



DESENVOLVIMENTO DE MEMBRANAS DE MATRIZ MISTA BASEADAS
EM NANOPARTÍCULAS DE SÍLICA PARA CAPTURA DE CO₂

Aliny Pautz Sunderhus

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
Março de 2019

DESENVOLVIMENTO DE MEMBRANAS DE MATRIZ MISTA BASEADAS
EM NANOPARTÍCULAS DE SÍLICA PARA CAPTURA DE CO₂

Aliny Pautz Sunderhus

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^a. Cecília Vilani, D.Sc.

Prof. Rodrigo Azevedo dos Reis, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL
MARÇO DE 2019

Pautz Sunderhus, Aliny

Desenvolvimento de membranas de matriz mista baseadas em nanopartículas de sílica para captura de CO₂/Aliny Pautz Sunderhus. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2019.

XIX, 84 p.: il.; 29,7cm.

Orientadores: Alberto Cláudio Habert

Helen Conceição Ferraz

Dissertação (mestrado) – UFRJ/COPPE/Programa de Engenharia Química, 2019.

Referências Bibliográficas: p. 75 – 84.

1. Membrana de matriz mista. 2. Captura de CO₂. I. Habert, Alberto Cláudio *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

Deve haver fé, não desistir.

Agradecimentos

A Deus, por Sua bondade e misericórdia. Por estar comigo em todos os momentos, me abençoando e protegendo. Por ser a mão que me guia.

Aos meus pais, Dilma e Luiz Mauro, por todo o apoio e amor. Por serem os meus maiores exemplos de força e perseverança. Eu nada seria sem vocês!

Ao meu bem, Denis, por ser meu companheiro em todas as horas, tanto nos momentos mais difíceis, quanto nos mais felizes. Por ter sido o melhor acontecimento na minha vida no Rio.

Aos meus orientadores, Habert e Helen, que com paciência e sabedoria me auxiliaram no desenvolvimento dessa pesquisa.

Aos amigos Juliana Xavier e André Castro, pelo companheirismo desde a graduação, pelo auxílio na minha mudança para o Rio de Janeiro e pelo carinho ao longo dessa jornada.

Ao grupo de amigos que, carinhosamente, chamamos de “PEQadores”. Cliff, Denis, Thessa, Luíza, Felipe e Thales, quem seria eu no PEQ sem vocês? Minha eterna gratidão por todo apoio, risadas, conselhos e partidas de UNO.

A Maíra Andrade e Gabriela Santos, que bravamente enfrentaram muitas batalhas ao meu lado, que ainda faziam piada tarde da noite no laboratório, que me deram forças pra continuar.

A Bruno Maini, com quem tive prazer de compartilhar a bancada e alguns experimentos.

A Cátia, por ser essa pessoa tão iluminada e encher de alegria minhas terças e quintas lá no CEGN.

Ao Nicolas e ao Nityananda, pelos favores intermináveis e pelo bom humor de sempre.

Ao Célio e ao Ayr, do NUCAT, pela ajuda com o cromatógrafo gasoso e a gentileza em se preocuparem conosco.

A Lina Daza Barranco e ao Departamento de Química da PUC-Rio, pelo auxílio na segunda funcionalização da sílica.

A Professora Maria de Fátima Marques, do Instituto de Macromoléculas da UFRJ, pelos testes de DMA.

A Professora Cecília Vilani, da PUC-Rio, pelo auxílio com as análises de FTIR.

Ao Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, pelas análises de MEV.

A Gabriela Santos e ao Laboratório de Catálise em Química Ambiental, do Instituto de Química da UFRJ, pelos ensaios de TGA.

Ao Laboratório de Ressonância Magnética Nuclear de Sólidos, do Instituto de Química da UFRJ, pela análise de RMN.

Ao Marcos Anacleto da Silva e ao NUCAT, pelos testes de TPD.

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

À CAPES e ao CNPQ, pelo suporte financeiro.

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

DESENVOLVIMENTO DE MEMBRANAS DE MATRIZ MISTA BASEADAS EM NANOPARTÍCULAS DE SÍLICA PARA CAPTURA DE CO₂

Aliny Pautz Sunderhus

Março/2019

Orientadores: Alberto Cláudio Habert
Helen Conceição Ferraz

Programa: Engenharia Química

O CO₂ é considerado o maior contribuinte para o fenômeno de aquecimento global e, por isso, esforços têm sido voltados para o desenvolvimento de tecnologias que visam à redução do CO₂ atmosférico. As principais estratégias de captura são baseadas na separação CO₂/N₂, referente aos gases pós-combustão de matéria orgânica. Outra importante aplicação implica na purificação de metano proveniente de gás natural, capturando o CO₂ do sistema CO₂/CH₄, o que também pretende reduzir danos nos equipamentos, uma vez que esse gás torna-se corrosivo na presença de água. A técnica de permeação de gases com membranas apresenta diversas vantagens na captura de CO₂. A fim de superar limitações de desempenho apresentadas por membranas poliméricas, membranas de matriz mista (MMM) têm sido muito estudadas. A pesquisa tem por proposta o desenvolvimento de MMM de poliuretano com nanopartículas de sílica e o estudo de seu desempenho na permeação de misturas contendo CO₂. Ensaio de TPD mostraram que a incorporação de sílica funcionalizada com grupos amino primários e secundários melhorou a capacidade de sorção de CO₂ nas membranas. Os resultados mais promissores nos testes com gases puros foram obtidos a 1 bar, indicando transporte facilitado tanto para MMM com 2,5% (m/m) de sílica funcionalizada com grupos amino primários (Si-NH₂), quanto para aquela que recebeu mesma carga de sílica com grupos amino secundários (Si-NHR). Membranas de PU com 2,5% de Si-NH₂ aprimoraram as seletividades CO₂/N₂ e CO₂/CH₄ em 98,4% e 54,2%, respectivamente, enquanto as de PU com 2,5% de Si-NHR obtiveram melhoras de 82,6% e 60,7% para as mesmas seletividades ideais.

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

MIXED MATRIX MEMBRANE DEVELOPMENT BASED ON SILICA
NANOPARTICLES FOR CO₂ CAPTURE

Aliny Pautz Sunderhus

March/2019

Advisors: Alberto Cláudio Habert

Helen Conceição Ferraz

Department: Chemical Engineering

CO₂ is considered the major contributor to the global warming phenomenon and, because of this, efforts to develop technologies that aim to reduce atmospheric CO₂ have been motivated. The main capture strategies are based on CO₂/N₂ separation, referring to post-combustion of organic material. Another important application involves the purification of methane from natural gas, capturing CO₂ from the mixture CO₂/CH₄, what also intends to reduce damage in the equipment, since this gas becomes corrosive in the presence of water. Gas permeation with membranes has advantages in CO₂ capture. In order to overcome performance limitations presented by polymeric membranes, mixed matrix membranes (MMM) have been widely studied. This research has the proposal of developing MMM made with polyurethane and silica nanoparticles, and studying their performance in the permeation of mixtures containing CO₂. TPD tests showed that the incorporation of functionalized silica with primary and secondary amino groups in membranes improved the sorption capacity of CO₂. The most promising results in the pure gas tests were obtained at 1 bar, indicating facilitated transport for both MMM with 2.5% (w/w) silica functionalized with primary amino groups (Si-NH₂) and for the one that received the same silica load with secondary amino groups (Si-NHR). Membranes of PU with 2.5% Si-NH₂ improved CO₂/N₂ and CO₂/CH₄ selectivities in 98.4% and 54.2%, respectively, while membranes of PU with 2.5% Si-NHR led to enhancements of 82.6% and 60.7% for the same selectivities.

Sumário

Lista de Figuras	xi
Lista de Tabelas	xiv
Lista de Símbolos	xvi
Lista de Abreviaturas	xvii
1 Introdução	1
1.1 Justificativa	3
1.2 Objetivos	4
1.2.1 Objetivos Específicos	5
1.3 Estrutura do Documento	5
2 Revisão Bibliográfica	6
2.1 Captura e Armazenamento de Carbono	6
2.1.1 Captura	6
2.1.2 Transporte	9
2.1.3 Armazenamento	9
2.2 Processos de Captura de CO ₂	10
2.2.1 Adsorção	10
2.2.2 Absorção	11
2.2.3 Destilação Criogênica	11
2.2.4 Separação Baseada em Membranas	12
2.3 Processos de Separação com Membranas	12
2.3.1 Definição e Aspectos Gerais	13
2.4 Permeação de Gases	15
2.4.1 Seletividade	17
2.5 Membranas de Matriz Mista	17
2.5.1 Poliuretano	19
2.5.2 Sílica	20
2.6 Membranas de transporte facilitado em permeação de gases	24

3	Métodologia Experimental	27
3.1	Funcionalização das nanopartículas de sílica	27
3.1.1	Funcionalização 1: grupos amino primários	27
3.1.2	Funcionalização 2: grupos amino secundários	28
3.2	Caracterização das partículas inorgânicas	29
3.3	Preparo de membranas densas	30
3.4	Caracterização das membranas	31
3.5	Dessorção térmica programada	32
3.6	Permeabilidade e seletividade de gases puros	34
3.7	Permeabilidade e seletividade de misturas de gases	35
3.7.1	Preparo da mistura gasosa	35
3.7.2	Ensaio de permeação com mistura gasosa	36
4	Resultados e Discussões	38
4.1	Caracterização das partículas de sílica	38
4.1.1	Microscopia eletrônica de varredura	38
4.1.2	Teste da ninidrina	39
4.1.3	Análise elementar (CHN)	40
4.1.4	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier	40
4.1.5	Ressonância magnética nuclear	42
4.2	Caracterização das membranas	45
4.2.1	Microscopia eletrônica de varredura	45
4.2.2	Análise termogravimétrica	52
4.2.3	Análise dinâmica-mecânica	54
4.3	Efeito da concentração de partículas nas MMM para permeação de gases puros	55
4.4	Termodessorção de CO ₂	60
4.5	Efeito da pressão de alimentação na permeação de gases puros	63
4.6	Permeabilidade e seletividade de mistura de gases	70
5	Conclusões e sugestões para trabalhos futuros	73
5.1	Conclusões	73
5.2	Sugestões para trabalhos futuros	74
	Referências Bibliográficas	75

Lista de Figuras

1.1	Consumo energético brasileiro por fonte (EPE, 2017).	2
1.2	Projeção do consumo energético mundial por fonte (EPE, 2017).	2
1.3	Concentração de CO ₂ atmosférico ao longo do tempo. Adaptado de (NASA, 2018).	3
2.1	Captura de CO ₂ no processo de pré-combustão. Adaptado de (RACKLEY, 2009)	7
2.2	Captura de CO ₂ no processo de oxi-combustão. Adaptado de (MONDAL <i>et al.</i> , 2012)	7
2.3	Captura de CO ₂ no processo de pós-combustão. Adaptado de (RACKLEY, 2009)	8
2.4	Esquema geral dos processos de separação por membranas.	13
2.5	Representação esquemática da seção transversal de diferentes morfologias de membranas sintéticas. Adaptado de HABERT <i>et al.</i> (2006)	14
2.6	Transferência de massa através de membranas poliméricas densas. Adaptado de HABERT <i>et al.</i> (2006)	16
2.7	Diagrama permeabilidade de CO ₂ <i>versus</i> seletividade de membranas poliméricas para as misturas CO ₂ /N ₂ e CO ₂ /CH ₄ . Polímeros TR: Polímeros termicamente rearranjados. ROBESON (2008)	18
2.8	Representação esquemática de diferentes morfologia de interfaces partícula-polímero em membranas de matriz mista. Adaptado de CHUNG <i>et al.</i> (2007)	19
2.9	Reação de formação de poliuretano	19
2.10	Associação de domínios rígidos com segmentos elastoméricos. Adaptado de KRICHELDORF <i>et al.</i> (2004).	20
2.11	Representação da permeação de gases através de membranas de transporte facilitado. Adaptado de ZHAO e HO (2012) e SILVA (2009)	24
3.1	Funcionalização de nanopartículas de sílica para inserção de grupos amino primário.	28

3.2	Funcionalização de nanopartículas de sílica para inserção de grupos amino secundários.	29
3.3	Preparo de MMM baseadas em PU. Adaptado de AROON <i>et al.</i> (2010).	31
3.4	Sistema utilizado nos testes de TPD-CO ₂	33
3.5	Reator utilizado nos testes de TPD-CO ₂	33
3.6	Representação esquemática do sistema de permeação de gases puros. Adaptado de AMARAL (2014)	34
3.7	Equipamento utilizado no preparo da mistura de gases.	35
3.8	Representação esquemática do sistema de permeação de mistura de gases.	36
4.1	Fotomicrografias da sílica comercial (SiNp).	38
4.2	Fotomicrografias da sílica funcionalizada com grupos amino primários (Si-NH ₂).	39
4.3	Fotomicrografias da sílica funcionalizada com grupos amino secundários (SiNHR).	39
4.4	Fotografias do resultado do teste da ninidrina. (a) Nanopartículas de sílica comercial (SiNp), (b) sílica funcionalizada com grupos amino primários (Si-NH ₂) e (c) sílica funcionalizada com grupos amino secundários (Si-NHR).	40
4.5	Espectros de absorção no infravermelho.	41
4.6	Espectro de RMN- ²⁹ Si das nanopartículas de sílica comercial (SiNp).	42
4.7	Espectro de RMN- ²⁹ Si da sílica funcionalizada pelo método 1 (Si-NH ₂).	43
4.8	Espectro de RMN- ²⁹ Si da sílica funcionalizada pelo método 2 (Si-NHR).	43
4.9	Representação das unidades identificadas nos ensaios de RMN- ²⁹ Si. Adaptado de (NASSAR <i>et al.</i> , 2002).	43
4.10	Espectro de RMN- ¹³ C da sílica funcionalizada pelo método 1 (Si-NH ₂).	44
4.11	Espectro de RMN- ¹³ C da sílica funcionalizada pelo método 2 (Si-NHR).	45
4.12	Fotomicrografias de membrana de PU puro.	46
4.13	Fotomicrografias de membrana de MMM de PU + SiNp.	48
4.14	Fotomicrografia de MMM de PU + Si-NH ₂	50
4.15	Fotomicrografia de MMM de PU + Si-NHR	52
4.16	Análise termogravimétrica: %massa degradada pela temperatura.	53
4.17	Análise termogravimétrica: %massa degradada pela temperatura.	53
4.18	Permeabilidade dos gases CO ₂ , N ₂ e CH ₄ puros nas MMM com SiNp a 4 bar.	56
4.19	Seletividades ideais CO ₂ /N ₂ e CO ₂ /CH ₄ para as MMM com SiNp a 4 bar.	56

4.20	Permeabilidade dos gases CO ₂ , N ₂ e CH ₄ puros nas MMM com Si-NH ₂ a 4 bar.	57
4.21	Seletividades ideais CO ₂ /N ₂ e CO ₂ /CH ₄ para as MMM com Si-NH ₂ a 4 bar.	58
4.22	Permeabilidade dos gases CO ₂ , N ₂ e CH ₄ puros nas MMM com Si-NHR a 4 bar.	60
4.23	Seletividades ideais CO ₂ /N ₂ e CO ₂ /CH ₄ para as MMM com Si-NHR a 4 bar.	60
4.24	TPD-CO ₂ da membrana de PU puro.	61
4.25	TPD-CO ₂ da membrana PU + 2,5% SiNp.	61
4.26	TPD-CO ₂ da membrana PU + 2,5% Si-NH ₂	62
4.27	TPD-CO ₂ da membrana PU + 2,5% Si-NHR.	62
4.28	Efeito da pressão de alimentação na permeação dos gases CO ₂ , N ₂ e CH ₄ puros para membrana de PU puro.	64
4.29	Efeito da pressão de alimentação nas seletividades ideais CO ₂ /N ₂ e CO ₂ /CH ₄ para membrana de PU puro.	64
4.30	Efeito da pressão de alimentação na permeação dos gases CO ₂ , N ₂ e CH ₄ puros para membrana de PU + 2,5%Si-NH ₂	65
4.31	Efeito da pressão de alimentação nas seletividades ideais CO ₂ /N ₂ e CO ₂ /CH ₄ para membrana de PU + 2,5% Si-NH ₂	66
4.32	Efeito da pressão de alimentação na permeação dos gases CO ₂ , N ₂ e CH ₄ puros para membrana de PU + 2,5%Si-NHR.	67
4.33	Efeito da pressão de alimentação nas seletividades ideais CO ₂ /N ₂ e CO ₂ /CH ₄ para membrana de PU + 2,5% Si-NHR.	68
4.34	Desempenho das MMM sintetizadas nesta pesquisa no diagrama de ROBESON (2008) que relaciona os gases CO ₂ e N ₂	69
4.35	Desempenho das MMM sintetizadas nesta pesquisa no diagrama de ROBESON (2008) que relaciona os gases CO ₂ e CH ₄	69
4.36	Permeabilidade e seletividade CO ₂ /N ₂ nos testes com mistura de gases. 71	

Lista de Tabelas

2.1	Temperatura crítica e diâmetro de alguns gases	16
2.2	Desempenho de diferentes MMM na separação de misturas gasosas . .	23
3.1	Análise elementar das amostras de sílica empregadas na síntese das MMMs	30
3.2	Configuração utilizada no cromatógrafo gasoso.	36
4.1	Análise elementar das amostras de sílica empregadas na síntese das MMMs	40
4.2	MMM baseadas em PU com diferentes cargas de partículas inorgânicas	46
4.3	Análise termogravimétrica	54
4.4	Análise dinâmica-mecânica	54
4.5	Permeabilidades das MMM de SiNp para os gases CO ₂ , N ₂ e CH ₄ puros a 4 bar	55
4.6	Seletividades ideais CO ₂ /N ₂ e CO ₂ /CH ₄ das MMM de SiNp a 4 bar .	55
4.7	Permeabilidades das MMM de Si-NH ₂ para os gases CO ₂ , N ₂ e CH ₄ puros a 4 bar	57
4.8	Seletividades ideais CO ₂ /N ₂ e CO ₂ /CH ₄ das MMM de Si-NH ₂ a 4 bar	57
4.9	Permeabilidades das MMM de Si-NHR para os gases CO ₂ , N ₂ e CH ₄ puros a 4 bar.	59
4.10	Seletividades ideais CO ₂ /N ₂ e CO ₂ /CH ₄ das MMM de Si-NHR a 4 bar.	59
4.11	Permeabilidade da membrana de PU puro para os gases CO ₂ , N ₂ e CH ₄ a diferentes pressões.	63
4.12	Seletividades ideais CO ₂ /N ₂ e CO ₂ /CH ₄ da membrana de PU puro a diferentes pressões.	63
4.13	Permeabilidade da membrana PU + 2,5% Si-NH ₂ para os gases CO ₂ , N ₂ e CH ₄ a diferentes pressões.	65
4.14	Seletividades ideais CO ₂ /N ₂ e CO ₂ /CH ₄ da membrana PU + 2,5% Si-NH ₂ a diferentes pressões.	65
4.15	Permeabilidade da membrana PU + 2,5% Si-NHR para os gases CO ₂ , N ₂ e CH ₄ a diferentes pressões.	67

4.16	Seletividades ideais CO_2/N_2 e CO_2/CH_4 da membrana PU + 2,5% Si-NHR a diferentes pressões.	67
4.17	Permeabilidade e seletividade das membranas sintetizadas para a mistura CO_2/N_2 a 4bar.	70
4.18	Composição da alimentação e do permeado nos testes de permeação com mistura CO_2/N_2 a 4bar.	70

Lista de Símbolos

α_{ij}^{ideal}	Seletividade ideal, p. 17
α_{ij}	Seletividade para misturas de gases, p. 17
T_c	Temperatura crítica, p. 16

Lista de Abreviaturas

APTES	(3-aminopropil)trietoxissilano, p. 28
APTMS	(3-aminopropil)trimetoxissilano, p. 27
CCS	<i>Carbon Capture and Storage</i> , p. 6
CO ₂	Dióxido de carbono, p. 1
COPPE	Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa em Engenharia, p. 4
CO	Monóxido de carbono, p. 6
DMA	Análise dinâmica-mecânica, p. 32
D	Diálise, p. 14
EIA	U.S. Energy Information Administration, p. 1
EPE	Empresa de Pesquisa Energética, p. 1
FTIR	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier, p. 30
GTMAC	Cloreto de trimetilglicidilamônio, p. 28
H ₂	Hidrogênio, p. 6
IXPE	Poliéter iônico reticulado, p. 21
MEV	Microscopia eletrônica de varredura, p. 29
MF	Microfiltração, p. 14
MMM	Membrana de matriz mista, p. 4
MWCNT	<i>Multi-walled carbon nanotubes</i> , p. 23
N ₂	Nitrogênio, p. 8

NASA	<i>National Aeronautics and Space Administration</i> , p. 3
NF	Nanofiltração, p. 14
OG	Óxido de grafeno, p. 23
OI	Osmose inversa, p. 14
PAM	Laboratório de Processos de Separação com Membranas, p. 4
PEQ	Programa de Engenharia Química, p. 4
PG	Permeação de gases, p. 14
PIM	Polímero de intrínica microporosidade, p. 23
PSA	<i>Pressure Swing Adsorption</i> , p. 10
PSF	Polissulfona, p. 23
PU + Si-NH ₂	MMM composta por poliuretano e nanopátículas de sílica funcionalizadas com grupos amino primários, p. 46
PU + Si-NHR	MMM composta por poliuretano e nanopátículas de sílica funcionalizadas com grupos amino secundários, p. 46
PU + SiNp	MMM composta por poliuretano e nanopátículas de sílica comerciais, p. 46
PU	Poliuretano, p. 19
PV	Pervaporação, p. 14
RMN	Ressonância Magnética Nuclear, p. 30
SNW	<i>Covalent organic framework</i> , p. 23
SPEEK	Poli(éter éter cetona) sulfonado, p. 21
Si-NH ₂	Nanopátículas de sílica funcionalizadas com grupos amino primários, p. 27
Si-NHR	Nanopátículas de sílica funcionalizadas com grupos amino secundários, p. 29
SiNp	Nanopátículas de sílica comerciais, p. 27
TGA	Análise termogravimétrica, p. 32

THF	Tetraidrofurano, p. 30
TPD	Dessorção térmica programada, p. 32
TP	Transdutor de pressão, p. 34
UFRJ	Universidade Federal do Rio de Janeiro, p. 4
UF	Ultrafiltração, p. 14

Capítulo 1

Introdução

Este capítulo apresenta um breve panorama do consumo energético brasileiro e mundial, além de apontar o aumento das emissões de CO₂ ao longo dos anos. Esta primeira parte também traz a justificativa e os objetivos da pesquisa, bem como a estrutura deste documento.

O aumento populacional e o crescimento econômico de diversas nações têm impulsionado cada vez mais o aumento do consumo energético. Segundo a Agência de Informações Energéticas dos Estados Unidos (EIA - *U.S. Energy Information Administration*), entre os anos 2015 e 2050, o consumo energético mundial deve aumentar em torno de 28% (EIA, 2017).

O último balanço energético nacional, realizado em 2017 pela Empresa de Pesquisa Energética (EPE) e disponibilizado pelo Ministério de Minas e Energia, mostra um aumento significativo no consumo energético brasileiro nos últimos anos, principalmente no que diz respeito a combustíveis não-renováveis (EPE, 2017). A Figura 1.1 expõe a análise realizada pela EPE.

No âmbito global, a projeção mais recente feita pela EIA (2017) indica que o consumo de energias renováveis crescerá mais rápido que o de outras fontes. Porém, apesar dos esforços voltados para o desenvolvimento e implementação de energias limpas, combustíveis fósseis continuarão a liderar o consumo energético até, pelo menos, o ano de 2040. A Figura 1.2 traz dados deste relatório. Dentre as fontes não-renováveis, o gás natural é o combustível que apresenta maior crescimento, com seu consumo mundial aumentando a uma taxa de 1,4% ao ano.

A maior problemática relacionada ao uso de combustíveis fósseis é a emissão de gases de efeito estufa a partir de sua combustão. O dióxido de carbono (CO₂), também conhecido como gás carbônico, é considerado o principal gás de efeito estufa e o aumento de sua concentração na atmosfera está diretamente relacionado a drásticas mudanças climáticas (RACKLEY, 2009).

O efeito estufa é um fenômeno natural que ocorre da seguinte forma: a radiação

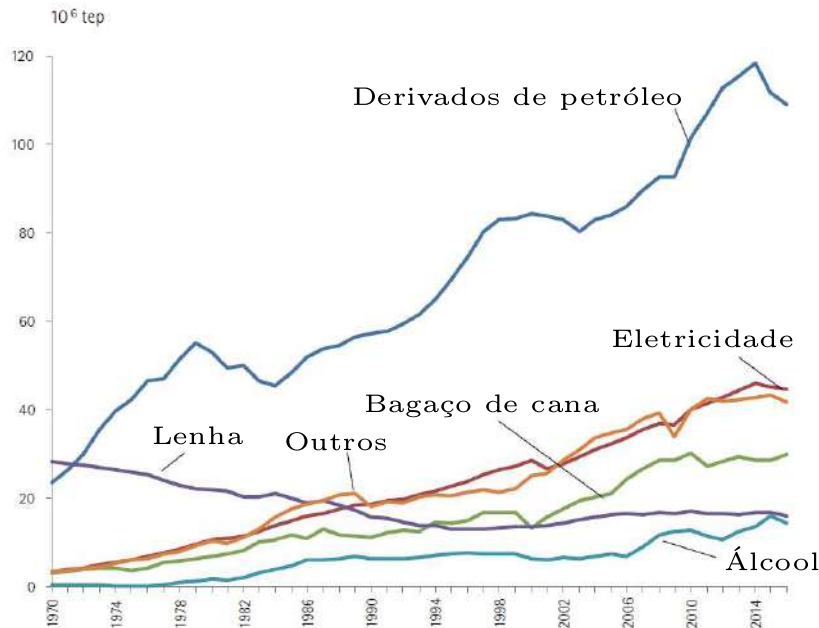


Figura 1.1: Consumo energético brasileiro por fonte (EPE, 2017).

solar passa pela atmosfera e aquece a superfície terrestre. Parte dessa energia retorna ao espaço como radiação de onda longa e outra parte fica retida pela camada de gases que envolvem a Terra, mantendo-a aquecida. Sem o efeito estufa natural, as formas de vida existentes não teriam evoluído no planeta Terra (DOW e DOWNING, 2016).

Porém, desde a Revolução Industrial, ocorrida no século XVIII, atividades humanas, como a queima de combustíveis fósseis e o intenso desmatamento, têm mudado os tipos e as quantidades de gases na atmosfera, aumentando assim sua capacidade de absorver energia térmica e emití-la de volta à Terra. Esse aquecimento não-natural, conhecido como aquecimento global, acarreta uma série de problemas ambientais (DOW e DOWNING, 2016).

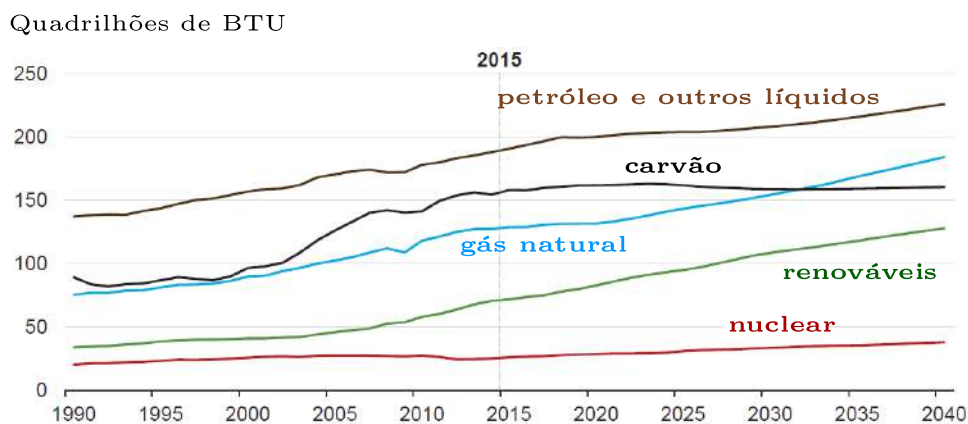


Figura 1.2: Projeção do consumo energético mundial por fonte (EPE, 2017).

A Figura 1.3, gerada pela NASA (*National Aeronautics and Space Administration* – Administração Nacional da Aeronáutica e Espaço), é baseada na comparação de amostras atmosféricas contidas em núcleos de gelo e em medições diretas mais recentes. Ela fornece evidências do alarmante aumento de CO₂ atmosférico.

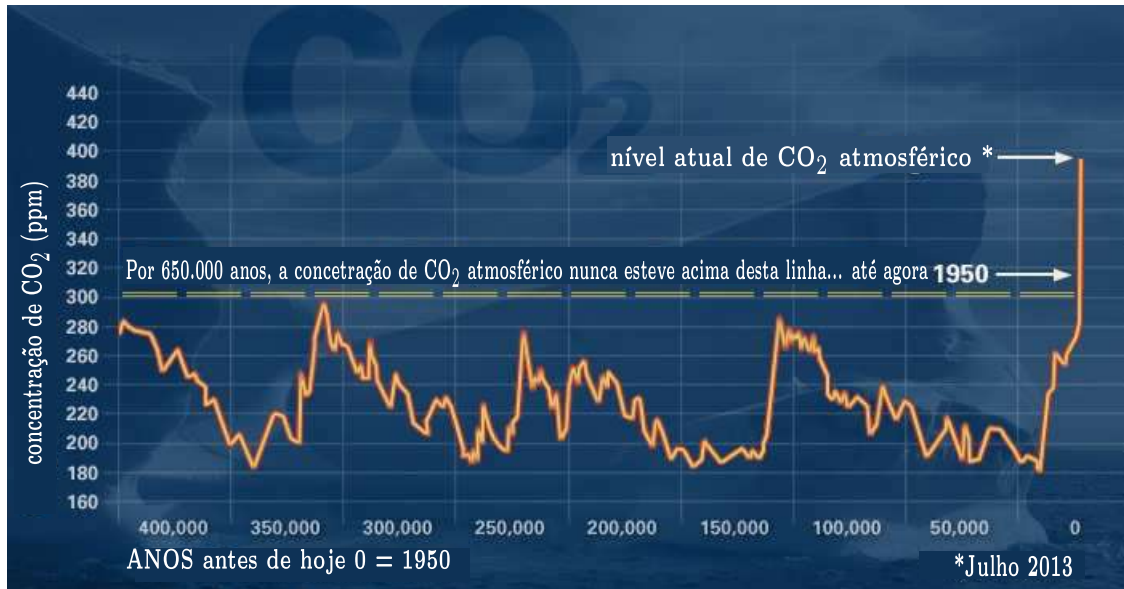


Figura 1.3: Concentração de CO₂ atmosférico ao longo do tempo. Adaptado de (NASA, 2018).

1.1 Justificativa

Embora haja grandes esforços na pesquisa e desenvolvimento de alternativas sustentáveis que visam substituir combustíveis fósseis emitindo baixo teor de carbono, e apesar do notável progresso no consumo de fontes renováveis, tais avanços ainda têm sido demasiado lentos e a necessidade de estabilizar a concentração de CO₂ atmosférico é urgente (RACKLEY, 2009; WEC, 2016).

Atualmente, a estratégia conhecida como Captura e Armazenamento de Carbono tem sido a melhor opção disponível que apresenta a capacidade de reduzir significativamente as emissões de gás carbônico de certos processos industriais (WEC, 2016). Esta técnica compreende as etapas de captura, transporte e armazenamento de CO₂ (RACKLEY, 2009).

Na primeira fase, diversos processos podem ser empregados a fim de capturar o CO₂, como as técnicas de absorção, adsorção, destilação criogênica e permeação com membranas (SPIGARELLI e KAWATRA, 2013). Dentre esses, o uso de membranas apresenta diversas vantagens, sendo os equipamentos compactos e o método simples e energeticamente eficiente (SONGOLZADEH *et al.*, 2014).

Apesar de membranas poliméricas já estarem consolidadas no mercado para diversas aplicações, no processo de permeação de gases elas ainda não se mostram suficientemente eficientes. Membranas inorgânicas, por sua vez, embora apresentem frequentemente melhores desempenhos que membranas poliméricas, não se enquadram como economicamente viáveis, por necessitarem de altos investimentos e seus custos de operação também serem elevados (FREEMAN e YAMPOLSKII, 2011).

Neste contexto, o desenvolvimento de novas membranas que apresentem um desempenho satisfatório na captura de gás carbônico é pertinente. Para isso, membranas de matriz mista (MMM) se mostram uma boa alternativa, por terem a capacidade de aliar benefícios inerentes aos polímeros e às estruturas inorgânicas.

O maior desafio na síntese de membranas de matriz mista é a escolha correta das partículas a serem incorporadas na matriz polimérica (VINOBA *et al.*, 2017). Diversas pesquisas utilizando zeólitas HOSSEINZADEH BEIRAGH *et al.* (2016), óxido de grafeno (WONG *et al.*, 2017), nanotubos de carbono SUN *et al.* (2017) e outras partículas evidenciam que MMM comumente apresentam melhores desempenhos que membranas de puramente poliméricas, porém ainda é necessário um maior desenvolvimento das MMM para que elas possam ser competitivas no mercado de captura de CO₂ (VINOBA *et al.*, 2017).

A sílica se mostra um bom material na síntese de membranas de matriz mista por sua estabilidade química, térmica e mecânica. Além disso, partículas de sílica podem ser funcionalizadas recebendo grupos amino, que promove interação com o CO₂, beneficiando assim a captura desse gás YU *et al.* (2017).

Neste sentido, a pesquisa aqui desenvolvida, explora e amplia resultados animadores que foram obtidos nos últimos anos (POLLO (2008), ALFAIA (2015), REZENDE (2016), MAINI (2018), entre outros) em investigações realizadas no Laboratório de Processos de Separação com Membranas (PAM) do PEQ/COPPE/UFRJ, visando aplicações no processamento de varias misturas gasosas contendo CO₂ ou hidrocarbonetos leves.

1.2 Objetivos

O principal objetivo dessa pesquisa é desenvolver membranas de matriz mista baseadas no polímero poliuretano, com a incorporação de partículas de sílica funcionalizadas como grupos amino, voltadas para a separação das misturas CO₂/N₂ e CO₂/CH₄.

1.2.1 Objetivos Específicos

Os objetivos específicos pretendidos nesta pesquisa são:

- Obter nanopartículas de sílica funcionalizadas com grupos amino primários e secundário, avaliando o efeito de tais modificações na permeação dos gases CO₂, N₂ e CH₄.
- Caracterizar o efeito da concentração das partículas de sílica no desempenho de permeação das membranas.
- Averiguar a capacidade de sorção de CO₂ nas diferentes membranas.
- Descrever o efeito da pressão de alimentação na permeação dos gases acima citados.
- Determinar o desempenho de permeação das membranas sintetizadas quando utilizada mistura de gases como alimentação.

1.3 Estrutura do Documento

O presente documento é dividido em cinco seções principais:

O Capítulo 1 apresenta um breve panorama do consumo energético brasileiro e mundial, aponta para o aumento das emissões de CO₂ ao longo dos anos e traz a justificativa e os objetivos da pesquisa.

O Capítulo 2 aborda diferentes tecnologias utilizadas na captura de CO₂, com maior ênfase nos processos de separação com membranas, tal como faz uma revisão da literatura acerca de membranas de matriz mista.

O Capítulo 3 descreve a metodologia experimental adotada no desenvolvimento de membranas de matriz mista para a permeação dos gases CO₂, N₂ e CH₄ e dos testes de desempenho adotados.

O Capítulo 4 exhibe resultados encontrados no decorrer da pesquisa, bem como a discussão acerca dos mesmos.

Por fim, o Capítulo 5 traz as conclusões desta dissertação e as sugestões para trabalhos futuros.

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica

Este capítulo apresenta as tecnologias mais difundidas para a captura de CO₂, além de realizar uma revisão da literatura acerca dos processos de separação com membranas, com ênfase em membranas de matriz mista. O capítulo também aborda o fenômeno do transporte facilitado em membranas.

2.1 Captura e Armazenamento de Carbono

A Captura e Armazenamento de Carbono, também conhecida pela sigla CCS - *Carbon Capture and Storage* - é compreendida como um conjunto de técnicas que visam a redução das emissões de gás carbônico. Para isso, são requeridas as etapas de captura, compressão, transporte e armazenamento de CO₂ (RACKLEY, 2009).

2.1.1 Captura

As principais estratégias de captura de CO₂ envolvem a queima de combustíveis fósseis, associada a diferentes processos de combustão – a saber, pré-combustão, pós-combustão e oxí-combustão –, além de abrangerem o processamento de gás natural (ARAÚJO e DE MEDEIROS, 2017).

Pré-combustão

Na captura do tipo pré-combustão, o combustível é reagido com oxigênio ou ar e, em alguns casos, vapor de água, produzindo, principalmente, monóxido de carbono (CO) e hidrogênio (H₂). Este processo é conhecido como gaseificação, oxidação parcial ou reforma. A mistura de CO e H₂ passa por um reator de deslocamento, onde o CO reage com vapor gerando assim CO₂ e mais H₂. O CO₂ é então separado e o H₂ utilizado como combustível (OLAJIRE, 2010). A Figura 2.1 exemplifica esse processo.

Como vantagem, as altas concentração e pressão parcial de CO_2 favorecem a etapa de separação desse componente. No entanto, o capital que deve ser investido na instalação é alto (OLAJIRE, 2010).

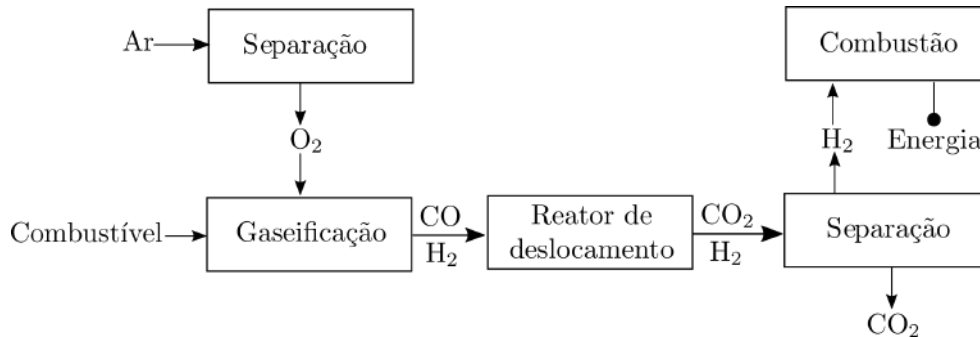


Figura 2.1: Captura de CO_2 no processo de pré-combustão. Adaptado de (RACKLEY, 2009)

Oxi-combustão

No processo de oxi-combustão, o combustível é queimado na presença de oxigênio quase puro, o que resulta em uma corrente de elevada concentração de CO_2 . Se a combustão for realizada com O_2 puro, a temperatura da chama se torna excessivamente alta, o que pode danificar os equipamentos. Por isso, gás de exaustão é recirculado com o objetivo de tornar a temperatura próxima àquela apresentada pela combustão a ar. A corrente de saída desse processo é composta, principalmente, de CO_2 e água, sendo essa removida por condensação (MONDAL *et al.*, 2012). A Figura 2.2 exemplifica o processo de oxi-combustão.

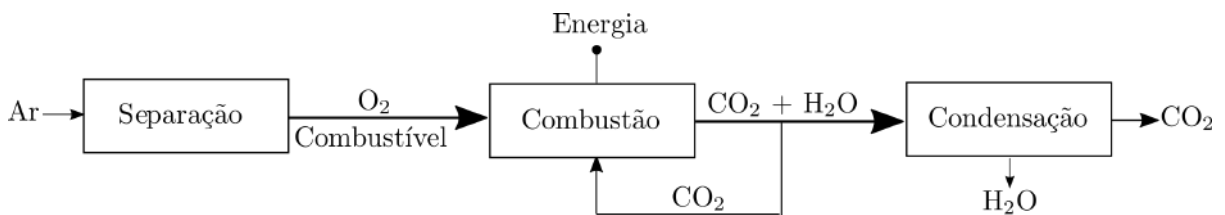


Figura 2.2: Captura de CO_2 no processo de oxi-combustão. Adaptado de (MONDAL *et al.*, 2012)

Pós-combustão

A captura do tipo pós-combustão é um processo *downstream* que visa a separação do CO_2 do gás de exaustão proveniente da queima de combustíveis (OLAJIRE, 2010). Tal abordagem tem como foco a separação dos gases carbônico e nitrogênio (N_2) e apresenta diversas tecnologias disponíveis e em desenvolvimento a fim de

solucionar essa problemática (RACKLEY, 2009). A Figura 2.3 mostra um esquema representativo desse processo.

A captura de CO₂ pós-combustão é preferível às capturas pré e oxi-combustão por ser adaptável à plantas de geração de energia já existentes (LEUNG *et al.*, 2014). Em razão disso, a separação CO₂/N₂ é, juntamente com o processamento de gás natural, foco desta pesquisa. Porém, a baixa pressão do gás de exaustão (cerca de 1 atm) e sua baixa concentração de CO₂ (aproximadamente 15%) são empecilhos inerentes ao processo (D’ALESSANDRO *et al.*, 2010).

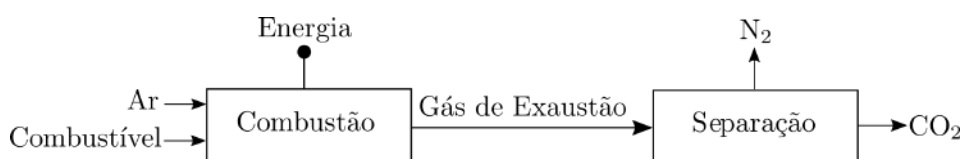


Figura 2.3: Captura de CO₂ no processo de pós-combustão. Adaptado de (RACKLEY, 2009)

Gás Natural

O gás natural é uma mistura de gases composta por hidrocarbonetos (em sua maioria metano, mas também etano, propano, etc.), e outros gases, como dióxido de carbono, nitrogênio e sulfeto de hidrogênio (CARROLL, 2014). Ele pode ser encontrado tanto na forma associada ao petróleo, quanto na forma não-associada. (THOMAS e DAWE, 2003). O gás natural associado ocorre em reservatórios de óleo de duas maneiras: dissolvido no petróleo e como gás livre, formando uma fina camada sobre o óleo. Já o gás natural não associado é aquele que está em contato com um pequena porção de óleo, ou seja, quando o reservatório é composto predominantemente de gás (VILLAR e JOUTZ, 2006).

O gás natural deve ser sujeito a uma série de processos de purificação, sendo eles: separação primária, onde ocorre retirada de água, areia e óleo; depuração, que tem por objetivo a remoção da névoa formada por partículas de óleo e água remanescentes; remoção de hidrocarbonetos condensáveis, para que seja feito o ajuste do nível de metano; desidratação, que destina-se à remoção do vapor de água, evitando sua condensação, a queda na eficiência do processo e a formação de gases ácidos e hidratos; dessulfuração, para retirada do gás sulfídrico (H₂S); e remoção de CO₂ (DA MOTTA, 2017).

O CO₂, assim como o H₂S, se torna corrosivo em presença de água. Logo, sua captura se torna necessária a fim de evitar a corrosão dos equipamentos e tubulações (PETERS *et al.*, 2011). Além disso, esta etapa no processamento de gás natural pretende reduzir as emissões de CO₂, aumentar o poder calorífico do combustível e reduzir seu volume, facilitando o transporte (ARAÚJO *et al.*, 2017).

2.1.2 Transporte

Uma vez que o CO₂ é capturado, é necessário que seu transporte até o local de armazenamento seja realizado de forma segura e economicamente viável. A infraestrutura desse transporte deve levar em consideração o grande volume de gás a ser manipulado (SVENSSON *et al.*, 2004).

No caso do transporte *onshore*, gasodutos são a única opção existente, tendo em vista que o transporte por ferrovias ou caminhões não apresentariam suficiente capacidade e o custo seria elevado. Os gasodutos possuem a vantagem de possibilitar um fluxo contínuo de CO₂ entre a fonte de captura e o local de armazenamento (SVENSSON *et al.*, 2004).

No entanto, em se tratando de transporte *offshore*, tanto gasodutos quanto navios são considerados competitivos. Gasodutos possuem o benefício de poder transportar grandes volumes de gás, porém, requerem grandes investimentos de capital. Por outro lado, navios são capazes de realizar rotas mais flexíveis que os gasodutos, mas necessitam de armazenamento intermediário entre a costa e o mar e interferem no tráfego portuário existente (SVENSSON *et al.*, 2004).

2.1.3 Armazenamento

Atualmente, o armazenamento em estruturas geológicas é considerado a opção mais viável para o armazenamento das grandes quantidades de CO₂ necessárias para efetivamente reduzir as mudanças climáticas relacionadas com a sua emissão. Os requisitos gerais para esse fim incluem porosidade, espessura e permeabilidade das rochas do reservatório, boa capacidade de vedação da rocha e ambiente geológico estável (SOLOMON *et al.*, 2008). Três formações geológicas são comumente consideradas para o armazenamento de CO₂: reservatórios de petróleo e gás quase esgotados, camadas de carvão e aquíferos salinos. O armazenamento em águas profundas do oceano também é uma opção viável para o armazenamento de CO₂, embora preocupações ambientais, como acidificação e eutrofização dos oceanos, limitam sua aplicação (LEUNG *et al.*, 2014).

Reservatórios de Óleo e Gás: A injeção de CO₂ em reservatórios tem a capacidade de aumentar a vida útil dos poços aumentando a extração de óleo e gases residuais, enquanto que o CO₂ injetado permanece na estrutura geológica (LEUNG *et al.*, 2014).

Camadas de Carvão: Devido ao benefício adicional da produção extra de metano, as camadas de carvão também são uma opção para o armazenamento geológico de CO₂. O carvão tem a capacidade de adsorver os gases, tendo mais

afinidade pelo CO_2 do que pelo CH_4 . Ao ser injetado o CO_2 é adsorvido nos poros, liberando o CH_4 e possibilitando a recuperação de cerca de 90% do CH_4 presente na formação geológica (PARRY *et al.*, 2007).

Aquíferos Salinos: Encontrados tanto onshore quanto offshore, os aquíferos salinos não possuem um valor comercial, porém podem ser utilizados no armazenamento de CO_2 , que permanece na forma de gás ou reage com os minerais existentes e precipita na forma de carbonato (LEUNG *et al.*, 2014).

2.2 Processos de Captura de CO_2

Dentre os diferentes métodos utilizados na captura de CO_2 , destacam-se adsorção, absorção, destilação criogênica e processos de separação com membranas.

2.2.1 Adsorção

O processo de adsorção de gases consiste-se na adesão de um componente gasoso, conhecido como adsorvato, na superfície de um sólido, o adsorvente. Uma etapa de dessorção, chamada de regeneração, também é necessária a fim de recuperar o CO_2 capturado. Uma vez que os materiais adsorventes apresentam um limite de saturação, a regeneração se torna essencial na eficiência do processo (SPIGARELLI e KAWATRA, 2013).

A adsorção pode ser tanto física quanto química. No primeiro caso, interações fracas do tipo van der Waals estão envolvidas no processo. Já na adsorção química, as interações entre adsorvente e adsorvato são mais fortes, como ligações covalentes, o que aumenta consideravelmente o gasto energético total do processo de captura de CO_2 , uma vez que calor deve ser cedido para promover a regeneração. Apesar da adsorção física apresentar um custo energético reduzido, os adsorventes mais utilizados nessa técnica apresentam baixa seletividade (BEN-MANSOUR *et al.*, 2016).

Na técnica de *Pressure Swing Adsorption* (PSA), a adsorção do gás de interesse é realizada a altas pressões, enquanto a recuperação do gás é promovida pela redução da pressão, o que potencia a economia de energia (RIBOLDI e BOLLAND, 2017).

O processo de adsorção é considerado descontínuo. Sendo assim, enquanto um dos leitos atua na separação dos gases, os outros passam pela fase de regeneração (GRANDE e BLOM, 2012).

2.2.2 Absorção

Na separação de um componente de uma mistura gasosa por absorção, o componente a ser separado é colocado em contato com um líquido e é absorvido da corrente gasosa para o interior da fase líquida. Tal líquido é denominado absorvente ou solvente (SPIGARELLI e KAWATRA, 2013).

Assim como nos processos de adsorção, a absorção é classificada como física ou química. A absorção física depende do equilíbrio líquido-vapor do sistema, dado pela lei de Henry, que afirma que, a uma dada temperatura, a quantidade de gás dissolvido em uma unidade de volume de solvente é proporcional à pressão parcial do gás. Portanto, para que a absorção física seja eficaz, elevadas concentrações de CO₂ e/ou uma corrente de alimentação gasosa a alta pressão são parâmetros requeridos (RACKLEY, 2009).

A absorção química de CO₂ é a baseada na reação entre o solvente e o CO₂ proveniente na mistura gasosa, sendo soluções de aminas e de carbonatos os solventes mais utilizados nesta separação (RACKLEY, 2009). A absorção química é preferível à física, pois a primeira apresenta boa eficiência mesmo operando à baixas pressões parciais de CO₂ (SREEDHAR *et al.*, 2017).

No processo de absorção, a alimentação gasosa e o absorvente fluem em contracorrente no absorvedor. O CO₂ é então absorvido pelo líquido, gerando uma corrente gasosa pobre em CO₂ e um solvente rico nesse componente. O solvente é então regenerado em um *stripper* e volta para o absorvedor, enquanto o CO₂ é coletado pelo topo do *stripper* sendo, por fim, comprimido e transportado (SREEDHAR *et al.*, 2017).

Embora a captura de CO₂ baseada em líquidos absorventes seja uma tecnologia já amadurecida e utilizada, ela apresenta algumas desvantagens que incluem um consumo de energia consideravelmente alto, grande área requisitada, corrosão dos equipamentos e perda de solvente por degradação e por arraste (ZHAO *et al.*, 2016).

2.2.3 Destilação Criogênica

No processo de destilação criogênica, é realizada a separação física do CO₂, que é baseada na diferença entre as temperaturas de condensação dos componentes da mistura (SPIGARELLI e KAWATRA, 2013).

Esta técnica utiliza-se de uma série de estágios de compressão, resfriamento e expansão, o que possibilita a obtenção de CO₂ líquido, sendo essa uma das vantagens inerentes ao processo de destilação criogênica, visto que facilita o transporte e o armazenamento do CO₂ (SONGOLZADEH *et al.*, 2014). Outros aspectos positivos são o fato de não haver necessidade de utilizar solventes químicos e a possibilidade de operar à pressão atmosférica. Todavia, tal técnica requer elevado gasto energético

e pode ocorrer formação de sólidos de dióxido de carbono, que podem levar à danos no equipamentos (SREENIVASULU *et al.*, 2015).

2.2.4 Separação Baseada em Membranas

As primeiras aplicações de membranas no processamento de gases datam da década de 1980, quando o desenvolvimento da técnica permitiu sua utilização para a separação oxigênio/nitrogênio e para a captura de CO₂ do gás natural, esta última visando, principalmente, a melhoria do gás natural para a comercialização (RACKLEY, 2009).

Processos de separação com membranas apresentam diversas vantagens frente aos outros métodos de captura de CO₂. Eles são simples, compactos, limpos, fáceis de operar e controlar e, além disso, são considerados ideais como processos de economia de energia (SONGOLZADEH *et al.*, 2014).

Os processos com membranas mais utilizados para separação de gases são a permeação e os contactores com membranas (BAKER, 2004). Diferentemente de outros processos de separação onde as membranas atuam como barreira seletiva, as membranas empregadas na tecnologia de contactores não controlam a taxa de passagem de permeantes, mas atuam como um sistema de contato não-dispersivo entre duas fases (BAKER, 2004). Tal técnica pode ser entendida como um acoplamento de processos que combina a tecnologia convencional de absorção do gás por um solvente e o contactor com membrana como um dispositivo de transporte de massa (LU *et al.*, 2008). As principais vantagens desse método incluem uma elevada área interfacial, que reduz significativamente o tamanho do equipamento e intensifica o processo de separação, modularidade e a não formação de bolhas ou espuma (ZHAO *et al.*, 2016).

A permeação de gases, que é o método de interesse dessa pesquisa e será melhor abordado posteriormente, é baseada na sorção e na difusão do componente através do material da membrana

2.3 Processos de Separação com Membranas

Ao longo do século XIX e início do século XX, processos de separação com membranas ainda não apresentavam uso comercial ou industrial, mas membranas já eram utilizadas como ferramentas laboratoriais no desenvolvimento de teorias físico-químicas. Esse foi o caso das membranas empregadas nos experimentos de Traube e Pfeffer para a medição da pressão osmótica de soluções, cujos resultados contribuíram para o desenvolvimento da teoria de soluções diluídas de van't Hoff. A primeira aplicação significativa de membranas foi em um teste para geração de

água potável no final da Segunda Guerra Mundial (BAKER, 2004).

Um grande avanço na tecnologia de membranas foi alcançado com os experimentos de Loeb e Sourirajan, entre 1960 e 1962, quando uma nova técnica de preparo de membranas foi desenvolvida, posteriormente chamada de técnica de inversão de fases, que possibilita a síntese de membranas anisotrópicas. Tal morfologia foi responsável pelo aumento do fluxo permeado e da seletividade, possibilitando a aplicabilidade industrial das membranas (MULDER, 1996).

Os processos de separação com membranas apresentam uma ampla gama de aplicações. Como exemplos, podem-se citar o fracionamento de ar na indústria química, a purificação de enzimas e o fracionamento de proteínas nos ramos biotecnológicos e farmacêuticos, a clarificação e a desalcoolização de vinhos e cervejas na indústria alimentícia, a dessalinização e o tratamento de esgotos municipais na área de tratamento de águas, a separação óleo-água em tratamento de despejos industriais e a hemodiálise na medicina (HABERT *et al.*, 2006).

2.3.1 Definição e Aspectos Gerais

Membranas são barreiras seletivas entre duas fases, cuja função é restringir total ou parcialmente o transporte de espécies contidas nas fases (HABERT *et al.*, 2006). Nos processos de separação com membranas, a corrente de alimentação é dividida em duas partes - a corrente de permeado, composta pelo que foi filtrado através da membrana, e a corrente de concentrado, composta pelas espécies retidas pela membrana (MULDER, 1996). A Figura 2.4 exemplifica o processo.

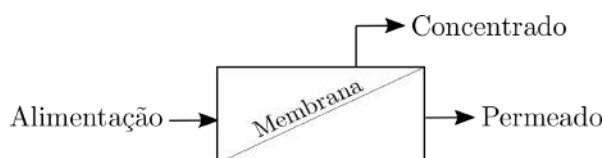


Figura 2.4: Esquema geral dos processos de separação por membranas.

De acordo com a morfologia, as membranas são classificadas em porosas ou densas. Ambas podem ser isotrópicas ou anisotrópicas, ou seja, suas características morfológicas podem ser variáveis ou não ao longo da espessura da membrana. Além disso, a composição da fina camada densa superficial classifica membranas densas anisotrópicas em integrais, quando a camada é da mesma natureza química que o suporte poroso, e compostas, quando outro material é utilizado na formação desse filme denso (HABERT *et al.*, 2006). A Figura 2.5 apresenta as morfologias mais comuns de membranas comerciais.

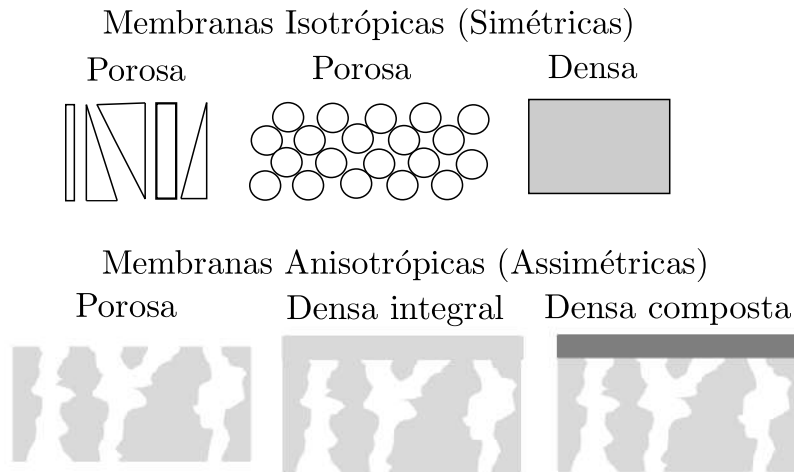


Figura 2.5: Representação esquemática da seção transversal de diferentes morfologias de membranas sintéticas. Adaptado de HABERT *et al.* (2006)

Dois modelos descrevem o transporte de diferentes espécies através da membrana, em função da morfologia da membrana e da força motriz utilizada: o modelo convectivo e o difusivo. A capacidade seletiva de membranas porosas, utilizadas em processos de microfiltração (MF), ultrafiltração (UF), nanofiltração (NF) e diálise (D), é dependente da relação entre o tamanho das espécies presentes na alimentação e o tamanho dos poros da membrana. Para os dois primeiros processos – MF, UF – a força motriz que possibilita a separação de espécies é o gradiente de pressão e o mecanismo de transporte é convectivo. No caso da diálise, a força motriz atuante é o gradiente de concentração das espécies através da membrana e o transporte ocorre pelo mecanismo de difusão. Em diversos casos, processos de nanofiltração apresentam tanto o mecanismo convectivo quanto o difusivo. Para membranas densas, como é o caso dos processos de permeação de gases (PG), pervaporação (PV) e osmose inversa (OI), o mecanismo também é difusivo, pois deve haver solubilização das moléculas na matriz polimérica, difusão e posterior dessorção no lado do permeado (HABERT *et al.*, 2006).

No que se refere à geometria, as membranas podem ser planas ou cilíndricas. Membranas planas são agrupadas a fim de formar módulos do tipo placa-e-quadro e do tipo espiral. Já os módulos do tipo tubular, fibra-oca e capilar provêm da geometria cilíndrica (BAKER, 2004).

Membranas comerciais são fabricadas a partir de duas principais espécies de material: os materiais orgânicos, que apresentam menor custo de produção, e os inorgânicos, que possibilitam maior vida útil e limpezas mais eficientes. Os materiais orgânicos são, em maior parte, polímeros. Já a classe de materiais inorgânicos é constituída de metais e cerâmicos (HABERT *et al.*, 2006). Recentemente, uma terceira categoria de membranas tem sido desenvolvida. Conhecidas como

membranas de matriz mista, são compostas por uma fase contínua, geralmente um polímero, e uma fase dispersa, que pode ser tanto orgânica como inorgânica (WANG *et al.*, 2017).

2.4 Permeação de Gases

Para que haja o transporte de uma espécie através da membrana, é necessário que exista uma força motriz agindo sobre o sistema (HABERT *et al.*, 2006). A força motriz que permite a permeação de gases é o gradiente de potencial químico, expresso pela diferença de pressão parcial dos componentes entre ambos os lados da membrana. Desta forma, os componentes são transferidos do lado de maior pressão parcial para o lado de menor pressão parcial (BAKER, 2004).

Embora pesquisas sejam realizadas utilizando membranas porosas, os processos comerciais de separação de gases fazem uso de membranas poliméricas densas (BAKER, 2004). Isso se deve ao fato de que membranas porosas, na maioria das vezes, não funcionam como barreira seletiva para moléculas cujos tamanhos são de ordens de magnitude muito próximos. A mobilidade segmental das cadeias poliméricas e a presença de volumes livre são os fatores que permitem o transporte dos permeantes através do filme denso (MULDER, 1996).

Dois principais parâmetros são utilizados na avaliação do desempenho das membranas na separação de gases: permeabilidade e seletividade. O primeiro é o produto dos coeficientes de difusão e de sorção. Já o segundo relaciona as concentrações dos componentes presentes no permeado, indicando a eficiência da separação.

O transporte de espécies através de membranas poliméricas densas se dá pelo mecanismo de sorção-difusão. Esse mecanismo foi proposto em 1866 por Thomas Graham e envolve 3 principais etapas: sorção (ou dissolução) do permeante na matriz da membrana, difusão através do filme polimérico e posterior dessorção das espécies no lado permeado (HABERT *et al.*, 2006). A Figura 2.6 representa esse tipo de transporte.

A etapa de sorção, ou solubilização, caracteriza-se como uma etapa termodinâmica, já a difusão é uma etapa de natureza cinética (HABERT *et al.*, 2006). A sorção depende tanto das interações físicas dos permeantes com o polímero quanto da condensabilidade, que é função da temperatura crítica (T_c) desses permeantes. Por outro lado, a difusão é fortemente afetada pelo tamanho das moléculas, pela rigidez e pelo modo de empacotamento das cadeias poliméricas que formam a membrana (LI *et al.*, 2011).

A permeabilidade e a seletividade das membranas está diretamente relacionada com essas duas etapas. De modo geral, quando os gases que compõe a mistura

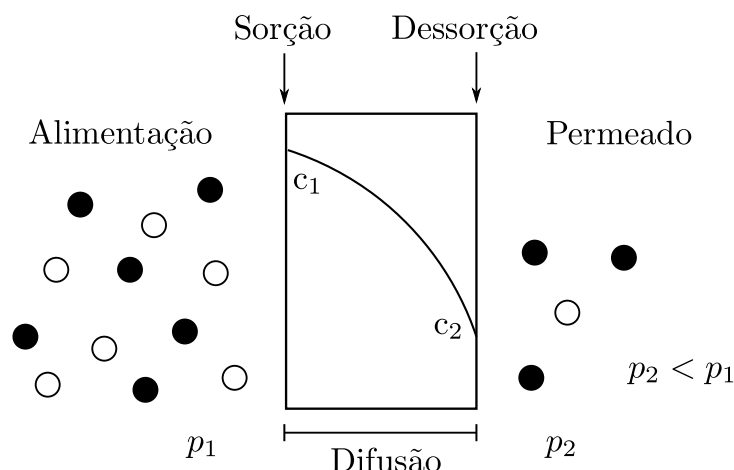


Figura 2.6: Transferência de massa através de membranas poliméricas densas. Adaptado de HABERT *et al.* (2006)

apresentam grandes diferenças na temperatura crítica, a etapa de sorção pode ser a principal responsável pela seletividade da membrana. No entanto, quando a mistura é composta por gases permanentes, cujos pontos de condensação são muito baixos, a diferença entre o tamanho dos permeantes, e portanto, a etapa de difusão, se mostra encarregada pela seletividade (HABERT *et al.*, 2006).

A Tabela 2.1 traz os valores de temperatura crítica e diâmetro dos gases utilizados nesta pesquisa.

Tabela 2.1: Temperatura crítica e diâmetro de alguns gases

Parâmetro	CO ₂	CH ₄	N ₂
Temperatura crítica (K)	304,2	190,6	126,2
Diâmetro (Å)	3,3	3,8	3,64

Para membranas densas, os elementos de volume livre na estrutura da membrana que permitem o transporte de espécies através do filme são compostos por pequenos espaços entre as cadeias poliméricas causados pelo movimento térmico das moléculas de polímero e por forças de tensão BAKER (2004). Por isso, a seletividade e a permeabilidade em processos de separação de gases também é fortemente dependente da mobilidade segmental das cadeias poliméricas que formam a membrana HABERT *et al.* (2006).

Para polímeros elastoméricos, cujo movimento Browniano é bastante ativo, a capacidade de distinguir moléculas com diâmetros semelhantes é reduzida em comparação com polímeros vítreos, tornando a etapa de sorção dominante. Quando polímeros vítreos são utilizados, a natureza rígida das cadeias poliméricas faz com que a etapa de difusão seja dominante. Neste caso, moléculas menores são

permeadas preferencialmente (HABERT *et al.*, 2006; LI *et al.*, 2011).

2.4.1 Seletividade

Um importante parâmetro de desempenho no processo de permeação de gases é a seletividade da membrana (HABERT *et al.*, 2006). No caso de testes realizados com gases puros, pode-se calcular a seletividade ideal da membrana, α_{ij}^{ideal} , que avalia a eficiência com o que o filme polimérico discrimina dois permeantes distintos, i e j , e é definida como a razão entre as permeabilidades desses componentes na membrana:

$$\alpha_{ij}^{ideal} = \frac{P_i}{P_j} \quad (2.1)$$

Em se tratando permeações que utilizam misturas de gases, a seletividade se dá pela relação entre as concentrações dos componentes i e j :

$$\alpha_{ij} = \frac{c_{i_0}/c_{j_0}}{c_{i_1}/c_{j_1}} \quad (2.2)$$

onde c_{i_0} e c_{j_0} representam as concentrações de i e j no lado da alimentação, e c_{i_1} e c_{j_1} representam as concentrações desses componentes no lado do permeado.

2.5 Membranas de Matriz Mista

É sabido que a separação comercial de CO₂ pode ser alcançada pela tecnologia de membrana, que tem evoluído como uma técnica competitiva visando a captura desse gás nas indústrias de produção de energia e no processamento de gás natural (VINOBA *et al.*, 2017).

Apesar de haver diversas vantagens inerentes ao processo convencional de permeação de gases, como os benefícios apresentados na Seção 2.2.4, muitas vezes as membranas poliméricas não são suficientemente eficientes. Os polímeros comumente apresentam seletividades altas acompanhadas por baixas permeabilidades, ou altas permeabilidades associadas a seletividades reduzidas (FREEMAN e YAMPOLSKII, 2011).

O pesquisador Lloyd M. Robeson, em 1991, agrupou dados referentes a pesquisas de separação de gases por membranas poliméricas e mostrou que, para mistura de gases binários (como CO₂, N₂, CH₄, H₂ e O₂), existe um limite superior de desempenho (*upper-bound*) que relaciona permeabilidade *versus* seletividade (ROBESON, 1991). Em 2008 essa análise foi atualizada e os diagramas de Robeson

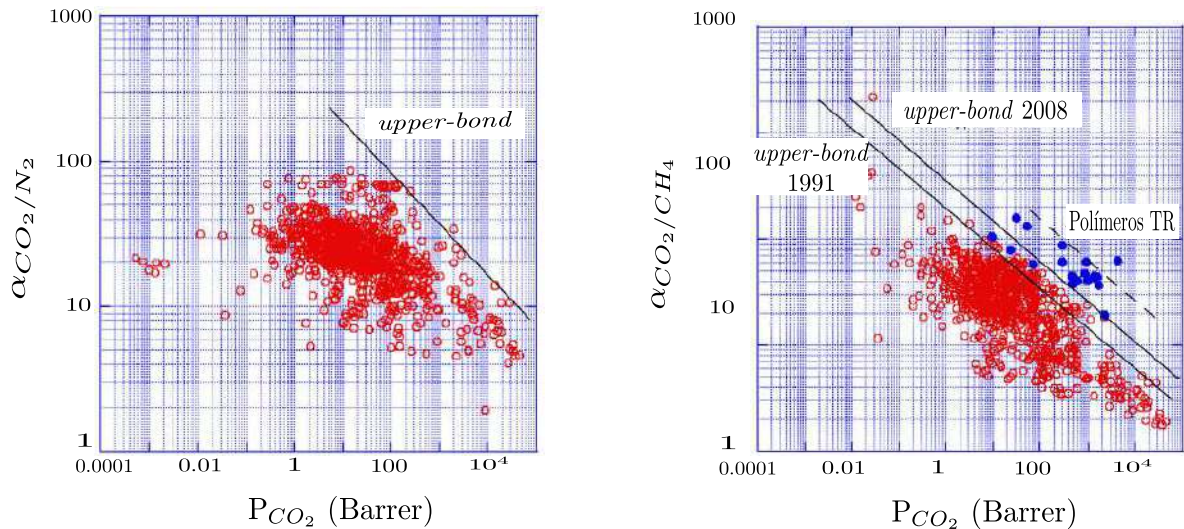


Figura 2.7: Diagrama permeabilidade de CO_2 versus seletividade de membranas poliméricas para as misturas CO_2/N_2 e CO_2/CH_4 . Polímeros TR: Polímeros termicamente rearranjados. ROBESON (2008)

para as misturas CO_2/N_2 e CO_2/CH_4 se encontram na Figura 2.7.

Apesar de membranas inorgânicas apresentarem, muitas vezes, um melhor desempenho de permeação que as membranas poliméricas, elas necessitam de maiores investimentos e os custos de operação também são elevados, isto porque elas são caras, quebradiças, difíceis de serem preparadas de forma reprodutível e possuem uma baixa relação superfície-volume, fatores esses que afeta sua aplicação no âmbito industrial (FREEMAN e YAMPOLSKII, 2011).

Membranas de matriz mista, também conhecidas como membranas híbridas, são caracterizadas por serem formadas por uma fase contínua (geralmente um polímero) em que estão dispersas uma ou mais fases de natureza distinta (geralmente partículas inorgânicas). As MMMs têm sido amplamente estudadas, pois representam uma solução viável para superar o limite de desempenho das membranas poliméricas. A combinação de dois materiais permite melhorar a permeabilidade e a seletividade das membranas como o uso da fase dispersa, além de garantir a fácil produção característica de membranas poliméricas (FREEMAN e YAMPOLSKII, 2011).

A morfologia resultante na interface partícula-polímero afeta diretamente as propriedades de transporte através da membrana. A Figura 2.8 representa esquematicamente possíveis morfologias dessa interface. O caso 1 retrata a morfologia ideal de uma MMM. No caso 2, tem-se a falta de adesão entre a cadeia polimérica e a superfície da partícula, causando vazios. O caso 3 mostra que as cadeias de polímero em contato direto com a superfície da partícula podem se tornar rígidas, quando comparadas com as cadeias da fase contínua. Por fim, o caso 4 representa uma partícula inorgânica porosa onde os poros podem ser bloqueados pela cadeia polimérica enrijecida (CHUNG *et al.*, 2007).

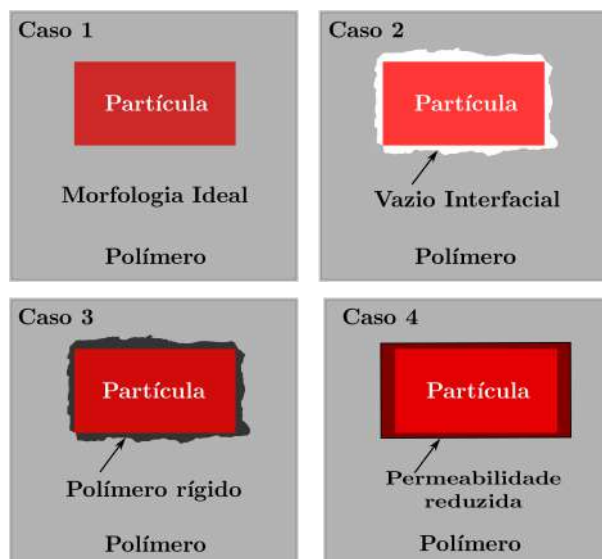


Figura 2.8: Representação esquemática de diferentes morfologia de interfaces partícula-polímero em membranas de matriz mista. Adaptado de CHUNG *et al.* (2007)

2.5.1 Poliuretano

Poliuretanos (PU) constituem-se uma importante família de polímeros que apresentam uma ampla gama de aplicações, como espumas, fibras, adesivos e revestimentos. Eles são formados a partir da reação entre diisocianatos e dióis, conforme mostra a Figura 2.9 (COWIE e ARRIGHI, 2007).

Esta reação produz polímeros lineares, porém, ramificações também ser agregadas através de reações secundárias. A natureza dos grupos R e R¹ controlarão a rigidez do material formado. Essa característica, por sua vez, possui forte influência sobre as propriedades do polímero (COWIE e ARRIGHI, 2007).

Polímeros elastoméricos, como o poliuretano, possuem duas características estruturais principais: alta flexibilidade das cadeias poliméricas (ou seja, possuem temperatura de transição vítrea abaixo da temperatura ambiente) e existência de reticulações químicas ou físicas. A flexibilidade das cadeias permite alta deformação, enquanto as ligações cruzadas impedem o deslizamento da cadeia, produzindo assim uma deformação plástica (KRICHELDORF *et al.*, 2004).

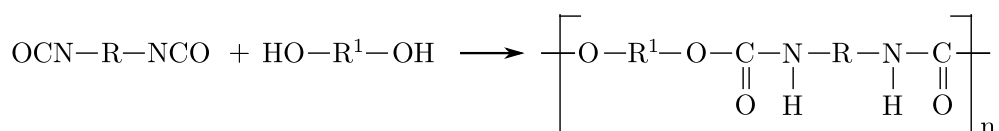


Figura 2.9: Reação de formação de poliuretano

Polímeros elastoméricos podem apresentar uma ou duas fases. Sistemas formados por uma fase são homogêneos e possuem ligações químicas cruzadas. Quando apresentam duas fases, os polímeros possuem segmentos rígidos e flexíveis separados

por uma interface. Os segmentos rígidos agem como reticulações físicas e são agrupados em domínios através das forças de van der Waals e de ligações de hidrogênio. A Figura 2.10 exemplifica a presença desses domínios rígidos.

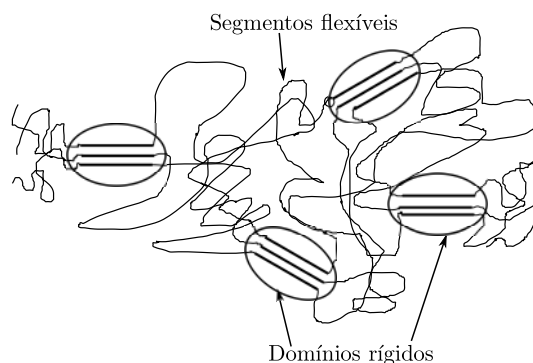


Figura 2.10: Associação de domínios rígidos com segmentos elastoméricos. Adaptado de KRICHELDORF *et al.* (2004).

O poliuretano utilizado nesta pesquisa é um polímero comercial baseado em poliéter, tendo o butanodiol como extensor de cadeia. Estudos realizados no Laboratório de Processos de Separação com Membranas confirmam que este poliuretano apresenta bons desempenhos para separação de gases e adesão satisfatória com diversas partículas a ele incorporadas, sendo também um material de boa processabilidade (ALFAIA, 2015; MAINI, 2018; POLLO, 2008; REZENDE, 2016; RODRIGUES *et al.*, 2018).

2.5.2 Sílica

O principal desafio na síntese de membranas de matriz mista é a escolha das partículas que serão incorporadas na matriz polimérica, pois elas possuem a capacidade de ditar a permeação de gases (VINOBA *et al.*, 2017).

A sílica é caracterizada por ser um polímero inorgânico que apresenta em seu interior grupos siloxanos (Si-O-Si) e em sua superfície grupos silanóis (Si-OH) (NASSAR *et al.*, 2002). Ela pode ser encontrada na natureza em estado puro, principalmente em rochas de quartzo e arenitos, ou na forma de minerais, em associações que dão origem a feldspatos, silicatos de magnésio e zircônia (DELLA *et al.*, 2006).

A modificação da sílica é um processo bastante adotado, pois permite a obtenção de uma variedade muito grande de compostos de maior especificidade, relacionada aos grupos ligados à superfície. Portanto, a funcionalização da sílica possibilita sua aplicação em diversos campos (PRADO *et al.*, 2005).

SEKIZKARDES *et al.* (2018) sintetizaram membranas de matriz mista de diferentes concentrações de sílica gel não funcionalizada incorporada no polímero poliéter iônico reticulado (IXPE - um novo polímero sintetizado pelos pesquisadores)

e avaliaram o efeito dessa partícula na permeação dos gases CO₂ e N₂. O melhor resultado observado foi o aumento de cerca de 40% na permeabilidade de CO₂, que passou de 86 Barrer, com o polímero puro, para 121,6 Barrer com a adição de 30 % (m/m) de sílica gel. A seletividade CO₂/N₂, por sua vez, manteve-se constante. Os autores afirmam que o aumento na permeabilidade de CO₂ foi devido ao aumento de volume livre no polímero causado pela incorporação da sílica gel, o que facilitou também a permeação de N₂. Com isso, mais estudos são necessários a fim de melhorar a eficiência dessas membranas.

Microesferas de sílica foram modificadas por XIN *et al.* (2016) de três diferentes formas: com grupamentos carboxila, ácido sulfônico e piridina. Cada tipo de sílica foi incorporada no polímero poli(éter éter cetona) sulfonado (SPEEK). De todas as membranas sintetizadas, as que se mostraram mais promissoras foram aquelas que receberam sílica funcionalizada com piridina (SPEEK/SiO₂-N). Os autores observaram um aumento considerável na solubilidade e na permeabilidade de CO₂. Eles afirmam que os grupamentos amino forem responsáveis por esse aumento, por se caracterizarem como sítios de interação com o CO₂. Utilizando gases puros, a permeabilidade de CO₂ a 1 bar com 20% de SiO₂-N foi de 2043 Barrer, com seletividades ideais de 68,3 para a CO₂/N₂ e 64,5 para CO₂/CH₄. Como previsto, a permeabilidade e a seletividade dessas membranas, a mesma pressão, foi um pouco menor nos testes que utilizaram misturas de gases. Segundo os autores, a pressão de 1 bar não causaria plastificação da membranas, por isso a causa dessa diminuição seria o efeito da sorção competitiva.

ALFAIA (2015), ao longo de sua pesquisa de mestrado no Programa de Engenharia Química da COPPE, desenvolveu membranas de matriz mista baseadas em poliuretano com adição de sílica funcionalizada com grupos amina para a separação dos gases CO₂ e N₂. Seus resultados indicaram que houve transporte facilitado de CO₂ através das membranas, melhorando a seletividade CO₂/N₂ em 64,1% à pressão de 4 bar e à temperatura ambiente. À pressão de 1 bar, o desempenho de separação da membranas se mostrou ainda melhor, com a permeabilidade de CO₂ aumentando de 39,83 para 144,5 Barrer e a seletividade CO₂/N₂ sofrendo um incremento de 138,2%.

Também em sua pesquisa no PEQ, MAINI (2018) utilizou de diversas técnicas de funcionalização para obter nanopartículas de sílica com grupos amino primários ancorados em sua superfície. O melhor desempenho por ele constatado foi obtido pela MMM com 20% (m/m) de sílica nanométrica funcionalizada, que apresentou uma permeabilidade de 80,86 Barrer para o CO₂ e seletividades ideais de 106,39 e 20,47 para os pares CO₂/N₂ e CO₂/CH₄, respectivamente.

O presente estudo visa dar continuidade às pesquisas de ALFAIA (2015) e MAINI (2018), bem como às investigações do Laboratório de Processos de Separação com

Membranas acerca de membranas de matriz mista para captura de CO₂.

A Tabela 2.2 traz um apanhado resultados encontrados na literatura relacionados ao desempenho de diversas membranas de matriz mista aplicadas à separação de misturas gasosas.

Tabela 2.2: Desempenho de diferentes MMM na separação de misturas gasosas

Membrana	Carga % (m/m)	Pressão e Temp.	Permeabilidade ideal (Barrer)		Seletividade ideal		Permeabilidade em misturas (Barrer)		Seletividade em misturas		Referência	
			CO ₂	N ₂	CH ₄	CO ₂ /N ₂	CO ₂ /CH ₄	CO ₂	N ₂	CH ₄		CO ₂ /N ₂
PU/SiO ₂ -NH ₃	50	10 bar	144,5	1,45	-	99,66	-	-	-	-	-	ALFAIA (2015)
		25 °C										
PU/SiO ₂	20	1 bar	120	8,63	2,98	41,26	13,43	-	-	-	-	SADEGHI <i>et al.</i> (2011)
		25 °C										
Matrimid®/SiO ₂	3,9	2 bar	19,6	-	0,56	-	34,8	-	-	-	-	CHEN <i>et al.</i> (2018)
		25 °C										
IXPE/SiO ₂	30	2,5 bar	121,6	-	-	42,4	-	-	-	-	-	SEKIZKARDES <i>et al.</i> (2018)
		22 °C										
PEBAX®/OG	5	2 bar	119	-	-	104	-	-	-	-	-	DONG <i>et al.</i> (2016)
		30 °C										
PEBAX®/OG	1	2 bar	-	-	-	-	-	137,9	-	-	28,8	PENG <i>et al.</i> (2017)
		30 °C										
PEBAX®/ Zeólita ZSM-5	10	3 bar	251,5	-	-	-	25,1	-	-	-	-	HOSSEINZADEH BEIRAGH <i>et al.</i> (2016)
		35 °C										
Matrimid®/ Zeólita 5A	20	1 bar	-	-	-	-	-	31	-	-	30,8	GONG <i>et al.</i> (2017)
		40 °C										
PSF/ZIF-301	40	2 bar	21,36	0,94	-	22,72	-	-	-	-	-	SARFRAZ e BA-SHAMMAKH (2016)
		25 °C										
PIM/SNW	10	2 bar	7553	-	-	22,7	13,5	-	-	22,1	12,9	WU <i>et al.</i> (2017)
		30 °C										
PIM/MWCNT	2	2 bar	12274	713	1483	17,2	8,3	-	-	-	-	KHAN <i>et al.</i> (2013)
		30 °C										

2.6 Membranas de transporte facilitado em permeação de gases

Nos processos de separação de gases com membranas poliméricas densas, o transporte do gás através no filme se dá pelo mecanismo sorção-difusão. Nesses casos, um aumento na seletividade é frequentemente seguido por uma diminuição do fluxo permeado e vice-versa. Membranas de transporte facilitado, por sua vez, oferecem um método atrativo para manter altas seletividades e altas permeabilidades (LI *et al.*, 2011).

Membranas de matriz mista também podem ser classificadas como membranas de transporte facilitado, quando as partículas dispersas na matriz polimérica agem como transportadores fixos. Essas membranas combinam difusão com reações reversíveis entre o componente de interesse e o sítio ativo (LI *et al.*, 2011; TONG e HO, 2017).

No caso de membranas de transporte facilitado destinadas à captura de gás carbônico, as moléculas de CO_2 na interface alimentação-membrana reagem reversivelmente com os transportadores fixos e em seguida “saltam” para os sítios vazios mais próximos, no sentido do gradiente de concentração (LI *et al.*, 2011; TONG e HO, 2017).

No que diz respeito aos gases que não interagem com os transportadores, o mecanismo de transporte continua sendo unicamente o de sorção-difusão (RAFIQ *et al.*, 2016). A Figura 2.11 exemplifica o mecanismo de transporte do CO_2 e de gases não-reativos ao longo da espessura de uma membrana de transporte facilitado.

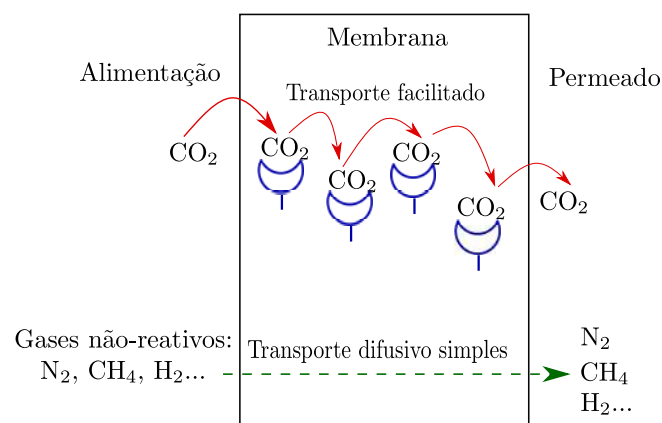


Figura 2.11: Representação da permeação de gases através de membranas de transporte facilitado. Adaptado de ZHAO e HO (2012) e SILVA (2009)

Em comparação com membranas poliméricas convencionais, as membranas de transporte facilitado podem apresentar vantagens relevantes: (i) são capazes de

manter, simultaneamente, altos valores de permeabilidade e de seletividade e (ii) são usualmente eficientes a baixas pressões parciais (LI *et al.*, 2011).

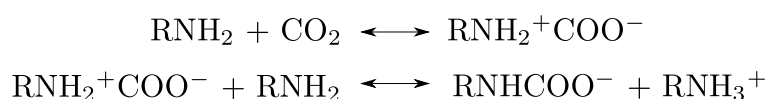
Essa segunda vantagem se torna ainda mais favorável quando aplicada à captura de CO₂ de correntes de baixa pressão, como por exemplo o gás de exaustão de uma termelétrica à carvão ou de uma indústria produtora de cimento (FREEMAN *et al.*, 2006).

Tal fato pode ser explicado pelo fenômeno de saturação dos transportadores, que ocorre quando a pressão parcial ou concentração de CO₂ é alta a ponto de que o CO₂ ocupe todos os sítios ativos disponíveis na membrana. A partir desse ponto, qualquer aumento adicional na pressão parcial do CO₂ influenciará apenas no fluxo através do mecanismo de sorção-difusão, que é menor quando comparado ao fluxo obtido pelo transporte facilitado. Por outro lado, quando a pressão parcial de CO₂ é baixa, o CO₂ só pode reagir com uma pequena porção dos transportadores fixos, de forma que haja mais sítios carreadores disponíveis na membrana para interação com o CO₂, facilitando o transporte dessa molécula através do filme (TONG e HO, 2017).

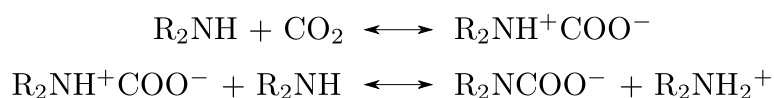
Amplamente utilizadas em processos de captura de CO₂, especialmente em colunas de absorção (BAINS *et al.*, 2017), as aminas têm demonstrado bons resultados quando empregadas também na modificação de diversas partículas para incorporação dessas em membranas, funcionando assim como sítios ativos na separação do CO₂ em processos de permeação de gases (GUERRERO *et al.*, 2017; KHOSRAVI *et al.*, 2017; NGUYEN *et al.*, 2016).

Como explicado por YU *et al.* (2017), geralmente três tipos de aminas são utilizadas na captura de CO₂: as aminas primárias, secundárias e terciárias. A reação entre o CO₂ e as aminas primárias e secundárias segue o mecanismo de zwitterion, formando um composto de carga positiva e negativa (um zwitterion) como intermediário, que é desprotonado por outra amina para formar um íon carbamato. As equações químicas abaixo mostram a interação do CO₂ com essas aminas.

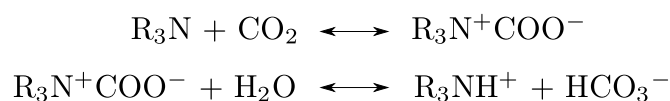
Aminas primárias:



Aminas secundárias:



Para aminas terciárias, entretanto, a formação de carbamato é muito menor e a reação com CO₂ forma preferencialmente íons bicarbonato na presença de água, como mostrado abaixo:



De acordo com HÄGG e QUINN (2006), os grupos amônio quaternário (R₄N⁺) não são capazes de interagir com o CO₂.

Comparando diferentes aminas para a captura de CO₂ KO *et al.* (2011) verificaram que a sílica funcionalizada com grupos amino primários apresentou maior capacidade de adsorção de CO₂ que aquela com grupos amino secundários. De forma oposta, YU *et al.* (2017) constataram que a sílica por eles modificada com grupos amino secundário demonstrou maior poder de adsorção de CO₂ quando comparada as partículas de sílica que possuíam grupos amino primários na superfície.

A presente pesquisa visa estudar o comportamento de nanopartículas de sílica funcionalizadas com estes dois grupos - amino primários e secundários - quando inseridas na matriz polimérica de poliuretano, formando assim membranas de matriz mista destinadas à captura de CO₂.

Capítulo 3

Métodologia Experimental

Neste capítulo são descritos os materiais e os métodos utilizados na funcionalização da sílica e no preparo das membranas, bem como as técnicas de caracterização tanto das partículas quanto das membranas sintetizadas. Além disso, também serão expostos os métodos empregados nos testes de desempenho dessas membranas.

3.1 Funcionalização das nanopartículas de sílica

As nanopartículas de sílica (SiNp), fornecidas pela Sigma-Aldrich, apresentam grau de pureza de 99,8%, área superficial específica de 175-225m²/g e diâmetro de 12 nm.

Foram empregadas duas metodologias de funcionalização: uma visando acoplar na superfície da sílica grupos amino primários e outra para a inserção de grupos amino secundários.

3.1.1 Funcionalização 1: grupos amino primários

A fim de obter partículas de sílica funcionalizadas com grupos amino primário, foi realizada uma reação de substituição nucleofílica, que é mostrada na Figura 3.1.

Para isso foram adicionados em balão de fundo redondo 5,2 g de nanopartículas de sílica seca previamente a 60°C por 24 horas, 228,0 g de 3-(aminopropil)trimetoxisilano (APTMS), adquirido pela Sigma-Aldrich, como agente silanizante e 2,0 g de etanol anidro (Vetec) como solvente. A mistura foi mantida sob agitação magnética e refluxo por 1 hora a 70°C. A seguir, a sílica foi lavada com etanol anidro e água deionizada e seca por 24 horas em estufa a 60°C (MAINI, 2018).

As partículas obtidas nessa modificação foram denominadas Si-NH₂.

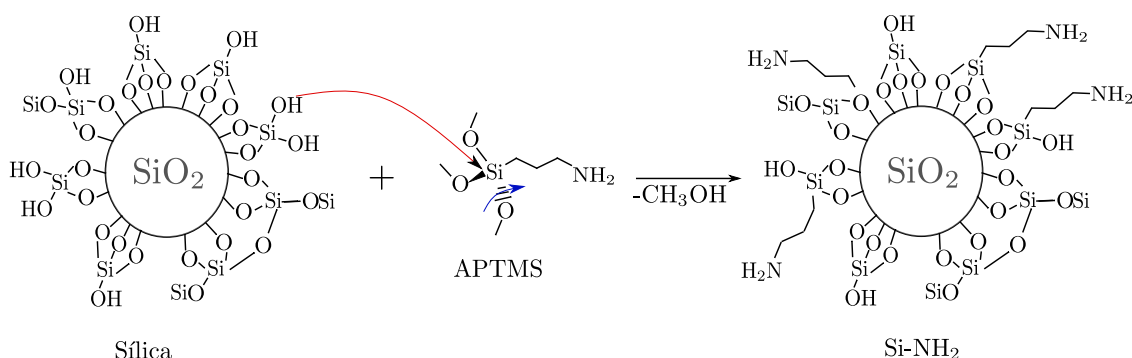


Figura 3.1: Funcionalização de nanopartículas de sílica para inserção de grupos amino primário.

3.1.2 Funcionalização 2: grupos amino secundários

O segundo tipo de modificação foi realizado no Departamento de Química da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, com o auxílio e seguindo a metodologia de BARRANCO (2018).

Nesta funcionalização, 2 g de nanopartículas de sílica, previamente secas a 150°C, foram adicionadas a um balão de fundo redondo, juntamente com 3 mL de 3(aminopropil-trietoxisilano) (APTES) e 50 mL de tolueno anidro, ambos da Sigma Aldrich. A mistura foi mantida por 24 horas a 150°C sob agitação magnética e refluxo. No entanto, após 6 horas de reação uma destilação foi realizada até se obter cerca de 10 mL de subprodutos voláteis, tais como metanol e etanol, deslocando assim a reação no sentido da formação de produtos. Para beneficiar ainda mais esse deslocamento, adicionou-se mais 2 mL de APTES. Após o tempo total de reação, as partículas foram lavadas com tolueno, etanol e água, nesta ordem. A reação ocorrida aqui é similar àquela da Funcionalização 1 e pode ser vista na Figura 3.2.

Para a obtenção de grupos amino secundário, uma segunda etapa de funcionalização é necessária. Tal etapa compreende a reação exotérmica entre o grupo amino R-NH₂ e o agente catiônico cloreto de trimetilglicidilamônio (GTMAC). Nesta reação, encontrada na Figura 3.2, um próton é transferido do grupo amino ao anel epóxido do GTMAC, formando-se grupos amino secundário (R₂NH).

O procedimento experimental consiste-se em adicionar em uma bolsa de polietileno 1 g da sílica obtida na primeira etapa da funcionalização e 3 mL de água. 2 mL de GTMAC foram gotejados enquanto a mistura ia sendo homogenizada. A seguir a mistura foi deixada em banho por 7 horas em banho de ultrassom a 65°C sendo o sólido posteriormente lavado em 6 ciclos de centrifugação, sendo os 3 primeiros com etanol e os 3 últimos com água, a 5000 rpm por 5 minutos cada ciclo. Por fim, o produto obtido foram secas a 150°C pelo tempo de 24 horas.

Além dos grupos amino secundário de interesse, observa-se a formação de grupos amônio quaternário (R₄N⁺), que não interagem com o CO₂ (HÄGG e QUINN, 2006).

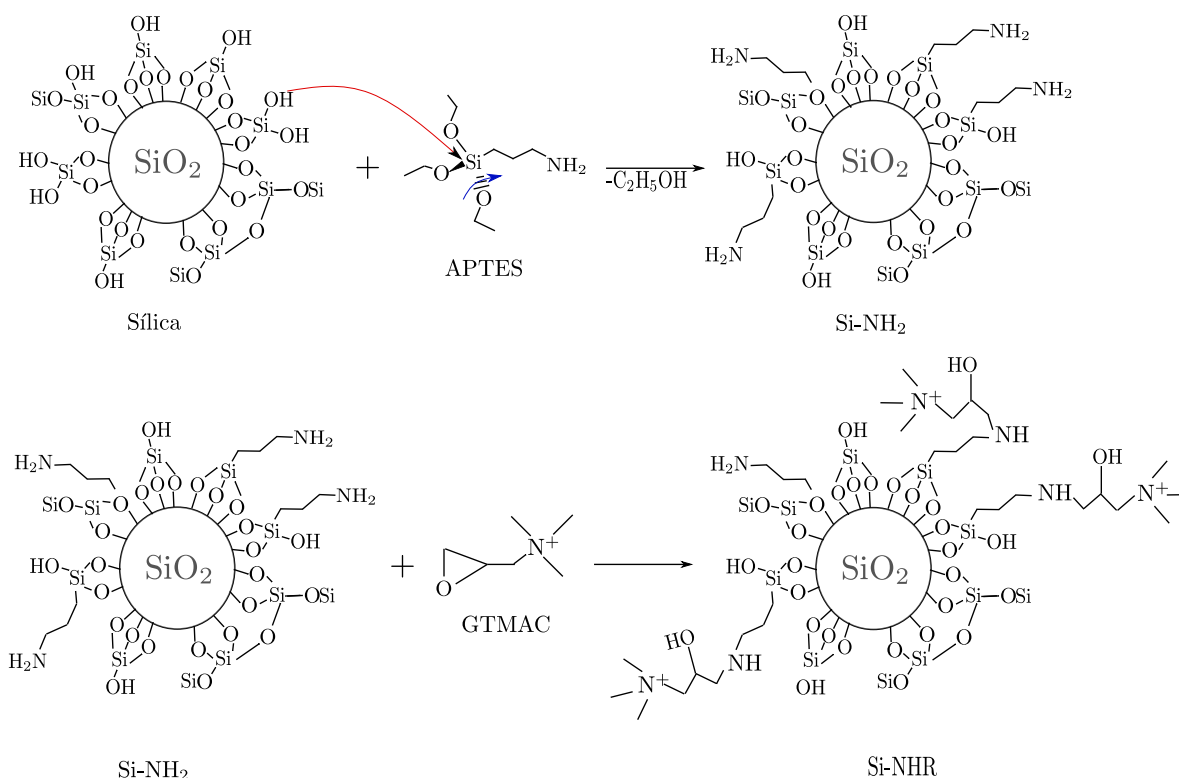


Figura 3.2: Funcionalização de nanopartículas de sílica para inserção de grupos amino secundários.

As partículas funcionalizadas com grupos amino secundário foram chamadas de Si-NHR.

3.2 Caracterização das partículas inorgânicas

Microimagens da sílica empregada na síntese das membranas foram obtidas através de microscopia eletrônica de varredura (MEV) com o equipamento Vega 3 (Tescan) no Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da COPPE/UFRJ.

A fim de verificar a natureza química das partículas de sílica e a inserção de grupos amino primários e secundários, algumas análises foram feitas: teste qualitativo de ninidrina, análise elementar, FTIR e RMN no estado sólido.

No teste qualitativo utilizando ninidrina (2,2-diidróxi-1,3-dioxindreno) 1 gota desse reagente foi adicionada a 10 mg das diferentes partículas de sílica, sendo a mistura aquecida a 60°C em uma chapa de aquecimento. O aparecimento da cor roxa indica a presença de grupos amino primários livres.

A análise elementar (CHN) foi realizada na Central Analítica da Universidade de São Paulo utilizando o equipamento 2400 series ii (Perkin Elmer). Para tal, as amostras foram submetidas à combustão em atmosfera de oxigênio puro sendo quantificados através de um detector de condutividade térmica os teores de carbono,

hidrogênio e nitrogênio provenientes dos gases resultantes dessa queima. As análises foram feitas em duplicata.

As análises de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foram realizadas no Departamento de Química da PUC-Rio. Os dados foram coletados na região de 4000 a 400 cm^{-1} , utilizando-se pastilha de KBr na concentração de 15% m/m de partículas à temperatura ambiente.

As análises de Ressonância Magnética Nuclear dos núcleos de carbono-13 (^{13}C) e de silício-29 (^{29}Si) foram realizadas em um espectrômetro Avance III 400WB (Bruker), no Instituto de Química da UFRJ. As condições experimentais são descritas na Tabela 3.1.

Tabela 3.1: Análise elementar das amostras de sílica empregadas na síntese das MMMs

Parâmetros	RMN- ^{13}C	RMN- ^{29}Si
Frequência	400 MHz	400 MHz
Pulso	2 ms	2 ms
Intervalo entre pulsos	4 s	30 s
Velocidade de rotação	10 kHz	5 kHz
Referência	Glicina (43,5 ppm)	Caulim (-91,5 ppm)

3.3 Preparo de membranas densas

Membranas planas de morfologia isotrópica densa foram preparadas pela técnica de inversão de fases por evaporação de solvente. Poliuretano da série Ellastollan[®] da Basf (código 1185A10) foi previamente seco em estufa à temperatura de 60°C por, no mínimo, 24 horas. Todas as soluções poliméricas foram preparadas na concentração de 10% (m/m).

Para o preparo de membranas de PU puro, o polímero foi solubilizado em tetraidrofurano (THF) sob agitação mecânica por, no mínimo, 24 horas. Em seguida, a solução foi deixada em repouso por cerca de 15 minutos para saída completa das bolhas de ar causadas pela agitação. Para formação das membranas planas, cerca de 10 g de solução foram vertidos em um molde circular de teflon que foi prontamente coberto por uma placa de vidro, deixando apenas uma fina abertura lateral, para garantir uma lenta evaporação do solvente, evitando a formação e bolhas, gerando assim membranas isotrópicas densas.

No caso de MMM baseadas em poliuretano, foram preparadas duas pré-soluções. A primeira, contendo partículas de sílica e metade do solvente utilizado na solução 10% (m/m) de PU, é submetida a uma forte agitação, promovida por uma sonda ultrassônica (VC-750, Sonics), operando com frequência de 30 kHz por 15 minutos.

Esta operação de sonicação tem o intuito de propiciar uma melhor dispersão das partículas na solução, que é mantida em banho de gelo devido ao aquecimento resultante da forte agitação. A segunda pré-solução é formada pelo PU e a outra metade do solvente. Após o tempo de sonicação, a primeira pré-solução é incorporada à segunda e a solução resultante é mantida sob agitação magnética até completa dissolução do polímero. A partir disso, o preparo das MMM baseadas em PU seguem o mesmo procedimento utilizado para membranas de PU puro, com as etapas de repouso, espalhamento no molde de teflon e evaporação do solvente. A Figura 3.3 esquematiza o procedimento de síntese dessas membranas.

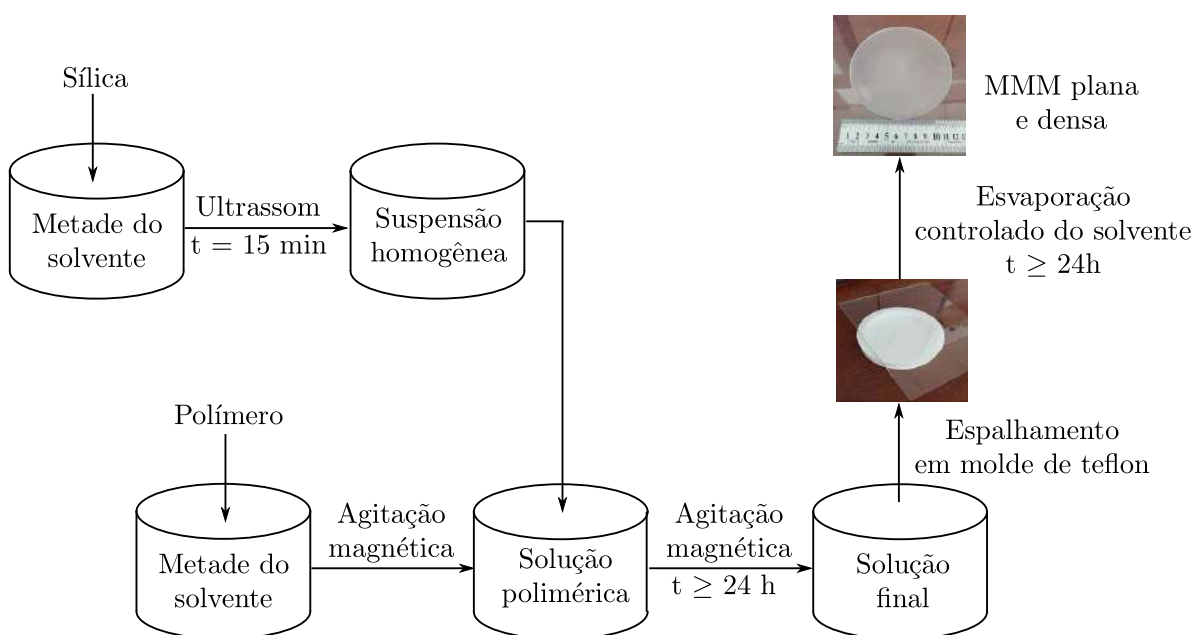


Figura 3.3: Preparo de MMM baseadas em PU. Adaptado de AROON *et al.* (2010).

3.4 Caracterização das membranas

Microimagens da superfície superior e da seção transversal das membranas sintetizadas foram adquiridas através da técnica de microscopia eletrônica de varredura, a fim de analisar a morfologia dessas membranas e a distribuição das partículas de sílica nas matrizes poliméricas.

Para realizar o corte transversal, as membranas foram previamente congeladas em banho de nitrogênio líquido. Esse procedimento visa minimizar a deformação mecânica durante a fratura.

Todas as amostras a serem analisadas por MEV foram metalizadas pelo metalizador a frio Q150R (Quorum). Esse passo é necessário devido à má condução dos elétrons pelas amostras.

Como ensaios térmicos, foram utilizadas as técnicas de análise termogravimétrica

(TGA) e análise dinâmica-meânica (DMA). Esta primeira análise é definida como um processo contínuo que envolve a medida de variação de massa da amostra em função da temperatura ou em função do tempo quando a temperatura é mantida constante (LUCAS *et al.*, 2001). Neste caso, a amostra foi submetida a uma programação controlada de aquecimento na taxa de 10°C/min no analisador térmico simultâneo STA 6000 (Perkin Elmer), disponibilizado no Instituto de Química da UFRJ, atingindo a temperatura máxima de 800°C. Foi utilizada um fluxo de N₂ de 50 mL/min.

A DMA, por sua vez, teve como objetivo a identificação da temperatura de transição vítrea das membranas. As análises foram realizadas no Instituto de Macromoléculas da UFRJ com o analisador dinâmico mecânico DMA Q800 (TA Instruments), na faixa de temperatura de -100°C a 100°C. A taxa de aquecimento empregada foi de 3°C/min e a frequência foi de 1 Hz.

3.5 Dessorção térmica programada

Amplamente utilizada na área de catálise, a técnica de dessorção térmica programada (TPD) permite avaliar a presença e a força de sítios de adsorção. O experimento consiste-se em adsorver um determinado gás em um sólido, e então promover o aumento controlado da temperatura, identificando assim a temperatura de dessorção do gás (INAGAKI e KANG, 2016). A força do sítio ativo pode então ser relacionada com a temperatura do pico de dessorção, pois quanto maior for a temperatura necessária para promover a dessorção das moléculas de gás, maior é a força de ligação do sítio (ROSSI, 2015).

As análises de TPD de CO₂ foram conduzidas no Laboratório NUCAT, do Programa de Engenharia da COPPE/UFRJ, utilizando uma unidade de TPD acoplada a um espectrômetro de massas (TSU-071E, Pfeiffer). A Figura 3.4 mostra o aparato empregado nos testes.

Inicialmente, 600 mg das membranas sintetizadas foram pesadas e adicionadas em um reator apropriado, previamente preparado com lã de quartzo para impedir o carreamento da amostra. As membranas foram então submetidas a um fluxo de CO₂ de 60 mL/min durante 1 hora à temperatura de adsorção de 25°C. Posteriormente, o sistema recebeu uma corrente de Argônio na vazão de 60 mL/min por 2 horas, sendo purgada para o ambiente, visando à remoção do CO₂ não adsorvido. A seguir, a corrente de Argônio foi direcionada ao espectrômetro de massas, iniciou-se a coleta de dados e o reator foi aquecido até 100°C na taxa de 20°C/min.

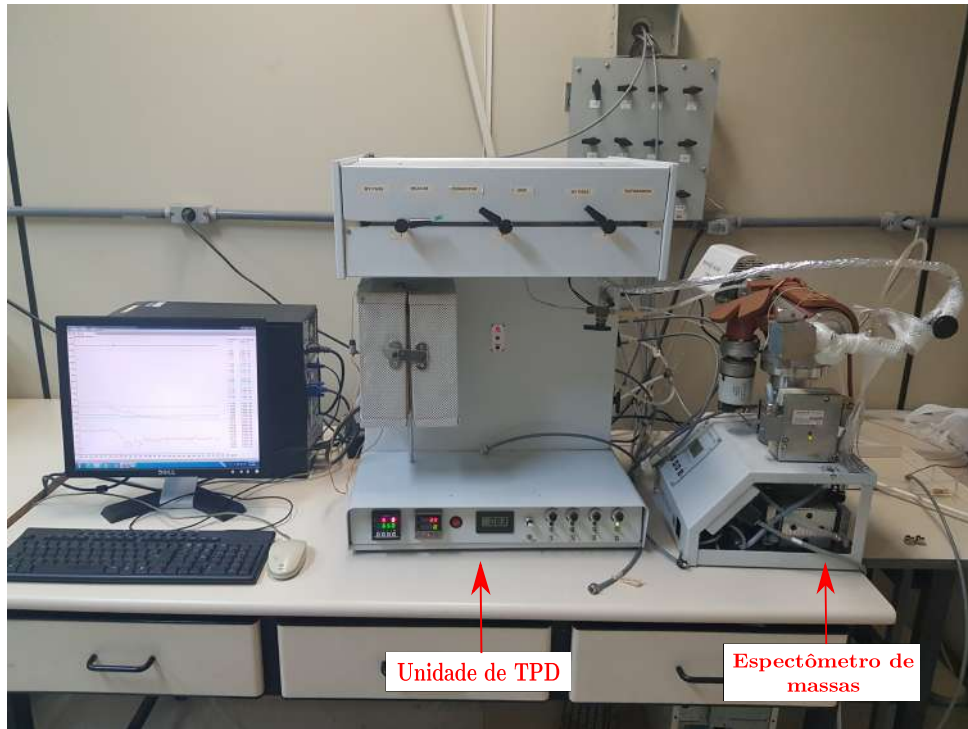


Figura 3.4: Sistema utilizado nos testes de TPD-CO₂.

A Figura 3.5 mostra em detalhes o reator utilizado nos testes de termodesorção de CO₂.

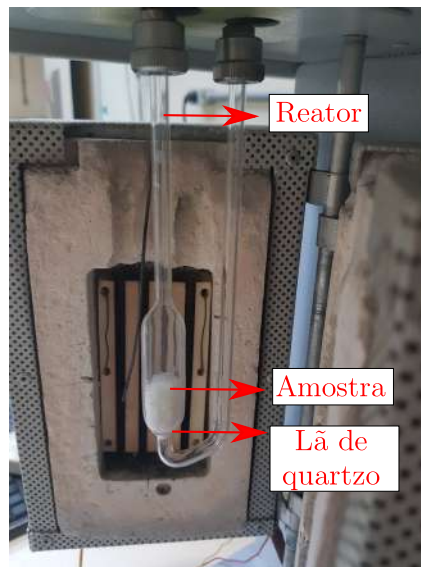


Figura 3.5: Reator utilizado nos testes de TPD-CO₂.

3.6 Permeabilidade e seletividade de gases puros

A Figura 3.6 mostra a representação esquemática do sistema de permeação de gases com membranas planas. A partir dos coeficientes de permeabilidade de cada componente, foi possível calcular a seletividade ideal das membranas, como mostrado anteriormente na Equação 2.1.

Os gases utilizados nesses testes foram o gás carbônico, nitrogênio e metano, todos fornecidos pela Linde Gases Brasil com pureza de 99,99%.

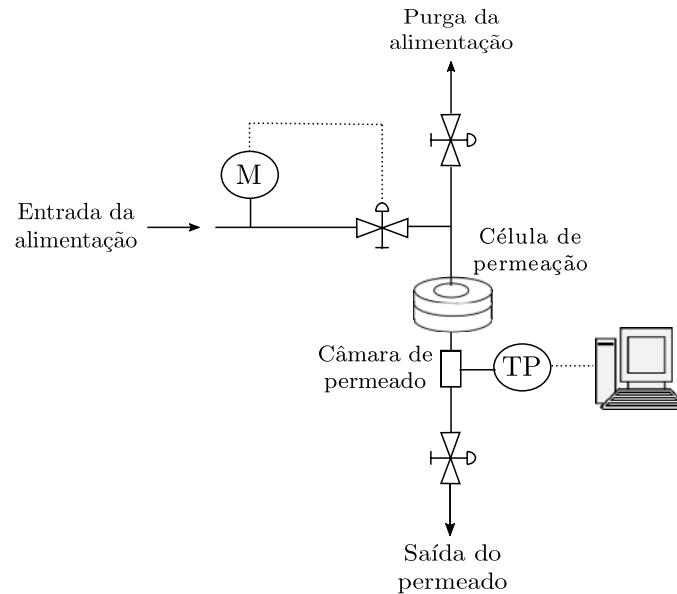


Figura 3.6: Representação esquemática do sistema de permeação de gases puros. Adaptado de AMARAL (2014)

Nos testes de permeação, a membrana foi acondicionada em uma célula de permeação de aço inoxidável contendo uma entrada para o gás de alimentação e uma saída para o permeado. O gás de interesse foi selecionado, e o lado da alimentação pressurizado até atingir-se a pressão desejada, mantendo a válvula de saída da alimentação fechada. O gás permeado foi acumulado na câmara de permeado e um aumento de pressão com a evolução do tempo de permeação foi acompanhado por um transdutor de pressão (TP). As aquisições de dados foram realizadas pelo software LogChart II.

O volume da câmara de permeado era previamente conhecido e a temperatura ambiente foi medida durante o experimento. A Equação 3.1 traz o cálculo de permeabilidade dos gases (P), expressa em Barrer, sendo $1 \text{ Barrer} = 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cmHg}^{-1}$.

$$P = \frac{dp_i}{dt} \cdot \left(\frac{V_{\text{sistema}}}{A \cdot \Delta p_i} \right) \cdot \left(\frac{T_{CNTP}}{T_{\text{amb}} \cdot p_{CNTP}} \right) \cdot L \quad (3.1)$$

onde dp/dt é a variação da pressão do componente i pelo tempo, medida pelo

transdutor de pressão e dada em $\text{cmHg}\cdot\text{s}^{-1}$; V_{sistema} é o volume da câmara de permeado em cm^3 ; A é a área de permeação em cm^2 ; Δp_i é a diferença de pressão do componente i entre os lados da membrana, correspondente à pressão da alimentação de gás, em cmHg ; L é a espessura da membrana em cm ; T_{amb} é a temperatura ambiente durante o experimento; T_{CNTP} e P_{CNTP} são, respectivamente, temperatura e pressão na CNTP.

3.7 Permeabilidade e seletividade de misturas de gases

3.7.1 Preparo da mistura gasosa

A fim de preparar a mistura gasosa empregada como alimentação, foi utilizado um misturador de gases, mostrado na Figura 3.7, e os gases CO_2 e N_2 , ambos fornecidos pela Linde Gases Brasil, com o teor de pureza de 99,99%. Foi preparado um cilindro de 3 L de volume, com a composição molar de 70% N_2 e 30% CO_2 .



Figura 3.7: Equipamento utilizado no preparo da mistura de gases.

Com o misturador diretamente conectado à linha central de abastecimento de gases, primeiramente injetou-se o CO_2 , por ser o gás de menor pressão parcial da mistura. Em seguida, completou-se o cilindro até que a pressão de 30 bar fosse alcançada, garantindo uma quantidade suficiente de mistura para os testes realizados.

Após o preparo do cilindro, sua composição final foi analisada em um cromatógrafo gasoso (MicroCG CP-4900, Varian). Os parâmetros utilizados para a análise da composição gasosa da alimentação e do permeado são descritos na Tabela 3.2.

Tabela 3.2: Configuração utilizada no cromatógrafo gasoso.

Parâmetros	Especificação
Coluna	PoraPLOT Q 10m
Temperatura do forno	60°C
Tempo de injeção	10 segundos
Gás de arraste	Hélio
Pressão do gás de arraste	15 psi

É importante salientar que, antes de cada análise, o cromatógrafo foi submetido a um processo de condicionamento, onde a temperatura do forno foi elevada a 120°C por, pelo menos, duas horas, com o objetivo de limpar a coluna.

3.7.2 Ensaio de permeação com mistura gasosa

Os testes para a determinação do coeficientes de permeabilidade e seletividade da mistura gasosa CO₂/N₂ foram realizados em uma unidade similar àquela utilizada nos testes de permeação com gases puros e é esquematizada na Figura 3.8.

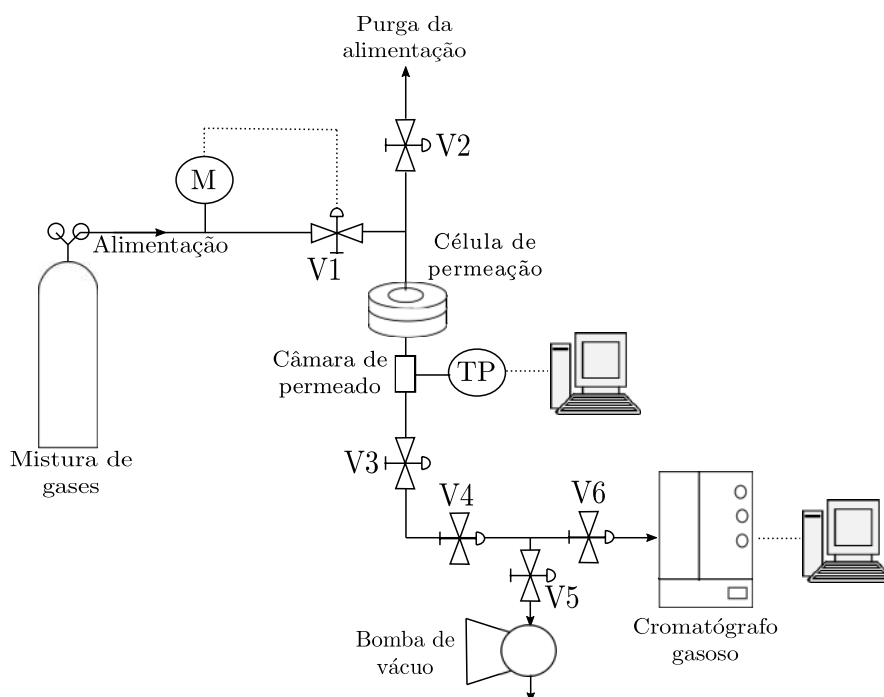


Figura 3.8: Representação esquemática do sistema de permeação de mistura de gases.

Antes de iniciar a alimentação, com as válvulas V3, V4 e V5 abertas, uma bomba a vácuo foi acoplada na saída do permeado a fim de remover qualquer resquício de ar do sistema. O vácuo foi feito por 10 minutos, fechando-se as válvulas antes do desligamento da bomba para manter o vácuo. A mistura foi então alimentada na pressão desejada. A cada 30 minutos a válvula de purga V2 foi rapidamente aberta para

que uma porção da mistura gasosa contida na parte do concentrado fosse removida. Esse procedimento evita o acúmulo do componente de menor permeabilidade no lado da alimentação e promove uma turbulência na câmara de alimentação, o que torna a mistura mais homogênea e minimiza os efeitos da camada limite.

Assim como nos testes realizados com gases puros, a variação de pressão do permeado foi ocasionada pelo acúmulo dos componentes permeantes e foi medida por um transdutor de pressão.

Como mostra a Equação 2.2, para o cálculo da seletividade em testes que utilizam misturas gasosas é necessário conhecer a composição dos componentes na alimentação e no permeado. Para isso, alimentação foi previamente analisada no cromatógrafo gasoso e, após a coleta de dados para o cálculo de permeado, as válvulas V3, V4 e V6 foram abertas, liberando assim a injeção do permeado no cromatógrafo.

Capítulo 4

Resultados e Discussões

Neste capítulo são relatados e discutidos os resultados obtidos por meio dos testes de permeação dos gases CO_2 , N_2 e CH_4 puros e da mistura CO_2/N_2 e dos testes de desorção de gases, correlacionando-os com ensaios de caracterização.

4.1 Caracterização das partículas de sílica

A fim de caracterizar as partículas de sílica utilizadas utilizadas na membranas de matriz mita, empregou-se as técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV), teste de ninidrina, análise elementar, espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e ressonância magnética nuclear (RMN) no estado sólido.

4.1.1 Microscopia eletrônica de varredura

As Figuras 4.1, 4.2 e 4.3 trazem as fotomicrografias das diferentes amostras de sílicas utilizadas na síntese de membranas.

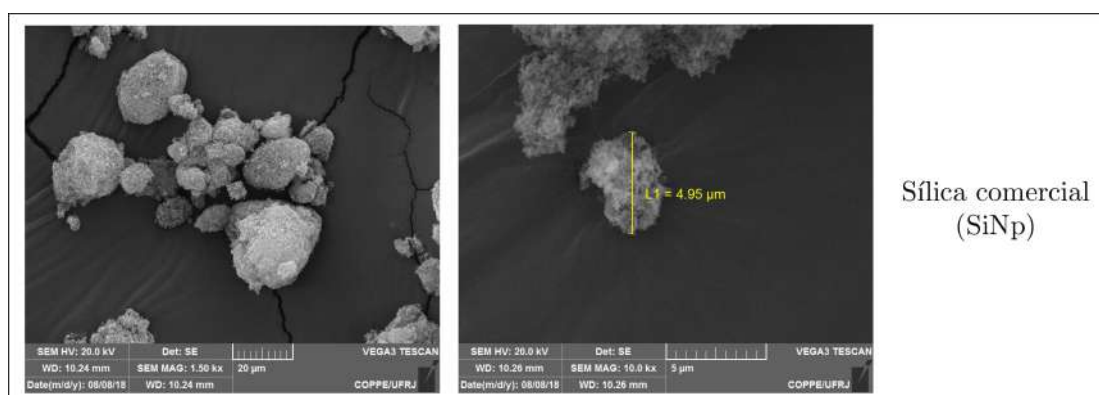


Figura 4.1: Fotomicrografias da sílica comercial (SiNp).

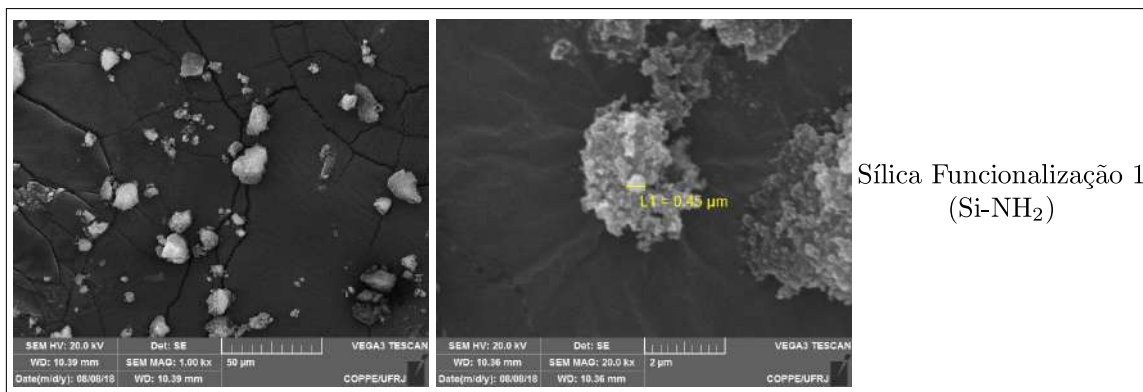


Figura 4.2: Fotomicrografias da sílica funcionalizada com grupos amino primários (Si-NH₂).

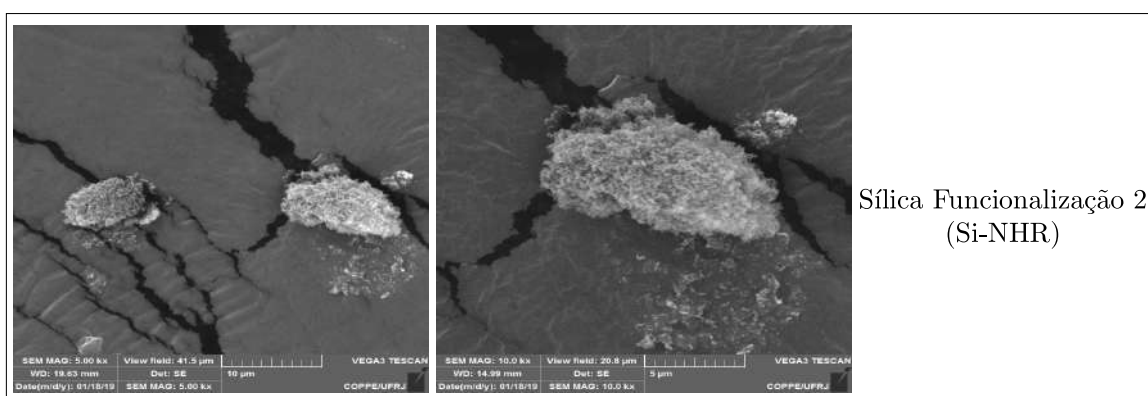


Figura 4.3: Fotomicrografias da sílica funcionalizada com grupos amino secundários (SiNHR).

As imagens de MEV das três amostras mostram uma aglomeração natural das partículas de sílica. Tal fato pode ser explicado pela alta hidroflicidade da sílica, uma vez que elas tendem a se aglomerar quando retêm água do ambiente. Outro fator é a elevada energia de superfície comumente apresentada por partículas em escala nanométrica, pois a aglomeração é um mecanismo para atingir o equilíbrio termodinâmico, diminuindo essa energia.

Nas fotomicrografias é possível observar que os aglomerados são formados por muitas partículas cujo tamanho individual não foi passível de observação e de medição utilizando-se a técnica de microscopia eletrônica de varredura.

4.1.2 Teste da ninidrina

Os resultados do teste da ninidrina para identificação da presença de grupos amino são apresentados na Figura 4.4.

As nanopartículas de sílica comerciais não apresentaram modificação em sua coloração, o que indica a ausência de grupos amino. Já a sílica funcionalizada com grupos amino primários adquiriu uma coloração roxa, característica destes grupos.

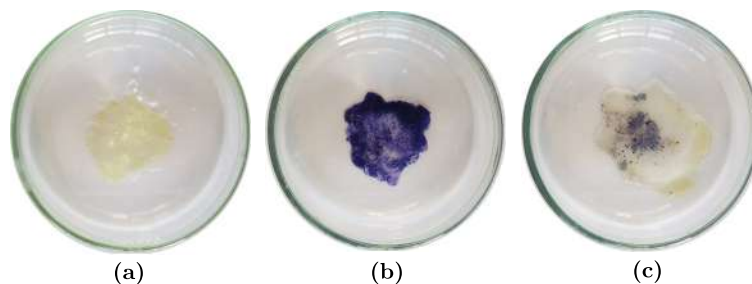


Figura 4.4: Fotografias do resultado do teste da ninidrina. **(a)** Nanopartículas de sílica comercial (SiNP), **(b)** sílica funcionalizada com grupos amino primários (Si-NH₂) e **(c)** sílica funcionalizada com grupos amino secundários (Si-NHR).

No caso da sílica modificada com o agente cationizador GTMAC, a presença dos grupos amino secundário e dos grupos amônio quaternário não pode ser identificada diretamente por este teste. Porém, é possível notar pontos de coloração roxa, provenientes de resquícios de grupos amino primários. Portanto, observa-se que ocorreu uma diminuição dos grupos amino primários (livres), comparado à amostra SiNH₂.

4.1.3 Análise elementar (CHN)

A Tabela 4.1 dispõe das concentrações de carbono, hidrogênio e nitrogênio das três diferentes amostras de sílica utilizadas na síntese de membranas de matriz mista.

Tabela 4.1: Análise elementar das amostras de sílica empregadas na síntese das MMMs

Amostras	C (% m/m)	H (% m/m)	N (% m/m)
SiNP	0,46 ± 0,04	0,65 ± 0,155	0,08 ± 0,025
Si-NH ₂	2,04 ± 0,08	0,78 ± 0,085	0,72 ± 0,01
Si-NHR	4,19 ± 0,02	0,92 ± 0,02	0,86 ± 0,025

Os resultados obtidos pela análise elementar mostram um aumento significativo na concentração de nitrogênio das amostras funcionalizadas, quando comparadas com a amostra comercial. Tal fato é mais uma evidência da eficiência dos métodos de funcionalização aplicados.

4.1.4 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier

A técnica de espectroscopia na região do infravermelho foi utilizada na análise estrutural das partículas de sílica, gerando o espectro obtido na Figura 4.5.

Todas as amostras de sílica apresentaram uma banda larga centralizada em cerca de 3470-3450 cm⁻¹ correspondente ao alongamento de grupos silanóis presentes

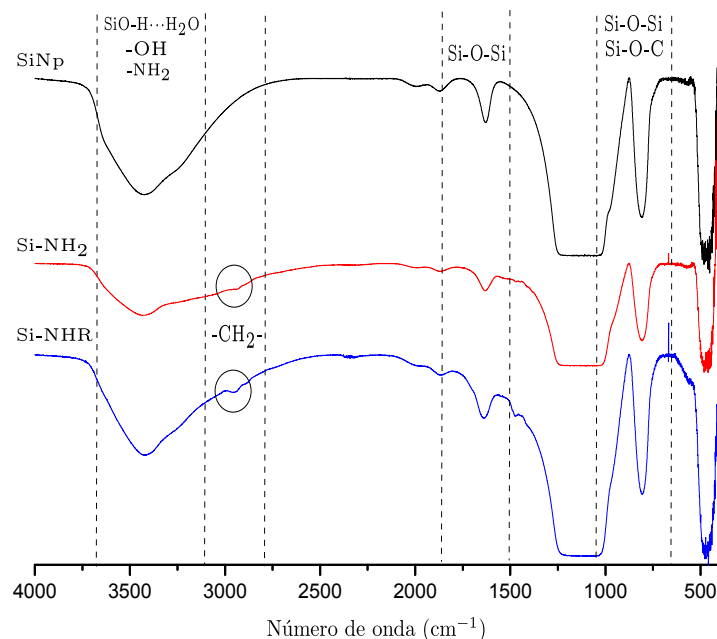


Figura 4.5: Espectros de absorção no infravermelho.

na superfície das partículas interagindo através de ligações de hidrogênio com a água adsorvida ($\text{SiO-H}\cdots\text{H}_2\text{O}$) (AL-OWEINI e EL-RASSY, 2009). Também é possível observar uma banda por volta de 1865 cm^{-1} atribuída aos sobretons das vibrações dos grupos siloxanos (Si-O-Si), que são bandas com valores de frequência correspondentes a múltiplos daqueles das vibrações normais (DE MORAES *et al.*, 2003). O sinal de absorção devido à ligação Si-O-C foi encoberto pelo intenso sinal de alongamento assimétrico das ligações Si-O-Si , que se encontra em torno de 1000 cm^{-1} (AL-OWEINI e EL-RASSY, 2009; PENA-ALONSO *et al.*, 2007). Ainda relacionado ao grupo siloxano, uma pequena banda em 570 cm^{-1} é associada à vibração de tesoura desse grupo MAJOU *et al.* (2015).

Nesta análise de FTIR, não foi possível identificar a absorção característica dos grupos amino primários ($-\text{NH}_2$), pois estes se sobrepõe às bandas de vibrações de alongamento $-\text{OH}$ em 3400 cm^{-1} . No entanto, nos espectros das amostras Si-NH_2 e Si-NHR , uma pequena banda próxima a 2900 cm^{-1} atribuída ao estiramento do metileno ($-\text{CH}_2-$) confirma a funcionalização das partículas de sílica (KUMAR *et al.*, 2013). Essa banda se mostra pouco mais intensa no espectro da Si-NHR , pois o grupo ancorado na superfície da amostra possui maior cadeia carbônica.

Além disso, o espectro da Si-NHR apresenta uma pequena banda em 1490 cm^{-1} que é atribuída ao grupos amônio quaternários que também estão presente na amostra (KIM *et al.*, 2003).

4.1.5 Ressonância magnética nuclear

A espectroscopia por ressonância magnética no estado sólido foi utilizada com a finalidade de complementar os resultados obtidos na caracterização das partículas de sílica. Para isso, foram analisados os núcleos de silício-29 (^{29}Si) e de carbono-13 (^{13}C).

Para as nanopartículas de sílica não-funcionalizadas, o espectro de RMN- ^{29}Si (Figura 4.6) mostra sinais característicos da sílica: um pico em -112,3 ppm, relativo a unidades Q_4 (Si_5O_4), um sinal em -101,2 ppm, equivalente a unidades Q_3 ($\text{Si}_4\text{O}_3\text{OH}$) e outro em -96,3 ppm das unidades Q_2 ($\text{Si}_3\text{O}_2(\text{OH})_2$) (NASSAR *et al.*, 2002). A Figura 4.9 exemplifica tais unidades identificadas nos espectros.

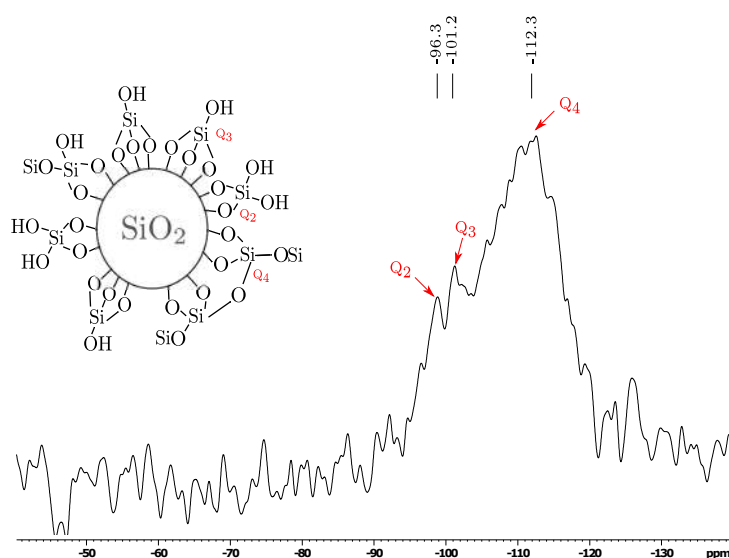


Figura 4.6: Espectro de RMN- ^{29}Si das nanopartículas de sílica comercial (SiNp).

Os espectros de RMN- ^{29}Si obtidos das amostras de sílica funcionalizadas, além de apresentarem os picos típicos da sílica, mostram também sinais correspondentes a unidades do tipo T, que representam átomos de silício ligados covalentemente a um átomo de carbono. Para a amostra de sílica modificada com grupos amino primário (Si-NH_2), observa-se na Figura 4.7 um sinal em -69,0 ppm, correspondente a unidades T_3 , e em -57,1 ppm, relacionado a unidades do tipo T_2 (NASSAR *et al.*, 2002). A Figura 4.9 traz a representação dessas unidades. A presença destes sinais confirma a inserção dos grupos aminopropil, o que permite validar a funcionalização realizada.

Para a sílica modificada com o agente cationizador GTMAC (Si-NHR), os espectros de RMN- ^{29}Si (Figura 4.8) evidenciam os sinais já amostra Si-NH_2 , o que também permite corroborar que a funcionalização foi realizada com êxito.

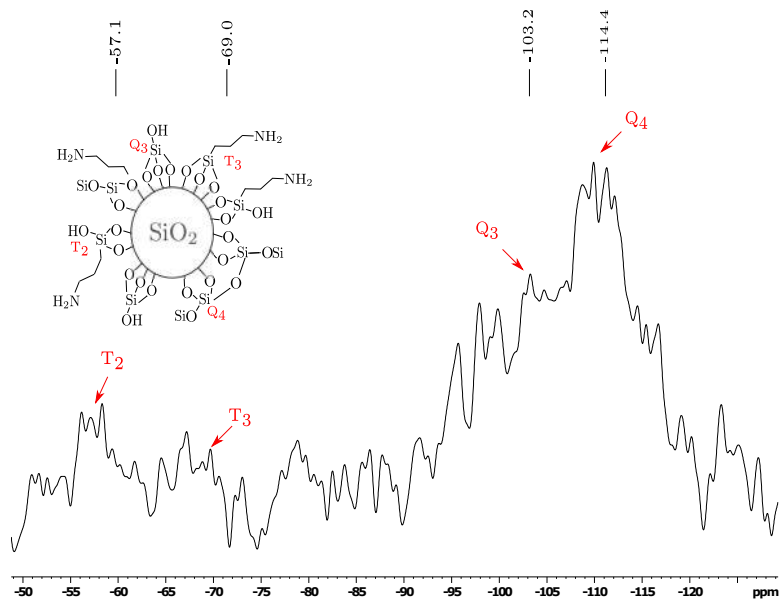


Figura 4.7: Espectro de RMN-²⁹Si da sílica funcionalizada pelo método 1 (Si-NH₂).

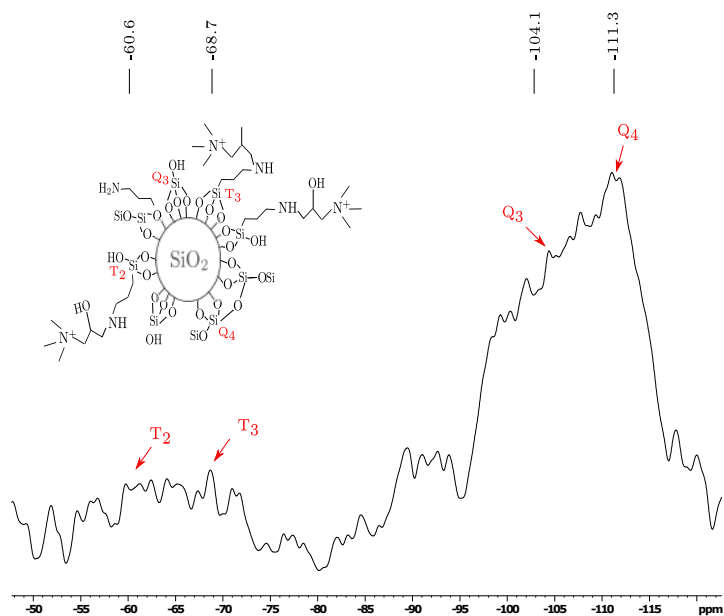


Figura 4.8: Espectro de RMN-²⁹Si da sílica funcionalizada pelo método 2 (Si-NHR).

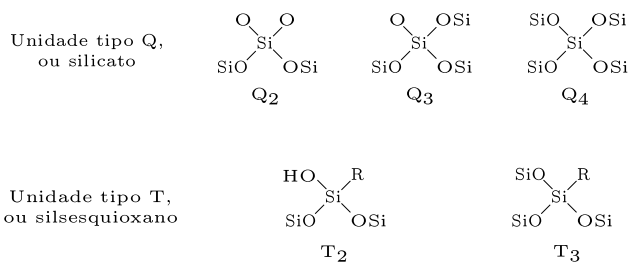


Figura 4.9: Representação das unidades identificadas nos ensaios de RMN-²⁹Si. Adaptado de (NASSAR *et al.*, 2002).

A técnica de RMN- ^{13}C também foi utilizada na análise estrutural das diferentes amostras de sílica. O espectro obtido para a sílica comercial não apresentou qualquer sinal que representasse a presença de átomos de carbono. Já o espectro das Si-NH $_2$ (Figura 4.10) mostrou deslocamento correspondente a um carbono do grupo etoxi que não reagiu com os grupos silanóis da superfície da sílica. Este carbono, C $_1$, apresentou sinal em 20,2 ppm. Também foram identificados sinais dos carbonos do grupo aminopropil enxertado: a 9,8 ppm o sinal do carbono C $_3$ ligado covalentemente ao silício e em 24,4 e 42,2 ppm os sinais dos carbonos C $_4$ e C $_5$, confirmando assim a funcionalização dessa amostra (CHENG *et al.*, 2011).

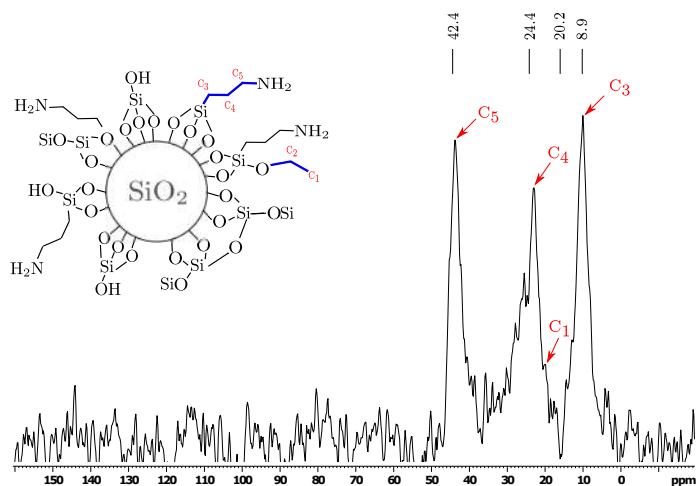


Figura 4.10: Espectro de RMN- ^{13}C da sílica funcionalizada pelo método 1 (Si-NH $_2$).

Para a sílica modificada com grupos amino secundários (Si-NHR), os sinais de deslocamentos químicos para os carbonos C $_1$ a C $_5$ são equivalentes àqueles apresentados no espectro de RMN- ^{13}C da amostra Si-NH $_2$, por serem provenientes da funcionalização com o agente silanizante APTES. Porém, para a amostra Si-NHR é possível observar em seu espectro (Figura 4.11) um pico intenso a 54,5 ppm (C $_{9,10,11}$), característico de carbonos ligados ao nitrogênio do amônio quaternário. O sinal a 66,6 ppm corresponde ao carbono interno (C $_8$) também ligado ao amônio quaternário e ao carbono terciário (C $_7$ - 63,2 ppm). O carbono C $_6$, ligado ao grupo amino primário, apresenta deslocamento químico em 69,7 ppm (BARRANCO, 2018).

A partir dos espectros de RMN, portanto, foi confirmada a funcionalização da superfície das nanopartículas de sílica.

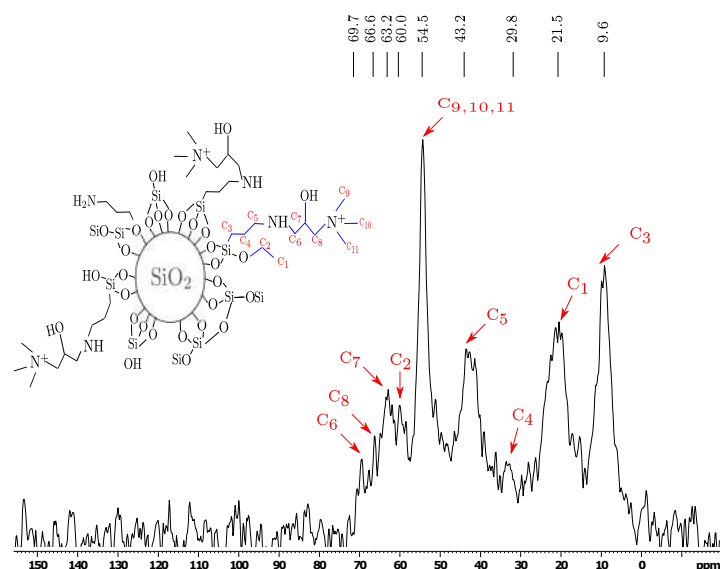


Figura 4.11: Espectro de RMN- ^{13}C da sílica funcionalizada pelo método 2 (Si-NHR).

4.2 Caracterização das membranas

As membranas de matriz mista sintetizadas nesta pesquisa foram caracterizadas pelas técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV), análise termogravimétrica (TGA) e análise dinâmica-mecânica (DMA).

Com o propósito de avaliar o efeito da concentração das partículas dispersas na matriz polimérica, foram preparadas membranas com 10% (m/m) de poliuretano em relação ao solvente THF com adição de diferentes concentrações das amostras de sílica, como indicado na Tabela 4.2.

As faixas de concentração adotadas foram de no máximo 10% (m/m) de nanopartículas de sílica devido a tendência de aglomeração apresentada por esses materiais.

4.2.1 Microscopia eletrônica de varredura

As fotomicrografias da membrana de poliuretano puro e das membranas de matriz mista sintetizadas são expostas nas Figuras 4.12 até 4.15, que trazem imagens da superfície superior e a seção transversal dessas membranas.

Nota-se que a membrana de poliuretano puro é inteiramente densa, isenta de defeitos, mostrando que a técnica de evaporação de solvente pode ser usada no preparo de membranas para separação de gases.

Tabela 4.2: MMM baseadas em PU com diferentes cargas de partículas inorgânicas

Partículas	Concentração mássica de partículas em relação à massa do polímero
Nanopartículas de sílica comercial (SiNp)	2,5%
	5,0%
	7,5%
	10,0%
Sílica funcionalizada pelo método 1 (Si-NH ₂)	1,0%
	1,5%
	2,0%
	2,5%
	5,0%
	7,5%
Sílica funcionalizada pelo método 2 (Si-NHR)	10%
	1,0%
	1,5%
	2,0%
	2,5%
	5,0%

Assim como para as membranas de PU puro, a partir das imagens de MEV das diferentes membranas de matriz mista (Figuras 4.13, 4.14 e 4.15) é possível observar as morfologias da superfície da seção transversal e verificar que todas as membranas não apresentam vazios, ou seja, são densas e isentas de defeito.

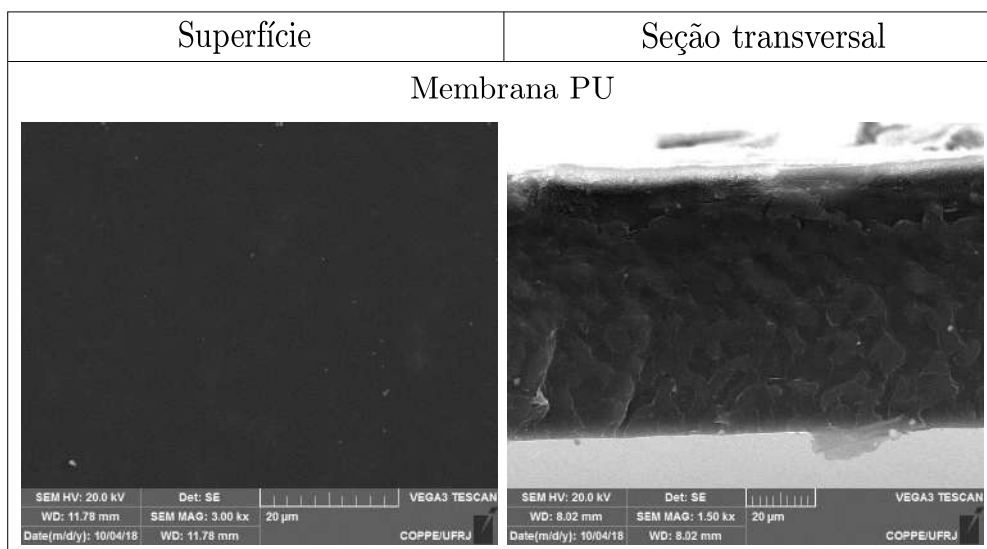
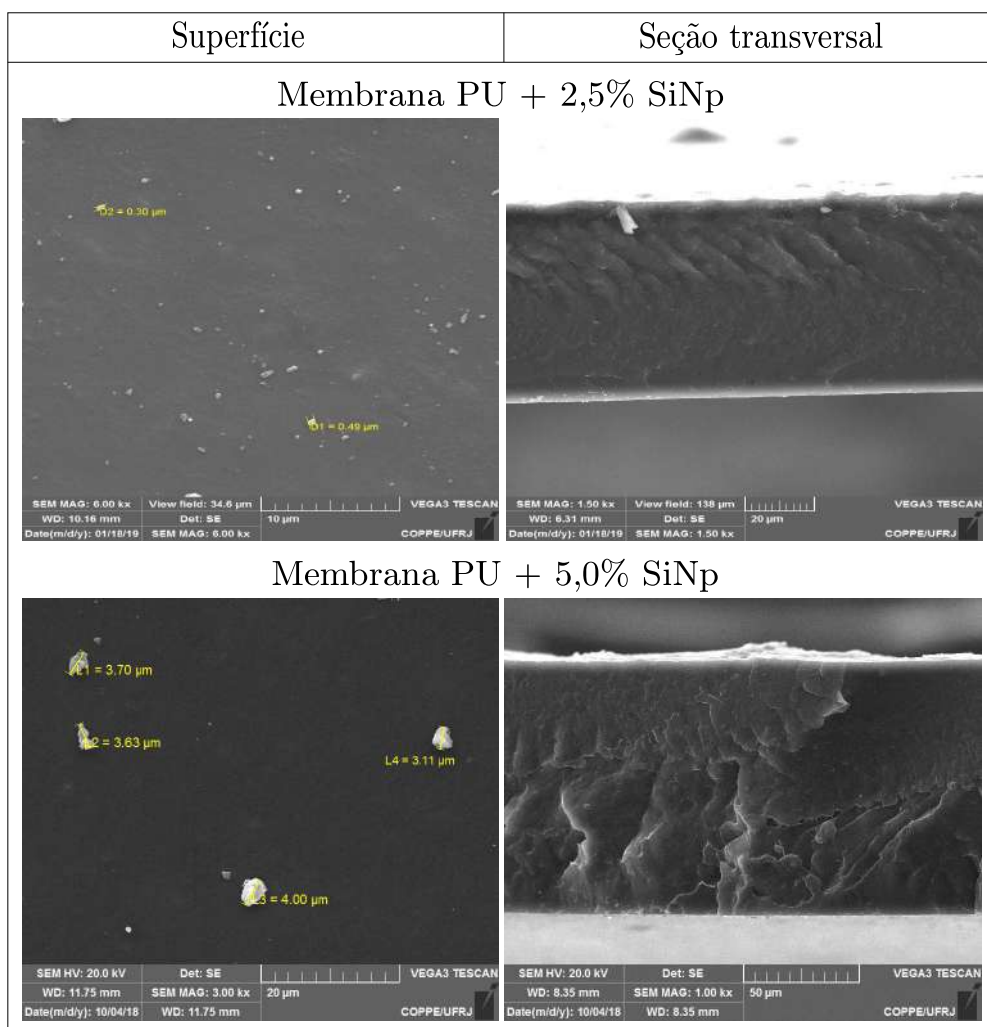


Figura 4.12: Fotomicrografias de membrana de PU puro.



Nota-se que, para as menores concentrações das diferentes partículas de sílica, funcionalizadas ou não, ocorreu boa dispersão das partículas na matriz polimérica. Porém, ao aumentar o teor da carga inorgânica, percebe-se que ocorre um aumento de pontos de aglomeração da sílica. KONG *et al.* (2012) afirmam que nanopartículas frequentemente tendem a se aglomerar devida à alta área específica e alta energia de superfície. Além disso, segundo HASSANAJILI *et al.* (2013), a sílica apresenta propensão à aglomeração em consequência dos grupos hidroxila que fazem ligação de hidrogênio entre si.

Comparando as Figuras 4.13, 4.14 e 4.15 nota-se que as aglomerações nas membranas que receberam a sílica funcionalizada foram menores que os pontos de aglomeração de sílica não-funcionalizada. A inserção de grupos repulsivos na superfície das partículas pode ter contribuído para uma melhor dispersão das sílicas Si-NH₂ e Si-NHR na matriz polimérica.

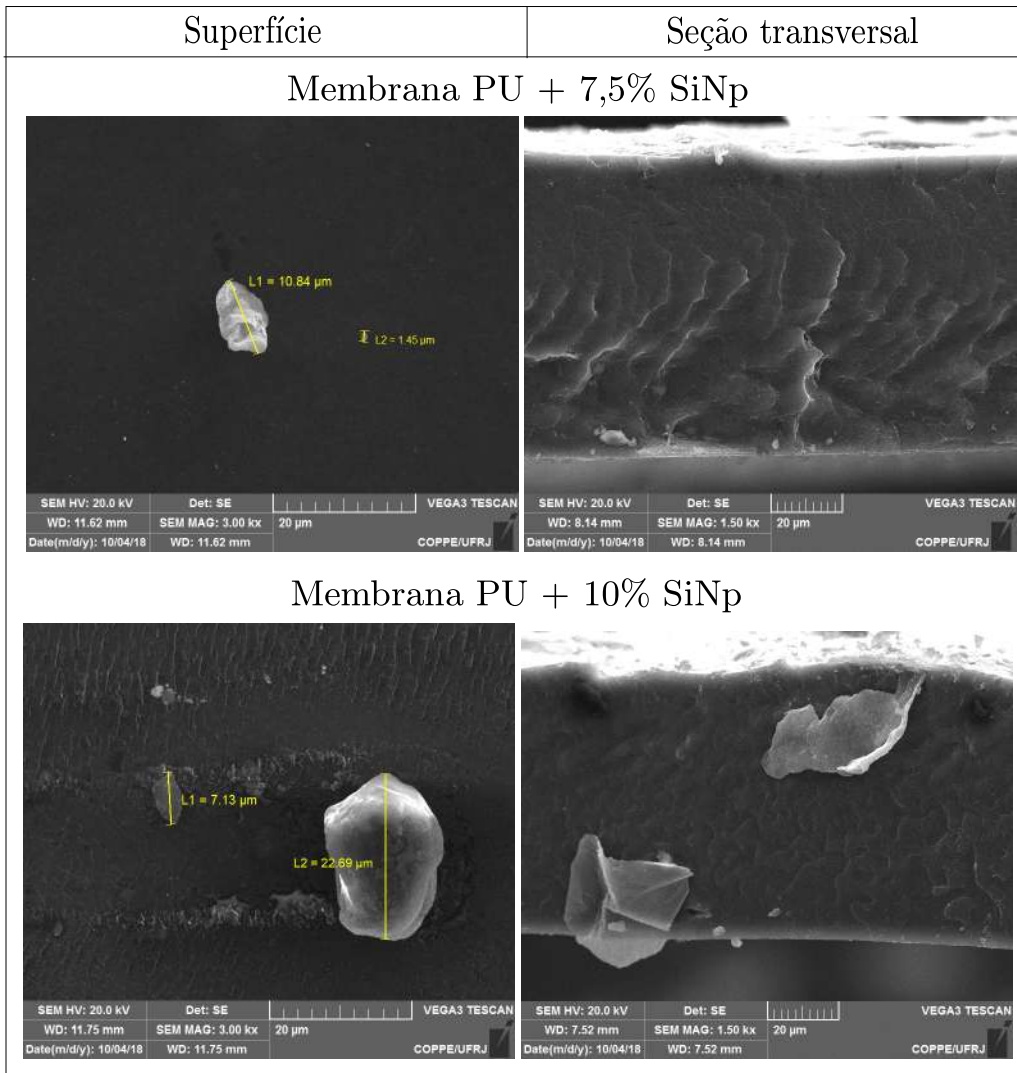
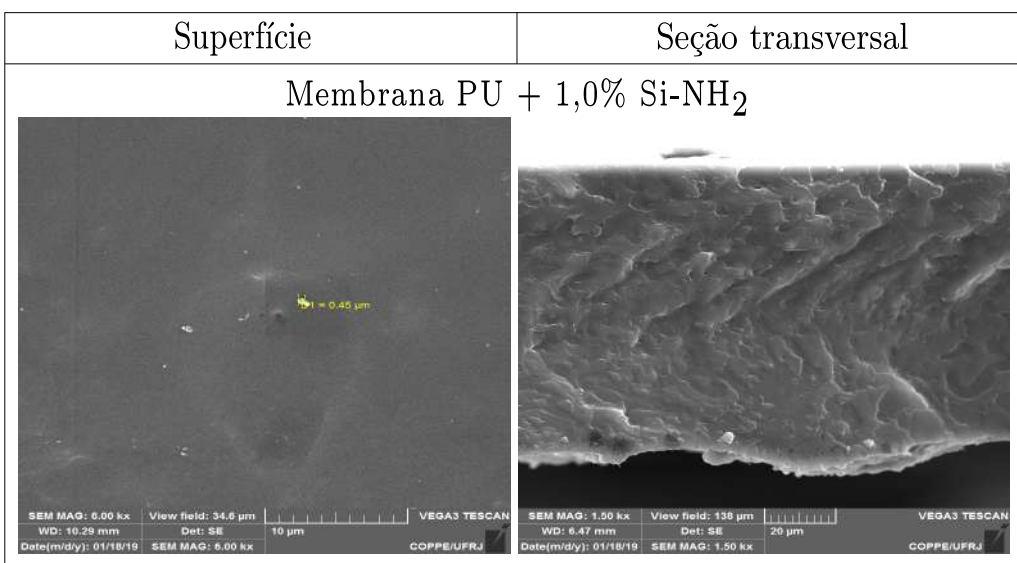
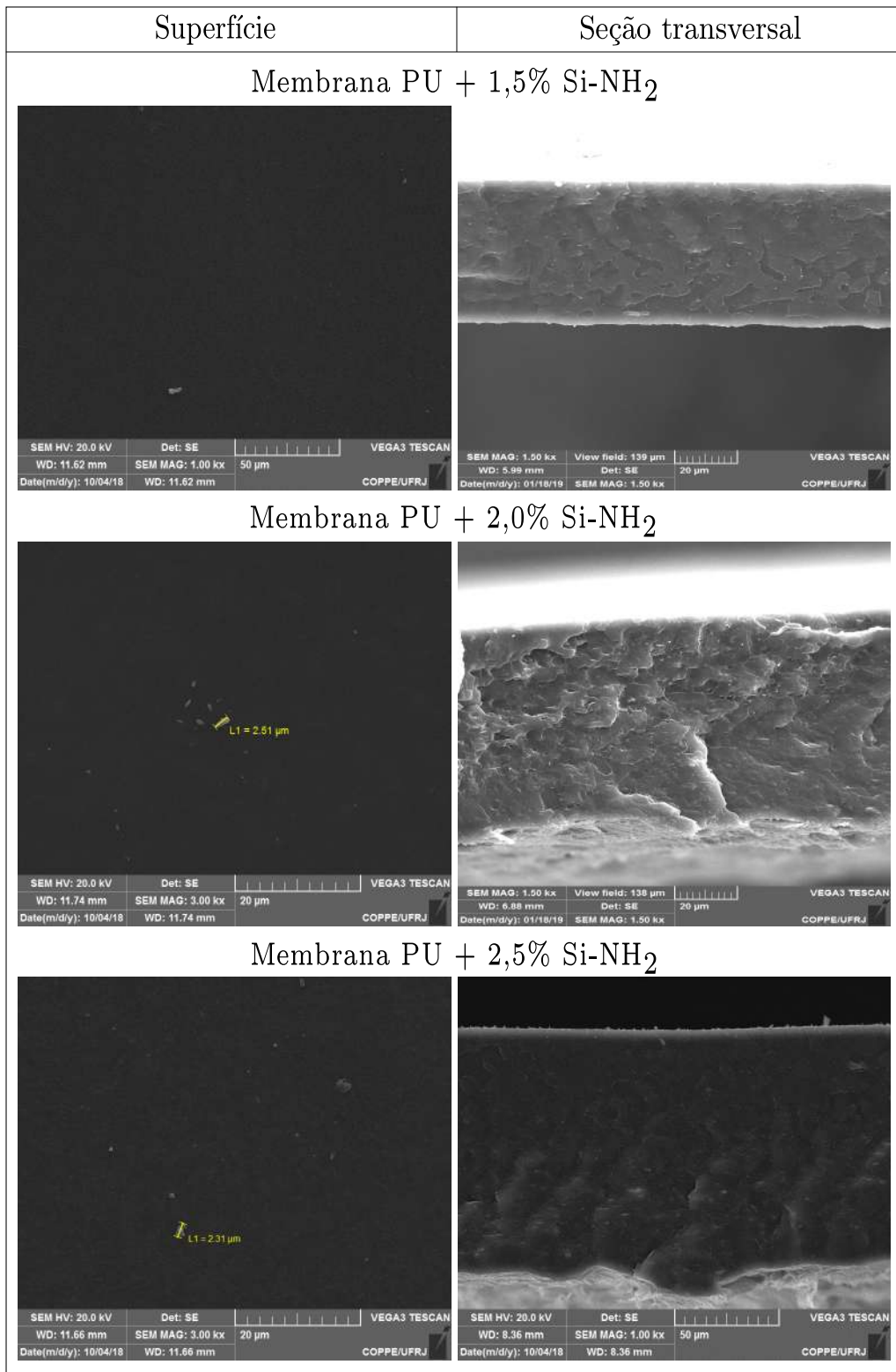


Figura 4.13: Fotomicrografias de membrana de MMM de PU + SiNp.





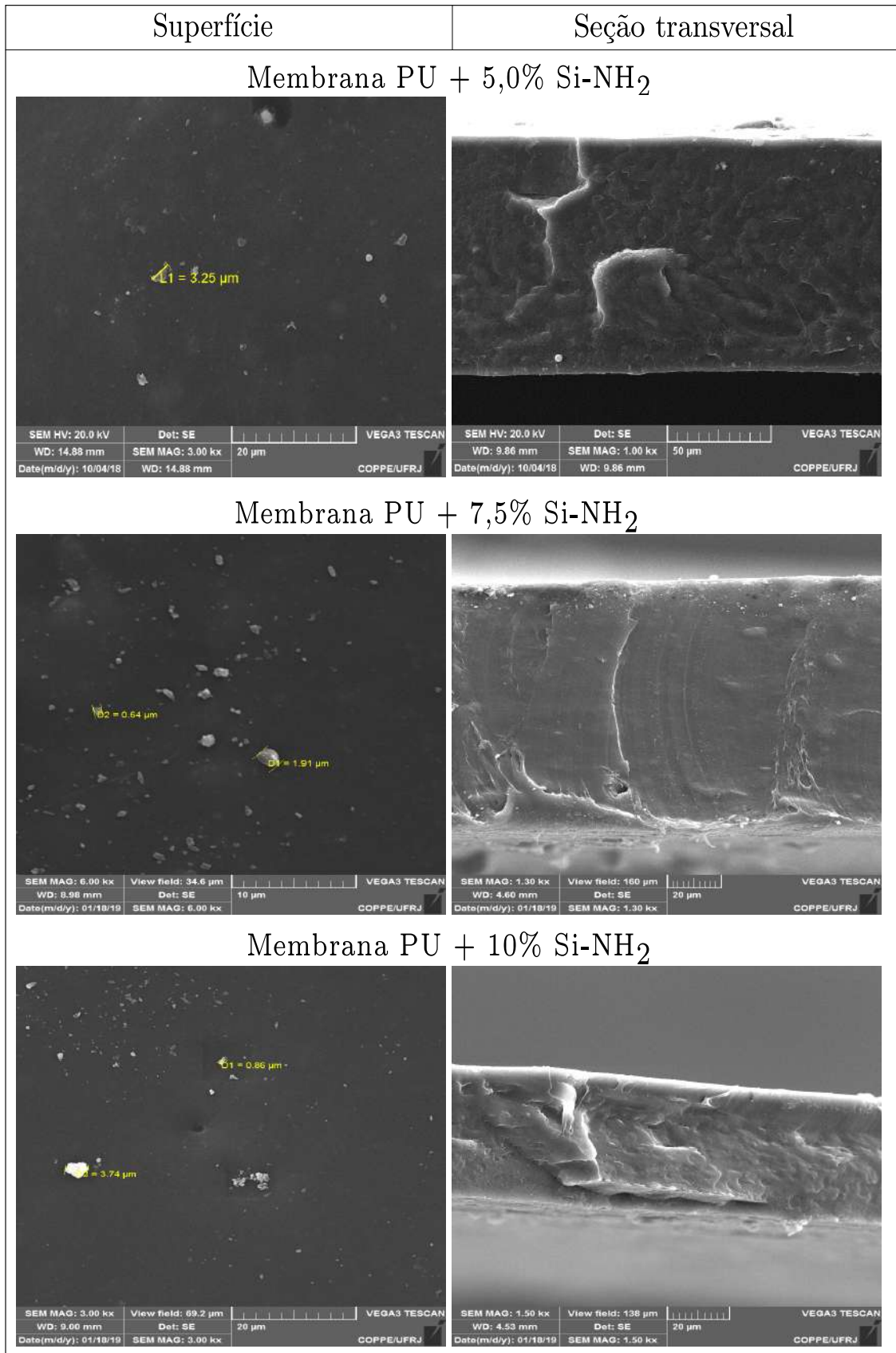
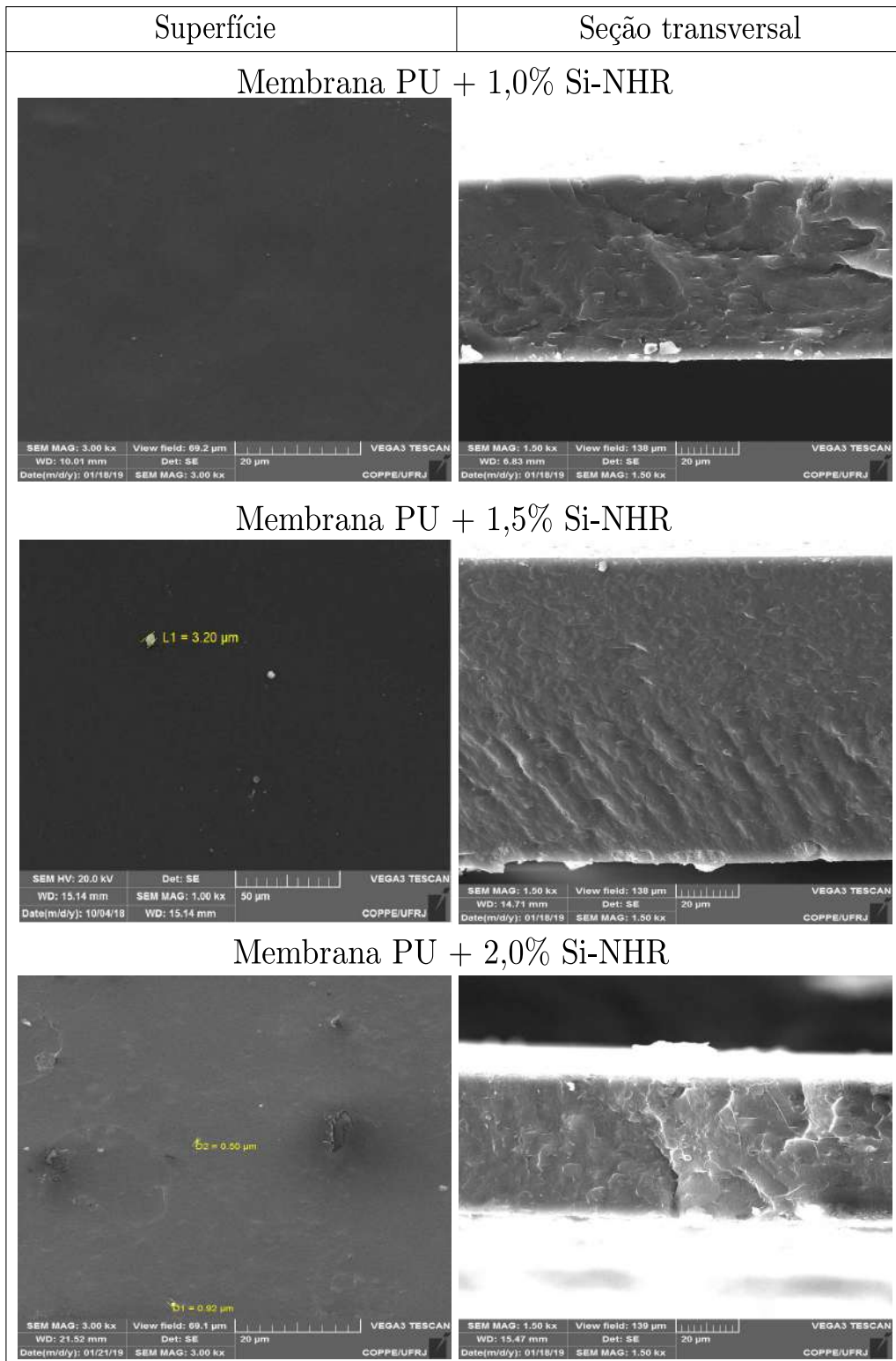


Figura 4.14: Fotomicrografia de MMM de PU + Si-NH₂



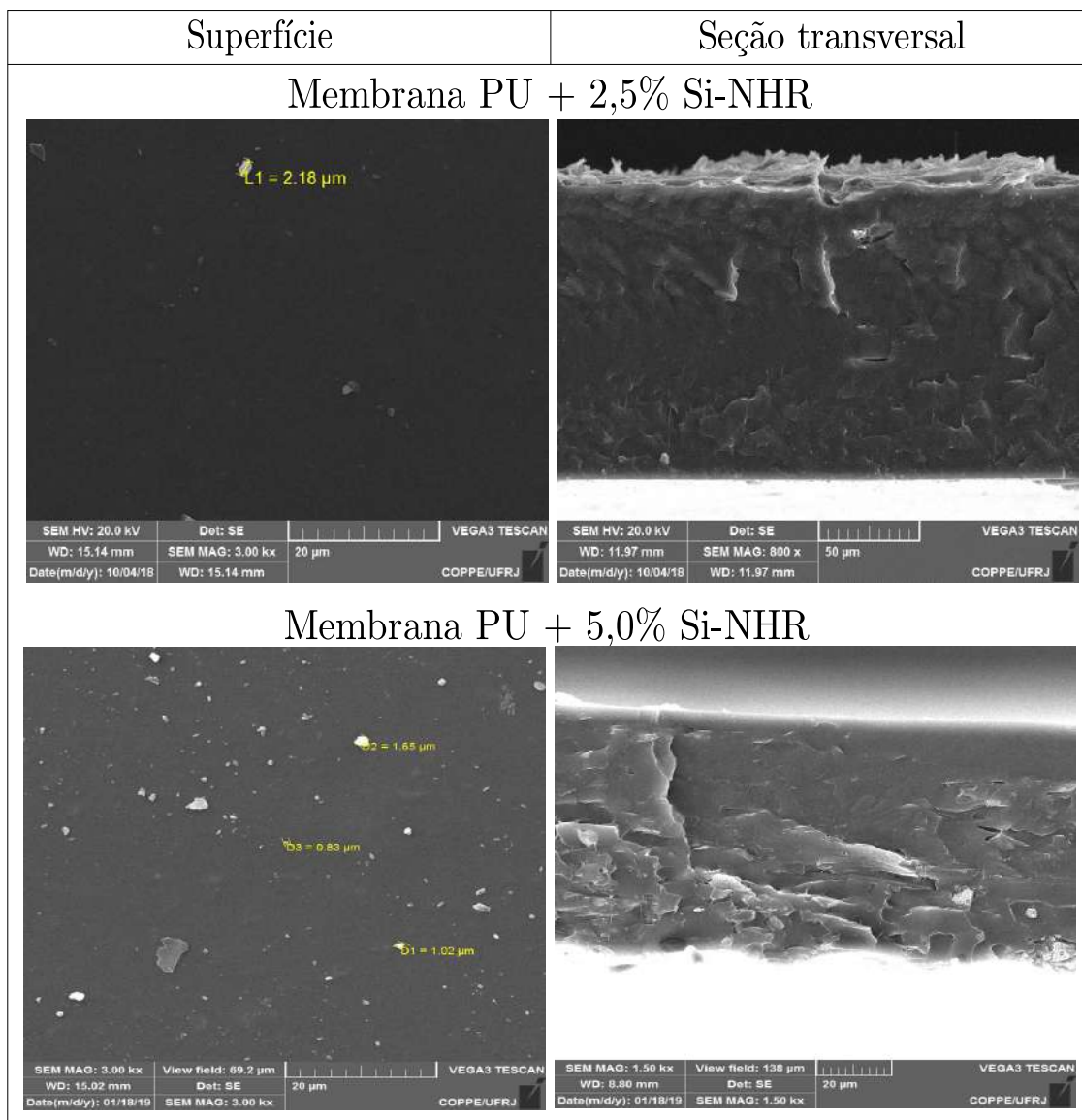


Figura 4.15: Fotomicrografia de MMM de PU + Si-NHR

Os demais ensaios de caracterização das membranas sintetizadas foram realizadas apenas com a membrana de PU puro e a MMM de PU + 2,5% SiNp, como brancos, e as MMM PU + 2,5% Si-NH₂ e PU + 2,5% Si-NHR, que apresentaram melhor desempenho de permeação (ver seção 4.3).

4.2.2 Análise termogravimétrica

Por meio da técnica de TGA foi possível avaliar a influência das partículas incorporadas à matriz polimérica na resistência térmica. Os resultados são exibidos nas Figuras 4.16 e 4.17.

O poliuretano de base éter comumente apresenta dois estágios de degradação térmica. A primeira grande perda de massa está relacionada à degradação do grupo uretano e ocorre entre 330 e 370°C. O segundo estágio, que se dá entre 420 e

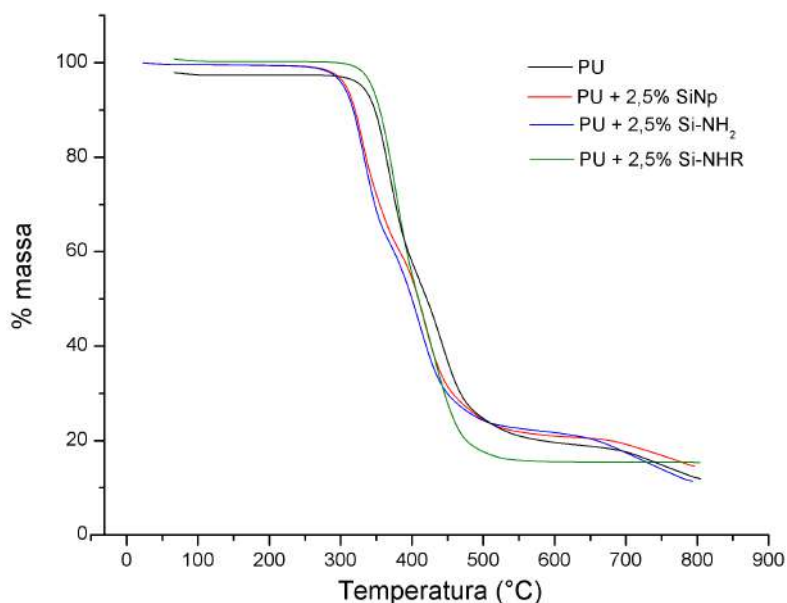


Figura 4.16: Análise termogravimétrica: %massa degradada pela temperatura.

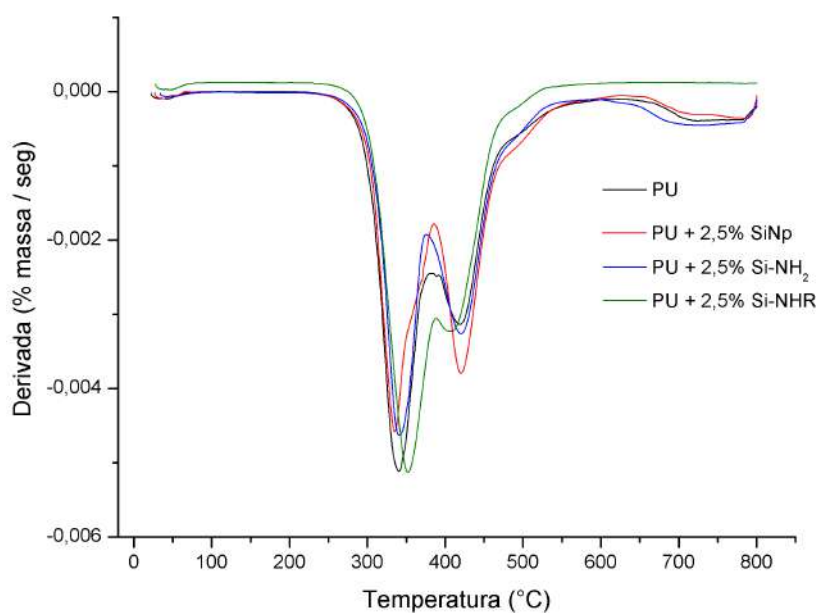


Figura 4.17: Análise termogravimétrica: %massa degradada pela temperatura.

450°C corresponde à degradação efetiva da cadeia de carbono (ALVES *et al.*, 2009; SADEGHI *et al.*, 2011).

Através das curvas de degradação obtidas nos ensaios de TGA, nota-se que a degradação térmica é muito parecida tanto para as membranas de poliuretano puro quanto para as amostras que receberam as partículas de sílica, funcionalizadas ou não. Deste modo, constata-se que a adição da sílica não provocou alteração na resistência térmica das membranas.

A Tabela 4.3 traz a temperatura em que se iniciou a degradação térmica de cada

membrana e a porcentagem mássica degradada no fim dos testes de TGA, a 800°C.

Tabela 4.3: Análise termogravimétrica

Membranas	Temperatura de início da degradação (°C)	Massa degradada (%)
PU	282,33	87,9
PU + 2,5% SiNp	305,43	85,4
PU + 2,5% Si-NH ₂	301,17	88,6
PU + 2,5% Si-NHR	296,32	87,4

ALFAIA (2015) utilizou na síntese de MMM partículas de sílica em escala micrométrica nas concentrações de 10 a 60% (m/m) e mostrou que quanto maior o teor de partículas, menor era a massa degradada na análise de TGA, feita até 700°C. Isso se deve ao fato de que a sílica precisaria de uma temperatura ainda maior para sofrer degradação térmica. Portanto, o aumento da concentração dessas partículas ocasionou um aumento na quantidade de resíduo. Observando a Tabela 4.3, deduz-se que a concentração de 2,5% (m/m) de sílica nas MMMs não foi suficiente para causar a alteração verificada por ALFAIA (2015).

4.2.3 Análise dinâmica-mecânica

A Tabela 4.4 relaciona tanto as temperaturas de transição vítrea (T_g) obtidas para as membranas de matriz mista quanto da membrana de PU puro.

Tabela 4.4: Análise dinâmica-mecânica

Membranas	T _g (°C)
PU	-26,61
PU + 2,5% SiNp	-27,82
PU + 2,5% Si-NH ₂	-26,28
PU + 2,5% Si-NHR	-26,42

Sendo o poliuretano um polímero elastomérico, já era esperado que a T_g da membrana de PU fosse abaixo da temperatura ambiente, o que foi comprovado pelos ensaios de DMA. O valor de T_g encontrado, -26,21 °C, também condiz com os valores obtidos por PEISINO (2009) e ALFAIA (2015) para as membranas de PU base éter.

Através da análise dinâmica-mecânica também é possível inferir que a incorporação das partículas de sílica na concentração de 2,5% (m/m) não afetou a mobilidade segmental das cadeias poliméricas, uma vez que a T_g não foi significativamente alterada.

4.3 Efeito da concentração de partículas nas MMM para permeação de gases puros

Para avaliar o efeito da concentração das partículas de sílica empregadas na síntese das membranas de matriz mista, foram efetuados ensaios de permeação com os gases CO₂, N₂ e CH₄ puros, à temperatura ambiente e 4 bar de pressão na alimentação do sistema.

As Tabelas 4.5 e 4.6 comparam os resultados de permeabilidade e seletividades ideais a 4 bar das membranas de poliuretano puro e das MMM baseadas em nanopartículas de sílica não funcionalizadas, em diferentes concentrações. Já as Figuras 4.18 e 4.19 expõe graficamente tais dados.

Tabela 4.5: Permeabilidades das MMM de SiNp para os gases CO₂, N₂ e CH₄ puros a 4 bar

Membranas	PCO ₂ (Barrer)	PN ₂ (Barrer)	PCH ₄ (Barrer)
PU	47,66 ± 1,00	0,79 ± 0,01	4,56 ± 0,08
PU + 2,5% SiNp	42,20 ± 2,65	0,68 ± 0,02	4,42 ± 0,15
PU + 5,0% SiNp	44,10 ± 0,28	0,68 ± 0,03	4,24 ± 0,01
PU + 7,5% SiNp	45,68 ± 0,62	0,72 ± 0,03	4,38 ± 0,03
PU + 10% SiNp	47,71 ± 1,34	0,71 ± 0,03	4,22 ± 0,23

Tabela 4.6: Seletividades ideais CO₂/N₂ e CO₂/CH₄ das MMM de SiNp a 4 bar

Membranas	α_{CO_2/N_2}	α_{CO_2/CH_4}
PU	58,72 ± 2,28	10,24 ± 0,31
PU + 2,5% SiNp	61,47 ± 5,45	9,56 ± 0,93
PU + 5,0% SiNp	64,47 ± 2,82	10,41 ± 0,10
PU + 7,5% SiNp	63,38 ± 0,59	10,43 ± 0,11
PU + 10% SiNp	67,28 ± 3,96	11,31 ± 0,31

Para as membranas que receberam nanopartículas de sílica não-funcionalizadas (SiNp), nota-se que a adição dessas partículas na faixa de concentração de 2,5 a 10% (m/m) não causou alterações significativas na permeabilidade e na seletividade dos gases testados. Uma vez que a sílica comercial não possui sítios ativos, como comprovado nos ensaios de caracterização de FTIR, RMN e no teste da ninidrina, uma variação na permeabilidade poderia ser apenas resultante de uma mudança na estrutura da matriz polimérica.

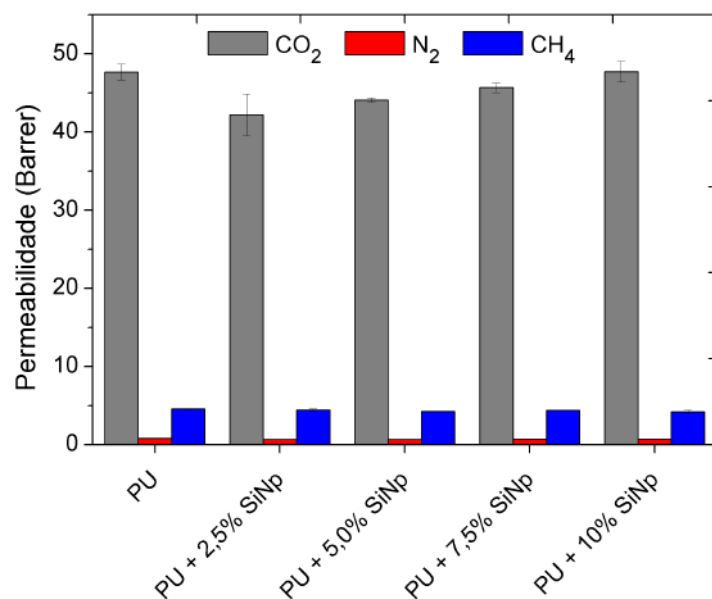


Figura 4.18: Permeabilidade dos gases CO₂, N₂ e CH₄ puros nas MMM com SiNp a 4 bar.

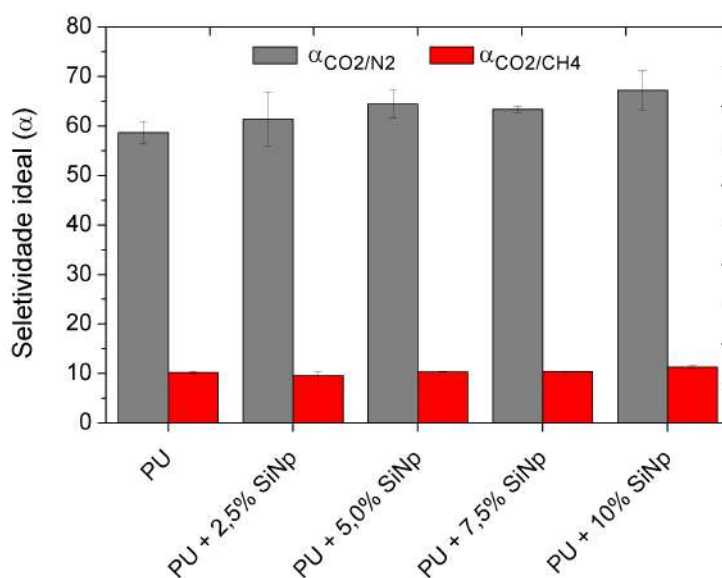


Figura 4.19: Seletividades ideais CO₂/N₂ e CO₂/CH₄ para as MMM com SiNp a 4 bar.

As Tabelas 4.7 e 4.8 comparam os resultados de permeabilidade e seletividades ideais a 4 bar das membranas de PU puro e das MMM com diferentes cargas de sílica funcionalizada com grupos amino primário (Si-NH₂). A representação gráfica se encontra nas Figuras 4.18 e 4.19.

Tabela 4.7: Permeabilidades das MMM de Si-NH₂ para os gases CO₂, N₂ e CH₄ puros a 4 bar

Membranas	PCO ₂ (Barrer)	PN ₂ (Barrer)	PCH ₄ (Barrer)
PU	47,66 ± 1,00	0,79 ± 0,01	4,56 ± 0,08
PU + 1,0% Si-NH ₂	45,39 ± 0,42	0,70 ± 0,02	4,23 ± 0,15
PU + 1,5% Si-NH ₂	48,71 ± 0,74	0,82 ± 0,07	4,45 ± 0,23
PU + 2,0% Si-NH ₂	57,08 ± 0,96	0,85 ± 0,07	4,56 ± 0,05
PU + 2,5% Si-NH ₂	72,15 ± 0,48	0,77 ± 0,02	4,79 ± 0,08
PU + 5,0% Si-NH ₂	55,43 ± 2,81	0,80 ± 0,03	4,82 ± 0,05
PU + 7,5% Si-NH ₂	43,17 ± 0,9	0,82 ± 0,07	3,77 ± 0,27
PU + 10% Si-NH ₂	39,51 ± 0,63	0,70 ± 0,02	4,00 ± 0,16

Tabela 4.8: Seletividades ideais CO₂/N₂ e CO₂/CH₄ das MMM de Si-NH₂ a 4 bar

Membranas	α_{CO_2/N_2}	α_{CO_2/CH_4}
PU	58,72 ± 2,28	10,24 ± 0,31
PU + 1,0% Si-NH ₂	64,56 ± 2,27	10,72 ± 0,49
PU + 1,5% Si-NH ₂	59,59 ± 5,92	10,95 ± 0,73
PU + 2,0% Si-NH ₂	67,16 ± 6,44	12,53 ± 0,36
PU + 2,5% Si-NH ₂	92,63 ± 2,92	15,07 ± 0,35
PU + 5,0% Si-NH ₂	69,03 ± 6,02	11,93 ± 1,28
PU + 7,5% Si-NH ₂	52,57 ± 5,57	11,46 ± 1,07
PU + 10% Si-NH ₂	56,16 ± 2,56	9,87 ± 0,55

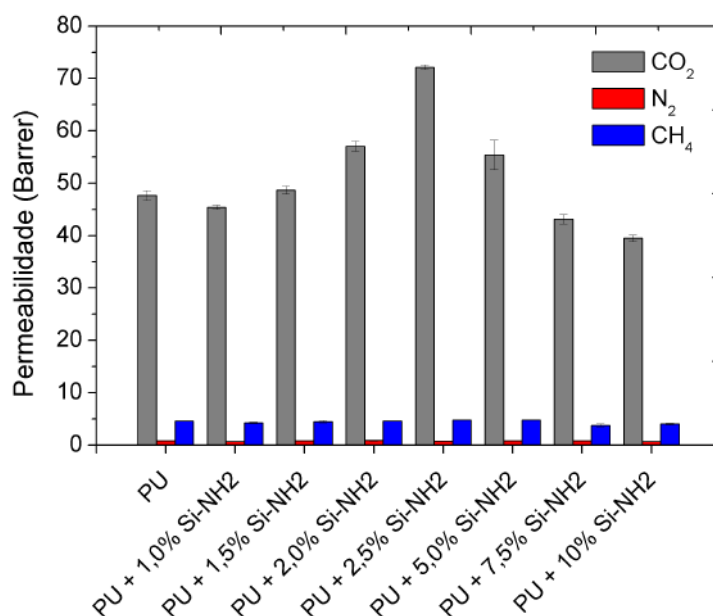


Figura 4.20: Permeabilidade dos gases CO₂, N₂ e CH₄ puros nas MMM com Si-NH₂ a 4 bar.

Primeiramente, as membranas de matriz mista de PU e Si-NH₂ utilizadas nos testes de permeação a 4 bar possuíam a mesma faixa de concentração das MMM

de SiNp, de 2,5 a 10% (m/m) de partículas dispersas na matriz polimérica. Foi observado que a maior permeabilidade de CO₂, 72,15 Barrer, foi alcançada pela membrana de menor carga de Si-NH₂ desta faixa de concentração, ou seja 2,5% (m/m).

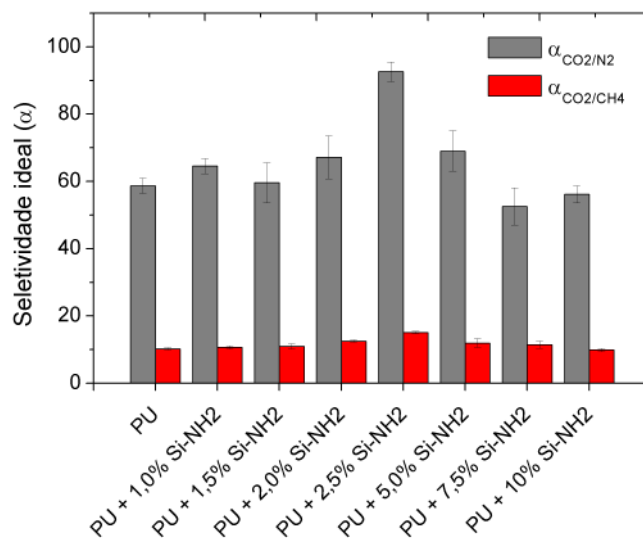


Figura 4.21: Seletividades ideais CO₂/N₂ e CO₂/CH₄ para as MMM com Si-NH₂ a 4 bar.

Diversos trabalhos sugerem que existe uma concentração ótima de carga inorgânica a ser adicionada ao polímero e que, ao ultrapassar esse valor, tem-se um menor efeito das partículas na permeação dos gases, ou que elas passem a funcionar como barreira MAINI (2018); PENG *et al.* (2017); ZHAO *et al.* (2014). KIM *et al.* (2016) funcionalizaram nanopartículas de sílica com grupos amino secundário e as incorporaram à matriz de poliéter glicol na faixa de concentração de 0 a 20% (m/m). Os autores verificaram que a membrana que recebeu carga de 5% (m/m) obteve os melhores resultados de permeação de CO₂ e de seletividade ideal CO₂/N₂. Segundo eles, a partir dessa concentração, houve um aumento de pontos de aglomeração, comprometendo a dispersão das partículas e, conseqüentemente a permeação do CO₂.

A fim de verificar se a concentração de 2,5% (m/m) de Si-NH₂ é de fato a concentração ótima a ser adicionada ao PU, foram sintetizadas membranas de matriz mista com as cargas de 1,0, 1,5, e 2,0% (m/m) dessas partículas. O que se observou foi um aumento gradual na permeabilidade de CO₂, tendo como ápice o valor de 2,5% (m/m) de sílica funcionalizada com grupos amino primário (Figura 4.20). E, dado que as permeabilidade dos gases N₂ e CH₄ não foram influenciadas pelo aumento da carga de partículas, as melhores seletividades ideais CO₂/N₂ e CO₂/CH₄ se deram também com a MMM de 2,5% de Si-NH₂.

Visto que a adição de nanopartículas de sílica comercial não alterou

significativamente a permeação do gás CO₂, atribui-se o aumento da permeabilidade de tal gás com a membrana PU + 2,5% Si-NH₂ aos grupos amino primário inseridos na superfície da sílica, que possuem a capacidade de agirem como transportadores fixos para o CO₂.

Os resultados dos ensaios de permeabilidade das MMM com Si-NHR e as seletividades ideais CO₂/N₂ na pressão de alimentação de 4 bar estão listados nas Tabelas 4.9 e 4.10 e expostas nas Figuras 4.22 e 4.23.

Tabela 4.9: Permeabilidades das MMM de Si-NHR para os gases CO₂, N₂ e CH₄ puros a 4 bar.

Membranas	PCO ₂ (Barrer)	PN ₂ (Barrer)	PCH ₄ (Barrer)
PU	47,66 ± 1,00	0,79 ± 0,01	4,56 ± 0,08
PU + 1,0% Si-NHR	48,44 ± 0,70	0,81 ± 0,07	4,51 ± 0,20
PU + 1,5% Si-NHR	49,15 ± 0,71	0,85 ± 0,06	4,50 ± 0,15
PU + 2,0% Si-NHR	56,15 ± 1,09	0,78 ± 0,02	4,60 ± 0,13
PU + 2,5% Si-NHR	71,10 ± 0,33	0,76 ± 0,001	4,67 ± 0,11
PU + 5,0% Si-NHR	57,21 ± 0,62	0,81 ± 0,05	4,43 ± 0,03

Tabela 4.10: Seletividades ideais CO₂/N₂ e CO₂/CH₄ das MMM de Si-NHR a 4 bar.

Membranas	α_{CO_2/N_2}	α_{CO_2/CH_4}
PU	58,72 ± 2,28	10,24 ± 0,31
PU + 1,0% Si-NHR	60,04 ± 6,32	10,73 ± 0,63
PU + 1,5% Si-NHR	57,52 ± 4,58	10,93 ± 0,52
PU + 2,0% Si-NHR	72,29 ± 3,40	12,22 ± 0,58
PU + 2,5% Si-NHR	93,87 ± 0,58	15,23 ± 0,44
PU + 5,0% Si-NHR	66,23 ± 4,72	12,91 ± 0,24

De forma análoga às MMM de Si-NH₂, a membrana que mostrou melhor desempenho na permeação de CO₂ a 4 bar foi aquela sintetizada com 2,5% (m/m) de partículas de sílica funcionalizadas com grupos amino secundários (Si-NHR), apresentando também os maiores valores de seletividade ideal para os pares CO₂/N₂ e CO₂/CH₄. O fato de que as membranas PU + 2,5% Si-NH₂ e PU + 2,5% Si-NHR apresentam desempenhos semelhantes corrobora com a ideia de que o número de sítios ativos presentes nas diferentes nanopartículas de sílica é similar.

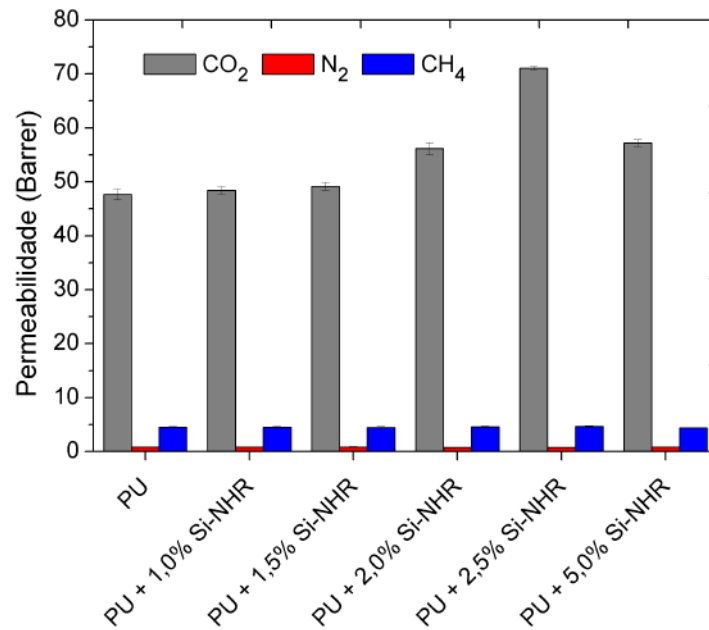


Figura 4.22: Permeabilidade dos gases CO₂, N₂ e CH₄ puros nas MMM com Si-NHR a 4 bar.

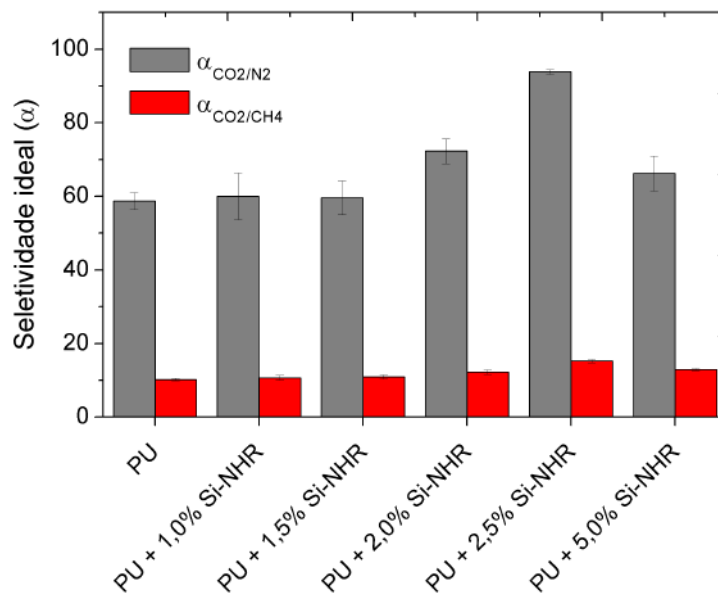


Figura 4.23: Seletividades ideais CO₂/N₂ e CO₂/CH₄ para as MMM com Si-NHR a 4 bar.

4.4 Termodessorção de CO₂

Uma vez que as membranas de matriz mista com 2,5% (m/m) de partículas de sílica funcionalizadas foram as mais promissoras nos testes de permeação a 4 bar, decidiu-se investigar a etapa de sorção de CO₂ nessas membranas. Para isso, foi empregada a técnica de dessorção térmica programada (TPD), que possibilitou avaliar qualitativamente a sorção do gás CO₂ nas membranas sintetizadas.

As Figuras 4.24 e 4.25 trazem os resultados dos testes de TPD-CO₂ para a membranas de poliuretano puro e a MMM com nanopartículas de sílica não funcionalizadas, respectivamente.

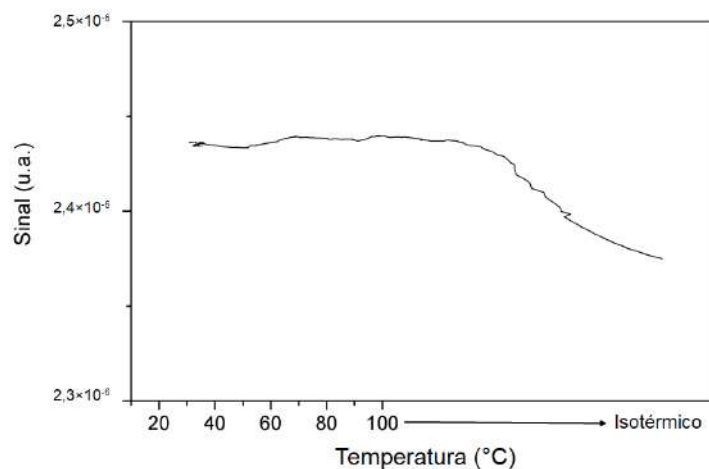


Figura 4.24: TPD-CO₂ da membrana de PU puro.

Para ambas as mostras, a queda de sinal observada a partir de 100°C permite indagar que ocorreu pequena dessorção de CO₂ com o aumento da temperatura, apesar de não haver pico aparente de dessorção. Essa dessorção pode estar relacionada à sorção de CO₂ que ocorre no poliuretano.

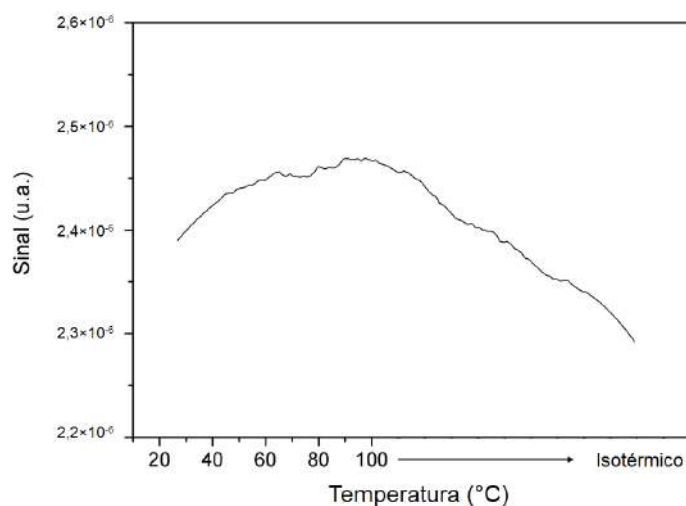


Figura 4.25: TPD-CO₂ da membrana PU + 2,5% SiNp.

A Figura 4.26 expõe o resultado obtido no teste de TPD-CO₂ para a membrana PU + 2,5% Si-NH₂. Aqui é possível observar um pico de dessorção bem pronunciado, relacionado aos grupos amino primários (RNH₂) (KNÖFEL *et al.*, 2009). Pode-se inferir, portanto, que esses grupos adicionados à superfície das nanopartículas de sílica tiveram participação na sorção de CO₂ nas membranas.

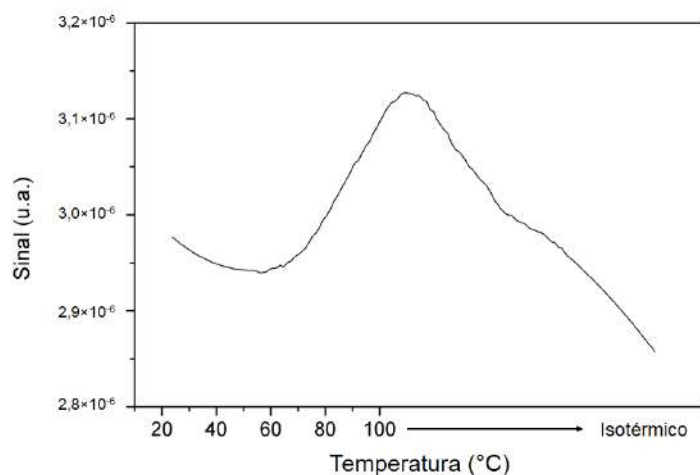


Figura 4.26: TPD-CO₂ da membrana PU + 2,5% Si-NH₂.

O resultado obtido para a membrana de matriz mista com adição de 2,5% (m/m) de sílica funcionalizada com grupos amino secundários se encontra na Figura 4.27.

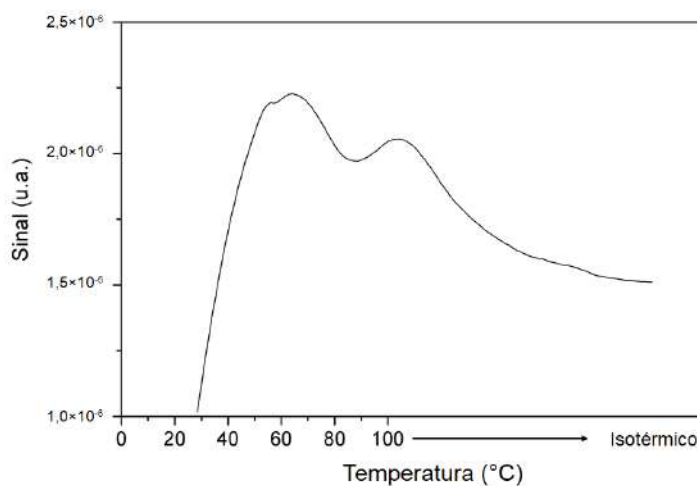


Figura 4.27: TPD-CO₂ da membrana PU + 2,5% Si-NHR.

Para a membrana PU + 2,5% Si-NHR, o teste de TPD-CO₂ revelou dois picos acentuados de dessorção: o primeiro correspondente aos grupos amino secundários e o segundo relativo aos grupos amino primários (LE *et al.*, 2013). Como confirmado pelo teste da ninidrina, a segunda etapa da funcionalização realizada para a obtenção de grupos amino secundários não foi inteiramente efetiva, restando portanto alguns grupos amino primário nas partículas Si-NHR. Uma vez que as aminas secundárias apresentam menor força de interação com o CO₂ (KO *et al.*, 2011), a dessorção de CO₂ desses sítios ativos se dá a uma temperatura menor que a dessorção do CO₂ ligado a grupos amino primários.

De modo geral, constatou-se que a adição de grupos amino, primários e secundários, na superfície das nanopartículas de sílica incorporadas à matriz

polimérica, provocou uma melhora no comportamento de sorção de CO₂ das membranas.

4.5 Efeito da pressão de alimentação na permeação de gases puros

Também com as membranas de matriz mista contendo 2,5% (m/m) das sílicas funcionalizadas, que apresentaram os melhores desempenhos de permeação a 4 bar, decidiu-se averiguar o efeito da pressão sobre a permeação dos gases CO₂, N₂ e CH₄ nessas membranas. Para isso, a pressão de alimentação variou de 1 a 10 bar, sendo os ensaios realizados à temperatura ambiente e em triplicata.

Como forma de controle, primeiramente a membrana de poliuretano puro foi testada e os resultados de permeabilidade e seletividades ideais obtidos se encontram nas Tabelas 4.11 e 4.12, sendo expostos graficamente nas Figuras 4.28 e 4.29.

Tabela 4.11: Permeabilidade da membrana de PU puro para os gases CO₂, N₂ e CH₄ a diferentes pressões.

Pressão (bar)	PCO ₂ (Barrer)	PN ₂ (Barrer)	PCH ₄ (Barrer)
1,0	48,84 ± 1,35	0,85 ± 0,07	4,64 ± 0,14
2,5	44,46 ± 0,81	0,75 ± 0,05	4,02 ± 0,03
4,0	47,66 ± 1,00	0,79 ± 0,01	4,56 ± 0,08
5,5	43,8 ± 1,87	0,72 ± 0,01	4,21 ± 0,14
7,0	43,31 ± 2,10	0,76 ± 0,03	4,00 ± 0,15
8,5	40,59 ± 2,65	0,79 ± 0,02	4,24 ± 0,13
10,0	46,78 ± 0,92	0,78 ± 0,07	4,00 ± 0,10

Tabela 4.12: Seletividades ideais CO₂/N₂ e CO₂/CH₄ da membrana de PU puro a diferentes pressões.

Pressão (bar)	α_{CO_2/N_2}	α_{CO_2/CH_4}
1,0	57,41 ± 6,18	10,51 ± 0,60
2,5	59,33 ± 5,04	11,05 ± 0,39
4,0	58,72 ± 2,28	10,24 ± 0,31
5,5	60,76 ± 3,19	11,32 ± 0,78
7,0	57,22 ± 5,07	10,82 ± 0,94
8,5	51,59 ± 4,44	9,56 ± 0,91
10,0	60,19 ± 6,45	11,68 ± 0,44

Para a membrana de PU puro, não foi observado uma mudança significativa no valor de permeabilidade para os três gases testados e nem para as seletividades ideais CO₂/N₂ e CO₂/CH₄ com a alteração da pressão de alimentação. Esse

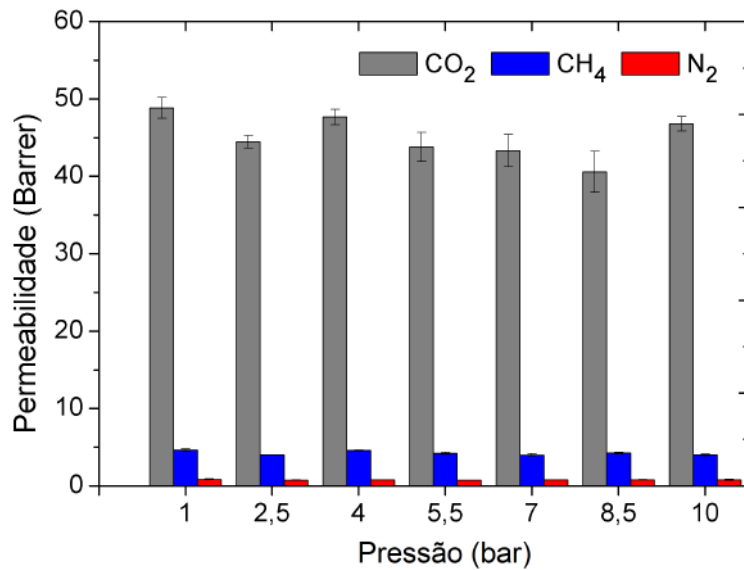


Figura 4.28: Efeito da pressão de alimentação na permeação dos gases CO₂, N₂ e CH₄ puros para membrana de PU puro.

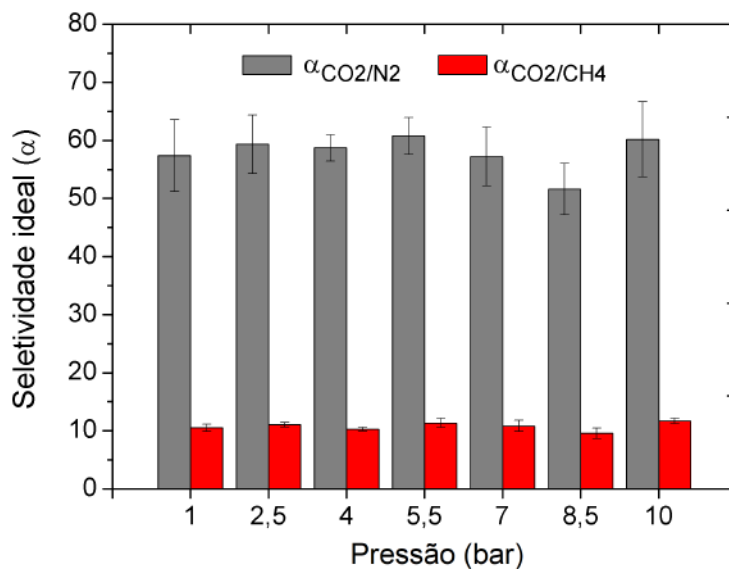


Figura 4.29: Efeito da pressão de alimentação nas seletividades ideais CO₂/N₂ e CO₂/CH₄ para membrana de PU puro.

comportamento indica que, para essa membrana e na faixa de pressão de pressão aplicada, o coeficiente de difusão se manteve constante.

As Tabelas 4.13 e 4.14 trazem os resultados de permeabilidade e seletividades ideais das membranas de com 2,5% (m/m) de carga de sílica funcionalizada com grupos amino primário (Si-NH₂). A representação gráfica se encontra nas Figuras 4.30 e 4.31.

Tabela 4.13: Permeabilidade da membrana PU + 2,5% Si-NH₂ para os gases CO₂, N₂ e CH₄ a diferentes pressões.

Pressão (bar)	PCO ₂ (Barrer)	PN ₂ (Barrer)	PCH ₄ (Barrer)
1,0	80,22 ± 1,29	0,70 ± 0,02	4,95 ± 0,09
2,5	74,46 ± 0,65	0,71 ± 0,02	4,92 ± 0,09
4,0	72,15 ± 0,48	0,77 ± 0,02	4,79 ± 0,08
5,5	63,04 ± 0,72	0,80 ± 0,03	5,19 ± 0,01
7,0	62,03 ± 0,79	0,80 ± 0,01	4,64 ± 0,15
8,5	62,09 ± 0,91	0,75 ± 0,02	4,95 ± 0,10
10,0	56,26 ± 0,34	0,82 ± 0,04	4,65 ± 0,19

Tabela 4.14: Seletividades ideais CO₂/N₂ e CO₂/CH₄ da membrana PU + 2,5% Si-NH₂ a diferentes pressões.

Pressão (bar)	α_{CO_2/N_2}	α_{CO_2/CH_4}
1,0	113,89 ± 5,51	16,21 ± 0,57
2,5	104,70 ± 3,43	15,13 ± 0,41
4,0	92,63 ± 2,92	15,07 ± 0,35
5,5	78,85 ± 3,73	12,14 ± 0,16
7,0	77,64 ± 3,06	13,38 ± 0,60
8,5	82,87 ± 3,06	12,55 ± 0,43
10,0	68,87 ± 3,53	12,09 ± 0,57

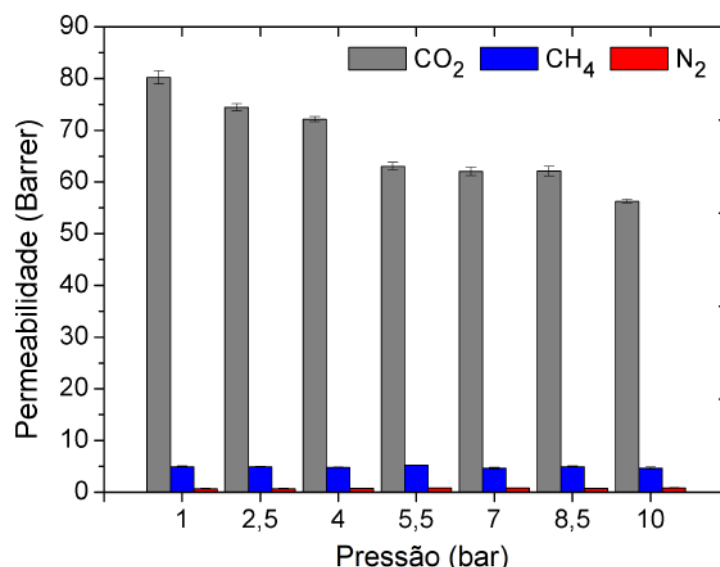


Figura 4.30: Efeito da pressão de alimentação na permeação dos gases CO₂, N₂ e CH₄ puros para membrana de PU + 2,5%Si-NH₂

Para as MMM de PU + 2,5% Si-NH₂, observou-se que para as menores pressões de alimentação, obtiveram-se os melhores resultados de permeabilidade de CO₂, ao passo que a permeabilidade dos gases N₂ e CH₄ não sofreu mudança perceptível. Tal comportamento evidencia a ocorrência de transporte facilitado nesta membrana,

pois, quanto maior a pressão aplicada a montante da membrana, maior tende a ser o efeito de saturação dos sítios ativos, o que diminui o efeito do transporte facilitado, diminuindo assim a permeabilidade do CO₂.

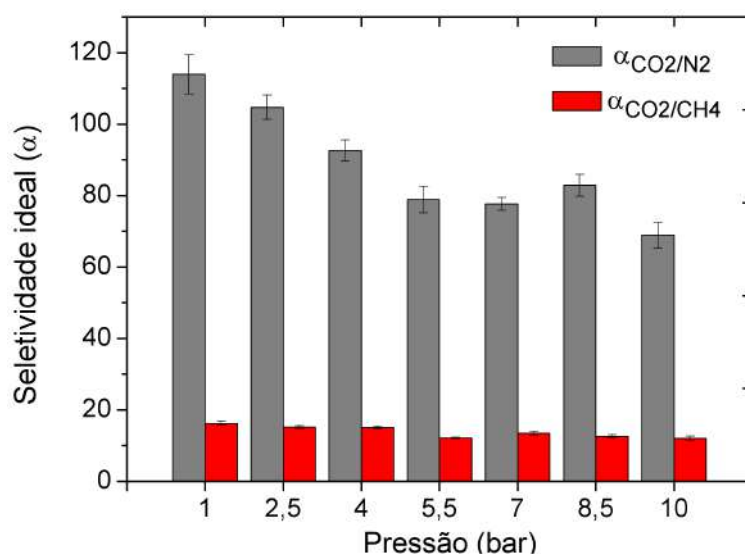


Figura 4.31: Efeito da pressão de alimentação nas seletividades ideais CO₂/N₂ e CO₂/CH₄ para membrana de PU + 2,5% Si-NH₂.

Comparando a membrana PU + 2,5% Si-NH₂ com a de poliuretano puro, a membrana que recebeu a sílica funcionalizada com grupos amino primário, operada na pressão de 1 bar, apresentou uma melhora de 64,3% na permeabilidade de CO₂ e de 98,4% na seletividade ideal dos pares CO₂/N₂, ultrapassando o limite superior de desempenho relatado por ROBESON (2008), conforme mostra a Figura 4.34.

Porém, como pode ser visto na Figura 4.35, apesar da melhoria de 54,2% na seletividade ideal CO₂/CH₄, a membrana PU + 2,5% Si-NH₂ continuou abaixo do *upper-bound* de ROBESON (2008) que relaciona esses dois gases.

Os resultados dos ensaios de permeação das MMM com 2,5% (m/m) de carga de Si-NHR e as seletividades ideais CO₂/N₂ estão listados nas Tabelas 4.15 e 4.16 e expostas nas Figuras 4.32 e 4.33. Uma vez que os testes com a MMM de PU + 2,5% Si-NH₂ já haviam demonstrado que os melhores desempenhos de membranas de transporte facilitado tendem a ser alcançados nas menores pressões, a membrana PU + 2,5% Si-NHR foi testada apenas na faixa de pressão de 1 a 4 bar

Tabela 4.15: Permeabilidade da membrana PU + 2,5% Si-NHR para os gases CO₂, N₂ e CH₄ a diferentes pressões.

Pressão (bar)	PCO ₂ (Barrer)	PN ₂ (Barrer)	PCH ₄ (Barrer)
1,0	82,38 ± 0,52	0,74 ± 0,01	4,88 ± 0,07
2,5	72,55 ± 0,92	0,74 ± 0,001	4,77 ± 0,10
4,0	71,10 ± 0,33	0,76 ± 0,001	4,67 ± 0,11

Tabela 4.16: Seletividades ideais CO₂/N₂ e CO₂/CH₄ da membrana PU + 2,5% Si-NHR a diferentes pressões.

Pressão (bar)	α_{CO_2/N_2}	α_{CO_2/CH_4}
1,0	104,83 ± 1,66	16,89 ± 0,35
2,5	97,40 ± 1,32	15,21 ± 0,51
4,0	93,87 ± 0,58	15,23 ± 0,44

De forma semelhante às membranas PU + 2,5% Si-NH₂, as MMM que receberam 2,5% (m/m) de carga de sílica funcionalizada com grupos amino secundários (Si-NHR) também apresentaram maior permeabilidade de CO₂ na menor pressão de alimentação aplicada, mantendo as permeabilidades de N₂ e de CH₄ inalteradas. Tal fato evidencia o transporte facilitado na membrana PU + 2,5% Si-NHR.

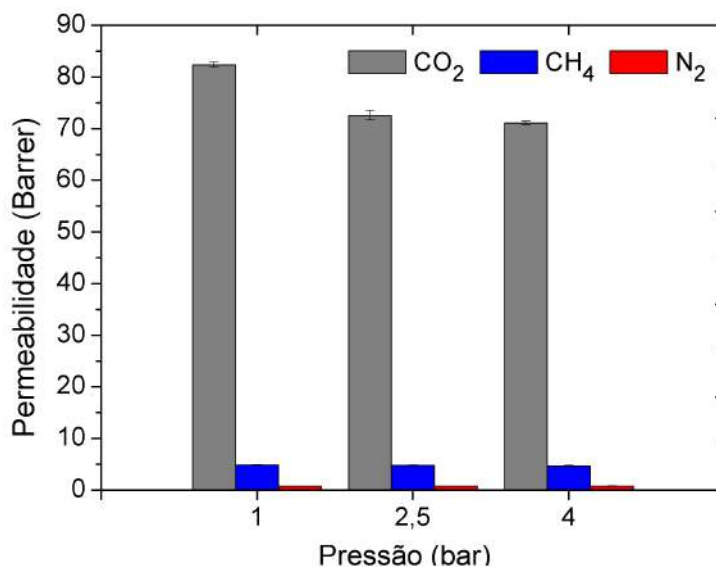


Figura 4.32: Efeito da pressão de alimentação na permeação dos gases CO₂, N₂ e CH₄ puros para membrana de PU + 2,5%Si-NHR.

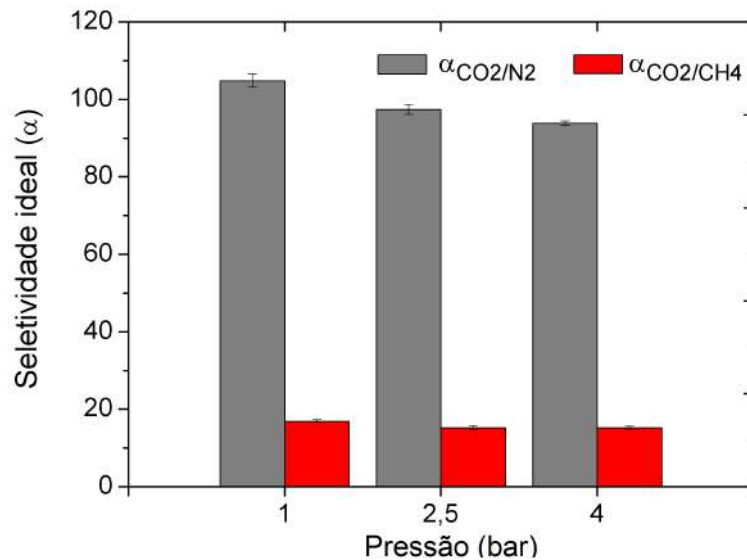


Figura 4.33: Efeito da pressão de alimentação nas seletividades ideais CO_2/N_2 e CO_2/CH_4 para membrana de PU + 2,5% Si-NHR.

Ficando acima do limite superior de desempenho descrito por ROBESON (2008) para a separação de CO_2 do gás N_2 (Figura 4.34), essa MMM a 1 bar apresentou um aumento de 68,6% na permeabilidade de CO_2 e de 82,6% na seletividade ideal CO_2/N_2 , quando comparada à membrana de poliuretano.

Assim como para a membrana PU + 2,5% Si-NH₂, a PU + 2,5% Si-NHR continuou abaixo do limite superior no diagrama de Robeson (Figura 4.35) que relaciona a permeabilidade de CO_2 com a seletividade ideal CO_2/CH_4 , apesar desta ter aumentado 60,7% quando comparada a seletividade apresentada pela membrana de PU puro.

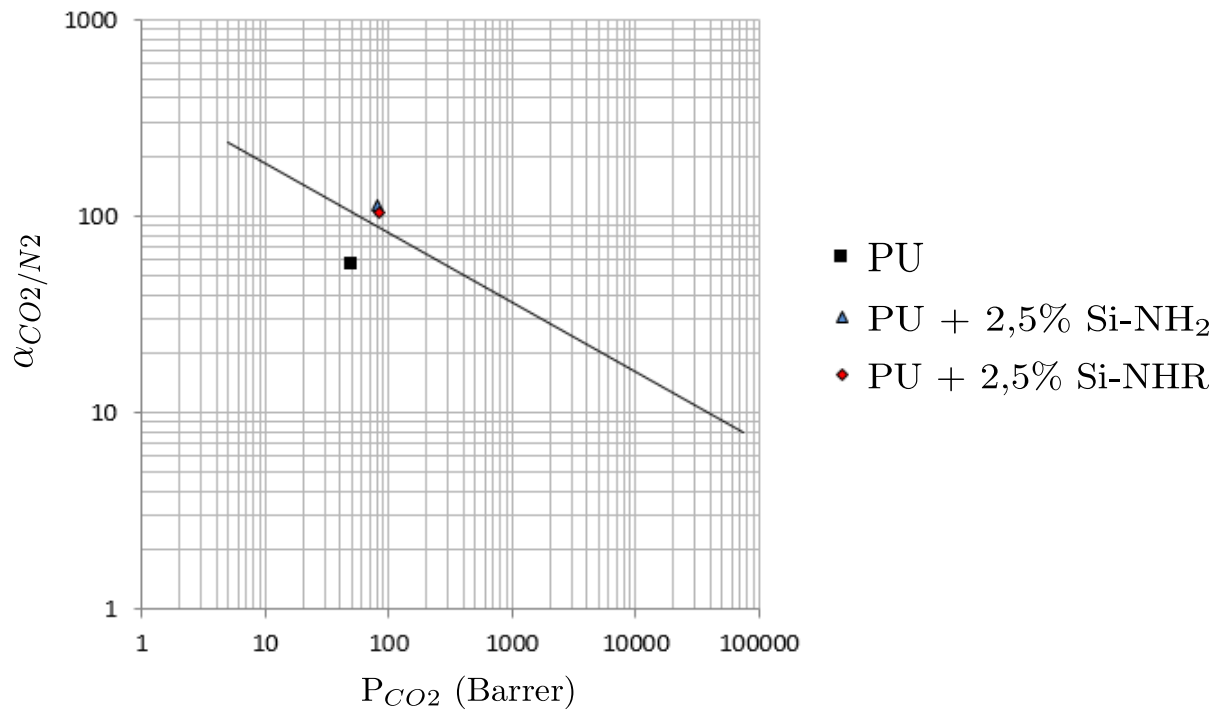


Figura 4.34: Desempenho das MMM sintetizadas nesta pesquisa no diagrama de ROBESON (2008) que relaciona os gases CO₂ e N₂.

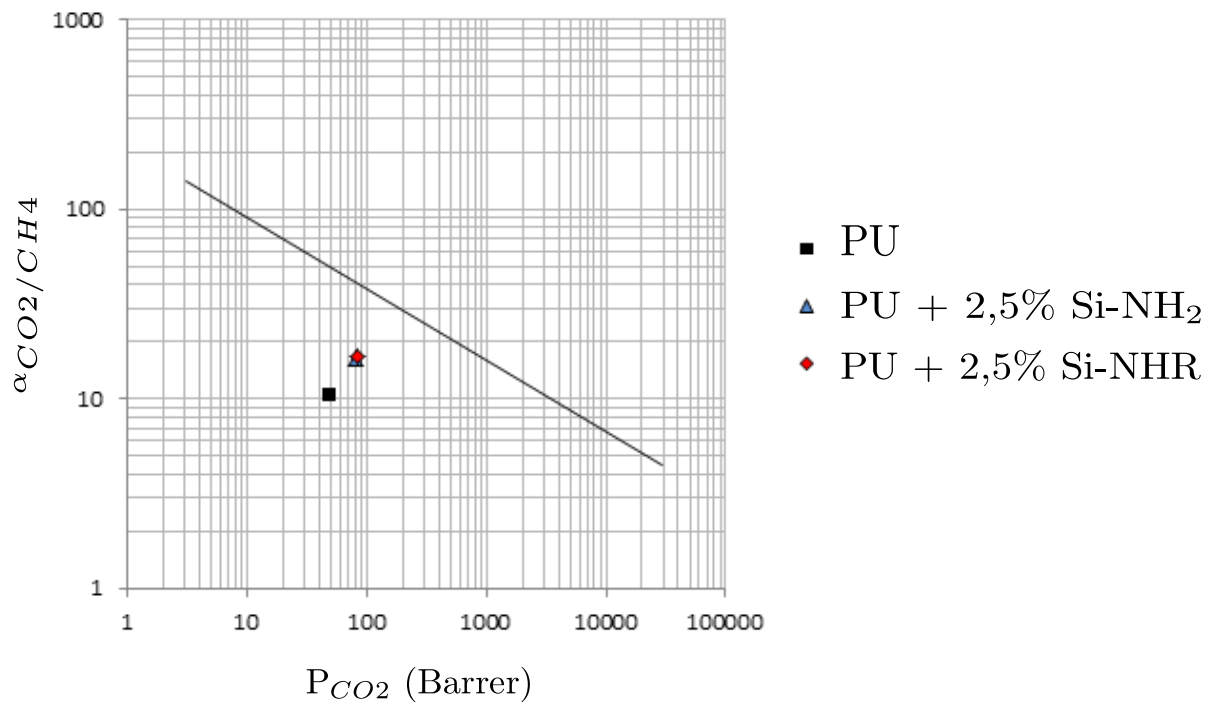


Figura 4.35: Desempenho das MMM sintetizadas nesta pesquisa no diagrama de ROBESON (2008) que relaciona os gases CO₂ e CH₄.

4.6 Permeabilidade e seletividade de mistura de gases

A fim de melhor caracterizar a permeação gasosa nas membranas de matriz mista sintetizadas, foram realizados testes com a mistura CO₂/N₂. Visto que nos ensaios com gases puros as MMM não atingiram resultados satisfatórios para ultrapassar o limite de desempenho do diagrama de Robeson que visa a captura de CO₂ do metano, a mistura desses gases não foi utilizada nesta etapa.

Apesar dos melhores resultados de permeabilidade e seletividade ideal com os gases puros terem sido obtidos a pressão de 1 bar, o teste com mistura precisou ser realizado a 4 bar, pois pressões mais baixas tornaram o teste demasiado lento e suscetível a erros advindos, por exemplo, variação de temperatura, pois as avaliações são realizadas a temperatura ambiente, sem controle efetivo.

A alimentação preparada foi analisada no cromatógrafo gasoso e sua composição foi de aproximadamente 71,5% de N₂ e 28,5% de CO₂, o que se aproxima da composição de um gás de exaustão (ZHANG *et al.*, 2004).

A Tabela 4.17 e a 4.36 trazem os resultados de permeabilidade e seletividade CO₂/N₂ dos testes de permeação com mistura gasosa. Já a Tabela 4.18 expõe a composição da alimentação e as composições dos permeados obtidos com cada membrana.

Tabela 4.17: Permeabilidade e seletividade das membranas sintetizadas para a mistura CO₂/N₂ a 4bar.

Membranas	Permeabilidade (Barrer)	Seletividade
PU	7,29 ± 0,09	3,08 ± 0,44
PU + 2,5% SiNp	7,74 ± 0,08	2,80 ± 0,12
PU + 2,5% Si-NH ₂	18,32 ± 0,44	6,37 ± 0,37
PU + 2,5% Si-NHR	17,31 ± 0,15	6,72 ± 0,50

Tabela 4.18: Composição da alimentação e do permeado nos testes de permeação com mistura CO₂/N₂ a 4bar.

Membranas	Alimentação		Permeado	
	% CO ₂	%N ₂	% CO ₂	% N ₂
PU			53,28 ± 1,27	46,72 ± 1,27
PU + 2,5% SiNp	28,63 ± 0,01	71,37 ± 0,01	52,44 ± 1,11	47,56 ± 1,11
PU + 2,5% Si-NH ₂			71,49 ± 0,87	28,51 ± 0,87
PU + 2,5% Si-NHR			72,95 ± 1,47	27,05 ± 1,47

Observa-se que, de modo geral, a permeabilidade da mistura utilizada e a seletividade CO_2/N_2 foram inferiores à permeabilidade do CO_2 puro e da seletividade ideal para o mesmo par, como já era esperado. Conforme indicaram os testes de permeação com gases puros, a permeabilidade de N_2 nas membranas sintetizadas é muito inferior à permeabilidade de CO_2 . Como a alimentação era composta por uma quantidade maior de N_2 , foi natural que a permeabilidade da mistura fosse menor que a do CO_2 puro, porém maior que a permeabilidade do N_2 também puro. Quanto à seletividade CO_2/N_2 , WU *et al.* (2017) explicam que frequentemente a seletividade obtida em ensaios com mistura de gases é inferior àquela de gases puros devido, possivelmente, à sorção competitiva e a plastificação induzida pelo CO_2 , que pode aumentar o coeficiente de difusão do N_2 através da membrana.

Percebe-se que as membranas de poliuretano puro e a MMM com 2,5% (m/m) de nanopartículas de sílica não-funcionalizadas apresentaram o mesmo desempenho em termos de permeabilidade e seletividade, mostrando que essa carga de partículas não foi suficiente para alterar a mobilidade segmental das cadeias poliméricas, o que poderia afetar a permeação de gases, como sugere também os testes de DMA.

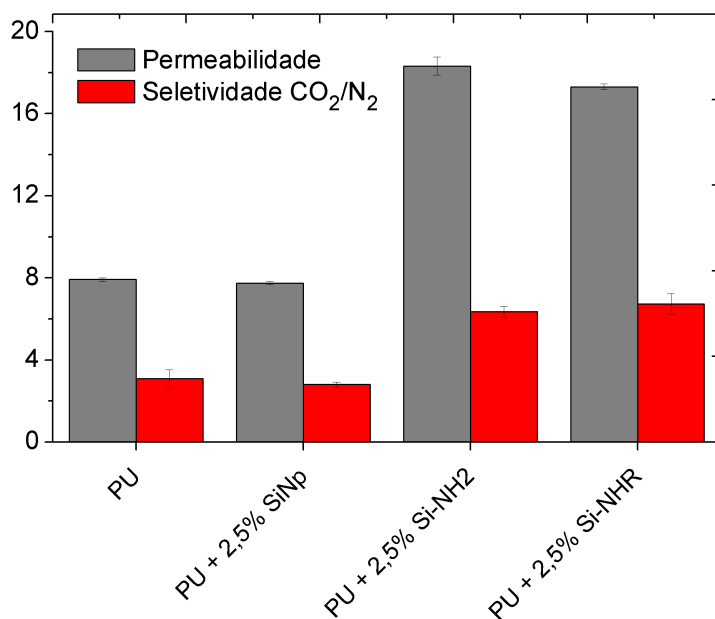


Figura 4.36: Permeabilidade e seletividade CO_2/N_2 nos testes com mistura de gases.

Já as membranas PU + 2,5% Si-NH₂ e PU + 2,5% Si-NHR, como na permeação de gases puros, obtiveram resultados similares, tanto para a permeabilidade da mistura, quanto para a seletividade CO_2/N_2 . Isso evidencia que os grupos amino primário e secundário desempenharam papel semelhante na permeação do gás CO_2 .

Nas condições utilizadas nos experimentos com mistura de gases, a MMM PU + 2,5% Si-NH₂ apresentou um aumento na permeabilidade de 151,3% e de 106,8%

na seletividade CO_2/N_2 , quando comparada à membrana de poliuretano. Já a membrana PU + 2,5% Si-NHR obteve uma melhora de 137,4% na permeabilidade e de 108,2% na seletividade, também comparando-a com a membrana de PU puro.

Capítulo 5

Conclusões e sugestões para trabalhos futuros

5.1 Conclusões

Tendo em vista a necessidade de desenvolver tecnologias eficazes para a captura de CO₂, foram desenvolvidas e caracterizadas membranas de matriz mista baseadas em poliuretano comercial termoplástico baseado em poliéter e butanodiol como extensor de cadeia impregnado com nanopartículas de sílica funcionalizadas com grupos amino primários e secundários, com teores de sílica variando de 1 a 10% (m/m).

A partir das análises de caracterização das nanopartículas de sílica, especialmente pela técnica de ressonância magnética nuclear no estado sólido, foi possível comprovar a funcionalização bem sucedida das nanopartículas, a qual inseriu grupos amino primários e secundários na superfície da sílica.

As fotomicrografias obtidas pela técnica de microscopia eletrônica de varredura das MMM indicaram a formação de um filme denso e isento de defeitos. Com aumento da carga de sílica, percebeu-se um aumento dos pontos de aglomeração dessas partículas.

As membranas obtidas mostraram aumentos significativos de seletividades ideais CO₂/N₂ e CO₂/CH₄. Foi possível obter valores de até 113 e 16, respectivamente, o que representa melhorias altamente significativas, comparando-se com o polímero original. Os resultados na faixa de teores explorados sugerem que o aumento relativo de permeabilidade do CO₂ apresenta uma concentração ótima de 2,5% de nanopartículas funcionalizadas no polímero, para o sistema estudado.

As maiores permeabilidades de CO₂ podem ser atribuídas a maior capacidade de sorção propiciada pela presença de nanoparticuladas funcionalizadas, como sugerem claramente os resultados de termodessorção programada.

O efeito da pressão de operação mostra que na faixa explorada (de 1 a 10 bar) os melhores desempenhos da permeabilidade de CO₂ e das seletividades ideais CO₂/N₂ e CO₂/CH₄ foram alcançados na menor pressão (1 bar). Isso evidencia a ocorrência de transporte facilitado devido à presença dos grupos amino na superfície das nanopartículas de sílica.

Os resultados das MMM deste estudo, obtidos para as seletividade ideal CO₂/N₂ superam o limite superior das correlações de ROBESON (2008), ficando a seletividade a da mistura CO₂/CH₄ bem próximas da mesma referência de desempenho, o que confirma seu uso promissor para captura de CO₂.

Os ensaios com a mistura gasosa de CO₂/N₂ na proporção aproximada de 70%/30% reforçaram a eficiência da incorporação de sílica funcionalizada com grupos amino primários e secundários na permeabilidade do CO₂ e na seletividade para esse par.

5.2 Sugestões para trabalhos futuros

- Investigar a possibilidade do uso de surfactantes para melhor dispersão de nanopartículas na matriz polimérica.
- Produzir membranas de matriz mista anisotrópicas com as partículas de sílica funcionalizadas e estudar seu desempenho na permeação de gases.

Referências Bibliográficas

- AL-OWEINI, R., EL-RASSY, H., 2009, “Synthesis and characterization by FTIR spectroscopy of silica aerogels prepared using several Si(OR)₄ and RSi(OR)₃ precursors”, *Journal of Molecular Structure*, v. 919, n. 1-3, pp. 140–145.
- ALFAIA, R. G. D. S. M., 2015, *Membranas de matriz mista nanoestruturadas para transporte facilitado de CO₂*. Tese de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro.
- ALVES, P., COELHO, J., HAACK, J., et al., 2009, “Surface modification and characterization of thermoplastic polyurethane”, *European Polymer Journal*, v. 45, n. 5, pp. 1412–1419.
- AMARAL, R. A., 2014, *Dessulfurização de combustíveis por pervaporação usando membranas anisotrópicas compostas por poli(uretano)*. Tese de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro.
- ARAÚJO, O. D. Q. F., DE MEDEIROS, J. L., 2017, “Carbon capture and storage technologies: present scenario and drivers of innovation”, *Current Opinion in Chemical Engineering*, v. 17, pp. 22–34.
- ARAÚJO, O. D. Q. F., DE CARVALHO REIS, A., DE MEDEIROS, J. L., et al., 2017, “Comparative analysis of separation technologies for processing carbon dioxide rich natural gas in ultra-deepwater oil fields”, *Journal of Cleaner Production*, v. 155, pp. 12–22.
- AROON, M., ISMAIL, A., MATSUURA, T., et al., 2010, “Performance studies of mixed matrix membranes for gas separation: a review”, *Separation and purification Technology*, v. 75, n. 3, pp. 229–242.
- BAINS, P., PSARRAS, P., WILCOX, J., 2017, “CO₂ capture from the industry sector”, *Progress in Energy and Combustion Science*, v. 63, pp. 146–172.
- BAKER, R. W., 2004, *Membrane technology*. Menlo Park, California, Wiley Online Library.

- BARRANCO, L. M. D., 2018, *Nanopartículas de sílica funcionalizadas com grupos amônio e polímeros aniônicos para estabilização de emulsões Pickering O/A contendo repelente de insetos*. Tese de Mestrado, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.
- BEN-MANSOUR, R., HABIB, M., BAMIDELE, O., et al., 2016, “Carbon capture by physical adsorption: materials, experimental investigations and numerical modeling and simulations—a review”, *Applied Energy*, v. 161, pp. 225–255.
- CARROLL, J., 2014, *Natural gas hydrates: a guide for engineers*. Waltham, Massachusetts, Gulf Professional Publishing.
- CHEN, X. Y., RAZZAZ, Z., KALIAGUINE, S., et al., 2018, “Mixed matrix membranes based on silica nanoparticles and microcellular polymers for CO₂/CH₄ separation”, *Journal of Cellular Plastics*, v. 54, n. 2, pp. 309–331.
- CHENG, S.-H., KAO, K.-C., LIAO, W.-N., et al., 2011, “Site-specific immobilization of cytochrome c on mesoporous silica through metal affinity adsorption to enhance activity and stability”, *New Journal of Chemistry*, v. 35, n. 9, pp. 1809–1816.
- CHUNG, T.-S., JIANG, L. Y., LI, Y., et al., 2007, “Mixed matrix membranes (MMMs) comprising organic polymers with dispersed inorganic fillers for gas separation”, *Progress in Polymer Science*, v. 32, n. 4, pp. 483–507.
- COWIE, J. M. G., ARRIGHI, V., 2007, *Polymers: chemistry and physics of modern materials*. CRC press.
- DA MOTTA, C. S., 2017, *Modelagem, simulação e otimização da separação de CO₂ do gás natural por permeação de gases*. Tese de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro.
- D’ALESSANDRO, D. M., SMIT, B., LONG, J. R., 2010, “Carbon dioxide capture: prospects for new materials”, *Angewandte Chemie International Edition*, v. 49, n. 35, pp. 6058–6082.
- DE MORAES, S. V., PASSOS, J. B., SCHOSSLER, P., et al., 2003, “Silica–titania sol–gel hybrid materials: synthesis, characterization and potential application in solid phase extraction”, *Talanta*, v. 59, n. 5, pp. 1039–1044.
- DELLA, V. P., HOTZA, D., JUNKES, J. A., et al., 2006, “Estudo comparativo entre sílica obtida por lixívia ácida da casca de arroz e sílica obtida por

- tratamento térmico da cinza de casca de arroz”, *Química Nova*, v. 29, n. 6, pp. 1175.
- DONG, G., HOU, J., WANG, J., et al., 2016, “Enhanced CO₂/N₂ separation by porous reduced graphene oxide/Pebax mixed matrix membranes”, *Journal of Membrane Science*, v. 520, pp. 860–868.
- DOW, K., DOWNING, T. E., 2016, *The Atlas of climate change: mapping the world’s greatest challenge*. Univ of California Press.
- EIA, 2017, *International Energy Outlook 2017 With Projections to 2050*. Relatório técnico, US Energy Information Administration.
- EPE, 2017, *Balanço Energético Nacional*. Relatório técnico, Empresa de Pesquisa Energética.
- FREEMAN, B., YAMPOLSKII, Y., 2011, *Membrane gas separation*. John Wiley & Sons.
- FREEMAN, B., YAMPOLSKII, Y., PINNAU, I., 2006, *Materials science of membranes for gas and vapor separation*. John Wiley & Sons.
- GONG, H., LEE, S. S., BAE, T.-H., 2017, “Mixed-matrix membranes containing inorganically surface-modified 5A zeolite for enhanced CO₂/CH₄ separation”, *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 237, pp. 82–89.
- GRANDE, C. A., BLOM, R., 2012, “Utilization of dual-PSA technology for natural gas upgrading and integrated CO₂ capture”, *Energy Procedia*, v. 26, pp. 2–14.
- GUERRERO, G., HÄGG, M.-B., KIGNELMAN, G., et al., 2017, “Investigation of amino and amidino functionalized Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes (POSS®) nanoparticles in PVA-based hybrid membranes for CO₂/N₂ separation”, *Journal of Membrane Science*, v. 544, pp. 161–173.
- HABERT, A. C., BORGES, C. P., NOBREGA, R., 2006, *Processos de separação por membranas*, v. 3. Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Editora E-papers.
- HÄGG, M.-B., QUINN, R., 2006, “Polymeric facilitated transport membranes for hydrogen purification”, *MRS bulletin*, v. 31, n. 10, pp. 750–755.
- HASSANAJILI, S., MASOUDI, E., KARIMI, G., et al., 2013, “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.

- HOSSEINZADEH BEIRAGH, H., OMIDKHAH, M., ABEDINI, R., et al., 2016, “Synthesis and characterization of poly (ether-block-amide) mixed matrix membranes incorporated by nanoporous ZSM-5 particles for CO₂/CH₄ separation”, *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*, v. 11, n. 4, pp. 522–532.
- INAGAKI, M., KANG, F., 2016, *Materials science and engineering of carbon: characterization*. Butterworth-Heinemann.
- KHAN, M. M., FILIZ, V., BENGTON, G., et al., 2013, “Enhanced gas permeability by fabricating mixed matrix membranes of functionalized multiwalled carbon nanotubes and polymers of intrinsic microporosity (PIM)”, *Journal of membrane science*, v. 436, pp. 109–120.
- KHOSRAVI, T., OMIDKHAH, M., KALIAGUINE, S., et al., 2017, “Amine-functionalized CuBTC/poly (ether-b-amide-6)(Pebax® MH 1657) mixed matrix membranes for CO₂/CH₄ separation”, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, v. 95, n. 10, pp. 2024–2033.
- KIM, J. Y., LEE, J. K., LEE, T. S., et al., 2003, “Synthesis of chitooligosaccharide derivative with quaternary ammonium group and its antimicrobial activity against *Streptococcus mutans*”, *International journal of biological macromolecules*, v. 32, n. 1-2, pp. 23–27.
- KIM, J., FU, Q., XIE, K., et al., 2016, “CO₂ separation using surface-functionalized SiO₂ nanoparticles incorporated ultra-thin film composite mixed matrix membranes for post-combustion carbon capture”, *Journal of Membrane Science*, v. 515, pp. 54–62.
- KNÖFEL, C., MARTIN, C., HORNEBECQ, V., et al., 2009, “Study of carbon dioxide adsorption on mesoporous aminopropylsilane-functionalized silica and titania combining microcalorimetry and in situ infrared spectroscopy”, *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 113, n. 52, pp. 21726–21734.
- KO, Y. G., SHIN, S. S., CHOI, U. S., 2011, “Primary, secondary, and tertiary amines for CO₂ capture: Designing for mesoporous CO₂ adsorbents”, *Journal of colloid and interface science*, v. 361, n. 2, pp. 594–602.
- KONG, D., DU, X., WEI, S., et al., 2012, “Influence of nano-silica agglomeration on microstructure and properties of the hardened cement-based materials”, *Construction and Building Materials*, v. 37, pp. 707–715.

- KRICHELDORF, H. R., NUYKEN, O., SWIFT, G., 2004, *Handbook of Polymer Synthesis*. CRC Press.
- KUMAR, S., JANA, A. K., DHAMIJA, I., et al., 2013, “Preparation, characterization and targeted delivery of serratiopeptidase immobilized on amino-functionalized magnetic nanoparticles”, *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, v. 85, n. 3, pp. 413–426.
- LE, Y., GUO, D., CHENG, B., et al., 2013, “Amine-functionalized monodispersed porous silica microspheres with enhanced CO₂ adsorption performance and good cyclic stability”, *Journal of colloid and interface science*, v. 408, pp. 173–180.
- LEUNG, D. Y., CARAMANNA, G., MAROTO-VALER, M. M., 2014, “An overview of current status of carbon dioxide capture and storage technologies”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 39, pp. 426–443.
- LI, N. N., FANE, A. G., HO, W. W., et al., 2011, *Advanced membrane technology and applications*. John Wiley & Sons.
- LU, J.-G., ZHENG, Y.-F., CHENG, M.-D., 2008, “Wetting mechanism in mass transfer process of hydrophobic membrane gas absorption”, *Journal of Membrane Science*, v. 308, n. 1-2, pp. 180–190.
- LUCAS, E. F., SOARES, B. G., MONTEIRO, E. E., 2001, *Caracterização de polímeros: determinação de peso molecular e análise térmica*. Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Editora E-papers.
- MAINI, B. C., 2018, *Membranas poliméricas híbridas contendo nanopartículas inorgânicas funcionalizadas para separação de gases*. Tese de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro.
- MAJOUL, N., AOUIDA, S., BESSAÏS, B., 2015, “Progress of porous silicon APTES-functionalization by FTIR investigations”, *Applied Surface Science*, v. 331, pp. 388–391.
- MONDAL, M. K., BALSORA, H. K., VARSHNEY, P., 2012, “Progress and trends in CO₂ capture/separation technologies: a review”, *Energy*, v. 46, n. 1, pp. 431–441.
- MULDER, M., 1996, *Basic Principles of Membrane Technology*. Dordrecht, Netherlands, Springer Science & Business Media.

- NASA, 2018. “Graphic: The relentless rise of carbon dioxide”. Disponível em: https://climate.nasa.gov/climate_resources/24/graphic-the-relentless-rise-of-carbon-dioxide/.
- NASSAR, E. J., MESSADDEQ, Y., RIBEIRO, S. J. L., 2002, “Influência da catálise ácida e básica na preparação da sílica funcionalizada pelo método sol-gel”, *Química Nova*, pp. 27–31.
- NGUYEN, T. H., GONG, H., LEE, S. S., et al., 2016, “Amine-Appended Hierarchical Ca-A Zeolite for Enhancing CO₂/CH₄ Selectivity of Mixed-Matrix Membranes”, *ChemPhysChem*, v. 17, n. 20, pp. 3165–3169.
- OLAJIRE, A. A., 2010, “CO₂ capture and separation technologies for end-of-pipe applications—a review”, *Energy*, v. 35, n. 6, pp. 2610–2628.
- PARRY, M., CANZIANI, O. F., PALUTIKOF, J., et al., 2007. “Climate Change 2007: Impacts, Adaptation and Vulnerability, Contribution of Working Group II to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change” . .
- PEISINO, A. L., 2009, *Membranas anisotrópicas densas para remoção de CO₂ e H₂ do gás natural*. Tese de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro.
- PENA-ALONSO, R., RUBIO, F., RUBIO, J., et al., 2007, “Study of the hydrolysis and condensation of γ -Aminopropyltriethoxysilane by FT-IR spectroscopy”, *Journal of materials science*, v. 42, n. 2, pp. 595–603.
- PENG, D., WANG, S., TIAN, Z., et al., 2017, “Facilitated transport membranes by incorporating graphene nanosheets with high zinc ion loading for enhanced CO₂ separation”, *Journal of Membrane Science*, v. 522, pp. 351–362.
- PETERS, L., HUSSAIN, A., FOLLMANN, M., et al., 2011, “CO₂ removal from natural gas by employing amine absorption and membrane technology—A technical and economical analysis”, *Chemical Engineering Journal*, v. 172, n. 2-3, pp. 952–960.
- POLLO, L. D., 2008, *Síntese e caracterização de membranas de poliuretano contendo transportadores mecânicos para a separação da mistura propeno/propano*. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro.
- PRADO, A. G., FARIA, E. A., PADILHA, P. M., 2005, “Aplicação e modificação química da sílica gel obtida de areia”, *Química Nova*, pp. 544–547.

- RACKLEY, S. A., 2009, *Carbon Capture and Storage*. Burlington, Massachusetts, Gulf Professional Publishing.
- RAFIQ, S., DENG, L., HÄGG, M.-B., 2016, “Role of facilitated transport membranes and composite membranes for efficient CO₂ capture—a review”, *ChemBioEng Reviews*, v. 3, n. 2, pp. 68–85.
- REZENDE, C. G. F., 2016, *Sorção de propano e propeno em membrana de poliuretano contendo nanopartículas de prata*. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro.
- RIBOLDI, L., BOLLAND, O., 2017, “Overview on Pressure Swing Adsorption (PSA) as CO₂ capture technology: state-of-the-art, limits and potentials”, *Energy Procedia*, v. 114, pp. 2390–2400.
- ROBESON, L. M., 1991, “Correlation of separation factor versus permeability for polymeric membranes”, *Journal of membrane science*, v. 62, n. 2, pp. 165–185.
- ROBESON, L. M., 2008, “The upper bound revisited”, *Journal of Membrane Science*, v. 320, n. 1-2, pp. 390–400.
- RODRIGUES, M. A., DE SOUZA RIBEIRO, J., DE SOUZA COSTA, E., et al., 2018, “Nanostructured membranes containing UiO-66 (Zr) and MIL-101 (Cr) for O₂/N₂ and CO₂/N₂ separation”, *Separation and Purification Technology*, v. 192, pp. 491–500.
- ROSSI, T. M., 2015, *Captura de CO₂ utilizando hidrotalcitas como adsorventes*. Tese de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro.
- SADEGHI, M., SEMSARZADEH, M. A., BARIKANI, M., et al., 2011, “Gas separation properties of polyether-based polyurethane–silica nanocomposite membranes”, *Journal of membrane science*, v. 376, n. 1-2, pp. 188–195.
- SARFRAZ, M., BA-SHAMMAKH, M., 2016, “A novel zeolitic imidazolate framework based mixed-matrix membrane for efficient CO₂ separation under wet conditions”, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, v. 65, pp. 427–436.
- SEKIZKARDES, A. K., ZHOU, X., NULWALA, H. B., et al., 2018, “Ionic cross-linked polyether and silica gel mixed matrix membranes for CO₂ separation from flue gas”, *Separation and Purification Technology*, v. 191, pp. 301–306.

- SILVA, S. E. D., 2009, *Caracterização do transporte facilitado em membranas contendo biotransportadores para separação do oxigênio*. Tese de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro.
- SOLOMON, S., CARPENTER, M., FLACH, T. A., 2008, “Intermediate storage of carbon dioxide in geological formations: A technical perspective”, *International journal of greenhouse gas control*, v. 2, n. 4, pp. 502–510.
- SONGOLZADEH, M., SOLEIMANI, M., TAKHT RAVANCHI, M., et al., 2014, “Carbon dioxide separation from flue gases: a technological review emphasizing reduction in greenhouse gas emissions”, *The Scientific World Journal*, v. 2014.
- SPIGARELLI, B. P., KAWATRA, S. K., 2013, “Opportunities and challenges in carbon dioxide capture”, *Journal of CO2 Utilization*, v. 1, pp. 69–87.
- SREEDHAR, I., NAHAR, T., VENUGOPAL, A., et al., 2017, “Carbon capture by absorption—path covered and ahead”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 76, pp. 1080–1107.
- SREENIVASULU, B., GAYATRI, D., SREEDHAR, I., et al., 2015, “A journey into the process and engineering aspects of carbon capture technologies”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 41, pp. 1324–1350.
- SUN, H., WANG, T., XU, Y., et al., 2017, “Fabrication of polyimide and functionalized multi-walled carbon nanotubes mixed matrix membranes by in-situ polymerization for CO2 separation”, *Separation and Purification Technology*, v. 177, pp. 327–336.
- SVENSSON, R., ODENBERGER, M., JOHNSON, F., et al., 2004, “Transportation systems for CO2—application to carbon capture and storage”, *Energy conversion and management*, v. 45, n. 15-16, pp. 2343–2353.
- THOMAS, S., DAWE, R. A., 2003, “Review of ways to transport natural gas energy from countries which do not need the gas for domestic use”, *Energy*, v. 28, n. 14, pp. 1461–1477.
- TONG, Z., HO, W. W., 2017, “Facilitated transport membranes for CO2 separation and capture”, *Separation Science and Technology*, v. 52, n. 2, pp. 156–167.
- VILLAR, J. A., JOUTZ, F. L., 2006, “The relationship between crude oil and natural gas prices”, *Energy Information Administration, Office of Oil and Gas*, pp. 1–43.

- VINOBA, M., BHAGIYALAKSHMI, M., ALQAHEEM, Y., et al., 2017, “Recent progress of fillers in mixed matrix membranes for CO₂ separation: A review”, *Separation and Purification Technology*, v. 188, pp. 431–450.
- WANG, M., WANG, Z., ZHAO, S., et al., 2017, “Recent advances on mixed matrix membranes for CO₂ separation”, *Chinese Journal of Chemical Engineering*.
- WEC, 2016, *World Energy Resources 2016*. Relatório técnico, World Energy Council.
- WONG, K. C., GOH, P. S., ISMAIL, A. F., 2017, “Highly permeable and selective graphene oxide-enabled thin film nanocomposite for carbon dioxide separation”, *International Journal of Greenhouse Gas Control*, v. 64, pp. 257–266.
- WU, X., TIAN, Z., WANG, S., et al., 2017, “Mixed matrix membranes comprising polymers of intrinsic microporosity and covalent organic framework for gas separation”, *Journal of Membrane Science*, v. 528, pp. 273–283.
- XIN, Q., ZHANG, Y., SHI, Y., et al., 2016, “Tuning the performance of CO₂ separation membranes by incorporating multifunctional modified silica microspheres into polymer matrix”, *Journal of Membrane Science*, v. 514, pp. 73–85.
- YU, L., KANEZASHI, M., NAGASAWA, H., et al., 2017, “Fabrication and CO₂ permeation properties of amine-silica membranes using a variety of amine types”, *Journal of Membrane Science*, v. 541, pp. 447–456.
- ZHANG, Y., SAYEGH, S., HUANG, S., et al., 2004, “Laboratory Investigation of Enhanced Light-Oil Recovery by CO/Flue Gas Huff-n-Puff Process”. In: *Canadian International Petroleum Conference*. Petroleum Society of Canada.
- ZHAO, S., FERON, P. H., DENG, L., et al., 2016, “Status and progress of membrane contactors in post-combustion carbon capture: A state-of-the-art review of new developments”, *Journal of Membrane Science*, v. 511, pp. 180–206.
- ZHAO, Y., HO, W. W., 2012, “CO₂-selective membranes containing sterically hindered amines for CO₂/H₂ separation”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 52, n. 26, pp. 8774–8782.

ZHAO, Y., JUNG, B. T., ANSALONI, L., et al., 2014, “Multiwalled carbon nanotube mixed matrix membranes containing amines for high pressure CO₂/H₂ separation”, *Journal of Membrane Science*, v. 459, pp. 233–243.