMIYA, N.; TAKAGI, K.; OKABE, K.; MANO, H.; HARAYA, K.; KAMIZAWA, C.; "Novel Membranes for Carbon Dioxide Separation", *Energy Conversion Management*, v.36, pp.435-438, 1995.
- ✓ KASUGA, T.; HIRAMATSU, M.; HOSON, A.; SEKINO, T.; NIIHARA, K.; "Titania Nanotubes Prepared by Chemical Processing". *Advanced Materials*, v.11(15), pp.1307-1311, 1999.
- ✓ KOROS, W. J.; MAHAJAN, R; "Pushing the Limits on Possibilities for Large Scale Gas Separation: Which Strategies", *Journal of Membrane Science*, v.175, pp.181-196, 2000.
- ✓ KOROS, W. J.; PAUL, D. R. "Design considerations for Measurement for Gas Sorption in Polymers by Pressure Decay", *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, v.14, pp.1903-1907, 1976.
- ✓ KRICHELDORF, H.R.; NUYKEN, O.; SWIFT, G.; *Handbook of Polymer Synthesis*. 2 ed. New York, Marcel Dekker, 2005.
- ✓ LI, N.N.; FANE, A.G.; HO, W.S.W.; MATSUURA, T.; *Advanced Membrane Technology and Applications*. New Jersey, Canadá, John Wiley & Sons, Inc., 2008.
- ✓ LIU, G.; SONG, Y.; WANG, J.; ZHUANG, H.; MA, L.; LI, C.; LIU, Y.; ZHANG, J.; "Effects of Nanoclay Type on the Physical and Antimicrobial Properties of PVOH-Based Nanocomposite Films", *Food Science and Technology*, v.57, pp.562-568, 2014.
- ✓ LUE, S.J.; LIAW, T.; "Separation of Xylene Mixtures Using Polyurethane-Zeolite Composite Membranes", *Desalination*, v.193, pp.137-143, 2006.

- ✓ MACHADO, D.M.; *Biossensores Impressos Baseados em Peroxidase Imobilizada em Nanofios de Titanato*. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio de Janeiro - COPPE, Brasil, 2015.
- ✓ MAHAJAN, R.; KOROS, W.J.; "Factors Controlling Successful Formation of Mixed-Matrix Gas Separation Materials", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v.39, pp.2692-2698, 2000.
- ✓ MARTINEZ, J. R.; PALOMARES, S.; ORTEGA-ZARZOSA, G.; RUIZ, F.; CHUMAKOV, Y.; "Rietveld Refinement of Amorphous SiO₂ Prepared Via Sol–Gel Method", *Materials Letters*, v.60, pp.3526-3529, 2006.
- ✓ MEISEN, A.; SHUAI, X.; "Research and Development Issues in CO₂ Capture", *Energy Conversion Management*, v.38, pp.37-42, 1997.
- ✓ MERKEL, T. C.; ZHOU, M.; BAKER, R. W.; "Carbon Dioxide Capture with Membranes at an IGCC Power Plant", *Journal of Membrane Science*, v.389, pp.441-450, 2012.
- ✓ MISHRA, A. K., CHATTOPADHYAY, D. K., SREEDHAR, B., RAJU, K.V.S.N.; "FTIR and XPS Studies of Polyurethane-Urea-Imide Coatings", *Progress in Organic Coatings*, v.55, pp.231-243, 2006.
- ✓ MOGHADAM F.; OMIDKHAH, M.R.; VASHEGHANI-FARAHANI, E.; PEDRAM, M.Z.; DOROSTI, F.; "The Effect of TiO₂ Nanoparticles on Gas Transport Properties of Matrimid5218-Based Mixed Matrix Membranes", *Separation and Purification Technology*, v.77, pp.128-136, 2011.
- ✓ MONDAL, M.K.; BALSORA, H.K.; VARSHNEY, P.; "Progress and Trends in CO₂ Capture/Separation Technologies: a Review", *Energy*, v.46, pp.431-441, 2012.
- ✓ MURALI, R.S.; SRIDHAR, S.; SANKARSHANA, T.; RAVIKUMAR, Y.V.L.; "Gas Permeation Behavior of Pebax-1657 Nanocomposite Membrane Incorporated with Multiwalled Carbon Nanotubes", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v.49, pp.6530-6538, 2010.

- ✓ MUSIC, S.; FILIPOVIC-VINCEKOVIC, N.; SEKOVANIC, L.; "Precipitation of Amorphous SiO₂ Particles and Their Properties", *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v.28, pp.89-94, 2011.
- ✓ NASSAR, E. J.; "Influência da Catálise Ácida e Básica na Preparação da Sílica Funcionalizada pelo Método Sol-Gel", *Química nova*, v.2591, pp.27-31, 2002.
- ✓ NIKABADI, H.R.; SHAHTAHMASEBI, N.; ROKN-ABADI, M. R.; MOHAGHEGHI, M.M.B.; GOHARSHADI, E.K.; "Gradual Growth of Gold Nanoseeds on Silica for SiO₂ Gold Homogeneous Nano Core/Shell Applications by the Chemical Reduction Method", *Physica Scripta*, v.87, pp.25802-25806, 2013.
- ✓ NILO, I.B.; ARAÚJO, M.A.S.; SOUSA, E.C.M.; *Processamento de Petróleo e Gás*. Brasil, Ed. Gen, 2011.
- ✓ NOBLE, R.; "Generalized Microscopic Mechanism of Facilitated Transport in Fixed Site Carrier Membranes", *Journal of Membrane Science*, v.75, pp.121-129, 1992.
- ✓ NOBLE, R.D.; KOVAL, C.A.; "Review of facilitated transport membranes". In : Y. Yampolskii, I. Pinnau, B.D. Freeman (Eds.). *Materials science of membranes for gas and vapor separation*, chapter 17, Chichester, England, John Wiley & Sons Ltd., 2006.
- ✓ OLAJIRE, A. A.; "CO₂ Capture and Separation Technologies for End-of-Pipe Applications – a Review", *Energy*, v.35, pp.2610-2628, 2010.
- ✓ OLIVEIRA, D. R.; *Síntese e Caracterização de Membranas de Poliuretano Modificadas por Reticulação e por Incorporação de Nanopartículas de Sílica*. Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Rio de Janeiro - COPPE, Brasil, 2012.
- ✓ OLIVEIRA, R. C. S.; *Fotossensibilizadores Imobilizados em Sílica Nanométrica Quimicamente Modificada com Grupo Amino: Síntese, Caracterização e Aplicação na Fotodegradação de Componentes Orgânicos em Água de*

- Produção*. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio de Janeiro - Instituto de Química, Brasil, 2014.
- ✓ PARK, S.; BANG, J.; CHOI, J.; LEE, S.H.; LEE, J.H.; LEE, J.S.; "3-dimensionally disordered Mesoporous Silica (DMS)-Containing Mixed Matrix Membranes for CO₂ and non-CO₂ Greenhouse Gas Separations", *Separation and Purification Technology*, v.136, pp.286-295, 2014.
 - ✓ PEISINO, A. L.; *Membranas Anisotrópicas Densas para a Remoção de CO₂ e H₂S do Gás Natural*. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio de Janeiro - COPPE, Brasil, 2009.
 - ✓ PEREZ, E.V.; BALKUS JR, K.J.; FERRARIS, J.P.; MUSSELMAN, I.H.; "Mixed-Matrix Membranes Containing MOF-5 for Gas Separations", *Journal of Membrane Science*; v.328, pp.165-173, 2009.
 - ✓ PINNAU, I.; TOY, L. G.; "Solid Polymer Electrolyte Composite Membranes for Olefin/Paraffin Separation", *Journal of Membrane Science*, v.184, pp.39-48, 2001.
 - ✓ POLLO, L. D.; *Síntese e Caracterização de Membranas de Poliuretano Contendo Transportadores Metálicos para a Separação da Mistura Propeno/Propano*. Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Rio de Janeiro - COPPE, Brasil, 2008.
 - ✓ RAFIQ, S.; MAN, Z.; MAULUD, A.; MUHAMMAD, N.; MAITRA, S.; Separation of CO₂ from CH₄ Using Polysulfone/Polyimide Silica Nanocomposite Membranes", *Separation Purification technology*, v.90, pp.162-172, 2012.
 - ✓ RAHMAN, I.A.; JAFARZADEH, M.; SIPAUT C.S.; "Synthesis of Organo Functionalized Nanosilica Via a Co-Condensation Modification Using Amino-Propyltriethoxysilane (APTES)", *Ceramics International*, v.35, pp.1883-1888, 2009.
 - ✓ RAMEZANI-DAKHEL, H.; RUAN, L.; HUANG, Y.; HEINZ, H.; "Molecular Mechanism of Specific Recognition of Cubic Pt Nanocrystals by Peptides and of the Concentration-Dependent Formation from Seed Crystals", *Advanced Functional Materials*, v.25, pp.1374-1384, 2015.

- ✓ REZAKAZEMI, M.; AMOOGHIN, A.E.; MONTAZER-RAHMATI, M.M.; ISMAIL, A.F.; MATSUURA, T.; "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, pp.817- 861, 2014.
- ✓ RIVERA, A.R.; ANTONIO, J.A.T; JACOME, M.A.C.; CHAVEZ, C.A.; "Generation of Highly Reactive OH Groups at the Surface of TiO₂ Nanotubes", *Catalysis Today*, v.166, pp.18-24, 2011.
- ✓ ROBESON, L.M; "Correlation of Separation Factor Versus Permeability for Polymeric Membranes", *Journal of Membrane Science*, v.62, pp.165-185, 1991.
- ✓ ROBESON, L.M; "The Upper Bound Revisited", *Journal of Membrane Science*, v.320, pp.390-400, 2008.
- ✓ RODRIGUES, C.; *Preparação de Novas Membranas com MOF's e Líquidos Iônicos para Aplicação em Processos de Captura de CO₂*. Dissertação (Mestrado) - Universidade Nova de Lisboa - Faculdade de Ciências e Tecnologia, Portugal, 2013.
- ✓ RUEDA-LARRAZ, L.; D'ARLAS, B.F.; TERCJAK, A.; RIBES, A.; MONDRAGON, I.; ECEIZA, A.; "Synthesis and Microstructure-Mechanical Property Relationships on Segmented Polyurethanes Based on a PCL-PTHF-PCL Block Copolymer as Soft Segment", *European Polymer journal*, v.45, pp.2096-2109, 2009.
- ✓ SADEGHI, M.; SEMSARZADEH, M.A.; BARIKANI, M., CHENAR, M.P.; "Gas Separation Properties of Polyether-Based Polyurethane-Silica Nanocomposite Membranes", *Journal of Membrane Science*, v.376, pp.188-195, 2011.
- ✓ SEN, D.; KALIPÇILAR, H.; YILMAZ, L.; "Development of Polycarbonate Based Zeolite 4A Filled Mixed Matrix Gas Separation Membranes", *Journal of Membrane Science*, v.303, pp.194-203, 2007.
- ✓ SHEN, J.; QIU, J.; WU, L.; GAO, C.; "Facilitated Transport of Carbon Dioxide through Poly(2-*N,N*-Dimethyl Aminoethyl Methacrylate-co-Acrylic Acid Sodium) Membrane", *Separation Purification technology*, v.51, pp.345-351, 2006.

- ✓ SILVA, A. R.V.; FERREIRA, H.C.; "Esmectitas Organofílicas: Conceitos, Estruturas, Propriedades, Síntese, Usos Industriais e Produtores/Fornecedores Nacionais e Internacionais", *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v.3(3), pp.1-11, 2008.
- ✓ SILVA, P. P. R. D.; *Análise Energética de Processos de Separação para Captura de CO₂ de Gás Exausto*. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio de Janeiro - Escola de Química, Brasil, 2014.
- ✓ SILVA, S.E.; *Caracterização do Transporte Facilitado em Membranas Contendo Biotransportadores para Separação do Oxigênio*. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio de Janeiro - COPPE, Brasil, 2009.
- ✓ SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J.; *Spectrometric Identification of Organic Compounds*. 7 ed. John Wiley & Sons, Inc., 2005.
- ✓ SU, C.; LIN, C.; LIN, C.; LIN, C.; "Polymerization-Like Grafting of Thermoplastic Polyurethane by Microwave Plasma Treatment", *Surface & Coatings Technology*, v. 200, pp.3380-3384, 2006.
- ✓ SUER, M.G.; BAC, N.; YILMAZ, L.; "Gas Permeation Characteristics of Polymer Zeolite Mixed Matrix Membranes", *Journal of Membrane Science*, v.91, pp.77-86, 1994.
- ✓ SUZUKI, T.; YAMADA, Y.; "Physical and Gas Transport Properties of Novel Hyperbranched Polyimide - Silica Hybrid Membranes", *Polymer Bulletin*, v.53, pp.139-146, 2005.
- ✓ TSUCHIDA, E.; NISHIDE, H.; OHYANAGI, M.; KAWAKAMI, H.; "Facilitated Transport of Molecular Oxygen in the Membranes of Polymer-Coordinated Cobalt Schiff Base Complexes", *Macromolecules*, v. 20, pp.1907-1912, 1987.
- ✓ WIND, J. D.; Paul, D. R.; KOROS, W. J.; "Natural Gas Permeation in Polyimide Membranes", *Journal of Membrane Science*, v.228, pp.227-236, 2004.

- ✓ YAMAGUCHI, T.; BOETJE, L.M. ; KOVAL, C.A.; NOBLE, R.D.; BOWMAN, C.N.; "Transport Properties of Carbon Dioxide Through Amine Functionalized Carrier Membranes", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v.34, pp.4071- 4077, 1995.
- ✓ ZHOU, H.; CHEN, Y.; FAN, H.; SHI, H.; LUO, Z.; SHI, B.; "The Polyurethane/SiO₂ Nanohybrid Membrane with Temperature Sensitivity for Water Vapor Permeation", *Journal of Membrane Science*, v.318, pp.71-78, 2008.
- ✓ ZOU, J.; WINSTON HO, W.S. ; "CO₂-Selective Polymeric Membranes Containing Amines in Crosslinked Poly(vinyl alcohol)", *Journal of Membrane Science*, v.286, pp.310-321, 2006.